

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

**БОЧАРНИКОВ Михаил Сергеевич**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ  
КОМПРЕССОРОВ ВОДОРОДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ  
ДЛЯ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ**

05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Тарасов Борис Петрович

Черноголовка – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1 Водородные системы аккумулирования энергии .....	9
1.2 Типы компрессоров водорода .....	11
1.3 Металлогидридные материалы для компримирования водорода .....	19
1.4 Конструкционные решения металлогидридных реакторов .....	27
1.5 Математические методы моделирования процессов тепломассопереноса в металлогидридных системах.....	35
1.6 Существующие системы компримирования водорода на основе металлогидридных компрессоров и области их применения.....	40
1.7 Выводы к Главе 1 .....	47
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1 Методы исследования интерметаллических соединений и их гидридов .....	49
2.2 Методика экспериментального исследования процессов тепломассопереноса в слоях металлогидридов и их композиций с теплопроводящими добавками.....	53
2.3 Математический метод моделирования процессов тепломассопереноса в слоях металлогидридов и их композиций с теплопроводящими добавками.....	62
2.4 Выводы к Главе 2 .....	66
ГЛАВА 3 ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМ КОМПРИМИРОВАНИЯ ВОДОРОДА.....	68
3.1 Выбор интерметаллических соединений для металлогидридных систем компримирования водорода .....	68
3.2 Исследование элементного и фазового составов интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ) .....	69
3.3 Исследование водородсорбционных свойств систем $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$ ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ).....	71
3.4 Выводы к Главе 3 .....	80
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА.....	82
4.1 Экспериментальные металлогидридные реакторы ЭМ–1.1, ЭМ–1.2 и ЭМ–2.1, ЭМ–2.2.....	82
4.2 Экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса при зарядке реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 .....	86
4.3. Экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса при разрядке реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 .....	95
4.4 Экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса при компримировании водорода маломасштабной моделью двухступенчатого металлогидридного компрессора.....	97
4.5 Численное исследование процессов тепломассопереноса внутри металлогидридных реакторов при сорбции/десорбции водорода .....	101

4.6 Выводы к Главе 4 .....	111
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ИСПЫТАНИЕ СИСТЕМ КОМПРИМИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ КОМПРЕССОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПРОИЗВОДСТВА, КОМПРИМИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА.....	113
5.1 Разработка и создание системы компримирования водорода на основе металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150.....	113
5.2 Разработка и создание системы компримирования водорода на основе металлогидридного компрессора ТСК1–3,5/150 .....	137
5.3 Разработка и создание опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода с применением металлогидридного компрессора .....	159
5.4 Выводы к Главе 5 .....	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	166
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169
Приложение А .....	186

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Энергетические системы на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ), таких как солнце и ветер, не обеспечивают гарантированное энергоснабжение потребителей, поскольку для них характерна неравномерная и нерегулярная выработка энергии. Для решения этой проблемы представляется перспективным создание гибридных энергетических комплексов с водородной системой аккумулирования энергии. В таких комплексах избыточная электроэнергия, вырабатываемая ВИЭ, используется для производства водорода электролизом воды, его компримирования и хранения, а в период дефицита электроэнергия вырабатывается водородными топливными элементами в соответствии с графиком потребления. Не менее важное место водородные системы аккумулирования энергии занимают в инфраструктуре водородного транспорта, в частности, на заправочных станциях, где требуется сжатие и хранение водорода при давлении в сотни атмосфер, а также в источниках резервного электропитания [1–3].

Одной из ключевых стадий водородного способа аккумулирования энергии является компримирование водорода, которое необходимо для повышения удельной плотности водорода и, как следствие, количества потенциально запасенной энергии. Применяемые в настоящее время в промышленности механические компрессоры водорода (поршневые, мембранные) имеют ряд недостатков: сложность конструкции, недостаточная надежность, высокая стоимость обслуживания, вероятность утечки водорода и загрязнения водорода маслом, сильный шум и вибрация при работе [4–6].

Альтернативой механическим компрессорам водорода является металлгидридный термосорбционный компрессор, принцип действия которого основан на обратимом взаимодействии металлов или сплавов с водородом. Металлогидридный компрессор представляет собой систему компримирования, которая включает в себя модули с металлгидридом, устройства для их нагрева и охлаждения, распределительные газопроводы с запорно-регулирующей



арматурой, систему контроля и управления. Преимуществами такой системы компримирования являются практически неограниченное давление нагнетания (до 500 МПа), масштабируемость (от литров до кубических метров водорода в час), модульная конструкция, простота в ремонте и обслуживании, а также возможность утилизации низкопотенциального тепла и высокая чистота компримированного водорода. К тому же в металлгидридном компрессоре нет движущихся частей, что упрощает конструкцию, повышает надежность и обеспечивает снижение шума и вибрации [7, 8].

Для создания и промышленного использования металлгидридных систем компримирования водорода требуется решение ряда научно-технических задач: подбор существующих или разработка новых металлгидридных материалов, оптимизация конструкции компрессора с учетом организации эффективного теплообмена, их интегрирование и эксплуатация в системах аккумулирования энергии.

**Цель и задачи.** Целью диссертационной работы является разработка научно-технических основ создания систем компримирования на основе металлгидридных компрессоров водорода высокого давления, предназначенных для использования в энергокомплексах с ВИЭ, на заправочных станциях и в резервных системах электропитания.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Выбор и определение характеристик наиболее перспективных металлгидридных материалов, пригодных для использования в компрессорах водорода.

2. Разработка и создание испытательного стенда, предназначенного для экспериментального исследования процессов теплопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками.

3. Экспериментальные и теоретические исследования процессов теплопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками, верификация математической модели процессов теплопереноса при сорбции и десорбции водорода.

4. Разработка и исследование двух типов металлгидридных компрессоров водорода производительностью до  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ , повышающих давление водорода с 0,35 до 15 МПа, и опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода.

#### **Научная новизна работы:**

1. Получены новые экспериментальные данные о процессах теплопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками при сорбции и десорбции водорода.

2. Предложена математическая модель, описывающая работу металлгидридного компрессора водорода, и выполнена ее верификация на основе экспериментальных данных. Использование разработанной модели позволяет получать технические характеристики отдельных реакторов и модулей, а также оптимизировать режимы работы металлгидридных систем компримирования и процессы управления ими.

3. Теоретически и экспериментально обоснована оригинальная конструкция металлгидридного модуля, отличающаяся эффективностью, эксплуатационной надежностью и ремонтпригодностью, что позволяет создавать на ее основе металлгидридные системы компримирования водорода производительностью до  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ , предназначенные для энергетических комплексов с ВИЭ.

4. Исследованы и выявлены причины изменения водородсорбционных характеристик сплавов  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  при многократных циклах сорбции/десорбции водорода (в температурном диапазоне от 20 до  $150^\circ\text{C}$  и диапазоне давлений от 0,35 до 15 МПа) в течение длительного периода эксплуатации (12 месяцев, 18 180 циклов) металлгидридного компрессора.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Изготовлены, сертифицированы и введены в эксплуатацию в АО «СКТБЭ» два типа металлгидридных компрессоров водорода с пароводяным и органическим теплоносителями производительностью до  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ , повышающих давление водорода с 0,35 до 15 МПа.

2. Верифицированная математическая модель может быть использована для получения технических характеристик и оптимизации режимов работы металлгидридных систем аккумулирования и компримирования водорода.

3. Создан и введен в эксплуатацию в АО «СКТБЭ» опытно-экспериментальный комплекс производства, компримирования и хранения водорода с применением металлгидридного компрессора.

#### **Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.**

Часть работы в ИПХФ РАН выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 05.574.21.0209, идентификатор RFMEFI57418X0209).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований процессов, в том числе тепломассопереноса, проходящих при обратимом взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями  $(La,Ce)Ni_5$  и их композициями с теплопроводящими добавками.

2. Математическая модель, описывающая работу металлгидридного компрессора водорода, и результаты ее верификации на основе экспериментальных данных.

3. Оригинальная конструкция металлгидридного модуля, предназначенного для создания промышленных металлгидридных систем компримирования водорода производительностью до  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

4. Результаты длительных испытаний двух типов изготовленных металлгидридных компрессоров водорода производительностью до  $15 \text{ м}^3/\text{ч}$  и созданного комплекса производства водорода под давлением 15 МПа с электролизером и металлгидридным компрессором.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на научных конференциях: Десятое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2010); научная конференция Фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2012); 6 – 9-я и 13-я российские конференции «Физико-химические проблемы

водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2010 – 2013 и 2017); Межотраслевая научно-практическая конференция «Роль электрохимии в развитии энергетики и страны. Водородные технологии – 2018» (Севастополь, 2018).

**Личный вклад автора.** Все экспериментальные исследования, обработка и анализ полученных результатов проведены лично автором. В разработке математической модели и обсуждении расчетов принимал участие к.т.н. Минко К.Б. Постановка задачи и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Тарасовым Б.П. и главным конструктором АО «СКТБЭ» к.т.н. Яненко Ю.Б.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано три статьи в отечественных журналах из списка ВАК, две статьи в зарубежном журнале I квартиля и восемь тезисов докладов, представленных на российских конференциях, получен один патент.

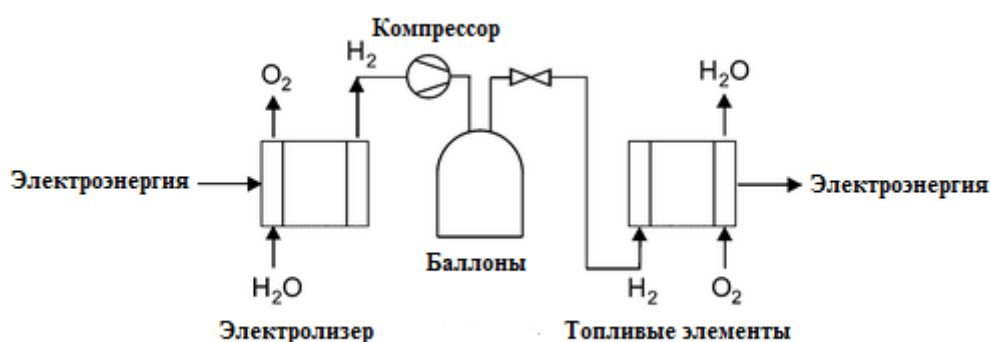
**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 186 страниц, включая 103 рисунка, 24 таблицы и библиографию, содержащую 172 наименования.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Водородные системы аккумулирования энергии

В концепции водородной энергетики водород дополняет собой важнейший вторичный энергоноситель – электроэнергию, энергетическое использование водорода определяется возможностью экологически чистого получения электроэнергии и длительного хранения без потерь, в том числе крупномасштабного [9].

Одним из направлений развития водородной энергетики является водородная система аккумулирования энергии. Типичная схема такой системы представлена на рисунке 1 [2].



*Рисунок 1 – Схема водородной системы аккумулирования энергии*

Принцип действия водородной системы аккумулирования энергии заключается в следующем: с помощью электрической энергии в электролизере вырабатывается водород, затем водородным компрессором сжимается до высокого давления и закачивается в хранилище (баллоны, емкости и т.д.), откуда по мере необходимости подается в топливные элементы для выработки электроэнергии.

В настоящее время применение водородных систем аккумулирования перспективно в энергетических комплексах на базе ВИЭ, водородных заправочных станциях, системах резервного электропитания.

Примеры реализации таких проектов представлены в [10]. На рисунке 2 показан локальный энергокомплекс на базе ВЭУ, построенный для

электроснабжения Центра экологических энерготехнологий в Южном Йоркшире (Великобритания).

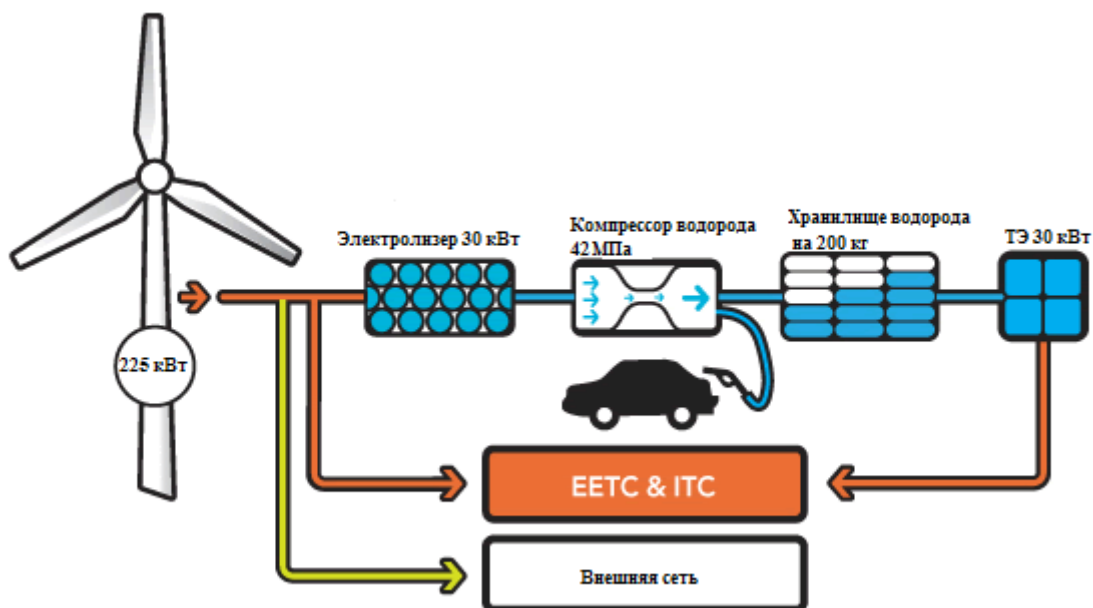


Рисунок 2 – Локальный энергокомплекс на базе ВЭУ, построенный для электроснабжения Центра экологических энерготехнологий [10].

Ветроэнергостанция мощностью 225 кВт вырабатывает электроэнергию, которая идет на электроснабжение здания Центра экологических энерготехнологий, в водородную систему аккумулирования и во внешнюю сеть. Водородная система аккумулирования состоит из электролизера мощностью 30 кВт, компрессора водорода с выходным давлением 42 МПа, баллонов высокого давления для хранения 200 кг водорода и топливных элементов мощностью 30 кВт. Данная водородная система аккумулирования может использоваться также как водородная заправочная станция и источник бесперебойного питания.

Еще один пример интеграции автономной энергетической системы на основе возобновляемых источников энергии и водородной системы хранения выполнен в рамках проекта HARI [11]. В качестве возобновляемых источников энергии используются две ветряные турбины мощностью 25 кВт и фотоэлектрические батареи мощностью 13 кВт. Производство водорода осуществляется с помощью щелочного электролизера мощностью 36 кВт. Для сжатия водорода в баллоны до 13,7 МПа применяется механический компрессор

производительностью 11 м<sup>3</sup>/ч. Максимальная запасаемая мощность составляет 3800 кВт·ч. Также в состав входят два твердополимерных топливных элемента мощностью 2 и 5 кВт.

Водородные системы аккумулирования энергии выступают в качестве буфера между внешней сетью и ВИЭ и предназначены не только для длительного хранения энергии, но и для сглаживания существенных пульсаций, связанных с переменным характером ВИЭ [9], при этом одним из важных элементов этих систем является компрессор водорода.

## **1.2 Типы компрессоров водорода**

Компрессором называется энергетическая машина для повышения давления и перемещения газа [12]. Расчет, конструирование и эксплуатация компрессора ведутся с учетом свойств газа, для сжатия которого предназначен данный компрессор [12]. Водород является пожароопасным текучим газом, поэтому основные узлы компрессора должны иметь взрывозащищенную конструкцию и повышенную герметичность.

В настоящее время сжатие водорода осуществляется с помощью механических (поршневой, мембранный) и немеханических (электрохимический, металлгидридный) компрессоров.

### **1.2.1 Механические компрессоры водорода**

Механические компрессоры являются традиционными и наиболее востребованными устройствами для компримирования водорода. Данные компрессоры относятся к машинам объемного типа.

Принцип действия механического поршневого компрессора представлен на рисунке 3.

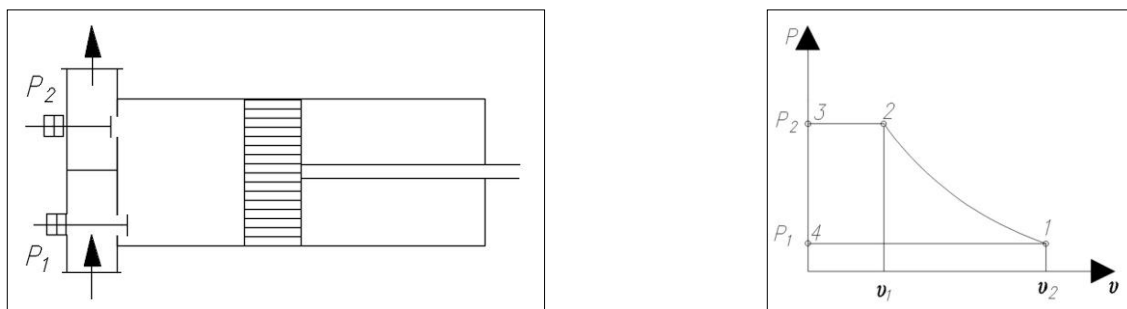
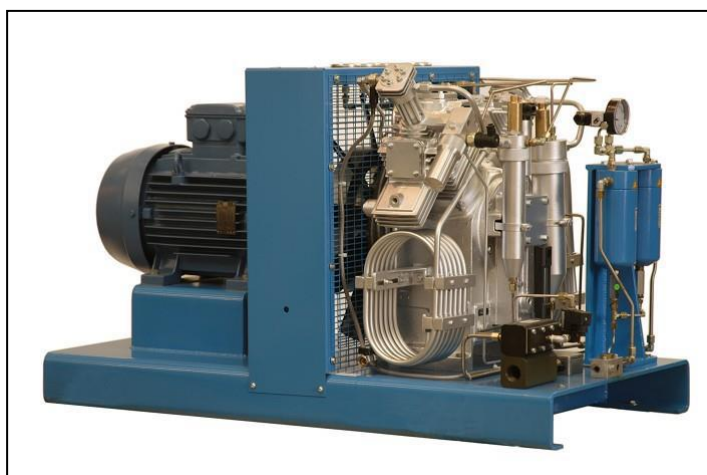


Рисунок 3 – Принцип действия механического поршневого компрессора

Линия 4–1 представляет собой процесс всасывания при постоянном давлении  $p_1$ ; линия 1–2 — процесс сжатия в рабочей полости цилиндра от давления  $p_1$  до давления  $p_2$ ; линия 2–3 — процесс нагнетания газа при постоянном давлении  $p_2$ . При всасывании газ перемещается из приемной емкости в рабочую полость цилиндра, при нагнетании газ перемещается из рабочей полости цилиндра в газопровод [12].

Мембранные компрессоры – машины возвратно-поступательного действия, без смазки, у которых вместо движущегося поршня в цилиндре используется колеблющаяся мембрана. Воздействие на мембрану может осуществляться механически и гидравлически [12].

Примеры механических компрессоров водорода представлены на рисунке 4.



а)



б)

Рисунок 4 – Поршневой компрессор Reavell 5409H-AT (а) и мембранный компрессор MV 4486 ИК (б)



## 1.2.2 Немеханические компрессоры

Основным отличием и преимуществом этой разновидности компрессоров является отсутствие движущихся частей. Это приводит к упрощению конструкции и высокой надежности, снижает вероятность утечки водорода. Известно два типа немеханических компрессоров: электрохимический и металлгидридный.

### 1.2.2.1 Электрохимический компрессор водорода

Главным элементом электрохимического компрессора водорода является мембранно-электродный блок (МЭБ), представляющий собой сборку из анодного электрода, мембраны и катодного электрода. Между анодом и катодом устанавливается разность потенциалов от 0,1 до 0,5 В. В анодную камеру поступает водород с давлением  $P_a$ , где на аноде происходит каталитическое разложение водорода на протоны и электроны. Протоны переносятся через мембрану в катодную камеру, где на катоде соединяются с электронами с образованием водорода под давлением  $P_k > P_a$  [13, 14]. Принцип действия компрессора представлен на рисунке 5.

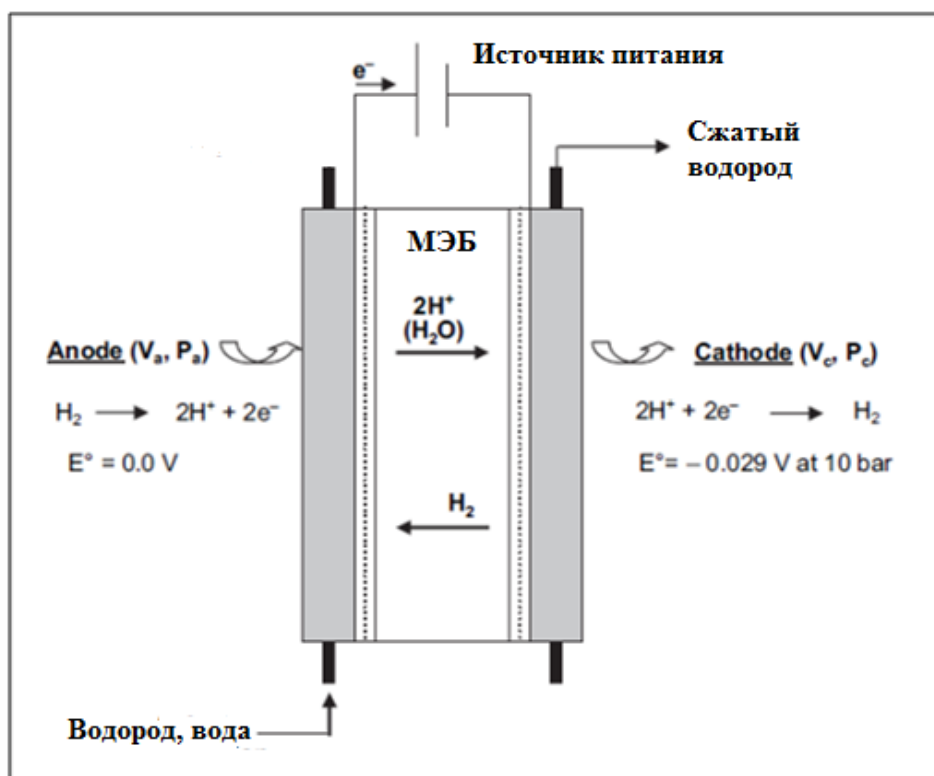


Рисунок 5 – Принцип действия электрохимического компрессора [14]

Важнейшим элементом электрохимического компрессора водорода является мембрана. Материал мембраны и ее геометрические размеры во многом определяют эксплуатационные и технические характеристики компрессора, такие как рабочая температура, производительность, максимальное выходное давление и потребляемая энергия [15].

Выделяют три основных свойства мембраны: протонная проводимость, обратная диффузия и механическая прочность. При этом каждое из свойств влияет на два других. Например, чем тоньше мембрана, тем выше протонная проводимость, но в то же время снижается механическая прочность и повышается вероятность обратной диффузии водорода. Основной функцией протонообменной мембраны является перенос протона, поэтому протонная проводимость мембраны должна быть максимальной. Для обеспечения хорошей протонной проводимости мембрана должна находиться во влажном состоянии, для этого в анодную или катодную камеру необходимо подавать пары воды. Обратная диффузия водорода возникает вследствие большой разности давлений между анодной и катодной камерами [16, 17]. Скорость обратной диффузии увеличивается линейно с увеличением разности давлений [13]. Обратная диффузия водорода оказывает сильное влияние на эффективность компрессора. В качестве мембран в основном применяют перфторированные протонообменные мембраны типа Nafion, а также их аналоги.

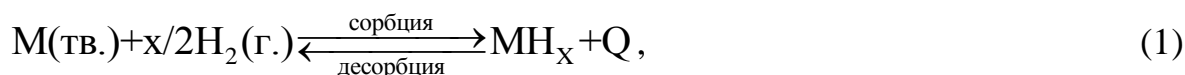
Электрохимический компрессор позволяет достигать значительных давлений водорода. В работе [18] с помощью одной электрохимической ячейки было достигнуто давление 0,1 МПа. При исследованиях одноячеечного компрессора [19] было получено давление 5 МПа, при этом производительность не превышала 0,01 м<sup>3</sup>/ч. Увеличение производительности возможно с помощью многоячеечного компрессора, описанного в [14]. Значительное повышение выходного давления (до 40 МПа) возможно при использовании каскадных схем, предложенных в работах [20] и [21]. На рисунке 6 представлен электрохимический компрессор водорода компании НуЕТ производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч и выходным давлением до 40 МПа [22].



Рисунок 6 – Электрохимический компрессор водорода компании НуЕТ [22]

### 1.2.2.2 Металлогидридный компрессор

В основе металлогидридного компрессора водорода лежит обратимое взаимодействие гидридообразующих металлов или сплавов с водородом по реакции:

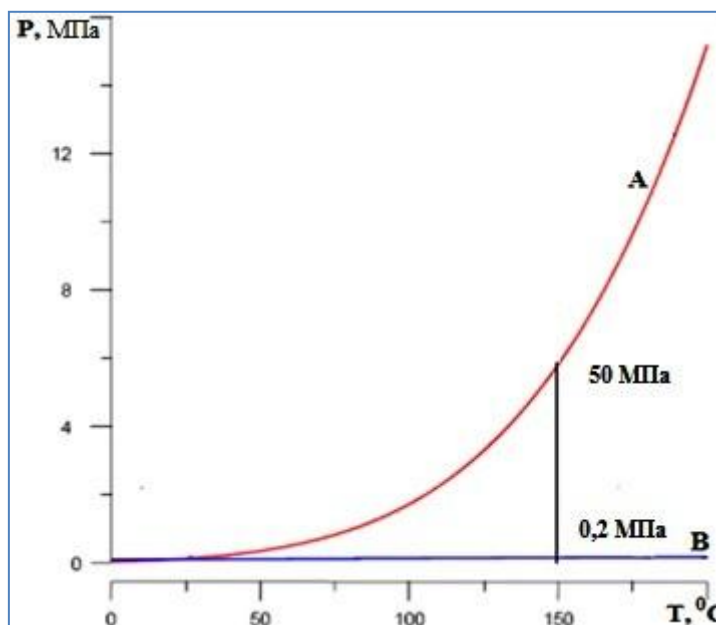


где  $M$  – металл или сплав, (тв.) – твердая фаза, (г.) – газ,  $\text{MH}_x$  – металлогидрид,  $Q$  – тепловой эффект реакции.

Процесс поглощения водорода, сопровождаемый образованием металлогидрида, происходит с выделением тепла  $Q$  (экзотермическая реакция). При разложении гидрида с выделением водорода происходит поглощение тепла  $Q$  (процесс эндотермический).

Способность металлогидридных компрессоров сжимать водород обусловлена экспоненциальной зависимостью равновесного давления водорода для реакции (1) от температуры. Для сравнения на рисунке 7 представлены температурные зависимости равновесного давления водорода в металлогидриде (А) и давления водорода в закрытом сосуде (В). В случае (А) процесс поглощения водорода (1) соответствует низкому давлению при низкой температуре, а процесс

выделения водорода (2) – высокому давлению при высокой температуре, подобно процессам всасывания и нагнетания в механическом компрессоре, при этом нагрев металлгидрида вызывает экспоненциальный рост давления. В то же время, в случае (B) повышение температуры газа приводит к незначительному увеличению давления (для газов, имеющих небольшую плотность, температурный коэффициент давления равен  $1/273 \text{ K}$ ).



*Рисунок 7 – Температурные зависимости равновесного давления водорода в металлгидриде (A) и давления водорода в закрытом сосуде (B)*

Принцип действия одноступенчатого металлгидридного компрессора проиллюстрирован на рисунке 8.

Процесс компримирования водорода включает в себя четыре стадии:

- стадия DA: сорбция водорода металлической фазой при низкой температуре ( $T_1$ ) и низком давлении ( $P_1$ );
- стадия AB: нагрев металлгидрида с низкой температуры ( $T_1$ ) до высокой температуры ( $T_h$ ), сопровождаемый компримированием водорода от низкого ( $P_1$ ) до высокого ( $P_h$ ) давления;
- стадия BC: десорбция водорода из металлгидрида при высокой температуре ( $T_h$ ) и высоком давлении ( $P_h$ );

○ стадия CD: охлаждение металлической фазы до первоначально низкой температуры ( $T_1$ ).

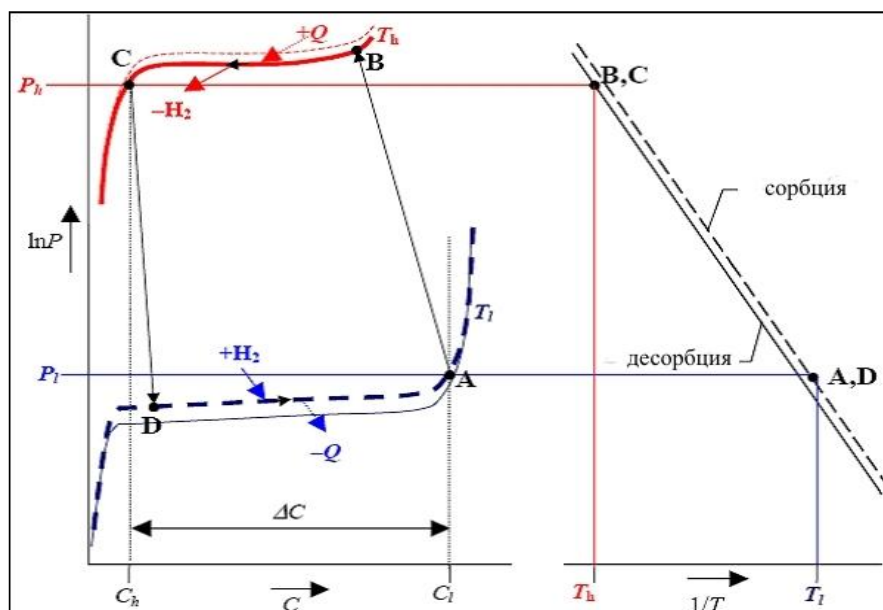


Рисунок 8 – Принцип действия одноступенчатого металлогидридного термосорбционного компрессора [23]

Основные достоинства и недостатки рассмотренных компрессоров водорода представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Достоинства и недостатки компрессоров водорода

Тип компрессора	Достоинства	Недостатки
Поршневой компрессор	- промышленное использование; - широкий диапазон рабочих давлений и расходов	- сложная конструкция; - высокая стоимость технического обслуживания; - вероятность утечки водорода через уплотнения; - загрязнение водорода смазочными веществами; - сильный шум и вибрации при работе
Мембранный компрессор	- промышленное использование; - высокая производительность; - низкое энергопотребление	- сложная конструкция; - ограниченный ресурс мембраны
Электрохимический компрессор	- отсутствие движущихся частей; - высокий КПД; - высокая чистота поставляемого водорода; - низкий шум и отсутствие вибрации	- отсутствие промышленного использования (прототипы и опытные образцы); - сложная конструкция; - обратная диффузия водорода; - низкая производительность

Тип компрессора	Достоинства	Недостатки
Металлогидридный компрессор	<ul style="list-style-type: none"> <li>- отсутствие движущихся частей;</li> <li>- практически неограниченное давление нагнетания (до 500 МПа);</li> <li>- масштабируемость (от нескольких литров до нескольких метров кубических водорода в час);</li> <li>- простая и надежная конструкция;</li> <li>- возможность утилизировать низкопотенциальное тепло;</li> <li>- высокая чистота поставляемого водорода;</li> <li>- низкий шум и отсутствие вибрации</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- отсутствие промышленного использования (прототипы и опытные образцы);</li> <li>- низкий КПД;</li> <li>- высокое энергопотребление</li> </ul>

Компрессоры являются одним из ключевых элементов водородной инфраструктуры. Их основная задача закачка водорода под высоким давлением в

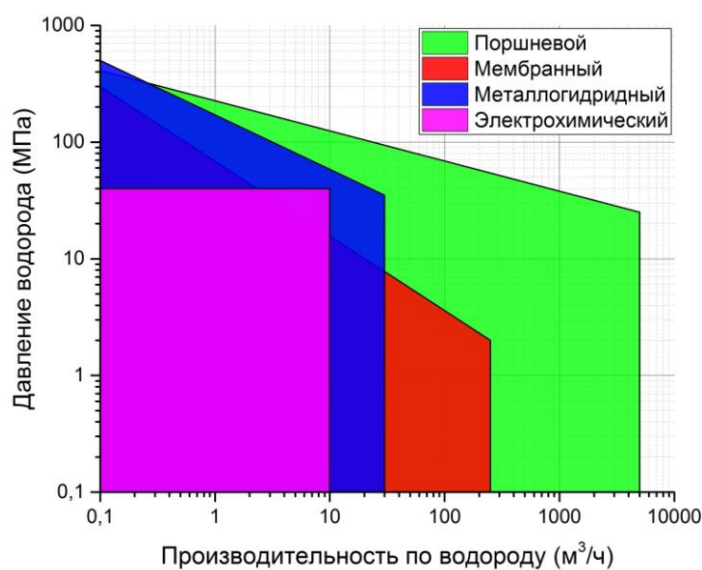


Рисунок 9 – Рабочие характеристики различных типов компрессоров

разные типы хранилищ (металлические и композитные баллоны, контейнеры и т.д.), либо перекачка водорода из одной емкости в другую. Выбор оптимального типа компрессора основан на сочетании как количественных характеристик, таких как выходное давление водорода, производительность по водороду (рисунок 9), так и на качественных - надежность,

стоимость технического обслуживания и т.д. (таблица 1).

Несмотря на то, что в основном в промышленности используются традиционные механические компрессора, при высоких давлениях негативное влияние ряда недостатков, указанных в таблице 1, усиливается, что значительно ухудшает характеристики таких компрессоров. Таким образом, существует необходимость разработке новых типов компрессоров, в соответствии с

рисунком 9, для выходного давления до 100 МПа и производительности до 30 м<sup>3</sup>/ч по водороду перспективным является создание металлгидридных компрессоров.

### 1.3 Металлогидридные материалы для компримирования водорода

В настоящее время открыто и достаточно хорошо исследовано большое количество металлов и сплавов, которые при взаимодействии с газообразным водородом образуют металлгидриды.

Для компримирования водорода особый интерес представляют обратимые гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС), имеющие формулу  $A_mB_n$ , где компонент А – обычно редкоземельные металлы, титан, магний, которые образуют устойчивый бинарный гидрид, а компонент В – переходные металлы (Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т.д.), при нормальных давлении и температуре не взаимодействующие с водородом.

Образование гидридов ИМС сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы, при этом радиус пустот должен быть более 0,4 Å. Типичным примером являются гидриды  $RNi_5H_6$  (R – редкоземельные металлы), где атомы Н занимают тетраэдрические пустоты  $R_2Ni_2$  и  $RNi_3$  структуры исходного интерметаллида (рисунок 10). Такое поведение типично для бинарных гидридов с металлическим типом связи. Основным отличием является то, что число различных типов междоузлий в структурах гидридообразующих ИМС, как правило, существенно превышает соответствующее количество типов междоузлий в бинарных гидридах [24].

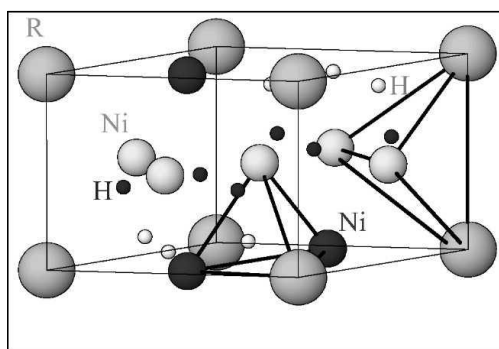


Рисунок 10 – Структура интерметаллического гидрида  $RNi_5H_6$

Процесс взаимодействия водорода с металлической фазой включает в себя пять основных стадий, которым соответствует переход водорода из газовой в твердую фазу [25]:

- физическая адсорбция молекул водорода на поверхности ИМС;
- хемосорбция молекул водорода на поверхности ИМС;
- распад молекулы водорода на атомы;
- диффузия атомов водорода с поверхности ИМС в объем металлической фазы;
- образование гидридной фазы.

В зависимости от структуры ИМС каждая из стадий может лимитировать процесс взаимодействия водорода с металлической фазой.

Основными характеристиками системы металлическая фаза – водород являются изотермы «давление водорода – состав гидридной фазы» и зависимости давления фазообразования от температуры. Кроме того, важно знать кинетику сорбции и десорбции водорода, циклическую стабильность ИМС, кристаллическую структуру ИМС и его гидрида, стойкость гидрида к примесям, параметры активации ИМС.

*Изотермы «давление водорода – состав гидридной фазы»* и зависимости давления фазообразования от температуры являются наиболее важными в практическом плане характеристиками ИМС.

Идеализированная PCT-диаграмма такого типа представлена на рисунке 11. Она состоит из семейства изотерм, показывающих изменение равновесного давления от содержания водорода в металлогидриде.



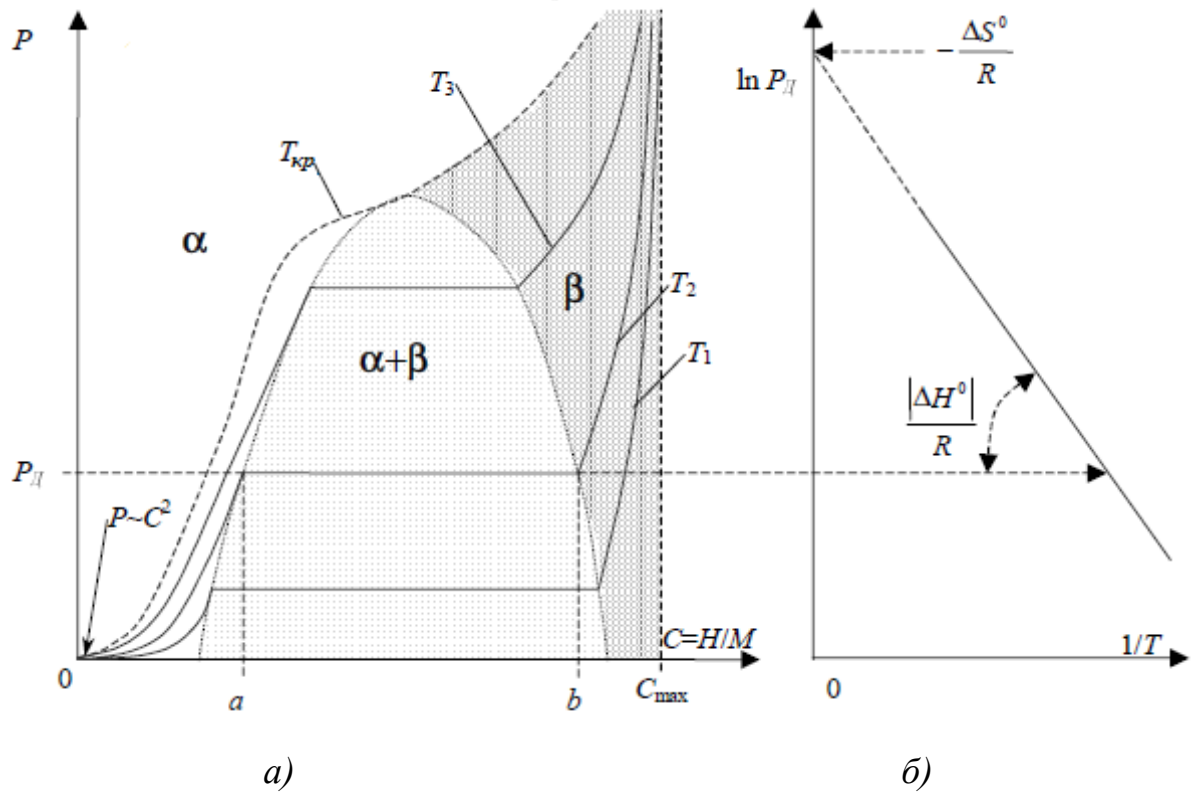


Рисунок 11 – Идеализированная PCT-диаграмма системы «металл–водород»[24]:  
 а) – изотермы «давление–концентрация» при температурах  $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр}$ ;  
 б) – температурная зависимость давления десорбции

Изотермы давление–состав состоят из трех участков, каждый из которых определяется своим фазовым состоянием. При данной температуре на участке  $0a$  водород будет растворяться в металлической фазе по мере роста давления. Эта область твердого раствора с одной фазой обычно называется  $\alpha$ -фазой системы металл–водород.

Для участков изотермы с  $\alpha$ -фазой концентрация водорода в металле согласно закону Сивертса пропорциональна корню квадратному из равновесного давления.

Точкой  $a$  на изотерме отмечен предел концентрации водорода в  $\alpha$ -фазе. Далее появляется металлгидридная или  $\beta$ -фазы, давление водорода остается постоянным, и последующее добавление водорода образует «плато» давления. Следует отметить, что концентрация водорода в каждой фазе не меняется, меняются только относительные количества каждого фазового превращения.

«Плато» давления продолжает существовать, пока имеются в системе две твердые фазы, и, согласно правилу фаз Гиббса, состояние системы на «плато» определяется одной степенью свободы.

После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода осуществляется путем образования его твердого раствора в  $\beta$ -фазе (отмечено на изотерме точкой *b*), при этом равновесная концентрация водорода снова возрастает с ростом давления [24].

Зависимость равновесного давления от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln(p_{H_2}) = \Delta H/RT - \Delta S/T, \quad (2)$$

где  $p_{H_2}$  – равновесное давление водорода,  $\Delta S$  и  $\Delta H$  – соответственно изменения энтропии и энтальпии при образовании гидрида,  $R$  – газовая постоянная.

С помощью изотермы «давление водорода – состав гидридной фазы» определяются три основные характеристики ИМС:

- обратимая водородоемкость ИМС, представляющая собой количество водорода, которое интерметаллид может сорбировать и десорбировать при данных рабочих диапазонах давлений и температур. Обратимая емкость  $\Delta(H/M)$  определяется по ширине плато. Эту величину принято выражать в виде атомного соотношения  $H/M$ :

$$\frac{H}{M} = \frac{\text{число молей } H}{1 \text{ моль ИМС}}, \quad (3)$$

где  $H/M$  – количество водорода в образце в атомах  $H$  на формульную единицу ИМС.

- гистерезис ( $\ln(P_{абс}/P_{дес})$ ), возникающий из-за затраты свободной энергии на расширение (до 30%) кристаллической решетки в процессе абсорбции водорода.

- угол наклона плато ( $d \ln(P)/d(H/M)$ ), по которому можно судить о степени гомогенности сплава: чем больше наклон, тем больше неоднородность сплава. При малых углах наклона плато равновесное давление в процессе сорбции/десорбции практически не изменяется, что важно для сорбционных

систем. Крутой наклон плато уменьшает обратимую водородоемкость, а соответственно снижает и эффективность сорбционных систем.

*Активация ИМС* происходит в течение первых нескольких циклов гидрирования/дегидрирования, в результате чего достигается максимальная обратимая водородоемкость и улучшается кинетика сорбции/десорбции. Легкость проникновения водорода зависит от структуры поверхности и барьеров, таких как оксидные пленки и т.п. Вторая стадия активации заключается во внутреннем разрушении металлических частиц.

*Стойкость гидридов ИМС к примесям в водороде* – важное свойство для систем, в которых при каждом цикле гидрирования/дегидрирования в систему поступает новая порция водорода с содержанием определенного количества примесей. Примеси оказывают негативное влияние на свойства ИМС. В зависимости от типа примеси выделяют 4 вида вредных воздействий на интерметаллиды [26, 27]:

1.  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  оказывают «отравляющее» воздействие на сплав, при этом водородоемкость сплава резко падает после нескольких циклов сорбции/десорбции.

2.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и т.п. хемосорбируются на поверхности сплава, ухудшая кинетику сорбции/десорбции, при этом водородоемкость сплава не меняется.

3.  $\text{O}_2$ , пары воды вызывают окисление сплава, при этом водородоемкость сплава постепенно снижается.

4.  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  не взаимодействуют со сплавом, однако ограничивают доступ водорода к поверхности ИМС, снижая скорость поглощения водорода.

Восстановить первоначальные свойства ИМС при 2 и 3 видах воздействия возможно, при 1 – практически нет.

Влияние газовых примесей можно количественно определить с помощью эмпирических уравнений, при этом независимые коэффициенты этих уравнений, связанные с типом вредных воздействий на интерметаллиды, находятся экспериментально [28].

Для металлгидридных компрессоров более критичными являются наличие в водороде примесей кислорода и паров воды при компримировании водорода, полученного методом электролиза, и примесей диоксида углерода и монооксида углерода при компримировании водорода, полученного методом конверсии метана [11].

Наличие небольших примесей кислорода, паров воды и диоксида углерода практически не снижают водородоемкость сплава типа  $AB_5$ , но значительно влияют на свойства сплавов типа  $AB_2$  и  $AB$  [29–31]. Присутствие в водороде даже минимального количества монооксида углерода для сплавов типа  $AB_5$  недопустимо [30–32].

Повышения устойчивости ИМС к вредным воздействиям возможно с помощью модификации их поверхности. В [33, 34] предложена методика покрытия поверхности сплавов типа  $AB_5$  и типа  $AB_2$  фторсодержащими водными растворами. Это позволило улучшить процесс активации этих сплавов, повысить их устойчивость к воздействию кислорода и других газовых примесей, снизить пирофорность. Поверхностная модификация ИМС с помощью медного [34–36] и медно-палладиевого покрытий [37] также значительно повышает сопротивляемость сплавов к отравлению примесями и упрощает процесс их реактивации.

*Циклической стабильностью ИМС* называется его способность сохранять обратимую водородоемкость в течение многократно повторяющихся циклов сорбции/десорбции. Процесс, приводящий к снижению водородоемкости, вызван разложением гидридов в более термодинамически стабильные продукты разложения. Например, для системы  $LaNi_5-H_2$ , обратимая реакция абсорбции и десорбции водорода:



термодинамически менее стабильна в сравнении с необратимым при тех же условиях процессом гидрогенолиза:



При этом существуют несколько промежуточных процессов между реакциями (4) и (5), такие как аморфизация, образование дефектов решетки [38–40].

При высоких давлениях и температурах процесс деградации по реакции (5) значительно ускоряется [23].

Практическую значимость для компримирования водорода представляют четыре семейства гидридообразующих ИМС –  $AB_5$  (структурный тип  $CaCu_5$ ),  $AB_2$  (фазы Лавеса),  $AB$  (структурный тип  $CsCl$ ) и сплавы на основе V [11, 26, 41].

*Интерметаллиды типа  $AB_5$*  имеют гексагональную кристаллическую решетку (структурный тип  $CaCu_5$ ). В соединениях  $AB_5$  в качестве компонента А используются РЗМ и/или кальций, компонентом В в основном является Ni. Обратимая емкость данных сплавов не превышает 1,5 масс. %.

Типичным представителем семейства  $AB_5$  является  $LaNi_5$ . Замещение атомов лантана в соединении  $LaNi_5$  атомами других РЗМ (РЗМ – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Fr) приводит к существенному повышению давления диссоциации, в то же время замещение атомов никеля в интерметаллиде  $LaNi_5$  на атомы других металлов приводит к уменьшению давления диссоциации соответствующих гидридов в ряду  $Ni \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow Al \rightarrow Ca \rightarrow Sn$ .

Интерметаллиды типа  $AB_5$  легко активируются, не воспламеняются при случайном попадании воздуха, устойчивы к небольшим количествам примесей  $O_2$  и  $H_2O$  в среде  $H_2$ , обладают высокой скоростью реакции сорбции/десорбции [26].

Еще одним преимуществом интерметаллидов типа  $AB_5$  является узкий гистерезис и небольшой угол наклона плато, которые увеличиваются с увеличением содержания церия и/или алюминия [42, 43]. Добавление алюминия приводит к уменьшению обратимой емкости, но при этом повышает циклическую стабильность ИМС.

Процесс производства этих сплавов довольно хорошо разработан и позволяет выплавлять их в промышленных масштабах.

Основной проблемой интерметаллидов типа  $AB_5$  является деградация при более 10000 циклах сорбции/десорбции.

*Интерметаллиды типа  $AB_2$*  представляют большую группу сплавов, где А – элементы IVA группы (Ti, Zr, Hf), В – такие металлы как V, Cr, Mn, Fe. Возможность частичной замены одного из элементов дает широкий выбор получения сплава с нужными свойствами. Гидриды сплавов семейства  $AB_2$  имеют гексагональную кристаллическую решетку (структурный тип  $MgZn_2$ ) или кубическую (структурный тип  $MgCu_2$ ).

Обратимая водородная емкость данных сплавов сравнима с семейством  $AB_5$ , но максимальная водородоемкость выше – 1,8 масс. %. Стоимость сплавов  $AB_2$  на основе титана значительно ниже по сравнению со сплавами  $AB_5$  на основе лантана [26].

Сплавы  $AB_2$  чувствительны к примесям кислорода, парам воды. Подобно семейству  $AB_5$ , сплавы  $AB_2$  в результате гидрирования превращаются в мелкий порошок.

*Интерметаллиды типа AB* имеют объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку (тип CsCl). Сплав TiFe и его модификации являются наиболее подходящими сплавами для практического применения. Преимуществом данных сплавов является невысокая стоимость в сравнении с другими интерметаллидами. Наличие двух плат равновесия, трудность активации, высокая чувствительность к примесям кислорода и водяных паров затрудняют их использование в качестве материала для металлгидридных устройств.

*Сплавы на основе ванадия* имеют простую объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку. Они характеризуются уникальной комбинацией сорбционных свойств (довольно высокая обратимая водородоемкость, высокая объемная плотность, необычно высокая энтропия и энтальпия образования гидридов) [44, 45].

Эти сплавы имеют некоторые проблемы с активацией и кинетикой гидрирования. Системы V–Ti–Fe не пирофорны. Но основная их проблема – это слишком высокий гистерезис и значительный наклон изотермы абсорбции [46].

На рисунке 12 представлены кристаллические решетки исходных и гидрированных ИМС, упомянутых выше.

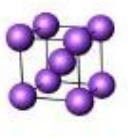
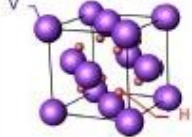
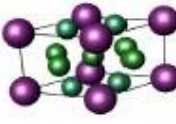
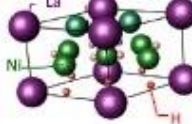
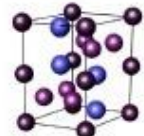
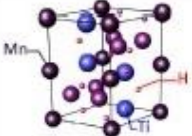
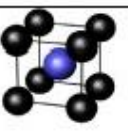
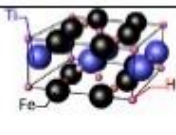
Тип ИМС	Кристаллическая решетка ИМС	Кристаллическая решетка гидрида	$\Delta V/V_0$ [%]
A (BCC-V)			35.5 (V→VH <sub>2</sub> ) 30.9 (V <sub>2</sub> H→VH <sub>2</sub> )
B (LaNi <sub>5</sub> )			20.4 (LaNi <sub>5</sub> →LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )
C (TiMn <sub>2</sub> )			19.6 (TiMn <sub>2</sub> →TiMn <sub>2</sub> H <sub>2.5</sub> )
D (TiFe)			18.3 (TiFe→TiFeH <sub>2</sub> )

Рисунок 12 – Кристаллические решетки исходных и гидрированных ИМС [11]

В крайнем столбце показано, что при внедрении атомов водорода в пустоты происходит деформация кристаллической решетки, приводящая к увеличению объема элементарной ячейки от 15 до 30%. Соответственно процессы сорбции и десорбции приводят к регулярному изменению объема металлгидридной засыпки [11, 47, 48].

#### 1.4 Конструкционные решения металлгидридных реакторов

Главным элементом металлгидридных компрессоров водорода является реактор. В общем виде реактор представлен на рисунке 13. В состав реактора входят герметичная цилиндрическая емкость 1 с находящимся внутри МГ материалом 2, штуцер 3.1, через который подается и отводится водород, фильтр 3.2, предотвращающий унос МГ материала в газовые линии, штуцеры 4.1–4.2, обеспечивающие отвод/подвод теплоносителя к металлгидридной засыпке.

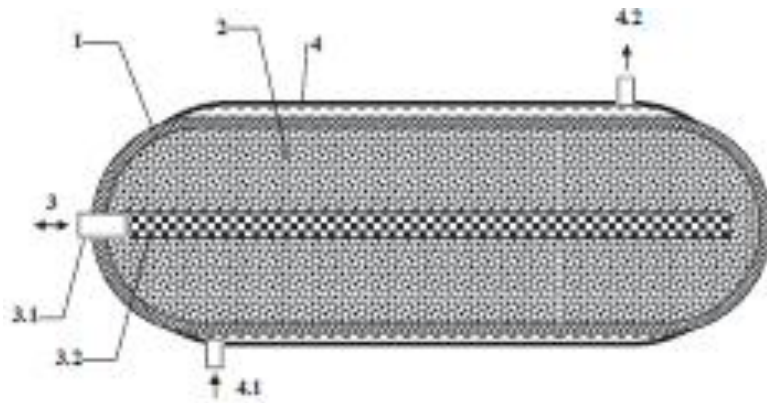


Рисунок 13 – МГ реактор в общем виде [23]

Конструкция реактора значительно влияет на производительность и эффективность металлгидридных компрессоров водорода. В связи с этим основными требованиями к реактору является обеспечение высоких скоростей сорбции/десорбции водорода, механической прочности конструкции, минимального веса и т.д.

Известно, что скорость сорбции/десорбции водорода ограничивается двумя параметрами: кинетика гидрирования/дегидрирования и тепломассоперенос внутри пористой металлгидридной засыпки.

В работах [25, 49, 50], показано, что кинетика может оказывать влияние на скорость сорбции/десорбции водорода только в том случае, если время протекания процесса составляет не более 100 с, а количество металлгидрида не превышает нескольких грамм. При других условиях лимитирующей стадией является тепломассоперенос внутри пористой металлгидридной засыпки.

Влияние условий охлаждения металлгидридных реакторов на скорость сорбции/десорбции исследовалось в [51, 52]. Реакция абсорбции водорода интерметаллидом сопровождается выделением тепла (20–30 кДж/моль водорода), что вызывает резкий рост температуры засыпки с последующим достижением равновесного значения, при этом равновесное значение давления абсорбции равно текущему давлению в реакторе. Как известно, поглощение водорода происходит только при превышении входного давления над равновесным давлением [53]. Резкий рост температуры засыпки приводит к увеличению равновесного давления, вследствие чего разница между входным давлением и равновесным



давлением уменьшается, скорость абсорбции падает, и процесс поглощения практически полностью останавливается [51]. Для увеличения скорости абсорбции необходима организация эффективного отвода тепла от металлгидридной засыпки. При этом необходимо учитывать, что размер активированных частиц в МГ засыпках после нескольких циклов сорбции/десорбции стабилизируется в диапазоне от 5 до 15 мкм. Как известно, материалы с таким фракционным составом отличаются низкими значениями коэффициента эффективной теплопроводности 0,2–2 Вт/м·К, в то время как теплопроводность слитка  $\text{LaNi}_5$  порядка 30 Вт/м·К [54].

Таким образом, одним из основных вопросов при проектировании металлгидридных систем является создание системы подвода/отвода тепла к/от МГ засыпки и снижение отрицательного влияния главного лимитирующего фактора – низкой эффективной теплопроводности.

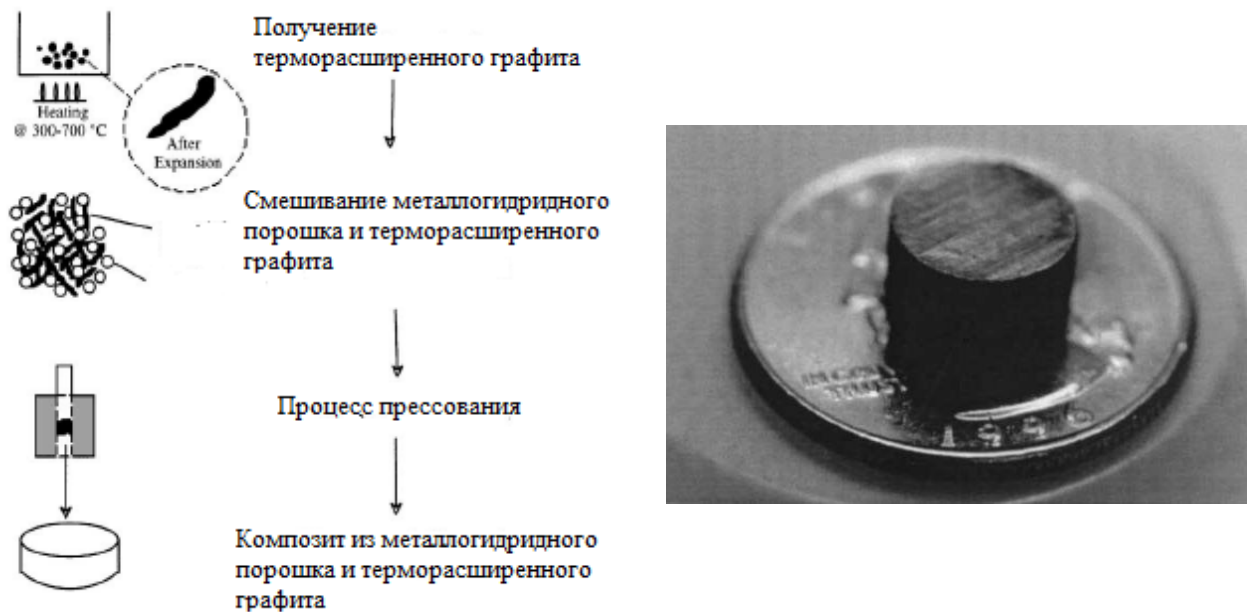
Интенсифицировать процесс теплообмена возможно следующими способами: изменением теплофизических свойств засыпок водородопоглощающих материалов с целью повышения их эффективной теплопроводности и развитием поверхности теплообмена, заключающимся во введении в засыпку водородопоглощающих материалов дополнительных теплообменных поверхностей [55].

Повышения коэффициента эффективной теплопроводности добиваются смешиванием МГ засыпки с теплопроводящими добавками и последующим прессованием данной смеси при определенных условиях до получения пористых композитных брикетов.

В работах, выполненных в [56], к металлгидридам  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$  добавлялся порошок Al различного фракционного состава, затем эта смесь прессовалась под давлением 10 000 кг/см<sup>2</sup> и спекалась при температуре 250–300 °С, что позволило повысить эффективную теплопроводность МГ засыпки до 12,3 Вт/м·К для  $\text{LaNi}_5$  и до 6,9 Вт/м·К для  $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ . В [57–62] медным порошком микрокапсулировали металлгидрид  $\text{LaNi}_5$ , затем добавляли связующий компонент в виде порошка олова и прессовали. Измеренная

эффективная теплопроводность полученного композита составила порядка 6 Вт/м·К. Добавление терморасширенного графита в металлгидрид также позволяет повысить значения коэффициента теплопроводности. В [63] для композита на основе  $\text{LaNi}_5$  удалось достичь значения 3.0–6.0 Вт/м·К, в [64] для композита на основе  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  – 19,5 Вт/м·К.

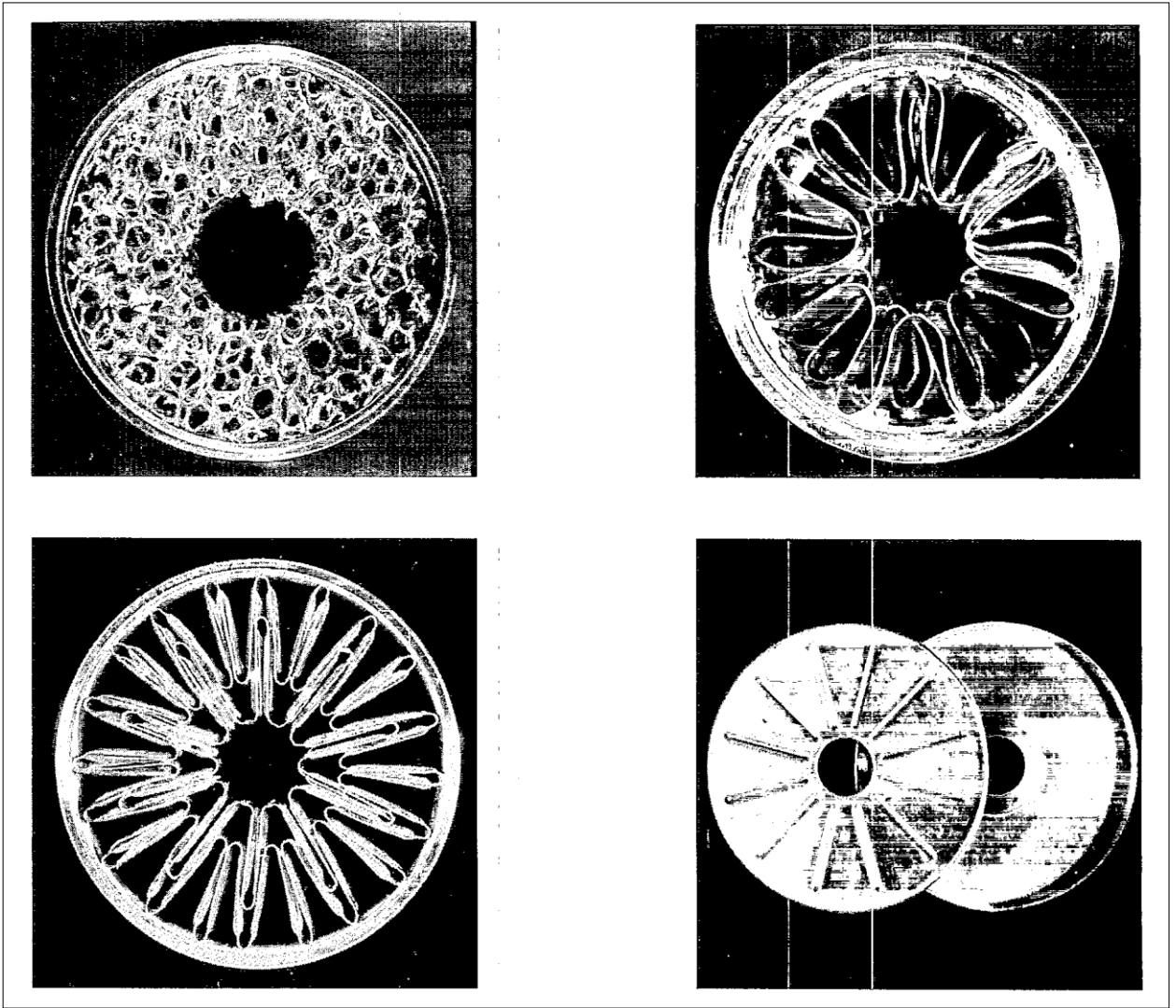
Методики изготовления композитов на основе терморасширенного графита описаны в [63] и [65]. На рисунке 14 представлен процесс получения композита.



*Рисунок 14 – Процесс получения композита на основе терморасширенного графита и экспериментальный образец композита [63]*

Развитие поверхности теплообмена возможно внедрением в МГ засыпки двумерных или трехмерных матриц, изготовленных из теплопроводящих металлов, таких как алюминий или медь [66].

В качестве матриц могут быть использованы пенометаллы [67–71], радиальные и аксиальные ребра [72–77], сотовые структуры [78–80], металлические сетки [81] и т.д. Возможные варианты матриц представлены на рисунке 15.



*Рисунок 15 – Различные типы металлических матриц [82]*

В [68, 77] исследовали влияние матрицы из пеноалюминия на скорость сорбции/десорбции водорода. Было определено, что внедрение пеноалюминия позволяет повысить эффективную теплопроводность засыпки до 10 Вт/м·К. Кроме того, была изучена зависимость эффективной теплопроводности засыпки от основных свойств пеноматериалов, таких как размер пор, тип металла, относительная плотность и т.д. В [81] удалось повысить эффективную теплопроводность засыпки  $\text{MnNi}_{4.46}\text{Al}_{0.54}$  до 2,5 Вт/м·К внедрением в нее матрицы в виде медной сетки.

Сравнение методов увеличения эффективной теплопроводности металлгидридной засыпки представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение методов увеличения эффективной теплопроводности металлгидридной засыпки [66]

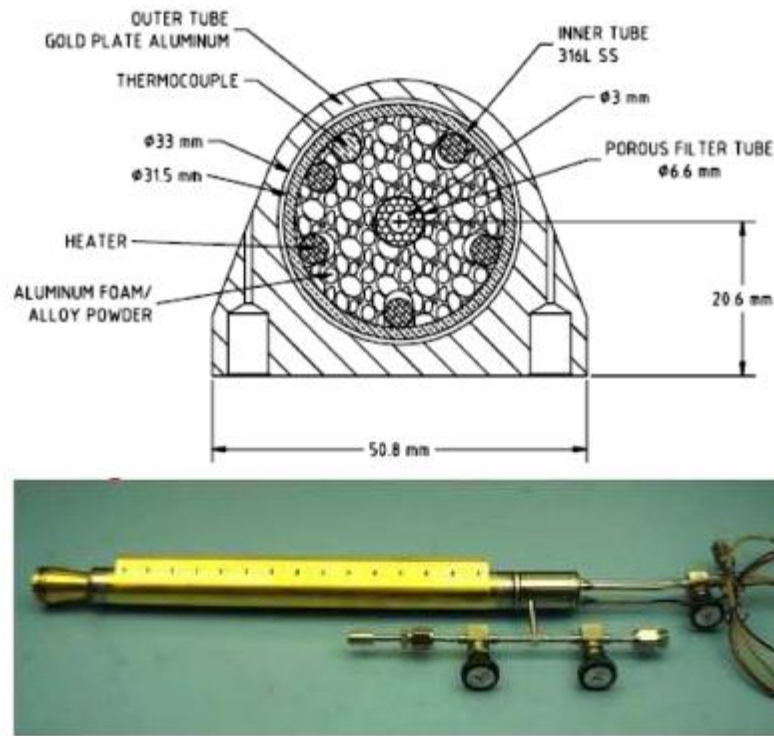
Методы увеличения эффективной теплопроводности металлгидридной засыпки	Эффективная теплопроводность, Вт/(м·К)	Пористость	Металлогидридный материал
Матрица из медной проволоки	0,5-2,5	0,91 (Cu)	MnNi <sub>4,46</sub> Al <sub>0,54</sub>
Пеноалюминий	10,0	0,91 (Al) 0,55 (LaNi <sub>5</sub> )	LaNi <sub>5</sub>
Металлогидридный порошок, микрокапсулированный медной оболочкой	5,0	0,35	LaNi <sub>5</sub>
Прессованный композит из металлгидридного порошка и алюминия	12,3	0,27 (всего)	LaNi <sub>5</sub>
	6,9	0,25 (всего)	MnNi <sub>4,15</sub> Fe <sub>0,85</sub>
Прессованный композит из металлгидридного порошка и терморасширенного графита	3,0	–	LaNi <sub>5</sub>
Прессованный композит из металлгидридного порошка и графита	19,5	0,39 (всего)	LaNi <sub>4,85</sub> Sn <sub>0,15</sub>

Кроме вышеуказанных способов, интенсифицировать процессы теплопереноса возможно также организацией различных схем течения теплоносителя в металлгидридном реакторе.

В частности, теплоноситель может циркулировать по наружной поверхности реактора [58, 83–86], внутри реактора по теплообменным трубкам [73–77, 87, 88], а также одновременно снаружи и внутри [89–91].

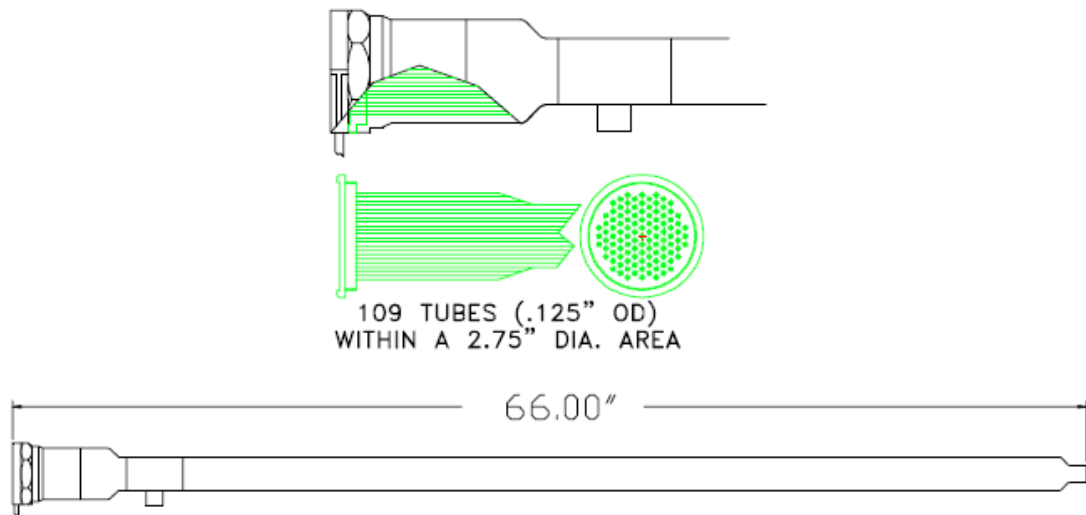
Ниже рассмотрены некоторые примеры экспериментальных металлгидридных реакторов.

На рисунке 16 представлен разработанный в Jet Propulsion Laboratory/NASA металлгидридный реактор, в который для интенсификации теплообмена вставлена матрица из пеноалюминия [92]. В качестве рабочего материала используется 615 г сплава LaNi<sub>4,78</sub>Sn<sub>0,22</sub>. Реактор позволяет сжимать водород с 0,06 МПа до 5 МПа с производительностью до 0,26 м<sup>3</sup>/ч. Высокая скорость десорбции обеспечивается электрическими нагревателями, установленными непосредственно внутри металлгидридной засыпки. Реактор оборудован трубчатым фильтрующим элементом с размером ячейки 2 мкм.



*Рисунок 16 – Металлогидридный реактор, разработанный в Jet Propulsion Laboratory/NASA [92]*

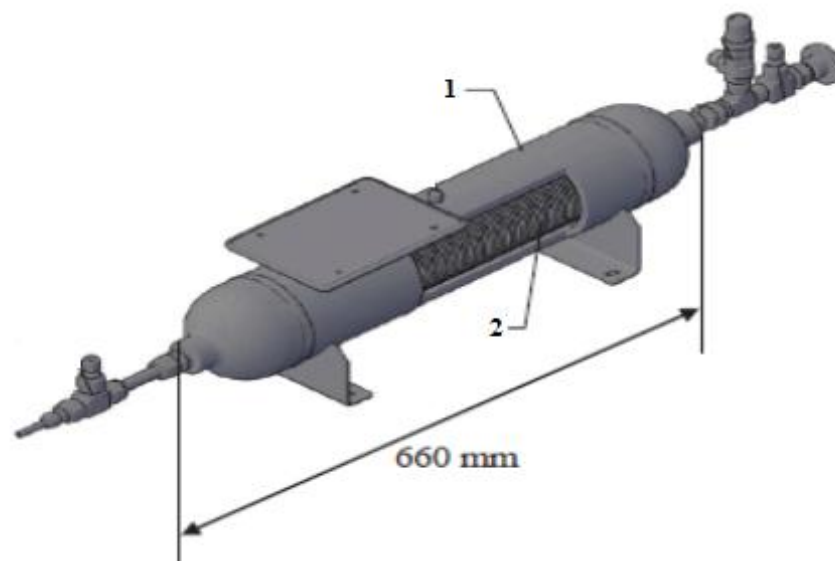
Одним из способов улучшить теплопередачу в реакторе является уменьшение толщины слоя металлогидридной засыпки за счет уменьшения диаметра трубки. В компании Ergenics разработан и запатентован металлогидридный реактор [93], выполненный в виде кожухотрубного теплообменника (рисунок 17). Металлогидрид засыпается в 109 трубок диаметром 0,125 дюйма или 3,17 мм, длиной 66 дюймов, изготовленных из нержавеющей стали. Внешний кожух выполнен из медной трубки диаметром 2 дюйма. Охлаждение и нагрев трубок с металлогидридом осуществляется смесью воды и этиленгликоля.



*Рисунок 17 – Металлогидридный реактор, разработанный компанией Ergenics [93]*

Такая конструкция позволяет сократить длительность цикла сорбции/десорбции водорода до 2 минут, обеспечивая высокую производительность компрессора.

Использование оребрения из теплопроводящих металлов для улучшения теплообмена в реакторах реализовано в работах [23, 94, 95]. На рисунке 18 показан пример такого реактора, состоящего из внешнего кожуха 1 (труба из нержавеющей стали размерами  $\text{Ø}114.3 \times 8.56$  мм), внутри которого с шагом 10 мм расположены медные ребра 2.



*Рисунок 18 – Реактор с медными ребрами [23]*

Вес пустого реактора 19 кг, в него засыпается около 15 кг сплава типа АВ<sub>5</sub> и 12 кг сплава типа АВ<sub>2</sub>. Для нагрева металлгидридной засыпки используется пар при температуре 140 °С, что позволяет получать водород с давлением до 20 МПа и производительностью до 1 м<sup>3</sup>/ч при продолжительности цикла сорбции/десорбции около 1 часа.

## **1.5 Математические методы моделирования процессов теплопереноса в металлгидридных системах**

Для создания эффективных металлгидридных термосорбционных компрессоров необходимы надежные математические модели, описывающие весь комплекс физико-химических процессов, протекающих в них. Данные модели могут использоваться как непосредственно для оптимизации конструкции таких устройств, так и выступать в качестве «реперных» моделей для разработки более простых инженерных методов расчета. Наиболее общая модель физико-химических процессов в металлгидридных устройствах должна включать уравнения, описывающие процессы тепло- и массопереноса в твердой и газовой фазах и гидродинамику в газовой фазе, учитывать зависимость свойств и размеров металлгидридной засыпки от количества прореагировавшего сплава и т.д. При этом, как правило, используются различные допущения, упрощающие решение полученной системы уравнений. Анализ различных идеализирующих допущений, используемых при разработке математических моделей подобных систем, посвящено значительное количество работ. На взгляд автора наиболее систематический анализ большинства из используемых допущений был выполнен в работе [96]. Коротко остановимся на некоторых из них.

*Объем твердой фазы не изменен.* Данное допущение используется повсеместно, что позволяет использовать систему уравнений, описывающую процессы тепло- и массопереноса в недеформируемой пористой среде. Полное математическое описание процесса деформации твердой фазы в процессе сорбции может быть найдено в [97]. Однако данная система уравнений лишь сформулирована, результаты решения полученной системы отсутствуют.

*Однотемпературное приближение.* Данное предположение заключается в принятии допущения о том, что твердая и газовая фазы имеют одинаковую температуру. В работах [98, 99] было показано, что использование данного допущения оправдано во всем диапазоне значений режимных параметров, характеризующих работу типичных металлгидридных устройств.

*Учет работы сжатия и вязкой диссипации в газовой фазе.* Указанные слагаемые существенны только при моделировании заправки баллонов высокого давления водородом, а при более низких давлениях указанные эффекты не существенны.

*Использование уравнения идеального газа для описания газовой фазы.* Данное предположение используется практически во всех работах, за исключением работ, посвященных моделированию работы металлгидридного компрессора при уровне давления, превышающем 10 МПа.

*Пренебрежение падением давления при фильтрации газовой фазы через слой металлгидрида.* Необходимость учета падения давления при фильтрации газовой фазы через слой металлгидрида определяется типичными скоростями фильтрации, значением характерного перепада давлений, контролирующего кинетику реакции сорбции/десорбции и проницаемостью металлгидридной засыпки. В различных работах используются значения проницаемости в диапазоне от  $10^{-8}$  м<sup>2</sup> (например, [100]) до  $10^{-15}$  м<sup>2</sup> (например, [101]). Опираясь на более достоверные значения проницаемости  $10^{-13}$ – $10^{-14}$  м<sup>2</sup>, в работе [102] было получено, что при толщине засыпки, превышающей 15 мм, падение давления начинает сказываться на интегральных характеристиках системы и поэтому должно учитываться при проведении расчетов. Недавно в работе [103] были получены экспериментальные данные о проницаемости металлгидридной засыпки. Для исследованного сплава  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}$  было получено значение коэффициента вязкой проницаемости 0,42 мкм<sup>2</sup>. Поэтому необходимость учета перепада падения давления в металлгидридной системе, прежде всего, связана с организацией процесса фильтрации водорода (или смеси водорода и примесей)



через металлогидридную засыпку. В случае, если толщина слоя не превышает 15 мм, перепад давления, как правило, можно не учитывать.

*Свойства металлогидридной засыпки.* Свойства металлогидридной засыпки в большинстве расчетов считаются постоянными. Одной из наиболее важных характеристик, кроме параметров кинетики реакций сорбции/десорбции, является эффективная теплопроводность засыпки. Как правило, ее значение определяется либо на основе известных соотношений, либо экспериментально (см., например, [104]) и считается постоянным в процессе моделирования. В первом приближении эффективная теплопроводность засыпки прямо пропорциональна теплопроводности газа наполнителя, и соответственно указанный подход вполне оправдан в большинстве случаев. Исключением являются системы очистки водорода, в которых состав газа внутри претерпевает существенное изменение, а, следовательно, изменяется и теплопроводность. Модель, учитывающая данные особенности, была предложена в [99, 105] и показала свою работоспособность в дальнейших работах по данной теме [99].

*Размерность задачи.* За последние годы выполнено достаточно большое количество расчетов в одномерной [53, 106, 107], двухмерной [108–112] и трехмерной [113–116] постановке. Выбор размерности задачи, прежде всего, определяется симметрией системы, а также используемыми в математической модели упрощениями. Например, в работе [68] задача сводится к одномерной задаче теплопроводности в твердой среде с эффективными свойствами и внутренним тепловыделением. Такое упрощение возможно для систем, в которых можно пренебречь перепадом давления внутри системы, а, следовательно, при определенной конфигурации металлогидридного реактора задача сводится к одномерной постановке.

В [53] исследовали с помощью одномерной математической модели влияние толщины и эффективной теплопроводности металлогидридной засыпки, а также температур охлаждения и нагрева на процессы гидрирования/дегидрирования  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  в цилиндрическом реакторе с внешней охлаждающей рубашкой. Результаты моделирования показали, что повышение

эффективности металлгидридных систем возможно с помощью уменьшения толщины засыпки и увеличения ее теплопроводности.

В работе, выполненной в [89], проведено численное исследование одноступенчатого металлгидридного компрессора. В качестве математической модели была выбрана одномерная модель, описанная в [53]. Компрессор был представлен как цилиндрический реактор с внешней охлаждающей рубашкой. Основной целью исследования было определить влияние на производительность компрессора рабочих параметров, таких как температуры нагрева и охлаждения теплоносителя, входное и выходное давление, продолжительность цикла, и параметров засыпки, таких как общий коэффициент теплопередачи, теплопроводность и толщина засыпки. По результатам исследования было сделано заключение о том, что для повышения производительности компрессора требуется увеличить входное давление водорода, снизить температуру охлаждающего теплоносителя и повысить температуру нагревающего теплоносителя, при этом теплопроводность засыпки должна быть около  $6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , а период охлаждения должен быть длиннее периода нагрева.

В работах [117–118] авторами была разработана двумерная модель для описания тепломассопереноса внутри металлгидридного реактора в процессе гидрирования. В работе исследовались влияния соотношения свободного объема к объему засыпки, соотношения высоты реактора к радиусу и соотношения  $H/M$  на процессы сорбции и десорбции водорода. Были получены следующие результаты:

- влияние диаметра входного отверстия на процессы в реакторе незначительно;
- если объем металлгидридной засыпки мал по сравнению с общим объемом емкости, то величина балластного объема реактора не оказывает заметного влияния на процессы в реакторе;
- уменьшение объема резервуара при неизменном начальном количестве водорода в нем увеличивает скорость реакции и общее количество поглощенного водорода вследствие увеличения начального давления газа;

- увеличение объема резервуара при неизменном начальном давлении в нем также интенсифицирует абсорбцию в реакторе.

Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными показало хорошее совпадение.

Для понимания теплофизических процессов, происходящих внутри металлгидридного реактора, в [119] были решены нестационарные уравнения массы, импульса и энергии с учетом протекания химических реакций. Результаты исследования показали, что регулирование и контроль теплофизических процессов, происходящих в металлгидридной засыпке, возможны с помощью изменения коэффициента теплоотдачи внутри и снаружи металлгидридного реактора. Для того, чтобы снизить общее время гидрирования или дегидрирования засыпки, требуется увеличить ее теплопроводность, уменьшить диаметр реактора и добавить внутрь него теплопроводящие ребра.

В работах [108, 111, 120] провели ряд численных исследований горизонтального металлгидридного реактора с внутренними концентрическими трубками охлаждения и внешней охлаждающей рубашкой. Задачей исследования была оценка влияния входного давления, температуры охлаждения и эффективного коэффициента теплопередачи на водородоемкость засыпки, распределение температуры и скорость реакции в засыпке. Было установлено, что увеличение входного давления и эффективного коэффициента теплопередачи и снижение температуры охлаждения значительно улучшают характеристики реактора. Кроме того, было исследовано влияние конфигурации, размеров и количества трубок на процессы гидрирования/дегидрирования.

Современные металлгидридные компрессоры, как правило, представляют сложную систему, интегрирующую в себе реакторы с металлгидридом, системы нагрева/охлаждения, раздаточные линии и работающую совместно с электролизером. Для оптимизации конструкции таких систем нужны модели для описания всего комплекса физико-химических процессов, протекающих в них. Указанные выше методики предназначены для расчета отдельных компонентов таких систем, однако интеграция данных моделей вместе для моделирования

работы металлгидридных компрессоров в целом представляет определенную трудность. Одним из основных препятствий является использование полной математической модели для описания процессов сорбции/десорбции водорода в металлгидридных реакторах. Причина кроется в том, что данные модели требуют достаточно хороших детальных сеток для описания свободного объема металлгидридных реакторов, подводящих каналов и т. д., но при этом характерный временной масштаб процессов достаточно мал, в то время как характерный временной масштаб циклов работы таких систем составляет от получаса до нескольких часов. Одним из возможных вариантов преодоления указанных проблем является использование простых балансовых соотношений для описания процессов сорбции/десорбции в металлгидридных реакторах. Несмотря на многие преимущества, данный подход является довольно упрощенным и не позволяет выполнять оптимизацию размеров, формы металлгидридных реакторов, способов интенсификации теплообмена внутри металлгидридной засыпки (использование ребер, высокотеплопроводных металлических каркасов). Таким образом, существует необходимость создания гибридной модели для описания процессов внутри металлгидридных реакторов, которая являлась бы достаточно простой для интеграции в комплексную модель металлгидридного компрессора и одновременно позволяла бы проводить детальный анализ процессов тепло- и массообмена внутри металлгидридной засыпки.

## **1.6 Существующие системы компримирования водорода на основе металлгидридных компрессоров и области их применения**

За последние 40 лет было разработано несколько различных типов металлгидридных компрессоров водорода, которые можно разделить на две группы.

В первую группу входят устройства, имеющие достаточно низкую производительность и предназначенные для выполнения узкоспециализированных задач, не связанных непосредственно с

компримированием водорода. Возможность получать жидкий водород с помощью металлгидридов, описанная в [121–122], позволила разработать и успешно использовать данные компрессоры в качестве криогенных охладителей. Так, для космического корабля «Индевор» был разработан трехступенчатый МГ компрессор, периодически преобразующий газообразный водород при давлении 10 МПа в твердофазный водород при температуре ниже 10 К и обратно [123–125]. Позже, для миссии «Планк» Европейского космического агентства были разработаны два вспомогательных сорбционных криогенных охладителя на основе  $\text{LaNi}_{4,78}\text{Sn}_{0,22}\text{H}_x$  [70]. В атомной промышленности на протяжении многих лет успешно используются устройства на основе сплавов  $\text{AB}_5$  и  $\text{AB}_2$  для компримирования и хранения изотопов водорода при давлении 62 МПа [126] и на основе гидрида ванадия, позволяющие сжимать изотопы водорода (протий, дейтерий, тритий или их смеси) до 500 МПа при температуре 360 °С [127]. В [128] показан насос производительностью до 3 м<sup>3</sup>/ч, построенный на базе металлгидридного компрессора и преобразующий низкопотенциальное тепло от солнечных батарей в энергию сжатого газа с последующим использованием его для перекачивания воды. Преобразование тепла от солнечных батарей в электрическую энергию с помощью МГ ТСК продемонстрировано в [129]. Одним из интересных направлений использования является термически управляемый привод. В данных устройствах с помощью термоэлектрических элементов Пельтье осуществляется нагрев/охлаждение металлгидрида, при этом изменение давления водорода преобразуется в механическое движение привода [130–134]. Такие приводы компактны, имеют высокую скорость срабатывания, бесшумны в работе.

Ко второй группе относятся металлгидридные компрессора, предназначенные для промышленного компримирования водорода до высоких давлений с производительностью от 1 до 100 м<sup>3</sup>/ч. В настоящее время существующие разработки являются, в основном, лабораторными образцами или прототипами. Это направление является более перспективным с точки зрения коммерческого применения, так как такие компрессоры могут успешно

использоваться в традиционных отраслях промышленности (металлургия, химическая и электронная промышленности), возобновляемой энергетике, инфраструктуре водородного транспорта [94].

Вариант интеграции металлгидридного компрессора в автономный энергокомплекс на базе ВИЭ предложен в [135] (рисунок 19).



Рисунок 19 – Автономный энергокомплекс на базе ВИЭ [135]

Представленный на рисунке 19 металлгидридный компрессор НУМЕНС–04 имеет две ступени сжатия и позволяет компримировать электролизный водород от 2 до 20 МПа с производительностью 4 м<sup>3</sup>/ч, при этом для охлаждения и нагрева используется вода с температурами 20 и 90 °С соответственно.

В [136] авторами проведен технико-экономический анализ потенциального внедрения металлгидридного компримирования водорода в автономный энергетический комплекс острова Милос. При анализе использовались

экспериментальные данные, полученные при разработке металлгидридного компрессора HYSTORE Technologies (рисунок 20).



*Рисунок 20 – Металлогидридный компрессор HYSTORE Technologies [137]*

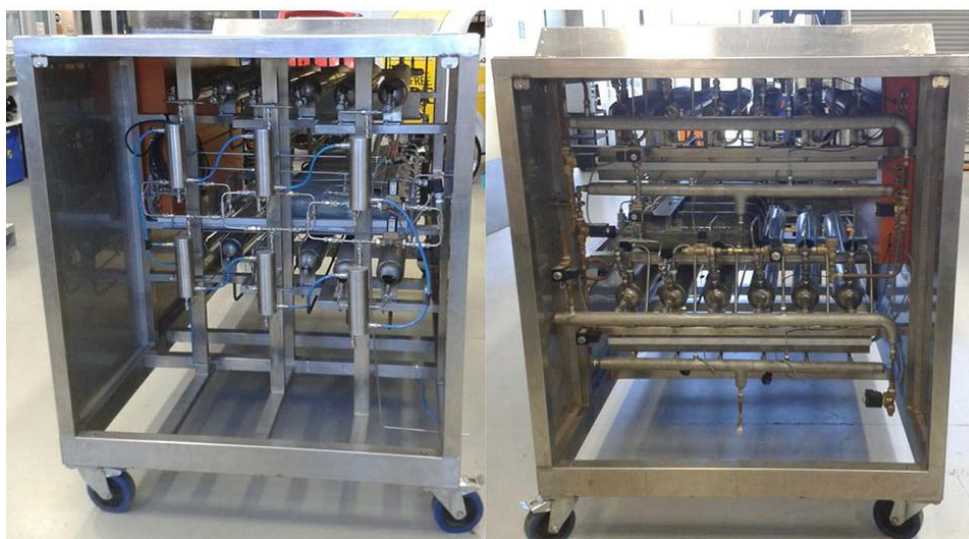
Данный прототип имеет шесть ступеней сжатия, в которых используются ИМС типа  $AB_2$  и  $AB_5$ . Компрессор работает в температурном интервале  $10\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет компримировать водород от  $0,7$  до  $22\text{ МПа}$  с производительностью до  $2,5\text{ м}^3/\text{ч}$ . Как показали результаты анализа, стоимость металлгидридных компрессоров не оказывает существенного влияния на экономические показатели крупных автономных энергокомплексов на базе ВИЭ, при этом снижение стоимости компрессора сыграло бы значительную роль для коммерциализации продукта в небольших автономных энергетических системах. Металлогидридный компрессор позволяет применять любой источник тепла, например солнечные нагреватели или геотермальную энергию, это заметно снижает затраты на эксплуатацию [136].

В настоящий момент в водородных заправочных станциях, в основном, применяются мембранные или поршневые компрессоры, однако их стоимость составляет половину от стоимости всей заправочной станции [138]. Кроме того, они имеют низкую надежность при работе на больших давлениях и высокую



стоимость технического обслуживания. Таким образом, интегрирование МГ ТСК в инфраструктуру водородного транспорта также является перспективным [140].

Для этих целей требуются МГ ТСК производительностью до 30 м<sup>3</sup>/ч и с выходным давлением до 90 МПа. На рисунке 21 представлен трехступенчатый МГ ТСК производительностью до 5 м<sup>3</sup>/ч, построенный Eskom Holdings Ltd. (South Africa) для компримирования водорода в стандартные газовые баллоны от 0,3 до 20 МПа, при этом нагрев осуществляется с помощью перегретого пара с температурой 130–150 °С, охлаждения – водой с температурой 20–25 °С.



*Рисунок 21 – МГ компрессор от Eskom Holdings Ltd. (South Africa)[94]*

На рисунке 22 показан двухступенчатый МГ ТСК НУМЕНС-10, который установлен на заправочной станции HyNor Lillestrøm в Осло и предназначен для сжатия водорода с 0,1 до 20 МПа с производительностью до 10 м<sup>3</sup>/ч.





*Рисунок 22 – Двухступенчатый МГ ТСК НУМЕНС–10 [94, 140]*

В работе [141] авторами рассмотрен вариант автономной водородной заправочной станции, в которой для производства водорода используется электролизная установка, запитанная от солнечных батарей. При этом предложено два варианта компримирования водорода. В первом варианте электролизная установка производит водород с давлением до 41,4 МПа, который направляется для заполнения баков автомобилей на топливных элементах. Во втором варианте исследуется гибридная компрессорная станция в составе электролизной установки и металлгидридного компрессора водорода. Сначала водород давлением 13,8 МПа получают в электролизной установке, а затем с помощью металлгидридного компрессора дожимают до 41,4 МПа. Внешний вид металлгидридного компрессора показан на рисунке 23.

Компрессор состоит из двух металлгидридных модулей по 16 трубок, образующих прямоугольную матрицу 4x4 (рисунок 23). Трубка имеет внешний диаметр 38 мм, толщину стенки 6 мм, длину приблизительно 900 мм. Трубки заполнены сплавом  $(\text{MmCa})\text{Ni}_{4,95}\text{Al}_{0,05}$  с общим весом 27 кг. В качестве теплоносителя используется масло Therminol 55 (нагрев до 100 °С при десорбции водорода, охлаждение до 30 °С при абсорбции водорода).



*Рисунок 23 – Дожимной металлгидридный компрессор автономной водородной заправочной станции [141]*

Таким образом, можно сформулировать технические требования к основным элементам металлгидридных компрессоров:

1. Модуль должен быть выполнен в виде одной или нескольких цилиндрических трубок. Модули, с одной стороны, должны выдерживать высокие давления водорода до 40 МПа, с другой стороны, – обеспечивать минимальные тепловые потери, вызванные постоянными сменами режимов нагрева/охлаждения (оптимальный весовой коэффициент равен отношению массы засыпанного металлгидрида к общей массе реактора с металлгидридом).

2. Количество модулей с засыпанным металлгидридом должно обеспечивать необходимую производительность компрессора, при этом большое число модулей значительно усложняет конструкцию компрессора, увеличивает количество сварных соединений, усложняет схему согласования между модулями.

3. Конструкция модуля должна обеспечивать эффективный внутренний теплообмен в слоях металлгидрида, который является лимитирующим фактором, влияющим на производительность и КПД компрессора. Активированный металлгидрид представляет собой мелкодисперсный порошок фракцией 5–15 мкм с низкой теплопроводностью. Процесс сорбции/десорбции водорода металлгидридом сопровождается значительными тепловыми эффектами (около 30 кДж/моль для соединений типа  $AB_5$ ).

4. Конструкция модуля должна обеспечивать равномерную и с наименьшим сопротивлением подачу водорода ко всему объему металлгидридной засыпки.

5. Конструкция модуля должна обеспечивать эффективный внешний теплообмен между стенкой модуля и теплоносителем и равномерность подачи теплоносителя ко всей рабочей поверхности модуля.

6. Конструкция модуля должна обеспечивать фильтрацию водорода от металлгидрида и удобную замену фильтрующего элемента. Процесс десорбции сопровождается уносом мелкодисперсного металлгидрида в трубопроводы и запорно-регулирующую арматуру, что приводит их к выходу из строя. Кроме того, фильтр быстро засоряется, а, следовательно, снижается его пропускная способность, что приводит к снижению производительности.

Кроме того, необходимо учитывать условия эксплуатации (диапазон рабочих давлений и температур) и требования к техническим характеристикам компрессора (длительность цикла, производительность и т.д.)

## **1.7 Выводы к Главе 1**

1. Проведен обзор и анализ научно-технической литературы, посвященной основным типам компрессоров водорода (поршневой, мембранный, электрохимический, металлгидридный), применяемых в промышленности. Выявлены их достоинства и недостатки.

2. Проанализированы существующие металлгидридные компрессоры водорода, их конструкции, схемы и режимы работы. Определено, что при разработке и создании данного типа компрессоров необходимо подобрать металлгидридные материалы, организовать эффективный тепломассообмен, определить оптимальные конструкционные решения и выбрать подходящий режим работы. Установлено, что для описания процессов внутри металлгидридных компрессоров требуется создания гибридной математической модели, которая являлась бы достаточно простой для интеграции в комплексную модель металлгидридного компрессора и одновременно позволяла бы проводить

детальный анализ процессов тепломассообмена внутри металлгидридных слоев при сорбции/десорбции водорода.

3. Показана перспективность коммерческого применения металлгидридных компрессоров высокого давления производительностью до  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$  в традиционных отраслях промышленности (металлургия, химическая и электронная промышленность), возобновляемой энергетике и инфраструктуре водородного транспорта.

4. Сформулированы технические требования к основным элементам металлгидридных компрессоров водорода.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Методы исследования интерметаллических соединений и их гидридов

#### 2.1.1 Исследование морфологии, элементного и гранулометрического составов интерметаллических соединений и их гидридов

Исследование морфологии и элементного состава проводили методом рентгеновского микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа SNE-3200M фирмы SEC с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа QUANTAX фирмы Bruker. Ускоряющее напряжение 5–30 кВ. Детектор – кремниевый дрейфовый с внутренним полевым транзистором. Режим количественного определения – истинный безэталонный P/B-ZAF.

Гранулометрический состав определяли обработкой микрофотографий сканирующего электронного микроскопа с помощью программы для анализа и обработки изображений ImageJ [142].

Дополнительные исследования морфологии проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM–2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

#### 2.1.2 Определение фазового состава интерметаллических соединений и их гидридов

Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Порошковые дифрактограммы регистрировались на дифрактометре ARL X'TRA. Геометрия съемки  $\theta$ – $\theta$  Брэгга-Брентано, излучение: дублет  $\text{CuK}_\alpha$ , шаг: 0.02 градуса. Построение теоретических дифрактограмм и их полнопрофильное уточнение проводились методом Ритвелда с использованием компьютерной программы PowderCell [143], в качестве функции профилей дифракционных пиков бралась функция типа псевдо-Войгт (ПВ), представляющая собой линейную комбинацию лоренцевой и гауссовой составляющих. Дробные

координаты атомов и параметры элементарных ячеек брались из базы литературных данных издательства Springer, опубликованных в соответствующих работах. Также для проведения детального анализа профилей отдельных дифракционных пиков использовалась компьютерная программа CMPR [144].

### 2.1.3 Определение состава гидридных фаз интерметаллических соединений волюмометрическим способом

#### *Установка для гидрирования сплавов*

Установка для гидрирования сплавов состоит из аккумулятора водорода, автоклава, манометров, вентилях, коммуникаций, вакуумметра. Схема установки приведена на рисунке 24.

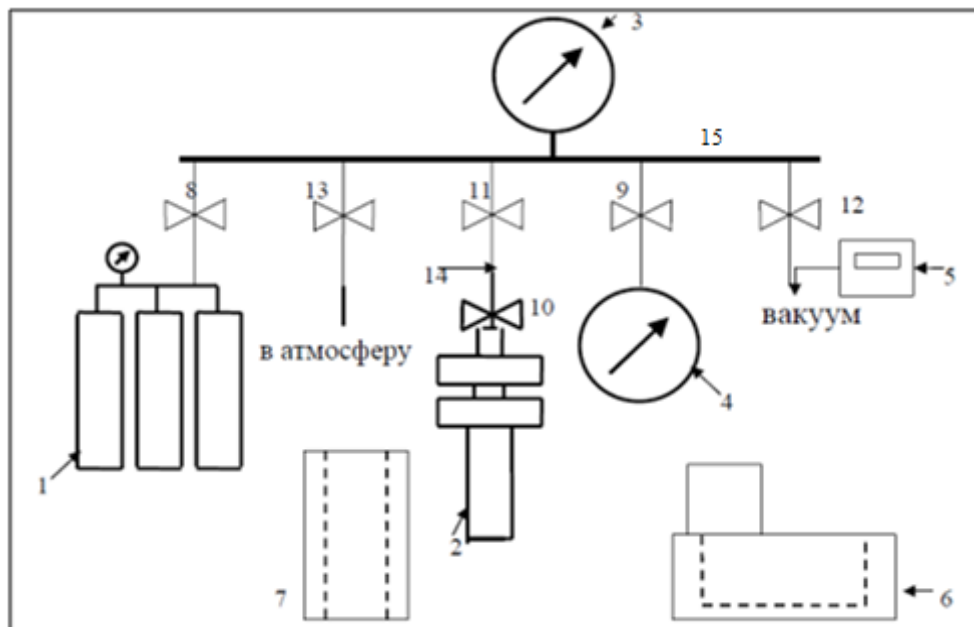


Рисунок 24 – Схема установки для гидрирования сплавов: 1 – аккумулятор водорода; 2 – автоклав; 3-4 – манометры; 5 – вакуумметр; 6 – термостат; 7 – печь; 8-13 – вентили; 14 – переходник, 15 – коллектор

#### *Калибровка установки*

Для проведения расчетов необходимо знать объемы каждой части системы, а именно: автоклава, переходника, коллектора (рисунок 24).

Объем автоклава  $V_1$  определяли по объему вмещенной дистиллированной воды. Затем пустой автоклав присоединяли к системе. В коллектор подавали определенное давление  $P_{\text{кол}}$ , после чего при закрытом вентиле 11 вакуумировали систему, открыв вентиль 12. При создании вакуума вентиль 12 закрывали и

открывали вентиль 11 для соединения коллектора и переходника. Записывали давление  $P_{\text{кол+перех}}$ . Открывали вентиль на самом автоклаве (на рисунке не показан) и записывали давление  $P_{\text{общ}}$ .

Объем коллектора и переходника вычисляли по уравнениям (6-7):

$$V_{\text{коллектор}} = \frac{P_{\text{общ}} V_{\text{авт}} P_{\text{кол+общ}}}{P_{\text{кол}} P_{\text{кол+перех}} - P_{\text{общ}} P_{\text{кол}}}, \quad (6)$$

$$V_{\text{переходник}} = \frac{V_{\text{коллектор}} (P_{\text{кол}} - P_{\text{кол+перех}})}{P_{\text{кол+перех}}}. \quad (7)$$

Все значения произведенных измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Измерения по калибровке установки гидрирования (мл)

№	$P_{\text{кол}}$	$P_{\text{кол+перех}}$	$P_{\text{общ}}$	$V_{\text{коллектор}}$	$V_{\text{переходник}}$
1	67	62	37	69,4	5,6
2	77	71,5	43	71	5,5
3	83	7	46	69,8	5,4
4	54	50	29,5	67,6	5,4
5	85,5	79	47,5	70,6	5,8
				$V_{\text{ср}} = 70,2$	$V_{\text{ср}} = 5,6$

*Гидрирование сплавов водородом и определение состава гидридных фаз  
волюмометрическим способом*

Перед проведением исследования исходный сплав активируют. Для этого в автоклав загружают навеску исследуемого сплава весом 50 г, далее дегазируют ее в течение 1 часа при температуре 250 °С и остаточном давлении порядка  $10^{-2}$  Торр. Затем в автоклав подают водород для гидрирования сплава до полного насыщения при комнатной температуре. Полученный гидрид десорбируют при температуре 150 °С и давлении порядка  $10^{-2}$  Торр. Цикл гидрирования/дегидрирования проводится не менее 3–4 раз. После этапа активации сплава переходят к исследованию. При закрытых вентилях 11–13 в систему из аккумулятора 1 подают водород под необходимым давлением  $P_2$  (давление определяли по манометрам 3 и 4), после чего вентиль 8 закрывают

(рисунок 24). Затем открывают вентиль 11, начинается гидрирование сплава до установления равновесия (давление в системе  $P_3$ ), при этом автоклав термостатируют при заданной температуре исследования.

После процесса абсорбции (до полного насыщения сплава водородом) проводят десорбцию. Для этого давление  $P_1$  в системе при закрытом вентиле 11 понижают до давления  $P_2$ , сбрасывая лишний объем газа в атмосферу или с помощью вакуумного насоса (вентили 13 и 12 соответственно). Закрыв вентили 13 (или 12), ждут установления равновесия процесса десорбции до давления  $P_3$ . По полученным давлениям осуществляется построение изотерм.

Для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода необходимо знать начальное и конечное давление водорода в системе и объем всех ее частей, температуру. Расчет количества водорода может проводиться по двум методикам, по уравнению идеального и реального газов. Так как в данной работе используются относительно невысокие давления и температуры, то различия в подсчете количества водорода по уравнению идеального и реального газов не столь существенны. На основании этого можно воспользоваться простой для расчетов формулой Менделеева-Клапейрона.

При расчете по уравнению идеального газа учитывается только универсальная газовая постоянная, температура, давление и количество ИМС:

$$\Delta n = \left( \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \right) - \left( \frac{P_3 V_2}{RT_2} + \frac{P_3 V_1}{RT_1} \right), \quad (8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$T_1$  – температура автоклава (К);

$T_2$  – температура в системе (К);

$P_1$  – давление в автоклаве (кгс/см<sup>2</sup>);

$P_2$  – давление в системе (кгс/см<sup>2</sup>);

$P_3$  – равновесное давление (кгс/см<sup>2</sup>).

Для расчета количества моль поглощенного водорода используют уравнение Ван-дер-Ваальса:



$$\Delta n = \left( \frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} \right) - \left( \frac{P_3 V_2}{P_3 b + RT_2} + \frac{P_3 V_1}{P_3 b + RT_1} \right), \quad (9)$$

где  $P_1$  – начальное давление водорода в автоклаве (кгс/см<sup>2</sup>);

$P_2$  – начальное давление водорода в системе (кгс/см<sup>2</sup>);

$P_3$  – равновесное давление водорода в системе после опыта (кгс/см<sup>2</sup>);

$T_1$  – температура автоклава (К);

$T_2$  и  $T_3$  – температуры системы до и после опыта (К);

$V_1$  – объем автоклава (мл);

$V_2$  – объем системы (включая манометр низкого давления) (мл);

$R = 82,06$  ((мл·кгс/см<sup>2</sup>)/моль·К).

$b$  – константа в уравнении Ван-дер-Ваальса, 26,629 (мл/моль).

Полученные значения  $\Delta n$  переводили в массовое отношение по формуле:

$$\frac{H}{M} = \frac{m(H_2)}{m(H_2) + m(\text{ИМС})} = \frac{2\Delta n}{2\Delta n + m(\text{ИМС})} 100\% \quad (10)$$

где  $m(\text{ИМС})$  – масса интерметаллического соединения.

После построения изотерм при различных температурах по кривым десорбции производился расчет  $\Delta S_0$  и  $\Delta H_0$  по уравнению Вант-Гоффа (2).

Для этого приблизительно на середине ровного участка плато кривых десорбции выбирается точка при соответствующей температуре. Далее по известным данным вычисляется обратная температура ( $1/T$ ), а также  $\ln P$ , и по этим значениям строится прямая зависимости давления водорода от обратной температуры и производится расчет энтальпии и энтропии фазовых переходов.

## **2.2 Методика экспериментального исследования процессов теплопереноса в слоях металлогидридов и их композиций с теплопроводящими добавками**

### **2.2.1 Испытательный стенд для исследования процессов теплопереноса**

Испытательный стенд предназначен для решения следующих задач:

1. Экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками.
2. Экспериментальное исследование и оптимизация работы одноступенчатого и двухступенчатого МГ компрессоров.
3. Верификация математических моделей процессов тепломассопереноса при металлгидридном компримировании водорода.

На рисунке 25 показан внешний вид испытательного стенда.

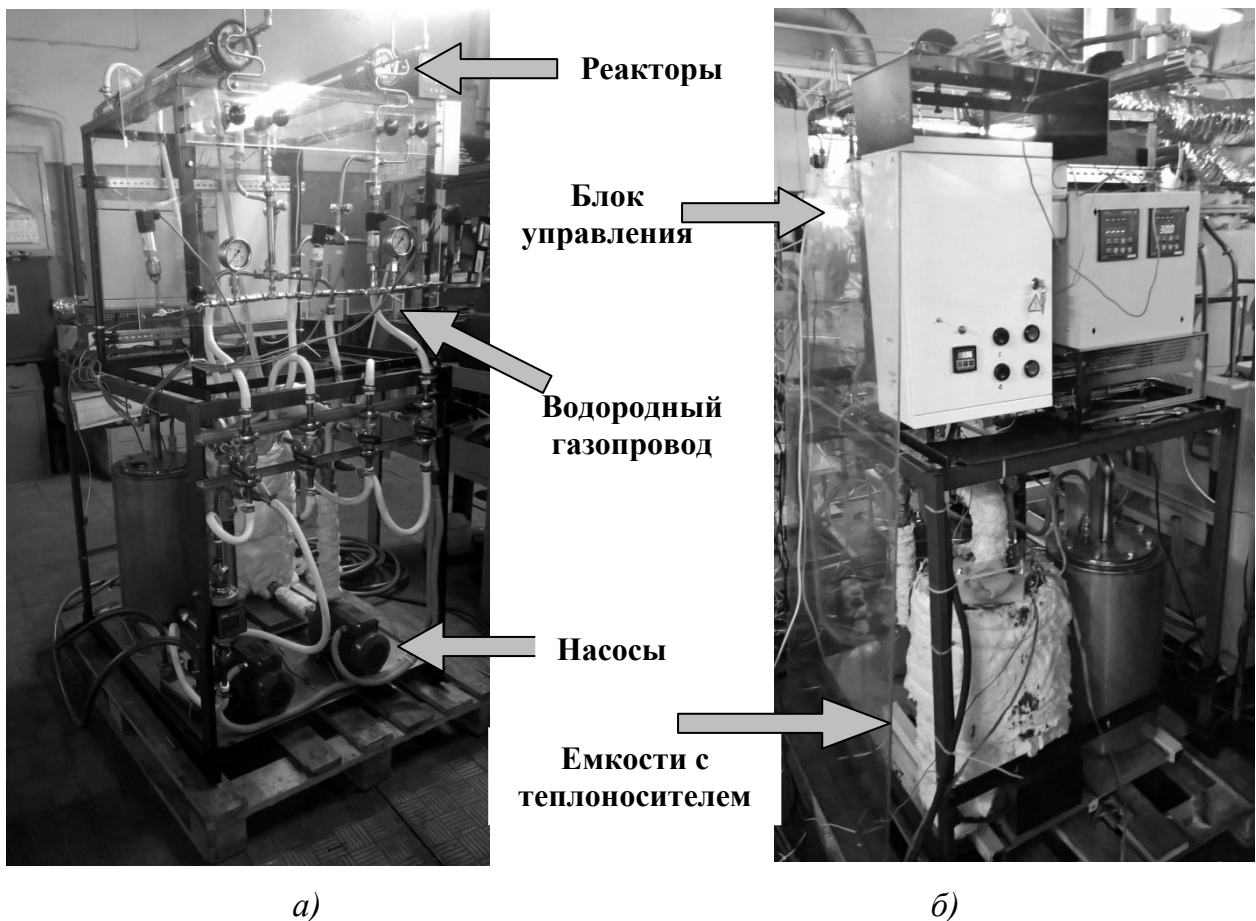


Рисунок 25 – Испытательный стенд: (а) – вид спереди, (б) – вид сзади

Принципиальная схема с условными обозначениями всех элементов испытательного стенда представлена на рисунке 26.

Испытательный стенд включает в себя водородный газопровод 16, линию теплоносителя 14 и линию охлаждающей жидкости 1.

Водородный газопровод 16 разделен на линию подачи, линию первой ступени, линию второй ступени, линию нагнетания. Линия подачи состоит из баллона с водородом БГ1, редуктора РД1, запорного клапана К11, измерителя

расхода газа РМ1, датчика давления Сг7, манометра МН1. Линия I ступени состоит из обратного клапана КО1, запорных клапанов К7 и К8, датчика давления Сг8, манометра МН2. Линия II ступени состоит из обратного клапана КО2, запорных клапанов К9 и К10, датчика давления Сг9, манометра МН3. Линия нагнетания состоит из обратного клапана КО3, запорных клапанов К12, датчика давления Сг10, манометра МН4 и ресивера БГ2.

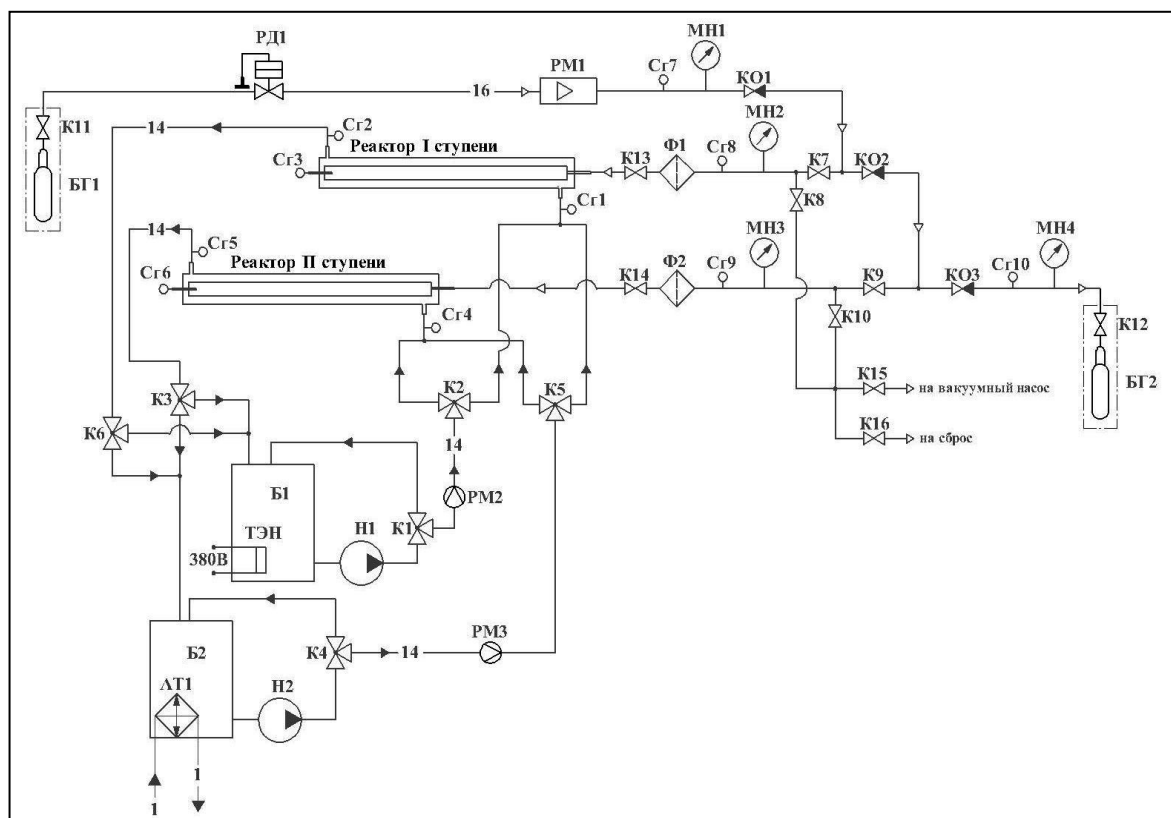


Рисунок 26 – Принципиальная схема испытательного стенда

Линия теплоносителя 14 включает в себя контур нагрева и контур охлаждения. В состав контура нагрева входит емкость с теплоносителем Б1, внутри которой встроены ТЭНы, высокотемпературный насос Н1, трехходовые клапаны К1–К3 и жидкостный ротаметр РМ2. В состав контура охлаждения входит емкость с теплоносителем Б2, внутри которой встроены теплообменник АТ1, высокотемпературный насос Н2, трехходовые клапаны К4–К6 и жидкостный ротаметр РМ3.

Линия I ступени и линия теплоносителя соединены с экспериментальным реактором. Измерение температуры теплоносителя на входе и на выходе из

реактора осуществляется с помощью датчиков температур Сг1 и Сг2, соответственно. Измерение температуры внутри реактора производится датчиком Сг3. Линия II ступени и линия теплоносителя также соединены с экспериментальным реактором. Измерение температуры теплоносителя на входе и на выходе из реактора осуществляется с помощью датчиков температур Сг4 и Сг5, соответственно. Измерение температуры внутри реактора осуществляется датчиком Сг6.

В качестве термостатирующего теплоносителя использовали органическую жидкость Marlotherm N, которая сохраняет свои свойства в широком диапазоне рабочих температуры от  $-15$  до  $+300$  °С.

Средства измерения и их погрешности, используемые на стенде, представлены в таблице 4.

*Таблица 4 – Средства измерения и их погрешности*

Средство измерения	Обозначение на схеме	Диапазон измерений	Основная приведенная погрешность	Абсолютная погрешность
Термопара типа К	Сг1–Сг6	$-40 \dots +300$ °С	–	$\pm 1.5$ °С
Преобразователь давления ПД100–ДИ1,0–111–0,5	Сг7–Сг8	$0 \dots 1,0$ МПа	$\pm 0,5\%$	0,2
Преобразователь давления ПД100–ДИ6,0–111–0,5	Сг8	$0 \dots 6,0$ МПа	$\pm 0,5\%$	
Преобразователь давления ПД100–ДИ25,0–111–0,5	Сг9–Сг10	$0 \dots 25,0$ МПа	$\pm 0,5\%$	
Измеритель расхода водорода РРГ–12	PM1	$0 \dots 1800$ л/ч	$\pm 0,9\%$	
Измеритель расхода жидкости Piusi K400	PM2–PM3	$1 \dots 30$ л/мин	$\pm 0,5\%$	

### **2.2.2 Активация интерметаллида в реакторах I и II ступеней**

Перед проведением исследования проводят «активацию» интерметаллида, засыпанного внутрь реакторов.

Последовательность операций по «активации» интерметаллида:

1. Установить металлогидридный реактор на испытательный стенд. Присоединить водородный газопровод и линию теплоносителя к соответствующим патрубкам реактора. Проверить герметичность соединений.

2. С помощью трехходового клапана К1 переключить контур нагрева на «байпасную» линию, включить насос Н1 и нагреть теплоноситель до 150 °С. С помощью трехходового клапана К4 переключить контур охлаждения на «байпасную» линию, включить насос Н2 и охладить теплоноситель до 15 °С.

3. Открыть запорные клапаны К13, К8, К15 и включить вакуумный насос, переключить трехходовой клапан К1 на основную линию и подать в теплообменник металлгидридного реактора теплоноситель из контура нагрева при температуре 150 °С. Дегазировать интерметаллид в реакторе в течение 1 ч при остаточном давлении  $6 \cdot 10^{-2}$  Па. Закрыть клапан К15. Переключить трехходовой клапан К1 на байпасную линию.

4. Провести гидрирование сплава. Для этого подключить к запорному клапану К16 баллон с водородом. Открыть запорный клапан К16 и подать в реактор водород с давлением 0,3–0,4 МПа для реактора I ступени (14–15 МПа для реактора II ступени), переключить трехходовой клапан К4 на основную линию и подать в теплообменник металлгидридного реактора теплоноситель из контура охлаждения при температуре 15 °С. Насыщать водородом интерметаллид в течение 1 ч. Закрыть запорный клапан К16 и отсоединить баллон с водородом. Переключить трехходовой клапан К4 на «байпасную» линию.

5. Провести дегидрирование сплава. Для этого открыть запорный клапан К16, переключить трехходовой клапан К1 на основную линию и подать в теплообменник металлгидридного реактора теплоноситель из контура нагрева при температуре 150 °С. Выделять водород из металлгидрида до остаточного абсолютного давления 100 кПа, затем закрыть запорный клапан К16, открыть запорный клапан К15 и дегазировать металлгидрид в реакторе в течение 1 ч при остаточном давлении  $6 \cdot 10^{-2}$  Па. Закрыть запорный клапан К15. Переключить трехходовой клапан К1 на «байпасную» линию. Далее повторить гидрирование сплава.

Процесс гидрирования/дегидрирования повторить минимум 10 раз до достижения сплавами рабочих характеристик (водородоемкость, равновесное давление абсорбции и десорбции, угол наклона плато). По окончании

гидрирования сбросить избыточное давление из реактора, закрыть запорный клапан К13 реактора и снять реактор со стенда.

После выполнения подготовительной работы по активации сплавов в реакторах переходят непосредственно к экспериментальному исследованию.

### **2.2.3 Методика экспериментального исследования процессов тепломассопереноса при зарядке металлгидридных реакторов I ступени**

Порядок проведения экспериментального исследования:

1. Установить металлгидридный реактор на испытательный стенд. Присоединить водородный газопровод и линию теплоносителя к соответствующим штуцерам реактора. Проверить герметичность соединений.

2. С помощью трехходового клапана К1 переключить контур нагрева на байпасную линию, включить насос Н1 и нагреть теплоноситель до 150 °С.

3. Открыть запорные клапаны К13, К8, К15 и включить вакуумный насос, переключить трехходовой клапан К1 на основную линию и подать в теплообменник металлгидридного реактора теплоноситель из контура нагрева при температуре 150 °С. Дегазировать интерметаллид в реакторе в течение 1 ч при остаточном давлении  $6 \cdot 10^{-2}$  Па. Закрыть клапаны К15, К13, К8. Переключить трехходовой клапан К1 на «байпасную» линию.

4. С помощью трехходового клапана К4 переключить контур охлаждения на «байпасную» линию, включить насос Н2 и охладить теплоноситель до требуемой температуры. Переключить трехходовой клапан К4 на основную линию контура охлаждения и подать теплоноситель в теплообменник металлгидридного реактора, в течение 30 минут термостатировать реактор при заданной температуре.

5. С помощью трехходового клапана К4 и измерителя расхода РМ3 задать требуемый расход теплоносителя через теплообменник металлгидридного реактора.

6. Установить с помощью редуктора РД1 требуемое входное давление водорода и заполнить водородом линию подачи и линию первой ступени до запорного клапана К13.

7. Открыть запорный клапан К13 и в течение 30 минут заряжать металлгидридный реактор. В процессе зарядки измерение расхода водорода осуществлять контроллером массового расхода РМ1, измерение давления водорода – датчиком Сг8, измерение температуры внутри металлгидридного реактора – датчиком Сг3, измерение температуры теплоносителя на входе и на выходе из реактора – датчиками Сг1 и Сг2 соответственно. Все данные измерений фиксируются и записываются на компьютер с помощью специального программного обеспечения для их дальнейшей обработки и анализа.

8. По окончании зарядки переключить трехходовой клапан К4 на «байпасную» линию.

#### **2.2.4 Методика экспериментального исследования процессов тепломассопереноса при разрядке металлгидридных реакторов I ступени**

Порядок проведения экспериментального исследования:

1. Установить контроллер массового расхода РМ1 после манометра МН4.
2. Установить металлгидридный реактор на испытательный стенд. Присоединить водородный газопровод и линию теплоносителя к соответствующим штуцерам реактора. Проверить герметичность соединений.
3. Установить с помощью редуктора РД1 требуемое входное давление водорода, открыть запорный клапан К13 и зарядить металлгидридный реактор.
4. С помощью трехходового клапана К1 и измерителя расхода РМ2 задать требуемый расход теплоносителя через теплообменник металлгидридного реактора.
5. С помощью трехходового клапана К1 переключить контур нагрева на «байпасную» линию, включить насос Н1 и нагреть теплоноситель до 150 °С.
6. Открыть запорные клапаны К13, К7, К12, переключить трехходовой клапан К1 на основную линию и подать в теплообменник металлгидридного реактора теплоноситель из контура нагрева при температуре 150 °С.
7. В течение 30 минут разряжать металлгидридный реактор в ресивер БГ2. В процессе разрядки измерение расхода водорода осуществлять контроллером массового расхода РМ1, измерение давления водорода – датчиками

Сг8, Сг10, измерение температуры внутри металлогидридного реактора – датчиком Сг3, измерение температуры теплоносителя на входе и на выходе из реактора – датчиками Сг1 и Сг2, соответственно. Все данные измерений фиксируются и записываются на компьютер с помощью специального программного обеспечения для их дальнейшей обработки и анализа.

8. По окончании зарядки переключить трехходовой клапан К1 на «байпасную» линию.

### **2.2.5 Методика экспериментального исследования процессов тепломассопереноса при компримировании водорода двухступенчатым металлогидридным компрессором**

Порядок проведения экспериментального исследования:

1. Установить металлогидридные реакторы I и II ступеней на испытательный стенд. Присоединить водородный газопровод и линию теплоносителя к соответствующим штуцерам реакторов. Проверить герметичность соединений.

2. С помощью трехходового клапана К1 переключить контур нагрева на «байпасную» линию, включить насос Н1 и нагреть теплоноситель до требуемой температуры проведения эксперимента. С помощью трехходового клапана К4 переключить контур охлаждения на «байпасную» линию, включить насос Н2 и охладить теплоноситель до требуемой температуры проведения эксперимента.

3. Установить с помощью редуктора РД1 требуемое входное давление водорода и заполнить водородом линию подачи, линию первой ступени, линию второй ступени и линию нагнетания.

4. С помощью трехходовых клапанов К5, К6 установить режим охлаждения для реактора I ступени и с помощью трехходовых клапанов К2, К3 установить режим нагрева для реактора II ступени.

5. Открыть запорные клапаны К13, К14 и подать водород в реакторы.

6. Переключить трехходовой клапан К4 на основную линию контура охлаждения и подать теплоноситель в теплообменник металлогидридного реактора I ступени. С помощью трехходового клапан К4 и измерителя расхода



PM3 задать требуемый расход теплоносителя. Одновременно переключить трехходовой клапан К1 на основную линию контура нагрева и подать теплоноситель в теплообменник металлгидридного реактора II ступени. С помощью трехходового клапана К1 и измерителя расхода PM2 задать требуемый расход теплоносителя. Начнется первая стадия процесса компримирования водорода: сорбция водорода из баллона БГ1 металлгидридным реактором I ступени и десорбция и компримирование водорода из металлгидридного реактора II ступени в ресивер БГ2.

7. После окончания первой стадии с помощью трехходовых клапанов К5, К6 установить режим нагрева для реактора I ступени и с помощью трехходовых клапанов К2, К3 установить режим охлаждения для реактора II ступени. Начнется вторая стадия процесса компримирования водорода: десорбция водорода из металлгидридного реактора I ступени и сорбция водорода металлгидридным реактором II ступени.

8. После окончания второй стадии переключиться на первую стадию.

9. Продолжать процесс компримирования до достижения давления в ресивере БГ2 12 в 15 МПа.

Управление потоками водорода при компримировании происходит с помощью обратных клапанов КО1–КО3. Длительность стадий задается исследователем перед началом эксперимента. В процессе работы компрессора данные измерений фиксируются следующими устройствами: расход водорода – с помощью контроллера массового расхода PM1, давление водорода – датчиками Сг7–Сг10, температура внутри металлгидридных реакторов – датчиками Сг3 и Сг6, температура теплоносителя на входе и на выходе из реакторов – датчиками Сг1, Сг4 и Сг2, Сг5, соответственно. Полученные данные записываются на компьютер с помощью специального программного обеспечения для их дальнейшей обработки и анализа.

## **2.3 Математический метод моделирования процессов теплопереноса в слоях металлогидридов и их композиций с теплопроводящими добавками**

Математическая модель содержит нестационарные уравнения сохранения массы и энергии для твердой фазы. Неподвижная твердая фаза состоит из непроницаемых структур (корпус, ребра и т.д.) и проницаемых структур, состоящих из металлогидридных частиц. Во всех расчетах объем слоев частиц металлогидрида считается неизменным в процессе сорбции/десорбции водорода. Для расчета процессов, происходящих в свободном объеме реактора, используются балансовые соотношения, следующие из закона сохранения массы. При этом водород считается идеальным газом (при высоком давлении, реализуемом в металлогидридных компрессорах, необходимо вводить фактор сжимаемости, учитывающий неидеальность водорода), а его состояние характеризуется двумя параметрами – средним давлением в системе и температурой. В настоящей работе за базовую выбрана модель, которая существенно упрощена и не описывает процессы в газовой области реактора. С другой стороны, она моделирует перенос тепла через металлогидридную засыпку, обеспечивая более точно описывать процессы по сравнению с наиболее простыми балансовыми моделями. Первое упрощение позволяет свести решение задачи к решению двух нестационарных уравнений обобщенной диффузии, тем самым моделируются не только относительно маленькие лабораторные образцы металлогидридных систем, но сложные промышленные установки, содержащие десятки металлогидридных реакторов, работающих асинхронно (например, двухступенчатый компрессор, состоящий из двух параллельно работающих линий).

В более простых балансовых моделях [145, 146] используется эффективный коэффициент теплопередачи от реактора к охлаждаемым стенкам, который является важным параметром и задается, как показано в уравнении (11):

$$k_{\text{eff}} = \frac{\dot{Q}_{\text{MeH}}}{F_w (\bar{T}_{\text{MeH}} - \bar{T}_w)}, \quad (11)$$

где  $\dot{Q}_{\text{MeH}}$  – мощность тепловыделения внутри металлгидридного картриджа (Вт);  $F_w$  – площадь поверхности нагрева/охлаждения,  $\text{м}^2$ ;  $\bar{T}_{\text{MeH}}$  – средняя температура металлгидридной засыпки (К);  $\bar{T}_w$  – средняя температура стенки (К).

На самом деле данный коэффициент зависит как от конфигурации установки, так и от протекающего процесса. Для примера на рисунке 27 представлено типичное изменение, полученное в результате расчета сорбции в цилиндрическом реакторе, у которого высота засыпки существенно превышает диаметр (то есть задачу можно рассматривать как одномерную).

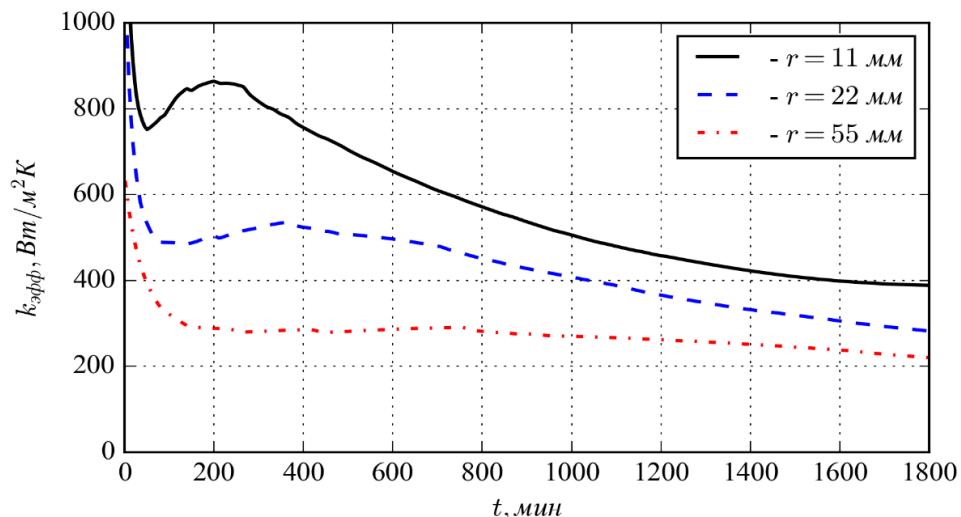


Рисунок 27 – Типичное изменение эффективного коэффициента теплопередачи от засыпки к стенке реактора в процессе сорбции для различных радиусов металлгидридной засыпки

Для зависимостей, представленных на рисунке 27, коэффициент теплоотдачи от стенки к охлаждающей жидкости считался бесконечно большим.

Ниже приведены дифференциальные уравнения предлагаемой математической модели для системы, в которой в целях интенсификации тепло- и массообмена используется пенометалл:

$$(1 - \varepsilon_{\text{MH}}) \varepsilon_{\text{MF}} \rho_{\text{MH}} \frac{d\bar{X}}{dt} = \frac{M_{\text{MH}}}{M_{\text{H}}} \dot{m}, \quad (12)$$

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla [\lambda_{\text{eff}} \nabla T] + \dot{m} \Delta H$$

где  $\varepsilon_{\text{MH}}$  – пористость засыпки металлгидрида (т.е. доля пустот в единице объема, занятого только металлгидридом),  $\varepsilon_{\text{MF}}$  – пористость пенометалла (т.е. доля пустот в единице объема, занятого только пенометаллом),  $\rho_{\text{MH}}$  – истинная плотность металлгидрида ( $\text{кг/м}^3$ ),  $\bar{X}$  – число молей связанного водорода в одном моле металла,  $M_{\text{MH}}$  – молекулярная масса металлгидрида ( $\text{кг/моль}$ ),  $M_{\text{H}}$  – молекулярная масса атомарного водорода ( $\text{кг/моль}$ ),  $\dot{m}$  – объемная мощность источника массы водорода ( $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ),  $(\rho c_p)_{\text{eff}}$  – эффективная удельная (объемная) теплоемкость твердой фазы ( $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ),  $T$  – температура ( $\text{К}$ ),  $\lambda_{\text{eff}}$  – эффективная теплопроводность ( $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ),  $\Delta H$  – теплота образования гидрида ( $\text{Дж/кг}$ ).

Эффективные свойства определялись по соотношениям, представленным ниже:

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} = \rho_{\text{MH}} c_{p,\text{MH}} (1 - \varepsilon_{\text{MH}}) \varepsilon_{\text{MF}} + \rho_{\text{MF}} c_{p,\text{MF}} (1 - \varepsilon_{\text{MF}}), \quad (13)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{eff},\text{MH}} \varepsilon_{\text{MF}} + \lambda_{\text{eff},\text{MF}}, \quad (14)$$

где  $c_{p,\text{MH}}$ ,  $c_{p,\text{MF}}$  – удельные теплоемкости металлгидрида и пенометалла ( $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ),  $\rho_{\text{MF}}$  – истинная плотность пенометалла ( $\text{кг/м}^3$ ),  $\lambda_{\text{eff},\text{MH}}$ ,  $\lambda_{\text{eff},\text{MF}}$  – эффективные теплопроводности металлгидрида и пенометалла ( $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ). Эффективная теплопроводность металлгидрида рассчитывалась по соотношению (15) из работ [99, 105]:

$$\lambda_{\text{eff},\text{MH}} = \lambda_{\text{H}_2} / \varepsilon_{\text{MH}}^3 \quad (15)$$

Для определения объемной мощности сорбции/десорбции водорода использовалась модель, предложенная в работе [106] для сплава типа  $\text{LaNi}_5$ :  
для сорбции

$$\dot{m} = C_a (1 - \varepsilon_{\text{MH}}) \varepsilon_{\text{MF}} \rho_{\text{MH}} \frac{M_{\text{H}}}{M_{\text{MH}}} \left( \frac{p}{p_{\text{eq}}} \right)_{\text{max}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{\text{eq}}}\right) (1 - X), \quad (16)$$

где  $C_a = 59,187 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ ;  $E_a = 21,170 \text{ (кДж/моль} \cdot \text{H}_2\text{)}$ ;  $\left(\frac{p}{p_{\text{eq}}}\right)_{\text{max}} = 6$  [95],  $X$  – доля прореагировавшего сплава,  $p$  и  $p_{\text{eq}}$  – давление водорода и равновесное давление (Па);

для десорбции

$$\dot{m} = -C_d (1 - \varepsilon_{\text{MH}}) \varepsilon_{\text{MF}} \rho_{\text{MH}} \frac{M_{\text{H}}}{M_{\text{MH}}} \left( \frac{p}{p_{\text{eq}}} \right)_{\text{max}} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{p_{\text{eq}} - p}{p_{\text{eq}}} X, \quad (17)$$

где  $C_d = 9,57 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ ;  $E_d = 16,42 \text{ (кДж/моль} \cdot \text{H}_2\text{)}$  [95].

Для расчета давления в свободном объеме системы используется балансовое соотношение:

$$\frac{dn}{dt} = S_p + S_{\text{MH}}, \quad (18)$$

здесь  $n$  – количество водорода в системе ( $\text{м}^3$ ),  $S_p$  – расход водорода, поступающего/выходящего из системы ( $\text{м}^3/\text{с}$ ),  $S_{\text{MH}}$  – сорбция/десорбция водорода в засыпке металлгидрида ( $\text{м}^3/\text{с}$ ).

При заданном количестве водорода в системе давление определяется по уравнению:

$$PV = z(P, T) \frac{m}{M_{\text{H}_2}} RT, \quad (19)$$

где  $M_{\text{H}_2}$  – молекулярная масса водорода,  $\text{кг/моль}$ ;  $z(P, T)$  – фактор, учитывающий неидеальность водорода при высоком давлении. Данный фактор рассчитывался с помощью интерполяции между табличными значениями из программы Refprop [147].

Различие между плотностью водорода при давлении 15 МПа и температуре 20 °С, рассчитанной по уравнению (19), и плотностью, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа, составляет 9,24%, при этом различия в

интегральных (производительности компрессора) характеристиках не превышают 2%.

Для расчета давления в системе по уравнению (19) важным является вопрос выбора определяющей температуры, при которой находится водород. Есть два возможных варианта: температура принимается равной средней температуре засыпки или температура принимается равной температуре окружающей среды. Первый вариант более корректен при моделировании зарядки/разрядки металлгидридного реактора при постоянном давлении на входе/выходе из системы. Вторым вариантом ближе к случаю сорбции/десорбции в замкнутом объеме, значительная часть которого удалена от металлгидридной засыпки, например, когда происходит зарядка баллонов водородом, находящихся в помещении с фиксированной температурой. Следует отметить, что в случае фиксированного давления в системе определяемой величиной является источник  $S_p$ .

Результаты исследований получены с использованием CFD-кода ANES, разработанного на кафедре инженерной теплофизики НИУ МЭИ, и представлены в Главах 4 и 5 настоящей работы.

## 2.4 Выводы к Главе 2

1. Приведены физико-химические методы исследования интерметаллических соединений и их гидридов, в частности рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская система энергодисперсионного микроанализа, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Описана установка и приведена методика определения состава гидридных фаз интерметаллических соединений волюмометрическим способом.

2. Разработаны методики экспериментального исследования процессов тепломассопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками при сорбции и десорбции водорода металлгидридными устройствами.

3. Разработана математическая модель для описания процессов тепломассопереноса в металлогидридных системах компримирования и хранения водорода.

## ГЛАВА 3 ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМ КОМПРИМИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

### 3.1 Выбор интерметаллических соединений для металлогидридных систем компримирования водорода

В таблице 5 приведено качественное сравнение свойств известных из литературных источников [26, 41] гидридообразующих интерметаллических соединений как рабочих материалов для металлогидридного компримирования водорода.

*Таблица 5 – Сравнение свойств различных интерметаллидов и сплавов на основе ванадия*

Свойство \ Сплав	AB <sub>5</sub>	AB <sub>2</sub>	AB	Сплавы на основе V
РСТ характеристики	+	+	+	+
Сорбционная емкость	0	+/0	0/+	+
Активация	+	0	-/0	0
Чувствительность к отравлению	+	0	–	–
Простота изготовления сплава	+	0	+	?
Циклическая стабильность	+/0	+/0	-/0	?
Кинетика	+	+	0	0
Стоимость	0	+	+	+/0
Пирофорность	0	–	+	+/0

«+» – хорошо, «–» – плохо, «0» – нейтрально, «?» – плохо изучено

Показано, что интерметаллические соединения состава AB<sub>5</sub> являются наиболее перспективными в качестве рабочего материала для создания металлогидридного термосорбционного компрессора. Основное преимущество этих соединений перед AB, AB<sub>2</sub> и сплавами на основе V – относительно более высокая устойчивость к отравлению кислородом и водяными парами, содержащимися в электролизном водороде. Таковую устойчивость можно объяснить тем, что La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не образует сплошной оксидной пленки, препятствующей диффузии водорода.



Кроме того, замещение La на Ce повышает равновесное давление, сохраняя при этом структурный тип  $\text{CaCu}_5$ , в то время как теплота гидрирования изменяется незначительно и лежит в области 20–30 кДж/моль. Последнее обстоятельство позволяет использовать одноступенчатые реакторы в многоступенчатых металлгидридных компрессорах.

Таким образом, в качестве рабочих материалов для компримирования водорода были выбраны интерметаллические соединения  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$ , которые легко активируются, имеют высокую скорость обратимой сорбции водорода и узкий гистерезис, циклически стабильны, не отравляются примесями в электролизном водороде, образуют только одну гидридную фазу.

Перед использованием данных интерметаллических соединений в МГ ТСК требуется их всестороннее исследование. В частности, необходимо определить химический состав этих соединений, провести рентгенофазовый анализ, исследовать взаимодействие в системе ИМС– $\text{H}_2$ , определить фракционный состав.

### 3.2 Исследование элементного и фазового составов

#### интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ и

#### $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ )

Элементный анализ подтвердил, что содержание элементов соответствует составам ИМС  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$  (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты элементного анализа исходных сплавов  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ )

Исследуемое соединение	Результаты элементного анализа, масс. %				Расчет содержания компонентов, масс. %			
	La	Ce	Ni	Al	La	Ce	Ni	Al
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$	32,05	–	66,43	1,12	32,6046	–	66,1287	1,2666
$\text{LaNi}_5$	31,51	–	68,39	–	32,1263	–	67,8737	–
$\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$	23,79	8,78	67,33	–	24,0779	8,0959	67,8262	–
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$	15,97	16,24	67,58	–	16,0407	16,1805	67,7788	–
$\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$	8,11	24,04	67,65	–	8,0148	24,2538	67,7314	–

Рентгенофазовый анализ показал, что сплавы однофазны, кристаллизуются в структурном типе  $\text{CaCu}_5$ . Параметры и объем гексагональной кристаллической решетки представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры и объем гексагональной кристаллической решетки исходных сплавов  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ )

Исследуемое соединение	Параметр $a$ , Å	Параметр $c$ , Å	Объем $V$ , Å <sup>3</sup>	Примечание
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$	5,0322	3,9973	87,66	Данные автора
	5,025	3,99	87,25	[148]
$\text{LaNi}_5$	5,0170	3,9760	86,67	Данные автора
	5,015	3,972	86,5131	[149]
$\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$	4,9864	3,9921	85,96	Данные автора
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$	4,941	3,988	84,31	Данные автора
	4,94492	3,985	84,3874	[149]
$\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$	4,9145	4,0069	83,81	Данные автора
$\text{CeNi}_5$	4,882	4,004	82,64	[150]
	4,876	3,998	82,3	[151]

Параметры и объем кристаллических решеток исследуемых ИМС хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

Как показано в таблице 7, частичное замещение атомов Ni на атомы Al приводит к незначительному расширению кристаллической решетки. С другой стороны, замещение атомов La на атомы Ce сопровождается резким уменьшением параметра  $a$  и объема кристаллической решетки  $V$ , в то время как параметр  $c$  практически не изменяется. Уменьшение параметра  $a$  и объема кристаллической решетки  $V$  связано с тем, что атомный радиус Ce (1,73 Å) меньше атомного радиуса La (1,87 Å) [152].

Для соединений общей формулы  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  была построена зависимость объема кристаллической решетки  $V$  от содержания церия « $x$ » (рисунок 28). Данные для  $\text{CeNi}_5$  взяты из работы [151]. Построенная зависимость согласуется с литературными данными, представленными в [43].

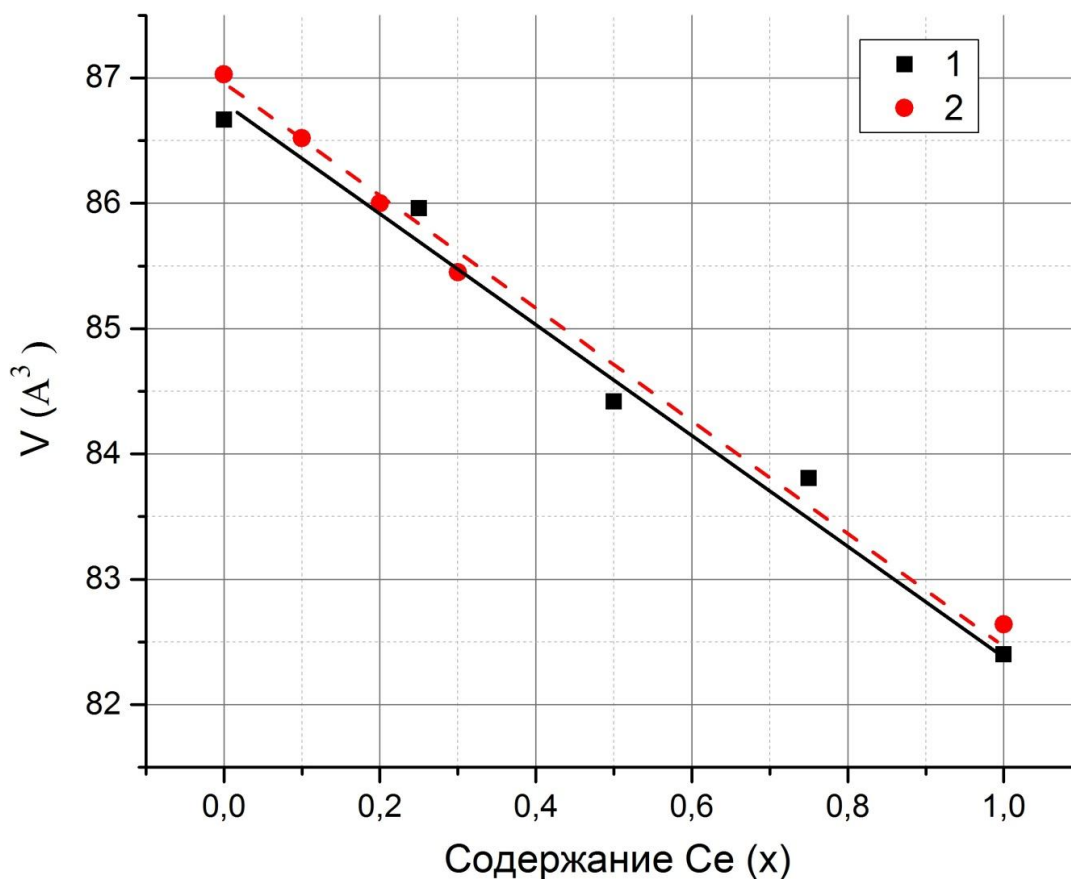


Рисунок 28 – Зависимость объема элементарной ячейки  $V$  от содержания церия « $x$ »: 1 – экспериментальные данные автора, 2 – данные работы [43]

Видно, что объем кристаллической решетки линейно убывает с ростом содержания церия.

### 3.3 Исследование водородсорбционных свойств систем $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$ ( $x = 0; 0,25; 0,5$ )

Экспериментальные исследования водородсорбционных свойств систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  с построением зависимостей равновесного давления водорода от его концентрации проводились по методике, описанной в разделе 2.1.3 Главы 2.

На рисунках 29-32 приведены РСТ-диаграммы, полученные при гидрировании/дегидрировании указанных выше соединений для нескольких температур. Экспериментальные данные РСТ-диаграмм были дополнительно аппроксимированы моделью фазового равновесия в системах интерметаллид–водород [153].

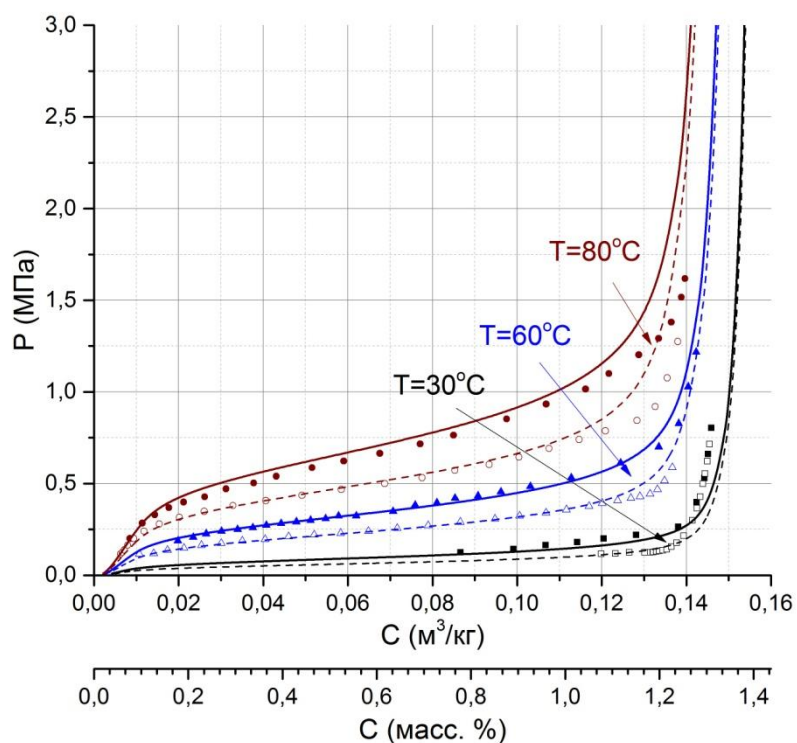


Рисунок 29 – PCT-диаграмма для системы  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$ . Экспериментальные точки (заполненные – абсорбция, пустые – десорбция) и расчетные кривые (сплошные – абсорбция, пунктир – десорбция)

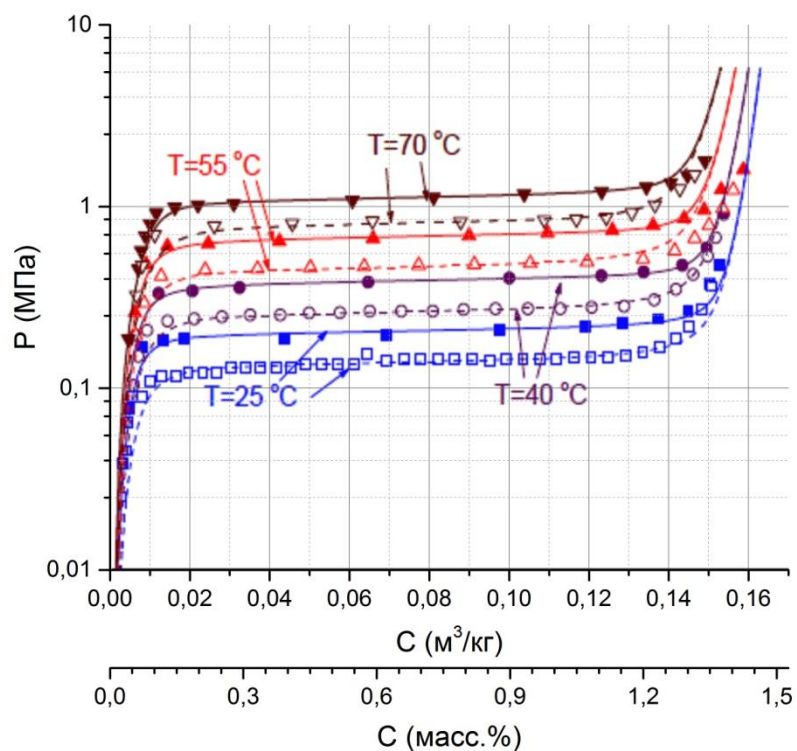


Рисунок 30 – PCT-диаграмма для системы  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ . Экспериментальные точки (заполненные – абсорбция, пустые – десорбция) и расчетные кривые (сплошные – абсорбция, пунктир – десорбция)

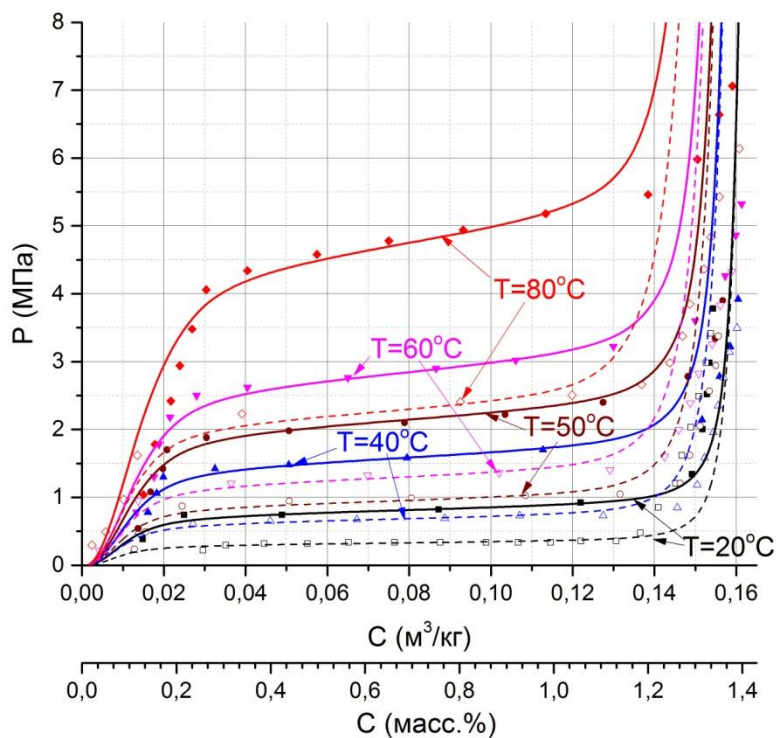


Рисунок 31 – PCT-диаграмма для системы  $La_{0,75}Ce_{0,25}Ni_5-H_2$ . Экспериментальные точки (заполненные – абсорбция, пустые – десорбция) и расчетные кривые (сплошные – абсорбция, пунктир – десорбция)

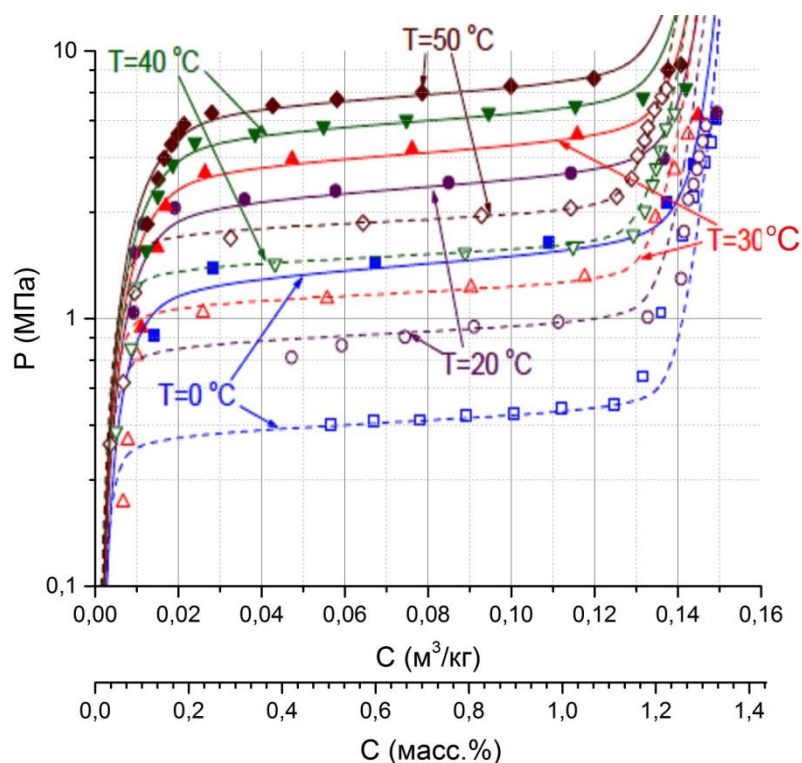


Рисунок 32 – PCT-диаграмма для системы  $La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5-H_2$ . Экспериментальные точки (заполненные – абсорбция, пустые – десорбция) и расчетные кривые (сплошные – абсорбция, пунктир – десорбция)

Водородсорбционные характеристики систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ), полученные из PCT-диаграмм, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Водородсорбционные характеристики систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ )

ИМС	Т, °С	Максимальная водородоемкость		P <sub>абс</sub> , МПа	P <sub>дес</sub> , МПа	Гистерезис, ln(P <sub>абс</sub> /P <sub>дес</sub> )	Наклон плато, ln(P)/d (H/M)
		масс. %	м <sup>3</sup> /кг				
LaNi <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub>	30	1,31	0,146	0,12	0,08	0,41	1,6
	60	1,28	0,142	0,417	0,295	0,35	
	80	1,25	0,139	0,832	0,61	0,31	
LaNi <sub>5</sub>	25	1,42	0,158	0,23	0,15	0,43	0,1
	40	1,40	0,156	0,47	0,27	0,55	
	55	1,39	0,155	0,67	0,45	0,40	
	70	1,39	0,155	1,35	0,85	0,46	
La <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> Ni <sub>5</sub>	20	1,39	0,155	0,82	0,32	0,94	0,32
	40	1,40	0,156	1,48	0,66	0,81	
	50	1,38	0,154	2,04	0,98	0,73	
	60	1,38	0,154	2,76	1,3	0,75	
	80	1,37	0,152	4,78	2,38	0,70	
La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub>	0	1,30	0,145	1,7	0,4	1,45	
	20	1,29	0,144	3,2	0,9	1,27	
	30	1,28	0,143	4,4	1,3	1,22	0,55
	40	1,27	0,141	5,7	1,8	1,15	
	50	1,27	0,141	7,1	2,4	1,08	

На PCT-диаграммах (рисунки 29–32) видно наличие трех фаз гидридообразования для всех исследуемых ИМС. Для всех интерметаллических соединений с ростом температуры характерно незначительное снижение водородоемкости.

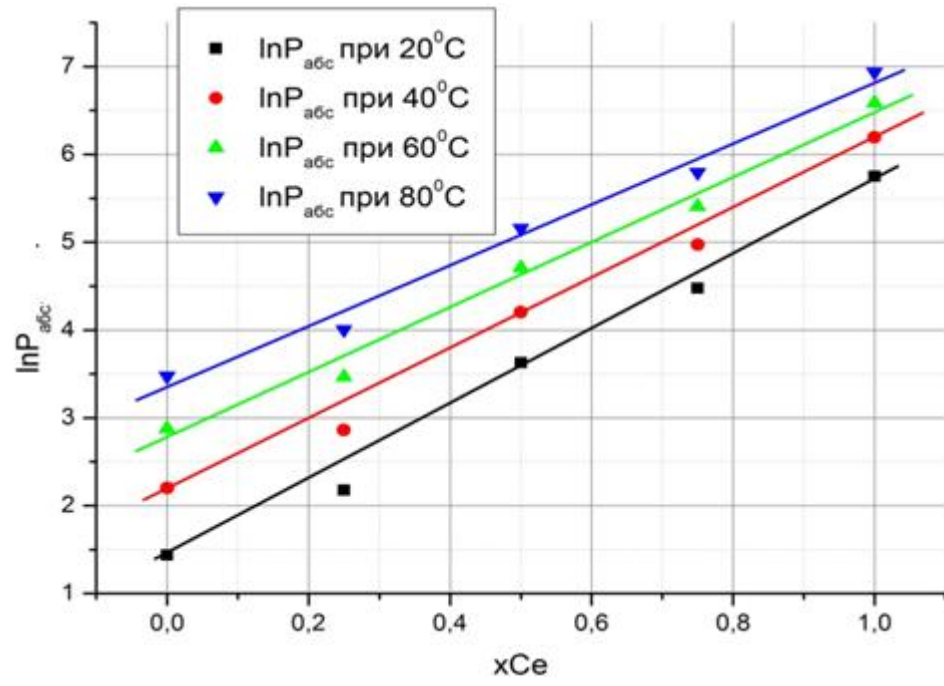
Сравнивая результаты исследования систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  (рисунки 29–30, таблица 8), следует отметить, что частичное замещение атома Ni на атомы Al приводит к снижению равновесного давления приблизительно в два раза, а также уменьшению максимальной водородоемкости на 8–10%. Кроме того, снижается гистерезис и значительно увеличивается угол наклона плато.

В системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ) (рисунки 30–32, таблица 8) с увеличением содержания церия максимальная водородоемкость для  $x = 0,25$  снижается на ~ 2%, для  $x = 0,5$  – на ~ 8–10%. Также заметно увеличение

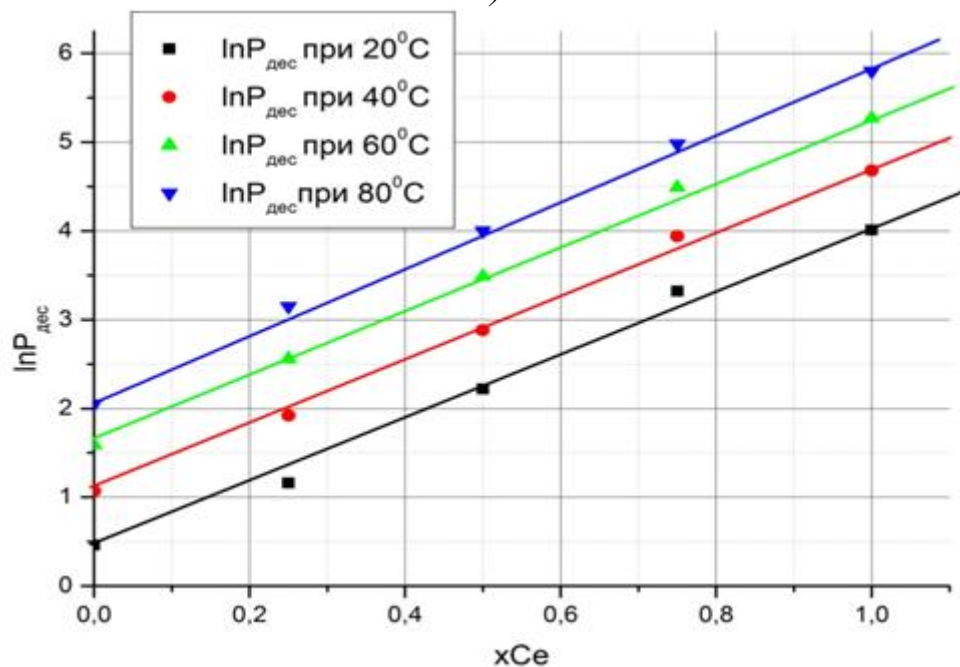


гистерезиса практически в 3 раза для системы  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5\text{-H}_2$  по сравнению  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ .

На рисунке 33 представлены зависимости равновесного давления в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  от содержания церия.



а)



б)

Рисунок 33 – Зависимость логарифма равновесного давления от состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  при разных температурах: а) абсорбция, б) десорбция

Видно, что равновесное давление фазового перехода в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5 - \text{H}_2$  монотонно увеличивается с повышением содержания церия. Зависимости равновесного давления фазового перехода в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5 - \text{H}_2$  от содержания церия очень полезны с практической точки зрения для создания нового металлгидридного материала с требуемым давлением гидридообразования при заданном температурном диапазоне.

Из экспериментальных данных РСТ-диаграмм построены зависимости  $\ln P$  от  $1/T$  (рисунки 34–37), из которых с помощью уравнения Вант-Гоффа по углу наклона определяется теплота образования гидрида  $\Delta H$ , а по отсекаемому отрезку – энтропия  $\Delta S$  (таблица 9).

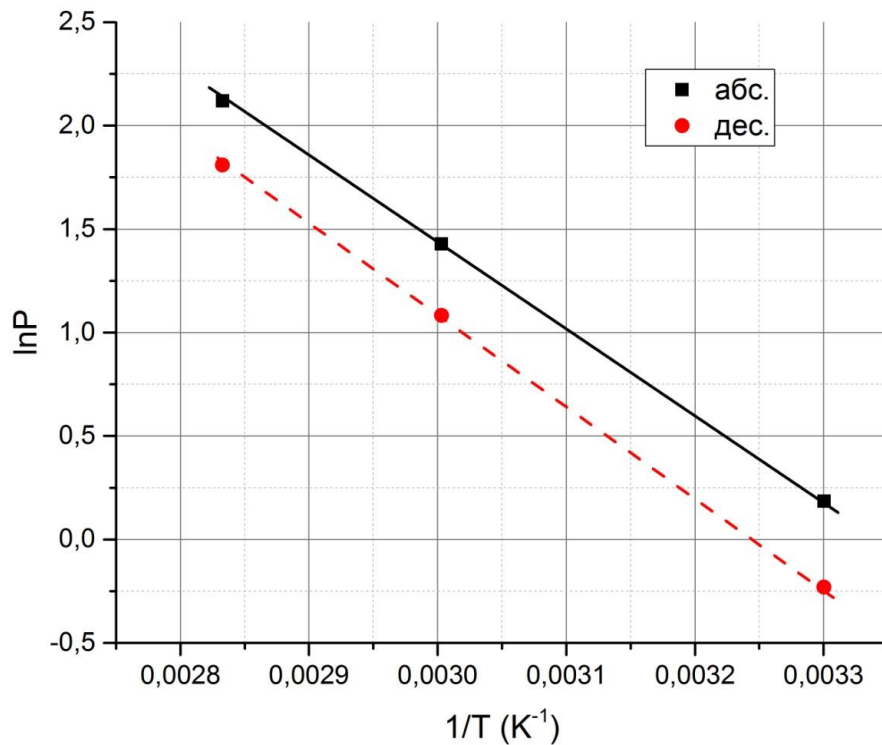


Рисунок 34 – Зависимость  $\ln P$  от  $1/T$  для системы  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2} - \text{H}_2$



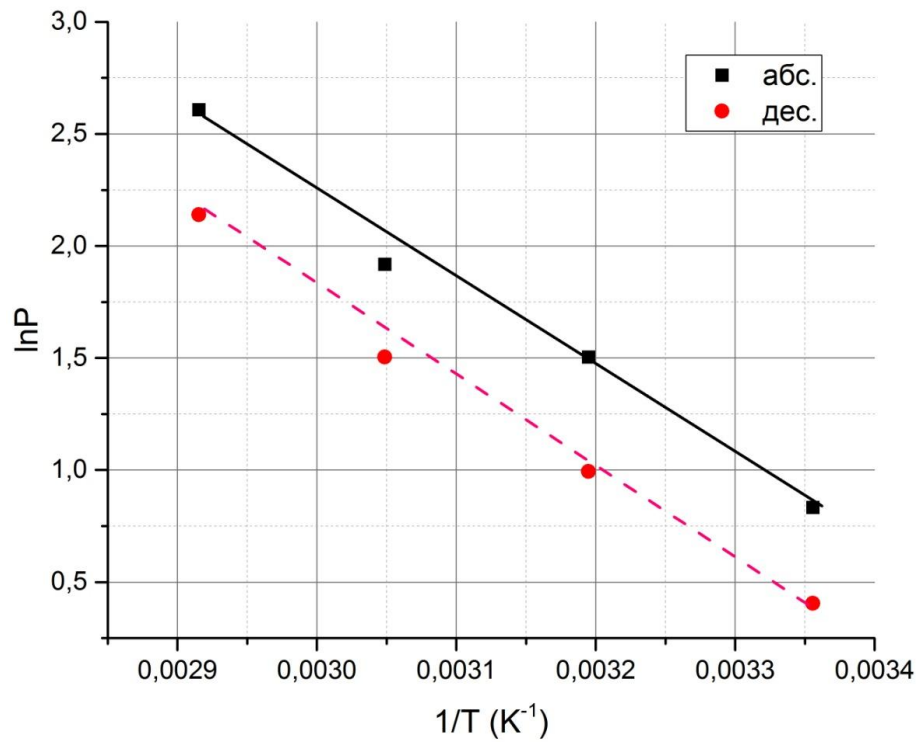


Рисунок 35 – Зависимость  $\ln P$  от  $1/T$  для системы  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$

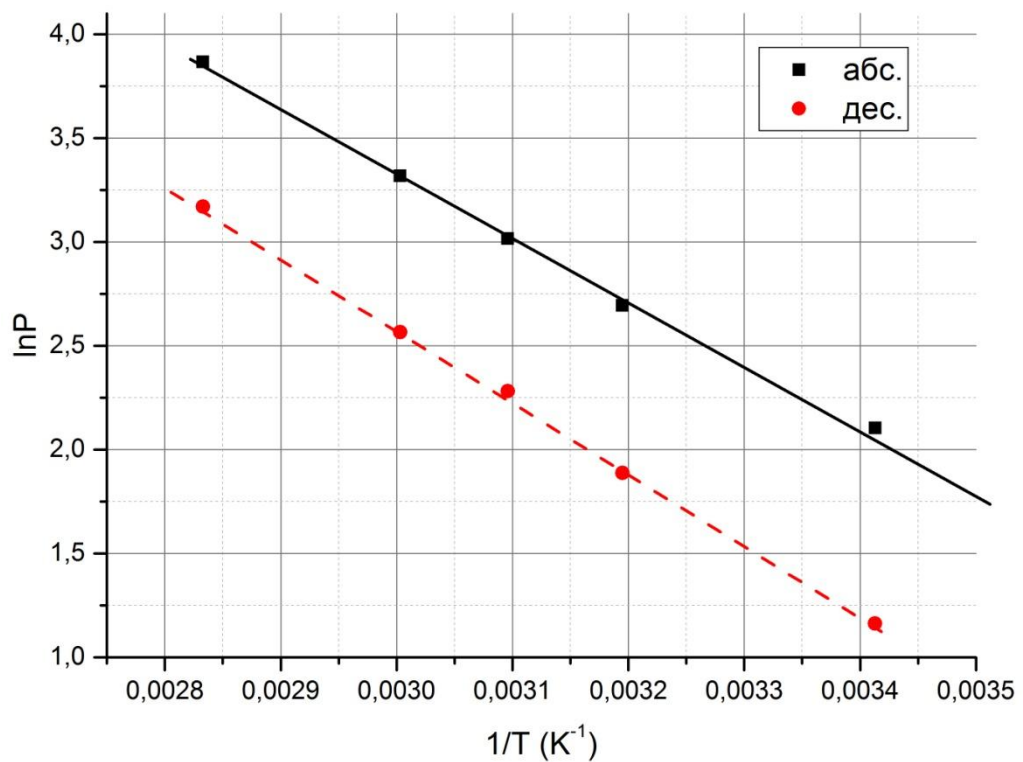


Рисунок 36 – Зависимость  $\ln P$  от  $1/T$  для системы  $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5\text{-H}_2$

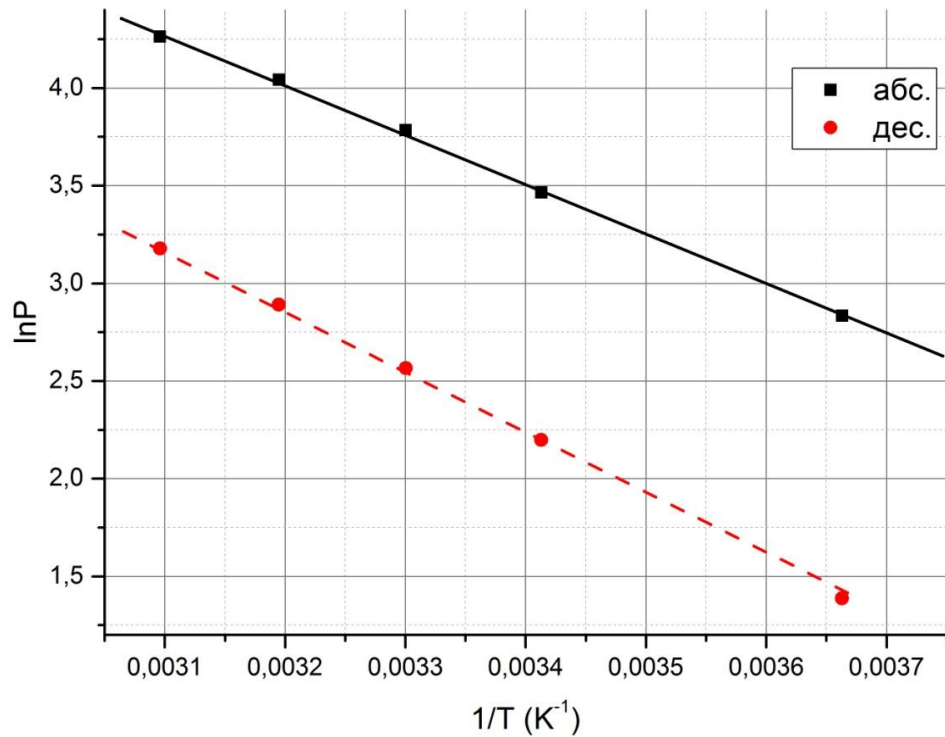


Рисунок 37. Зависимость  $\ln P$  от  $1/T$  для системы  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5\text{-H}_2$

Таблица 9 – Термодинамические параметры систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ )

ИМС	$\Delta H_{\text{абс.}}$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{дес.}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{абс.}}$ , Дж/моль·К	$\Delta S_{\text{дес.}}$ , Дж/моль·К
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$	$-34,42 \pm 0,7$	$36,31 \pm 0,8$	$-115,54 \pm 1,5$	$117,96 \pm 1,5$
$\text{LaNi}_5$	$-31,35 \pm 1,7$	$32,28 \pm 1,6$	$-115,5 \pm 3,5$	$116,2 \pm 2,4$
$\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$	$-26,9 \pm 0,3$	$29,8 \pm 0,3$	$-107,5 \pm 1,6$	$111,8 \pm 1,7$
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$	$-25,04 \pm 0,4$	$25,46 \pm 0,3$	$-114,6 \pm 0,9$	$105,0 \pm 1,9$

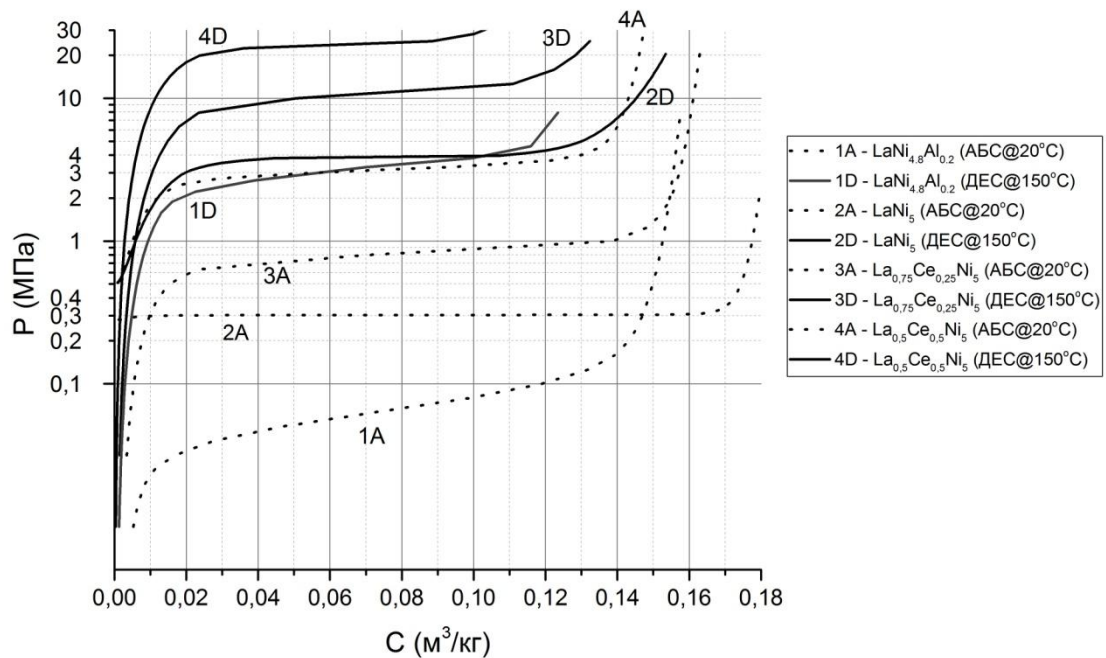
Полученные экспериментальные данные для систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ) по водородсорбционным характеристикам и термодинамическим параметрам соотносятся с результатами ранее выполненных работ [149, 154-158].

Используя различные сочетания систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ), можно компримировать водород до высоких давлений. Основная задача исследованных систем  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{-H}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5\text{-H}_2$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ) обеспечение компримирования водорода до 15 МПа в температурном диапазоне от 20 до 150 °С. Для определения характеристик при заданных температурах было выполнено моделирование изотерм с помощью полуэмпирической модели, описанной в [153]. Результаты представлены на рисунке 38а.

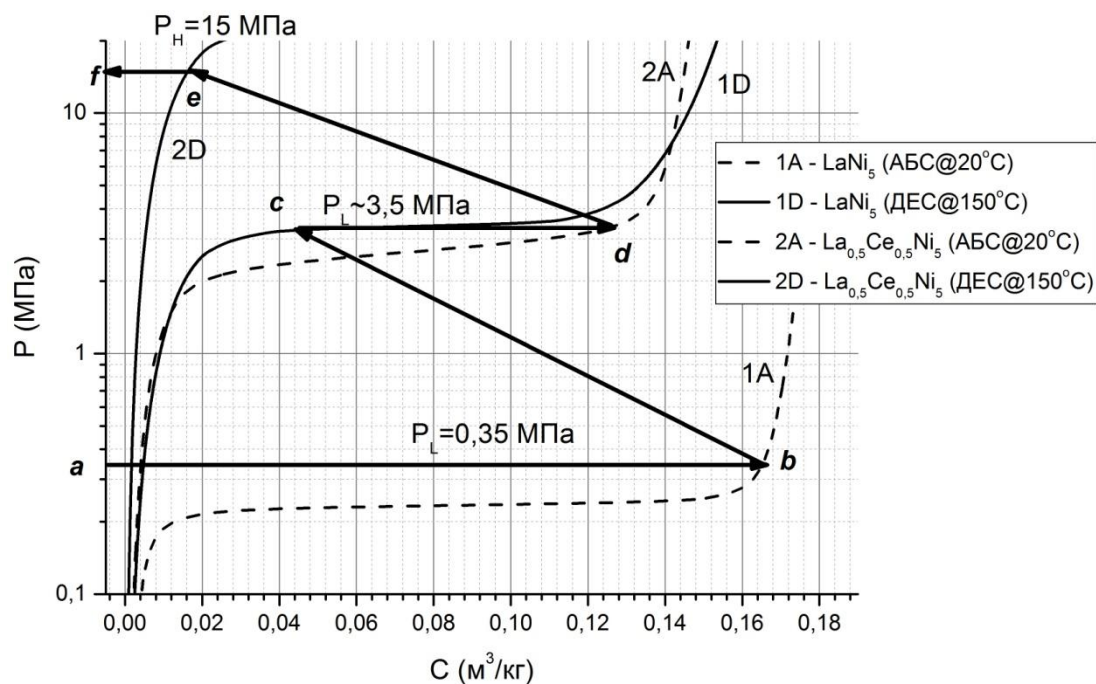
Анализируя изотермы на рисунке 38а, можно сделать заключение, что достижение указанных выше характеристик по давлению возможно при реализации двухступенчатой схемы компрессора, при этом для I ступени оптимальным является сплав  $\text{LaNi}_5$ , для II ступени – сплав  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ .

На рисунке 38б линией abcdef показан процесс двухступенчатого сжатия водорода:

- участок a-b: абсорбция водорода I ступенью компрессора при среднем давлении 0,35 МПа и температуре 20 °С;
- участок b-c: нагрев первой ступени компрессора до температуры 150 °С, повышение давления до 3,5 МПа;
- участок c-d: десорбция водорода из первой ступени во вторую ступень компрессора при среднем давлении 3,5 МПа и температуре 20 °С;
- участок d-e-f: нагрев второй ступени компрессора до температуры 150 °С, повышение давления до 15 МПа и десорбция водорода из второй ступени компрессора.



a)



б)

Рисунок 38 – Изотермы сорбции и десорбции для сплавов  $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ ,  $LaNi_5$ ,  $La_{0,75}Ce_{0,25}Ni_5$ ,  $La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5$  при температурах  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и процесс двухступенчатого сжатия водорода (б)

С помощью изотерм, представленных на рисунке 38б, определено количество сжатого водорода для каждого участка линии abcdef и установлено, что на участке c-d это количество минимально и составляет  $\sim 0,1\text{ м}^3$  водорода на 1 кг сплава. Таким образом, можно предположить, что участок c-d (абсорбция водорода второй ступенью компрессора) является лимитирующей стадией при двухступенчатом сжатии водорода и может влиять на производительность компрессора за цикл.

### 3.4 Выводы к Главе 3

1. Проведено качественное сравнение основных характеристик интерметаллических соединений типа  $AB_5$ ,  $AB$ ,  $AB_2$  и сплавов на основе V. Показано, что интерметаллические соединения состава  $AB_5$  являются наиболее перспективными для использования в системах компримирования водорода на основе металлгидридного термосорбционного компрессора, поскольку имеют высокую скорость обратимой сорбции водорода, циклически стабильны,

достаточно устойчивы к воздействию небольшого количества отравляющих газов и образуют только одну гидридную фазу.

2. В качестве рабочих материалов для компримирования водорода выбраны интерметаллические соединения  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$ . Проведена аттестация предложенных ИМС, по результатам которой подтвержден их элементный состав, установлено наличие только одной фазы, определены водородсорбционные и термодинамические характеристики.

3. На основе экспериментальных данных для сплавов  $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  выполнено моделирование изотерм абсорбции водорода при температуре 20 °С и десорбции водорода при температуре 150 °С. Установлено, что повышение давления водорода с 0,2–0,5 МПа до 15–16 МПа в заданном температурном диапазоне возможно при реализации двухступенчатой схемы компримирования с использованием сплавов  $\text{LaNi}_5$  (в качестве I ступени) и с  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  (в качестве II ступени).

## ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

### 4.1 Экспериментальные металлогидридные реакторы ЭМ–1.1, ЭМ–1.2 и ЭМ–2.1, ЭМ–2.2

На основе анализа патентных и литературных исследований и требований, сформулированных в Главе 1, оптимальной является следующая конструкция металлогидридного реактора:

- тип реактора – трубчатый;
- максимальная длина реактора не более 800 мм;
- максимальный внутренний диаметр реактора не более 25 мм.

В качестве материала для изготовления реактора была выбрана нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632–72), которая обеспечивает высокие прочностные свойства при эксплуатации в условиях агрессивных сред (водород, водяной пар), высоких давлений (до 15–20 МПа) и температур (до 150–200 °С), а также обладает хорошей свариваемостью.

Для определения толщины стенки реактора был выполнен расчет трубок на прочность при испытании гидравлическим давлением с учетом коррозии ГОСТ Р52857.1–2007, ГОСТ Р52857.2–2007.

При условии двухступенчатого компримирования водорода рассматривались следующие расчетные параметры:

рабочая температура	t = 150 °С;
материал трубки	сталь 12Х18Н10Т;
срок службы	T = 4 года;
рабочая среда	водород, водяной пар, синтетическая органическая жидкость;

для первой ступени:

внутреннее давление	p = 10 МПа (100 кгс/см <sup>2</sup> );
---------------------	--

пробное гидравлическое давление	$p_{пр} = 15 \text{ МПа (150 кгс/см}^2\text{)}$ ;
внутренний диаметр трубки	$D = 0,022 \text{ м}$ ;
толщина стенки трубки	$s = 0,0015 \text{ м}$ ;

для второй ступени:

внутреннее давление	$p = 20 \text{ МПа (200 кгс/см}^2\text{)}$ ;
пробное гидравлическое давление	$p_{пр} = 30 \text{ МПа (300 кгс/см}^2\text{)}$ ;
внутренний диаметр трубки	$D = 0,020 \text{ м}$ ;
толщина стенки трубки	$s = 0,0025 \text{ м}$ .

По результатам расчета для реактора первой ступени для внутреннего давления 10 МПа определены внутренний диаметр трубки – 22 мм и толщина стенки – 1,5 мм, а также подтверждена прочность трубки на пробное испытательное давление 15 МПа. Для реактора второй ступени для внутреннего давления 20 МПа определены внутренний диаметр трубки – 20 мм и толщина стенки – 2,5 мм, а также подтверждена прочность трубки на пробное испытательное давление 30 МПа.

С учетом вышеизложенного были разработаны и изготовлены два типа трубчатых металлгидридных реакторов.

На рисунке 39 представлен первый тип реакторов, к которым относятся реактор первой ступени ЭМ–1.1 и реактор второй ступени ЭМ–1.2.

Конструктивно реактор ЭМ–1.1 отличается от реактора ЭМ–1.2 только толщиной стенки трубки. Для реактора ЭМ–1.1 выбрана трубка с внешним диаметром 25 мм, толщиной стенки 1,5 мм и длиной 680 мм; для реактора ЭМ–1.2 – трубка с внешним диаметром 25 мм, толщиной стенки 2,5 мм и длиной 680 мм.

С одной стороны трубки приварена заглушка с водородным патрубком и фильтром, состоящим из набора сеток размером 20 мкм и предотвращающим унос металлгидридного порошка в газовые магистрали. На внешний диаметр трубки навита и приварена проволока (диаметр проволоки 3 мм) для повышения коэффициента теплоотдачи и обеспечения равномерного кольцевого зазора между трубкой и теплообменником. Внутри трубки установлена пластина из пеномеди с

размером пор 60 PPI, которая формирует водородный канал по всей длине трубки и засыпан металлогидридный порошок.

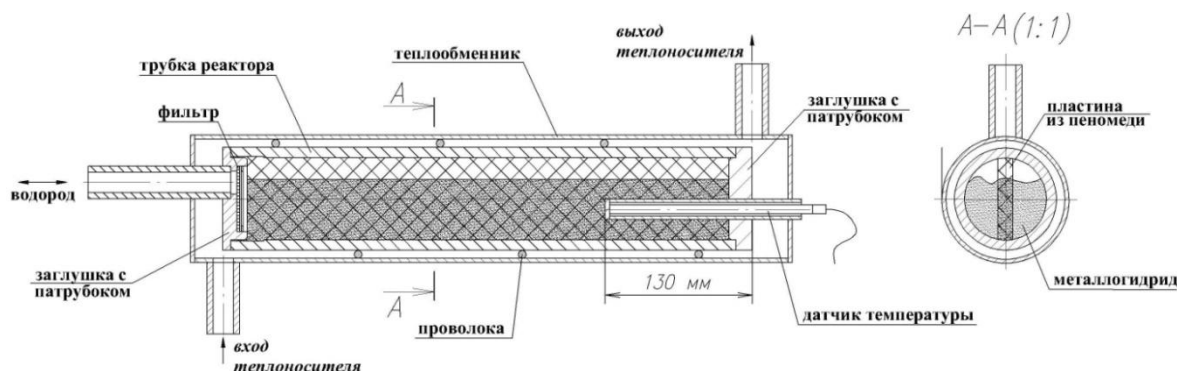


Рисунок 39 – Экспериментальные реакторы ЭМ–1.1, ЭМ–1.2

С одной стороны трубки приварена заглушка с водородным патрубком и фильтром, состоящим из набора сеток размером 20 мкм и предотвращающим унос металлогидридного порошка в газовые магистрали. На внешний диаметр трубки навита и приварена проволока (диаметр проволоки 3 мм) для повышения коэффициента теплоотдачи и обеспечения равномерного кольцевого зазора между трубкой и теплообменником. Внутри трубки установлена пластина из пеномеди с размером пор 60 PPI, которая формирует водородный канал по всей длине трубки и засыпан металлогидридный порошок. С другой стороны трубки приварена заглушка с патрубком для температурного датчика, расположение которого внутри трубки показано на рисунке 39. Трубка помещена в теплообменник с приваренными к нему патрубками входа и выхода теплоносителя. К теплообменнику приварены с двух сторон заглушки.

Проверка герметичности сварных соединений внутри трубки проводится азотом с давлением 10 МПа, а герметичности сварных соединений теплообменника – азотом с давлением 1 МПа.

Ко второму типу относятся реакторы ЭМ–2.1 и ЭМ–2.2 (рисунок 40). Размеры трубки реакторов ЭМ–2.1 и ЭМ–2.2 аналогичны размерам в реакторах ЭМ–1.1 и ЭМ–1.2 соответственно. С одной стороны трубки приварена заглушка с патрубком для термопары, расположение которой внутри трубки показано на рисунке 40. С другой стороны трубки приварена заглушка с водородным



патрубком. К водородному патрубку приварена перфорированная трубка, которая формирует водородный канал по всей длине трубки. Для предотвращения уноса металлгидридного порошка в газовую магистраль на трубке закреплено несколько слоев фильтрующей металлической сетки с размером ячейки 20 мкм. В трубку по всему объему вставлены цилиндры из пеномеди с размером пор 60 PPI (рисунок 40), в которые засыпан металлгидридный порошок. Данная конструкция позволяет повысить эффективную теплопроводность металлгидридной засыпки до 10 Вт/м·К [66]. Трубка помещена в теплообменник с приваренными к нему патрубками входа и выхода теплоносителя. К теплообменнику приварены с двух сторон заглушки.

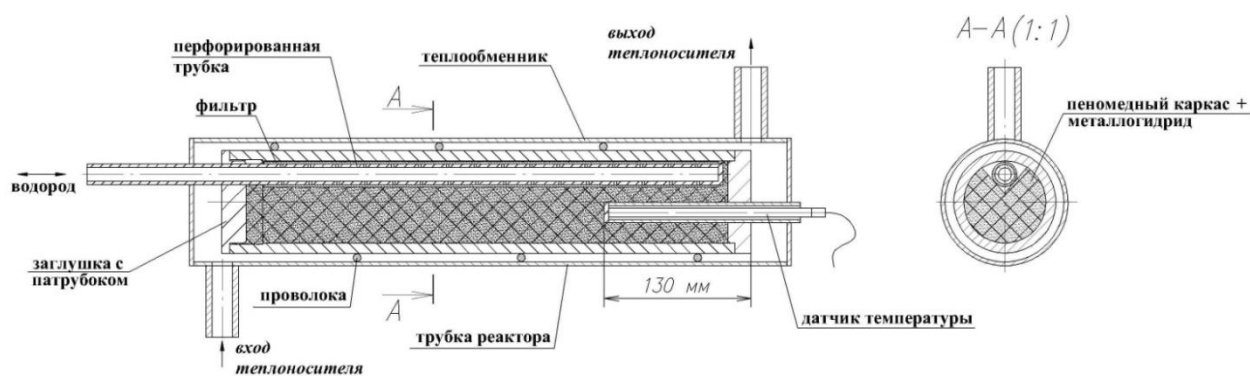


Рисунок 40 – Экспериментальные реакторы ЭМ–2.1, ЭМ–2.2

В реакторы ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 засыпан сплав  $\text{LaNi}_5$ , а в реакторы ЭМ–1.2 и Э–2.2 – сплав  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ .

Расчет количества сплава проводится по формуле (20):

$$m = V_{\text{внутр}} \cdot \rho_{\text{насыпная}}, \quad (20)$$

где  $m$  – масса сплава (кг);  $V_{\text{внутр}}$  – внутренний объем реактора ( $\text{см}^3$ );  $\rho_{\text{насыпная}}$  – насыпная плотность сплава ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ).

Внутренний объем реакторов  $V_{\text{внутр}}$  определяется экспериментально по объему вмещенной дистиллированной воды.

При абсорбции водорода увеличивается объем металлгидридного порошка, засыпанного в реактор, что приводит к дополнительному давлению на стенки реактора и может вызвать его разрушение. Согласно исследованиям,

проведенным в [159], для сплавов типа  $AB_5$  насыпная плотность сплава  $\rho_{\text{насыпная}}$  не должна превышать 61% от плотности гидрированного сплава. Для экспериментальных реакторов значение  $\rho_{\text{насыпная}}$  было выбрано равным  $3500 \text{ кг/м}^3$ , что составляет приблизительно 50% от плотности гидрированного сплава.

В таблице 10 представлено расчетное количество сплава для заполнения каждого реактора и расчетный объем водорода, запасаемый каждым из реакторов.

*Таблица 10 – Расчетное количество сплава для заполнения каждого реактора и расчетный запасаемый объем водорода*

Тип реактора	Объем реактора, $\text{см}^3$	Тип сплава	Насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$	Масса сплава, кг	Обратимая водородоемкость сплава, $\text{м}^3$
ЭМ–1.1	232	$\text{LaNi}_5$	3500	0,812	0,11
ЭМ–1.2	189	$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$		0,6615	0,087
ЭМ–2.1	214	$\text{LaNi}_5$		0,749	0,1
ЭМ–2.2	175	$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$		0,612	0,075

## 4.2 Экспериментальное исследование процессов

### теплопереноса при зарядке реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1

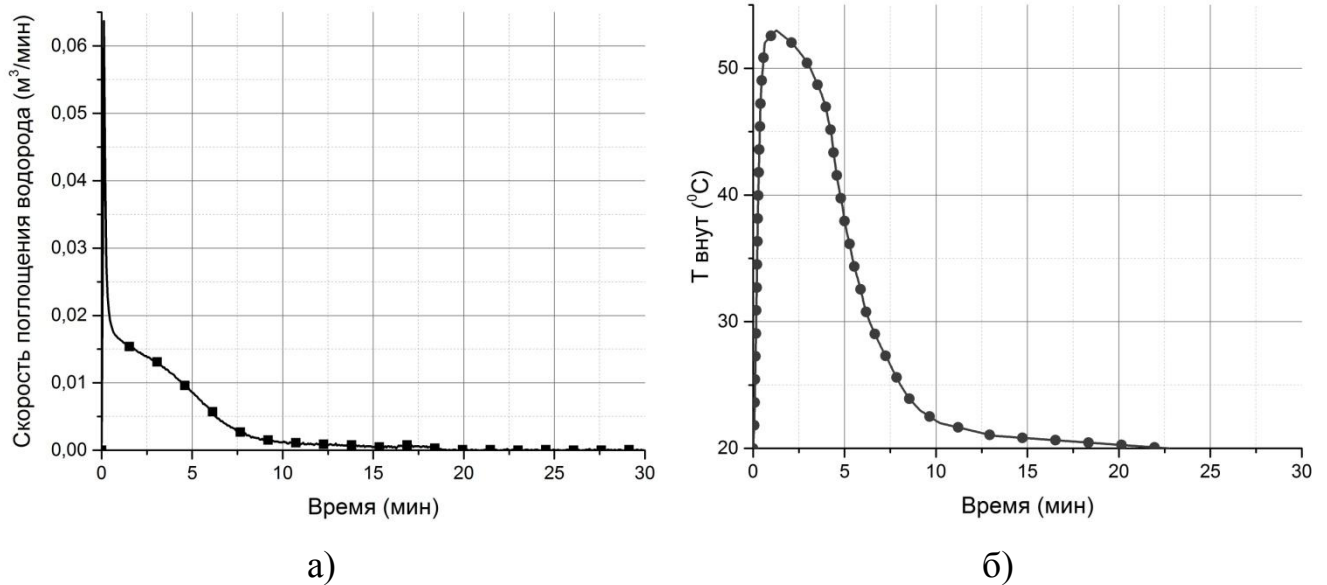
Перед началом экспериментальных исследований была проведена процедура «активации» сплавов в реакторах по методике, описанной в Главе 2 (пункт 2.2.2). Экспериментальные исследования выполнялись по методике, описанной в Главе 2 (пункт 2.2.3).

Задачей экспериментального исследования теплопереноса является получение основных характеристик реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 при зарядке и изучение влияния на их характеристики различных давлений водорода, температур и расходов теплоносителя, проверка выбранных конструкторских решений и определение оптимальных режимов работы.

Для решения этой задачи была выполнена серия экспериментов по зарядке каждого из реакторов.

На рисунке 41 показаны зависимости скорости поглощения водорода и температуры внутри засыпки от времени при зарядке реактора ЭМ–2.1 с входным

давлением водорода 0,57 МПа при расходе теплоносителя 0,145 кг/с и его температуре 20 °С.



*Рисунок 41 – Зависимости скорости поглощения водорода металлогидридной засыпкой (а) и температуры внутри засыпки (б) от времени при зарядке реактора ЭМ–2.1*

Анализируя графики, можно отметить, что для обеих зависимостей характерно достижение пиковых значений соответствующих величин за короткий начальный промежуток времени и затем снижение указанных величин в остальное время. Таким образом, при поглощении водорода металлогидридной засыпкой можно выделить две стадии. В начале первой стадии перепад между входным давлением водорода и равновесным давлением водорода максимальный, что приводит к активному поглощению водорода металлогидридной засыпкой и скачку скорости поглощения водорода до пиковых значений (рисунок 41а). При этом ввиду низкого коэффициента теплопроводности металлогидридной засыпки, температура (рисунок 41б) резко увеличивается. Это приводит к уменьшению перепада между входным давлением водорода и равновесным давлением и снижению скорости поглощения водорода. Окончание первой стадии сопровождается достижением максимальной температуры металлогидридной засыпки и минимального перепада давлений. Далее наступает вторая стадия, во время которой металлогидридная засыпка постепенно охлаждается до

температуры теплоносителя, а скорость поглощения водорода падает до нуля. Важно отметить, что если скорость поглощения водорода во время первой стадии в основном определяется перепадом между входным давлением водорода и равновесным давлением, то во второй стадии решающую роль играет отвод тепла от металлогидридной засыпки.

#### 4.2.1 Влияние входного давления водорода на характеристики реакторов при зарядке

Зарядка реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 выполнялась при трех значениях входного давления водорода: 0,27, 0,37 и 0,57 МПа, при этом реакторы охлаждались теплоносителем с постоянной температурой 20 °С и постоянным расходом 0,058 кг/с.

Как видно из графика на рисунке 42 с увеличением входного давления водорода сокращается время зарядки реакторов.

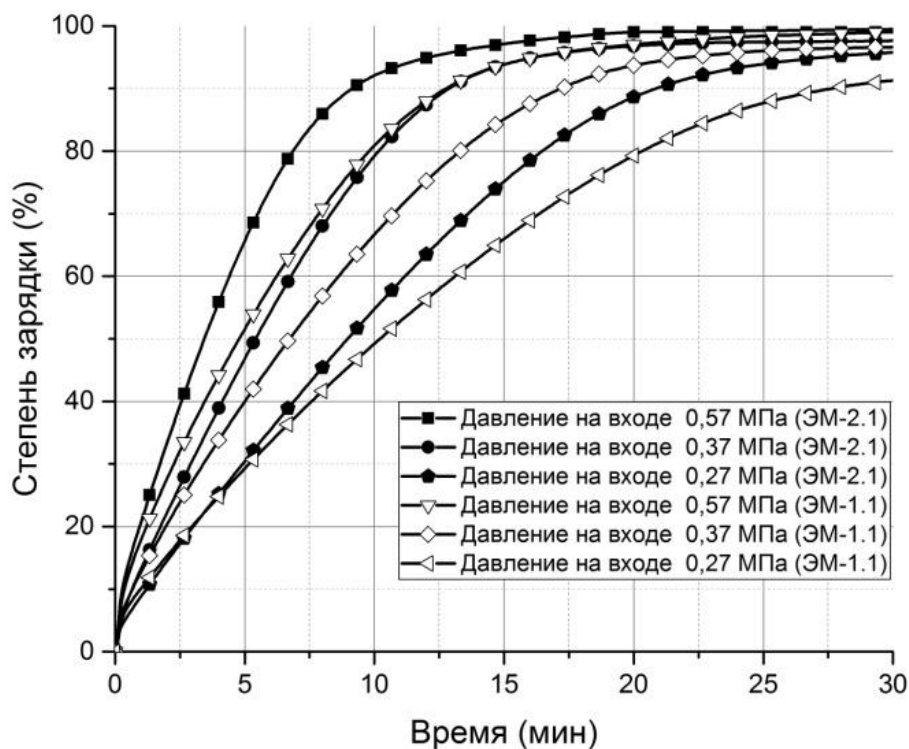


Рисунок 42 – Зависимости степени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном давлении водорода на входе

Например, для зарядки реактора ЭМ–1.1 до 80% от обратимой емкости при давлении 0,27 МПа требуется 20 минут, при давлении 0,57 МПа – 9 минут. В то

же время для зарядки реактора ЭМ-2.1 до 80% от обратимой емкости при давлении 0,27 МПа требуется 16 минут, при давлении 0,57 МПа – 6 минут.

Сокращение времени зарядки реакторов при более высоком входном давлении связано с увеличением перепада между входным давлением водорода и равновесным давлением водорода, который, в свою очередь, обеспечивает поглощение водорода с большей скоростью независимо от типа реактора (рисунок 43).

Следует подчеркнуть, что при 0,57 МПа существует значительный перепад между входным давлением водорода и равновесным давлением водорода и поглощение водорода происходит в две стадии, которые описывались выше, в то время как при 0,27 МПа перепад практически отсутствует и скорость поглощения водорода определяет вторая стадия – отвод тепла от засыпки.

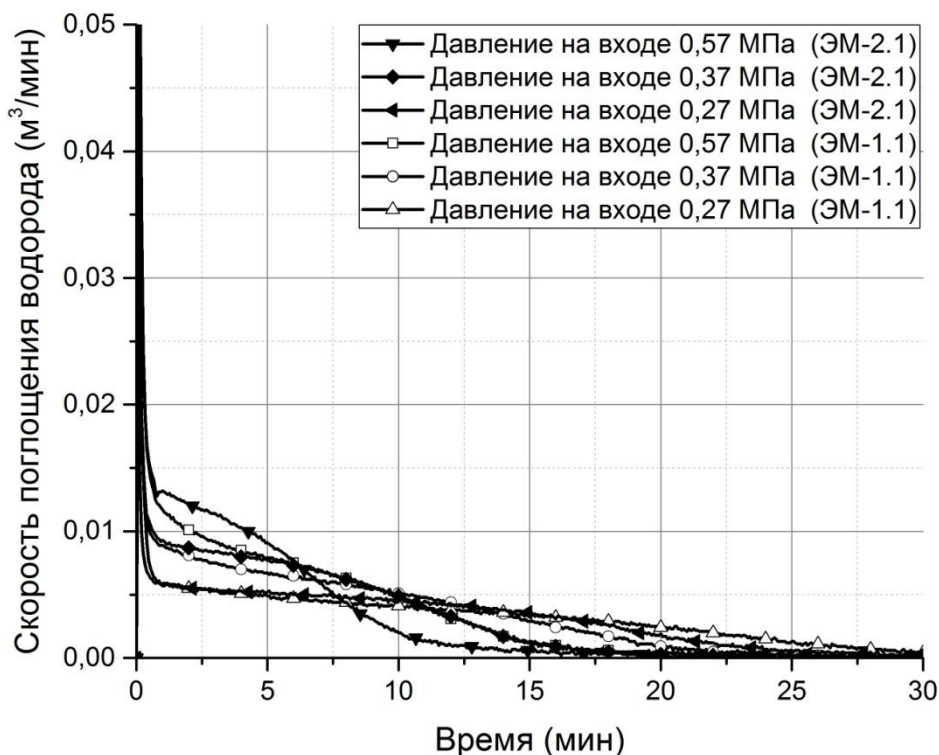


Рисунок 43 – Зависимость скорости поглощения водорода от времени при зарядке реакторов ЭМ-1.1 и ЭМ-2.1 при разном давлении водорода на входе

Кроме того, увеличение входного давления оказывает существенное влияние на распределение температуры в слоях металлогидридной засыпки. На рисунке 44 видно, что при давлении 0,57 МПа температура внутри обоих

реакторов за 5 минут зарядки поднимается выше  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем достаточно быстро снижается по мере насыщения металлогидридной засыпки водородом до исходной температуры  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В то же самое время при давлении  $0,27\text{ МПа}$  температура не превышает  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  на начальном этапе зарядки, далее внутри реактора ЭМ–2.1 достаточно медленно снижается до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а внутри реактора ЭМ–1.1 даже после 30 минут составляет порядка  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это связано с тем, что при более высоком давлении водород поступает к большему числу частиц металлогидрида, которые одновременно вступают в реакцию, а, следовательно, увеличивается количество выделяющегося тепла, приводящее к разогреву засыпки. При этом быстрое охлаждение металлогидридной засыпки при высоком входном давлении водорода на начальном этапе можно объяснить увеличением температурного градиента между засыпкой и теплоносителем и, как следствие, улучшением отвода тепла. Дальнейшее снижение температуры объясняется постепенным насыщением металлогидрида водородом и окончанием реакции поглощения.

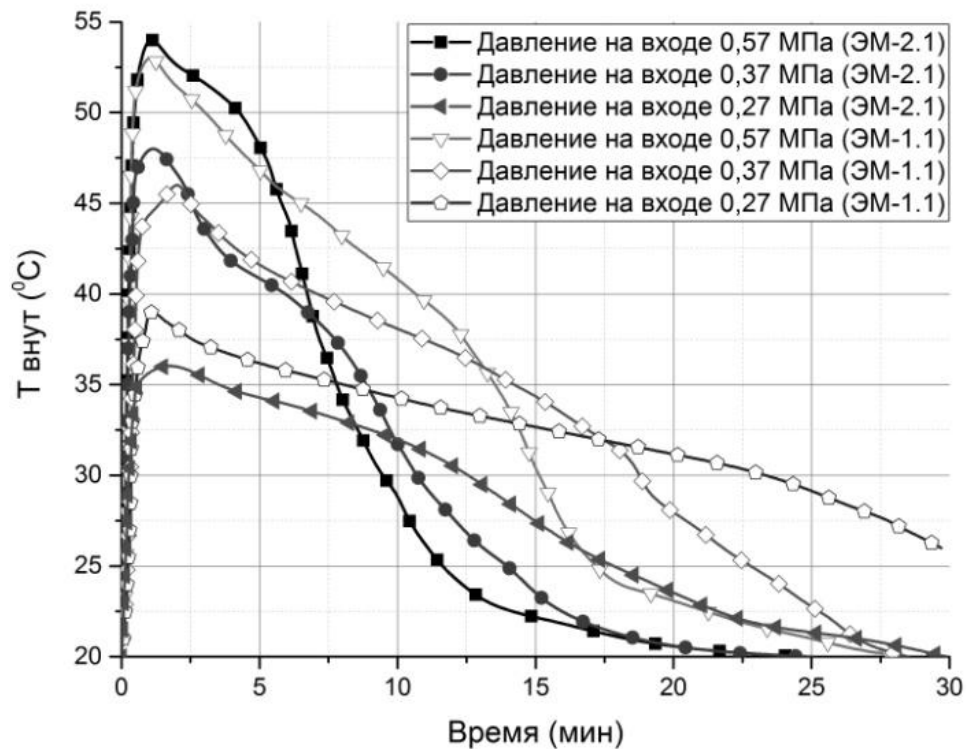


Рисунок 44 – Изменение температуры внутри реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном давлении водорода на входе

#### 4.2.2 Влияние расхода теплоносителя на характеристики реакторов при зарядке

Зарядка реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 осуществлялась при четырех значениях расхода теплоносителя (0,0145; 0,058; 0,1015 и 0,145 кг/с) и температуре теплоносителя 20 °С и входным давлением водорода 0,27 МПа.

На рисунке 45 показано влияние на динамику зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 расхода теплоносителя 0,0145 и 0,145 кг/с .

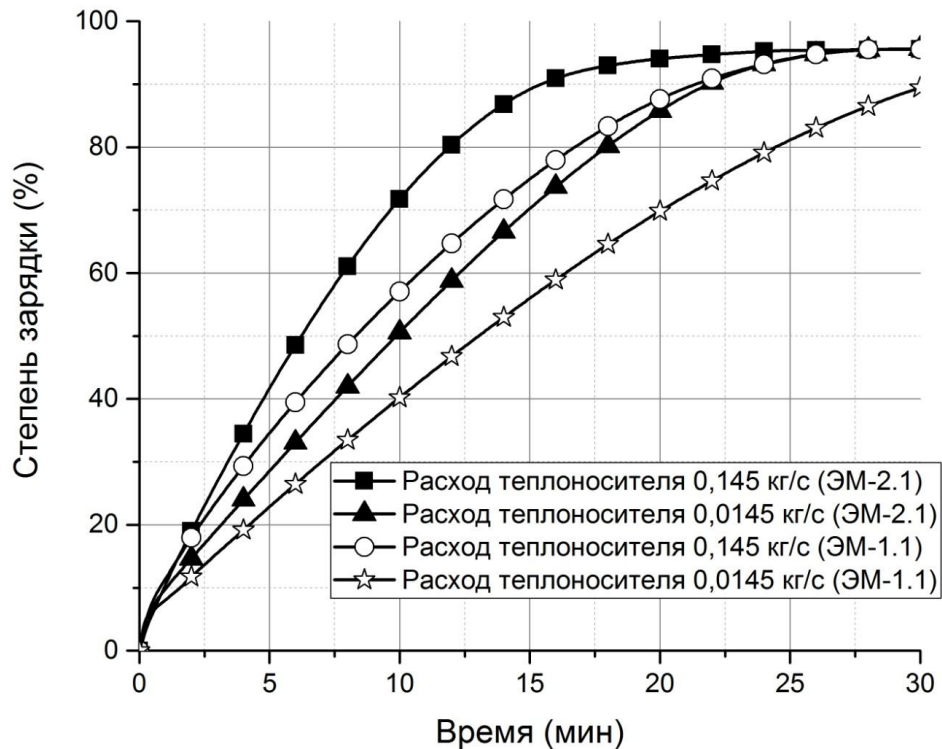


Рисунок 45 – Зависимости степени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном расходе теплоносителя

Повышение расхода теплоносителя приводит к увеличению скорости поглощения водорода и уменьшению времени зарядки реактора. Это связано с тем, что реализуется теплообмен на начальном термическом участке при ламинарном течении теплоносителя, при котором коэффициент теплоотдачи пропорционален корню третьей степени из величины расхода теплоносителя. Данное обстоятельство, в свою очередь, приводит к повышению эффективности отвода тепла от металлгидридной засыпки с ростом расхода охлаждающего теплоносителя. Так, если при расходе теплоносителя 0,0145 кг/с температура

внутри реактора ЭМ–1.1 поднялась до 38 °С и за оставшееся время проведения эксперимента снизилась только до 32 °С, то при расходе теплоносителя 0,145 кг/с по истечении 30 минут температура упала до исходного значения 20 °С (рисунок 46).

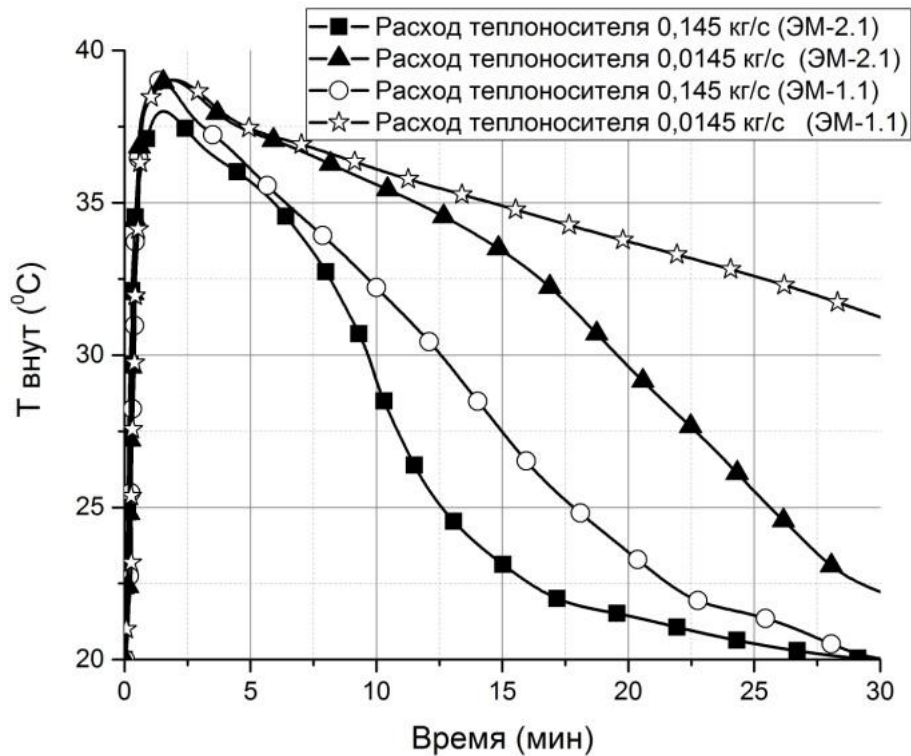


Рисунок 46 – Изменение температуры внутри реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном расходе теплоносителя

Анализируя графики на рисунке 45, стоит отметить, что изменение расхода теплоносителя, в отличие от входного давления водорода, не влияет на общий объем поглощенного водорода.

#### 4.2.3 Влияние температуры теплоносителя на характеристики реакторов при зарядке

Как было отмечено выше, скорость поглощения водорода зависит от перепада между входным давлением и равновесным давлением водорода. Соответственно, для обеспечения данного перепада можно либо увеличить входное давление водорода, либо снизить равновесное давление водорода. Для снижения равновесного давления абсорбции водорода требуется снизить температуру металлгидридной засыпки внутри реактора, которая, в свою очередь, определяется температурой теплоносителя, охлаждающего реактор.



Влияние температуры теплоносителя на динамику зарядки реактора ЭМ–2.1 представлено на рисунке 47. Зарядка осуществлялась при входном давлении водорода 0,37 МПа, температурах теплоносителя 12 и 20 °С и расходе теплоносителя 0,058 кг/с. Как видно из рисунка 47, общий объем абсорбированного водорода при температуре теплоносителя 12 °С увеличился по сравнению с аналогичными данными для температуры 20 °С. Также, скорость поглощения водорода при более низкой температуре теплоносителя выше, что приводит к сокращению времени зарядки реактора. В частности, для зарядки реактора до 90% от обратимой емкости по водороду при температуре 12 °С требуется 12,5 минут, при температуре 20 °С – 17 минут. Это вызвано снижением равновесного давления водорода и, следовательно, увеличением перепада между входным и равновесным давлениями водорода.

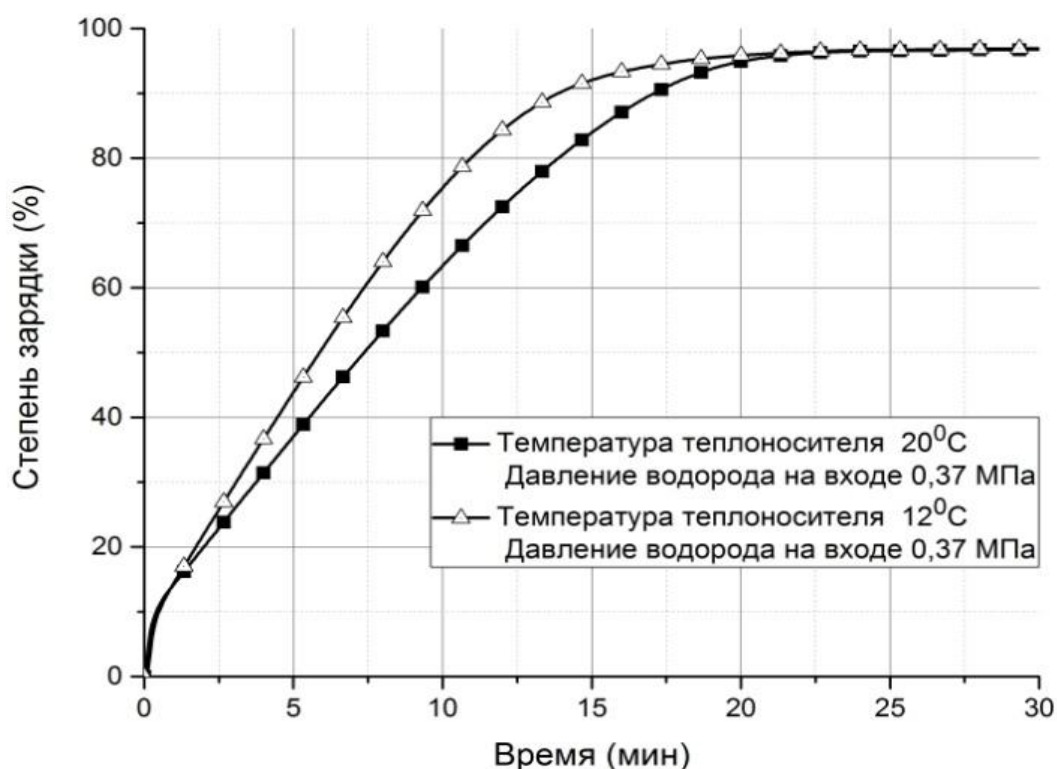


Рисунок 47 – Зависимость степени зарядки реактора ЭМ–2.1 от времени при разной температуре теплоносителя

Кроме того, профиль изменения температуры металлгидридной засыпки существенно ниже при температуре теплоносителя 12 °С, что говорит о более эффективном охлаждении металлгидридной засыпки (рисунок 48).

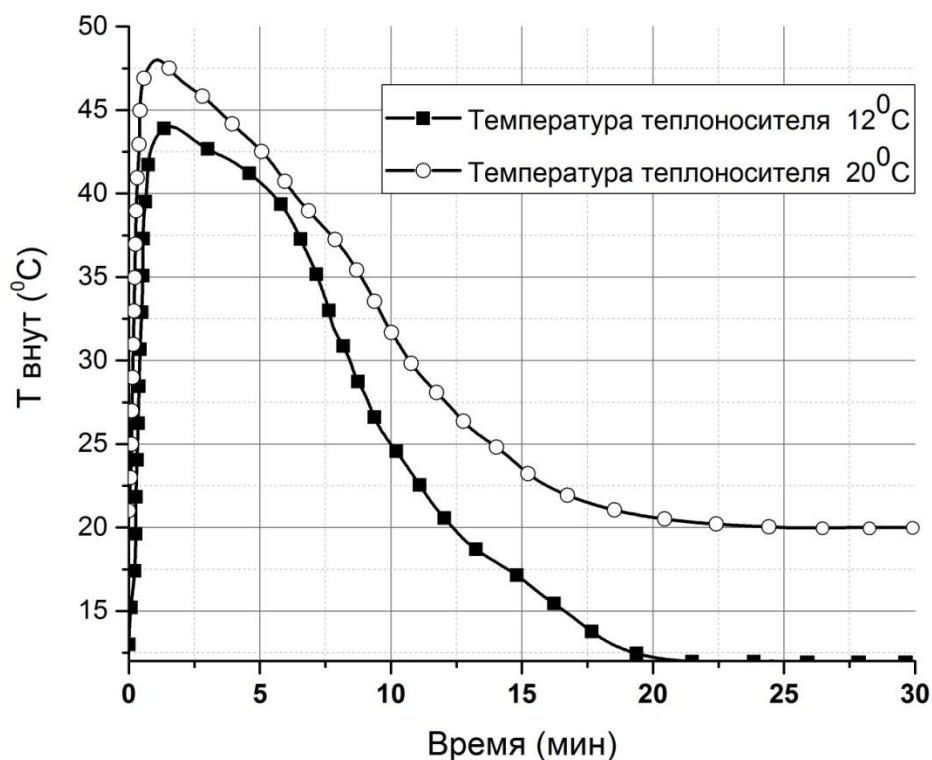
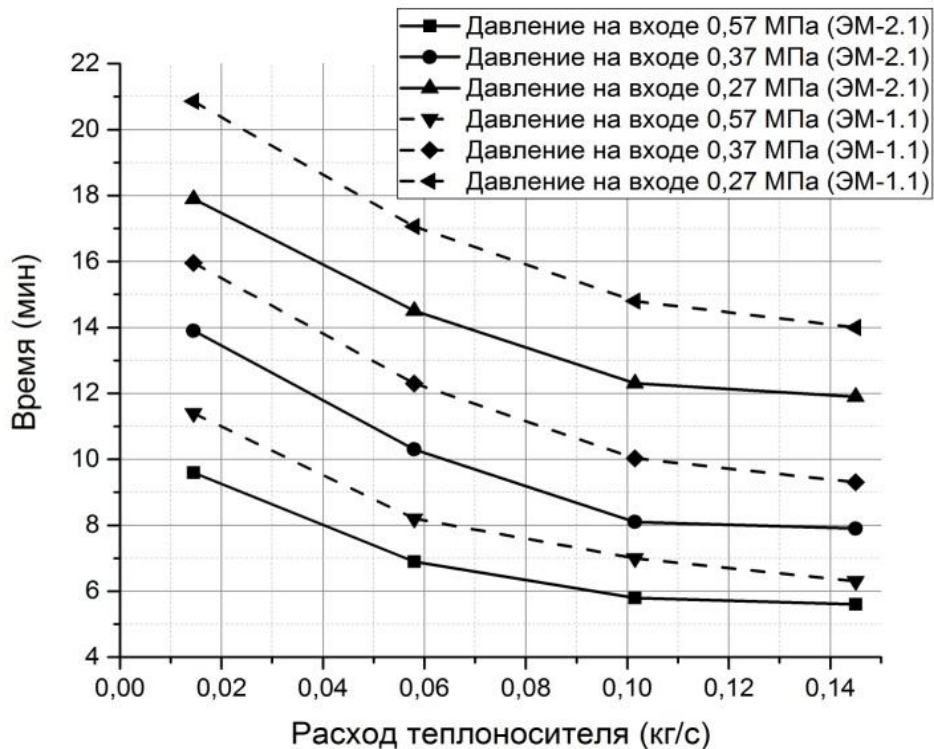


Рисунок 48 – Профиль изменения температуры металлогидридной засыпки в реакторе ЭМ–2.1 при температурах теплоносителя 12 и 20 °С

Для обобщения результатов экспериментальных исследований по зарядке металлогидридных реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 были построены зависимости времени зарядки от расхода теплоносителя при различных значениях давления водорода на входе (рисунок 49).

На данных графиках показаны зависимости времени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от расхода теплоносителя (0,0145; 0,058; 0,1015 и 0,145 кг/с) при различных значениях входного давления водорода (0,27; 0,37 и 0,57 МПа). Начальная температура теплоносителя 20 °С. Временем окончания зарядки для всех режимов испытаний являлось поглощение 0,08 м<sup>3</sup> водорода каждым из исследуемых реакторов. Поскольку время зарядки является одним из основных параметров, показывающих эффективность поглощения водорода, то при анализе графиков видно, что для всех режимов испытаний эффективность поглощения водорода реактором ЭМ–2.1 выше, чем реактором ЭМ–1.1.

Например, для поглощения 80 м<sup>3</sup> водорода реактором ЭМ–1.1 при расходе теплоносителя 0,145 кг/с и давлении водорода на входе 0,57 МПа требуется 6,3 минуты, а для реактора ЭМ–2.1 этот процесс занимает 5,6 минут.



*Рисунок 49 – Зависимости времени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от расхода теплоносителя при разном давлении водорода на входе*

Рассмотрев каждый из режимов испытаний, можно заключить, что наличие пеномедного каркаса у металлгидридного реактора ЭМ–2.1 позволяет в значительном числе режимов достичь выигрыша в 10–15% в скорости сорбции водорода по сравнению с реактором ЭМ–1.1.

### **4.3. Экспериментальное исследование процессов теломассопереноса при разрядке реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1**

Экспериментальные исследования выполнялись по методике, описанной в Главе 2 (пункт 2.2.4). Перед проведением экспериментальных исследований реакторы ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 заряжались до полной емкости давлением водорода 0,37 МПа при расходах теплоносителя 0,058 и 0,145 кг/с и температуре 20 °С.

Разрядка реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 выполнялась при расходах теплоносителя 0,058 и 0,145 кг/с с температурой 150 °С. Зависимости степени разрядки этих реакторов и температуры нагрева металлгидридной засыпки от времени приведены на рисунках 50 и 51.

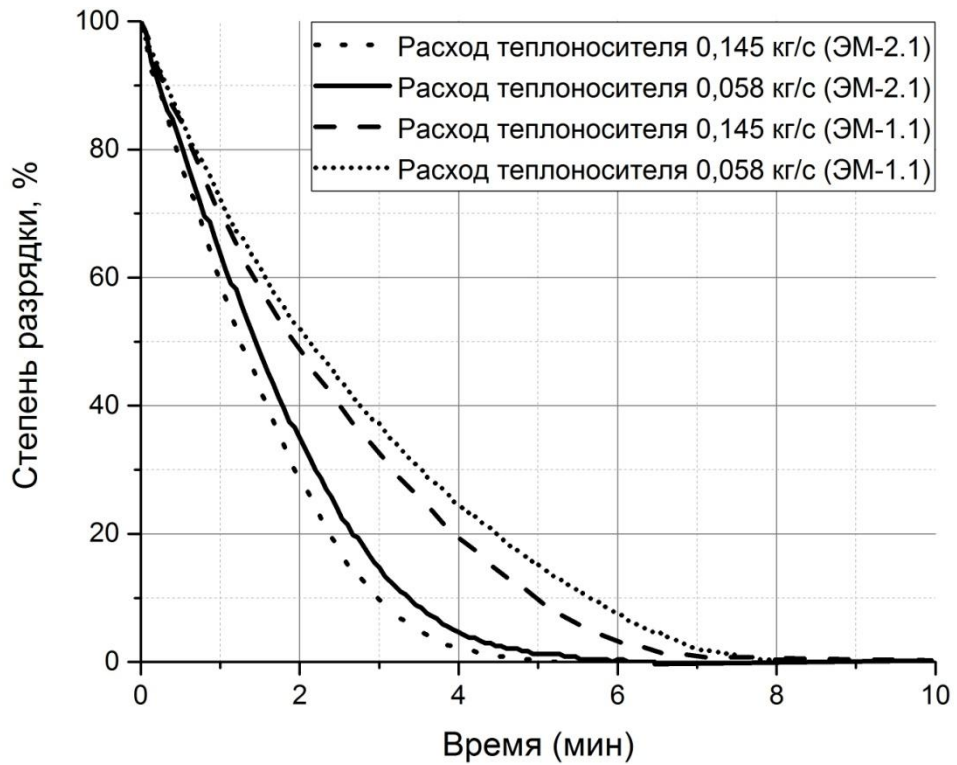


Рисунок 50 – Зависимости степени разрядки реакторов ЭМ-1.1 и ЭМ-2.1 от времени при расходе теплоносителя 0,058 и 0,145 кг/с

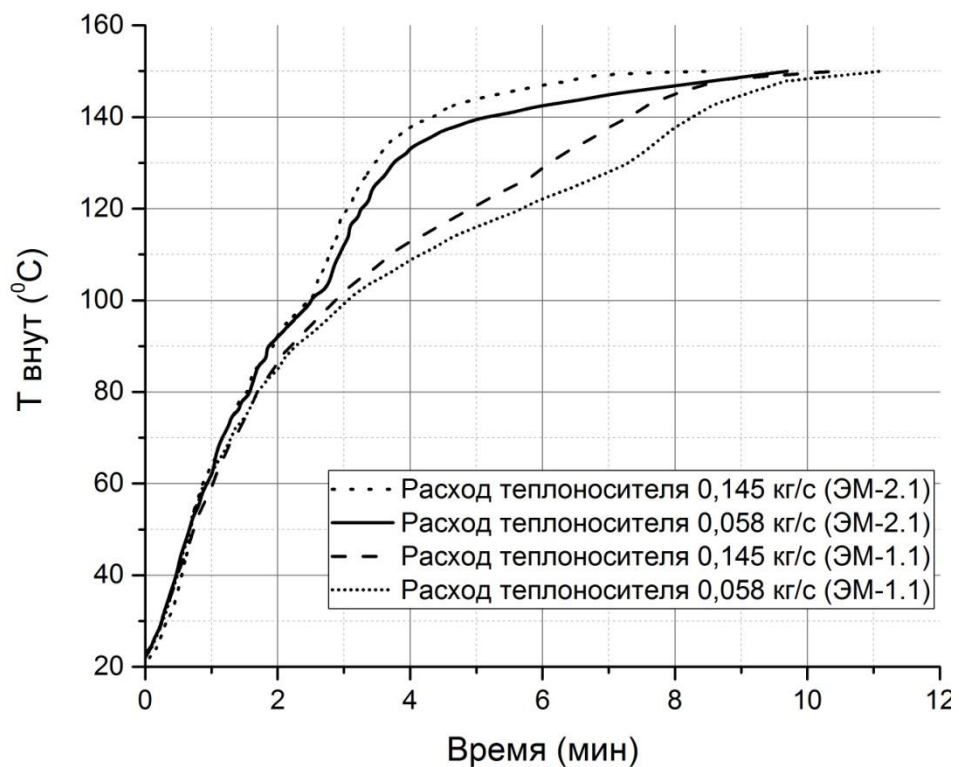


Рисунок 51 – Зависимости температуры нагрева металлогидридной засыпки в реакторах ЭМ-1.1 и ЭМ-2.1 от времени при расходе теплоносителя 0,058 и 0,145 кг/с

На рисунке 50 видно, что увеличение расхода теплоносителя незначительно улучшает процесс выделения водорода из металлогидридной засыпки для данных условий проведения исследования. 90% водорода от обратимой емкости реактора ЭМ–1.1 при расходе 0,058 кг/с выделяется за 5,75 минут, а при расходе 0,145 кг/с – за 5 минут. Для реактора ЭМ–2.1 эта разница еще меньше: при расходе теплоносителя 0,058 кг/с время разрядки составляет 3,2 минуты, при расходе теплоносителя и 0,145 кг/с – 3 минуты. Уменьшение времени выделения водорода из реакторов вызвано увеличением количества подводимого тепла к металлогидридной засыпке, которое приводит к интенсификации процесса десорбции. На рисунке 51 показано, что нагрев металлогидридной засыпки до температуры десорбции происходит быстрее увеличения расхода теплоносителя.

#### **4.4 Экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса при компримировании водорода маломасштабной моделью двухступенчатого металлогидридного компрессора**

Экспериментальное исследование проводилось в соответствии с методикой, описанной в пункте 2.2.5 Главы 2.

В качестве металлогидридного реактора для I ступени был выбран реактор ЭМ–1.1, для II ступени – реактор ЭМ–1.2.

Задача исследования состояла в оценке возможности двухступенчатого металлогидридного компримирования водорода до высоких давлений при заданных параметрах и получении характеристик металлогидридного компрессора.

На рисунке 52 представлена циклограмма работы компрессора при следующих параметрах: входное давление водорода 0,4 МПа, температура теплоносителя при охлаждении 20 °С и при нагреве 150 °С, расход теплоносителя 0,058 кг/с. В качестве ресивера использовался стальной баллон высокого давления объемом 0,004 м<sup>3</sup>. Продолжительность одного цикла была установлена в 20

минут, из которых 10 минут занимает процесс абсорбции и соответственно 10 минут процесс десорбции. Водород в ресивере компримировали с 0 до 12 МПа.

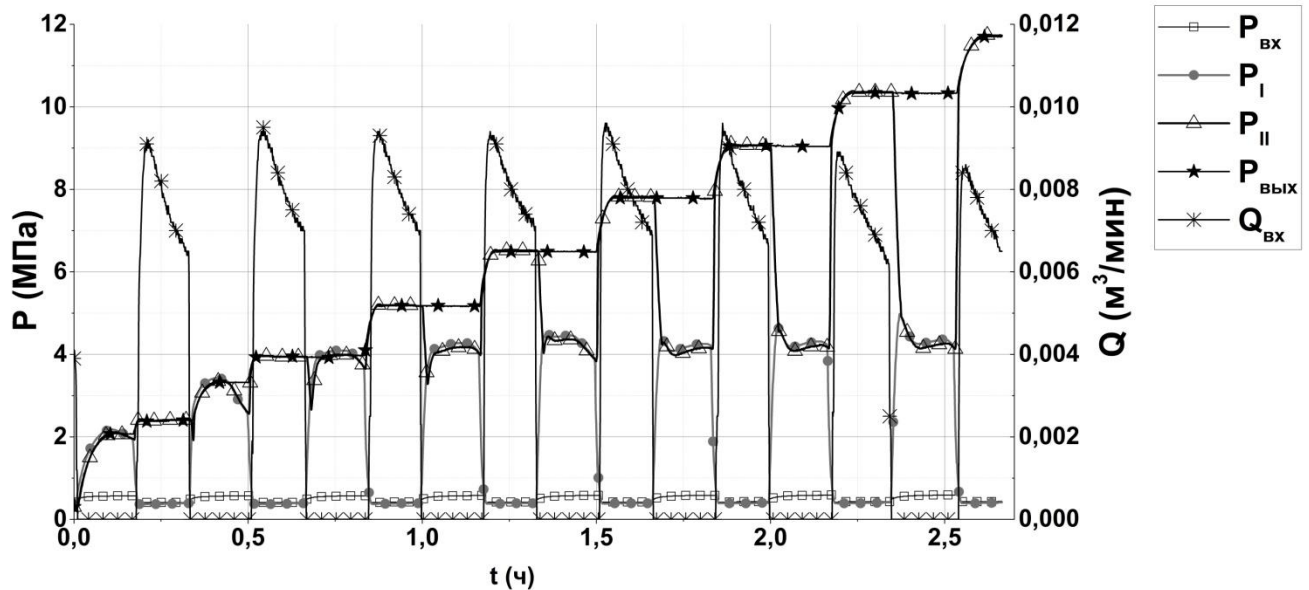


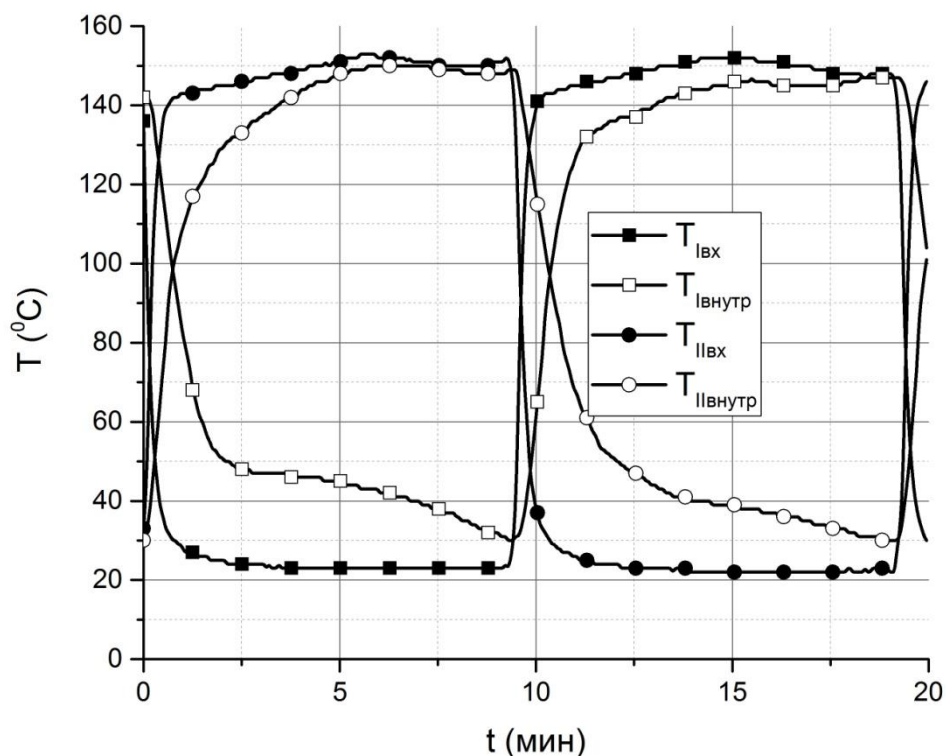
Рисунок 52 – Циклограмма работы маломасштабной модели металлгидридного компрессора:  $P_{\text{вх}}$  – давление водорода на входе в компрессор,  $P_{\text{вых}}$  – давление водорода в баллоне,  $P_I$  – давление водорода в первой ступени,  $P_{II}$  – давление водорода во второй ступени,  $Q_{\text{вх}}$  – расход водорода на входе в компрессор

Как видно из графика  $P_{\text{вых}}$  на рисунке 52, для компримирования водорода в ресивере с 0 до 12 МПа потребовалось 2 часа 40 минут или 8 циклов сорбции/десорбции. При этом средняя производительность двухступенчатого металлгидридного компрессора составила  $\sim 0,173 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Анализируя графики  $P_I$ ,  $P_{II}$  и  $P_{\text{вых}}$ , можно сделать следующий вывод: в первых двух циклах, при десорбции, бóльшая часть водорода из I ступени компрессора напрямую компримировалась в ресивере, и лишь небольшая его часть шла на абсорбцию во II ступень, и только начиная с 3 цикла, весь водород из I ступени стал поступать на абсорбцию во II ступень. Также стоит отметить, что если за первый цикл производительность компрессора составила приблизительно  $0,095\text{--}0,1 \text{ м}^3$  водорода, а за второй цикл –  $0,065\text{--}0,070 \text{ м}^3$  водорода, то, после того как полностью заработала вторая ступень, средняя производительность для оставшихся пяти циклов снизилась до  $0,052 \text{ м}^3$  водорода. К вероятным причинам снижения производительности компрессора следует



отнести, во-первых, наличие угла наклона плато и гистерезиса у сплава II ступени, во-вторых, существование переходных температурных процессов при смене режима абсорбции на режим десорбции и обратно, которые представлены на рисунке 53.



*Рисунок 53 – Изменения температур первой и второй ступеней маломасштабной модели металлгидридного компрессора за рабочий цикл*

На графиках изменения температур первой и второй ступеней металлгидридного компрессора за рабочий цикл можно наблюдать, что при режиме десорбции температура внутри металлгидридной засыпки поднимается до температуры теплоносителя за 4–5 минут, между тем при режиме абсорбции снижение температуры внутри металлгидридной засыпки происходит достаточно медленно и не достигает температуры теплоносителя даже к окончанию цикла. Таким образом, при работе металлгидридного компрессора в режиме абсорбции недостаточное охлаждение металлгидридной засыпки может приводить к снижению общего объема поглощенного водорода за цикл. При этом на охлаждение металлгидридной засыпки оказывает влияние конструкция металлгидридного реактора, расход теплоносителя и т.д.

Одним из способов повышения объема поглощенного водорода без изменения конструкции и рабочих параметров металлгидридного компрессора является увеличение длительности цикла. На рисунке 54 представлено изменение давления в ресивере при работе компрессора с параметрами, указанными выше для цикла 20 мин (10 минут абсорбция и 10 минут десорбция), цикла 30 мин (15 минут абсорбция и 15 минут десорбция) и цикла 40 мин (20 минут абсорбция и 20 минут десорбция).

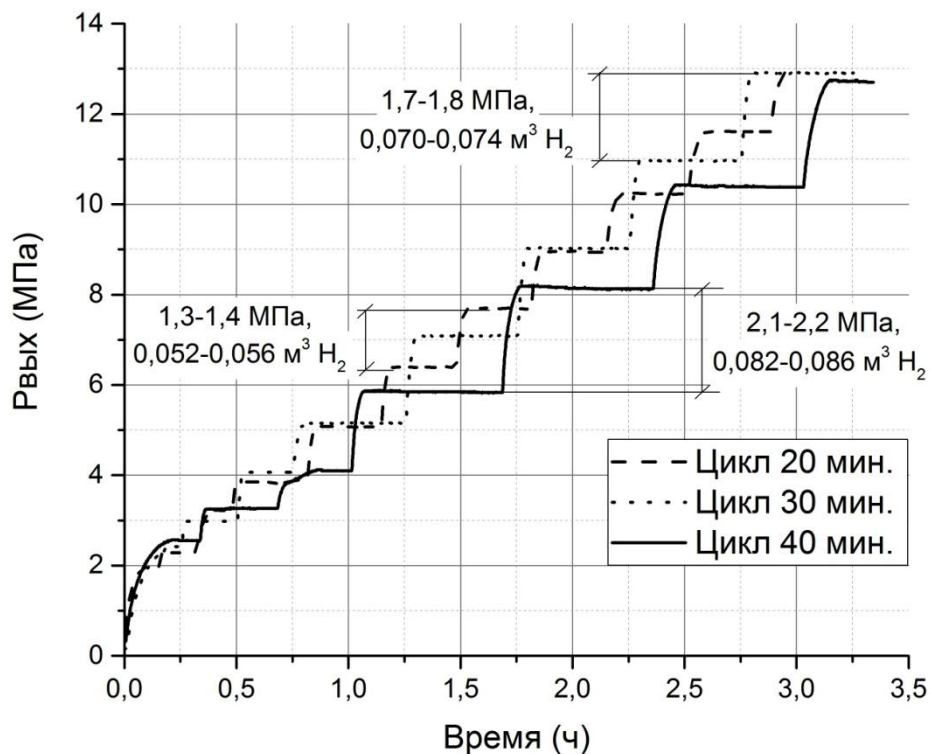


Рисунок 54 – Изменение давления в ресивере при работе маломасштабной модели металлгидридного компрессора

Как видно из графиков, за цикл 40 минут давление в ресивере увеличивается на 2,1–2,2 МПа, а объем сжатого водорода составляет 0,082–0,086 м<sup>3</sup>, за цикл 30 минут давление в ресивере увеличивается на 1,7–1,8 МПа, а объем сжатого водорода составляет 0,070–0,074 м<sup>3</sup> и за цикл 20 минут давление в ресивере увеличивается на 1,3–1,4 МПа, объем сжатого водорода составляет 0,052–0,056 м<sup>3</sup>. В то же время, несмотря на рост объема поглощенного водорода за цикл 40 минут, средняя производительность компрессора за час, по сравнению с циклом 20 минут, снизилась до ~ 0,162 м<sup>3</sup>



водорода. С другой стороны, для цикла 30 минут средняя производительность компрессора за час, наоборот, выросла до  $\sim 0,180 \text{ м}^3$  водорода. Из вышесказанного следует, что для рабочих параметров металлгидридного компрессора существует оптимальная длительность цикла, характеризующаяся максимальной средней производительностью по водороду, при этом любые изменения в параметрах работы компрессора, в частности расхода теплоносителя, его температуры, входного давления водорода, потребуют новой оптимизации по времени цикла.

## 4.5 Численное исследование процессов тепломассопереноса внутри металлгидридных реакторов при сорбции/десорбции водорода

### 4.5.1 Численное исследование процессов тепломассопереноса при зарядке реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1. Верификация математической модели

Первоначальное тестирование математической модели было проведено на доступных литературных данных [68, 160]. Результаты расчета хорошо совпали с экспериментальными данными для всего диапазона варьируемых в эксперименте параметров.

Следующая серия расчетов была посвящена моделированию зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1. Выполнено моделирование для трех значений давления на входе (0,27; 0,37 и 0,57 МПа), четырех значений расхода охлаждающего теплоносителя (0,0145; 0,058; 0,1015 и 0,145 кг/с) в случае наличия и отсутствия пористого высокотеплопроводного каркаса из пеномеди для интенсификации процессов тепломассопереноса внутри металлгидридной засыпки. Характеристики сплава  $\text{LaNi}_5$  указаны в таблице 11.

Таблица 11 – Характеристика сплава  $\text{LaNi}_5$

Характеристика	Значение
Плотность $\rho_{\text{МН}}$ , кг/м <sup>3</sup>	8400
Удельная теплоемкость $C_{\text{р,МН}}$ , Дж/(кг*К)	420
Молекулярная масса $M_{\text{МН}}$ , кг/моль	0,432
Тепловой эффект реакции $\Delta H$ , кДж/кг	30,1
Пористость	0,48

Для определения равновесного давления использовалась кусочно-линейная интерполяция изотермы десорбции, представленной на рисунке 55. Для произвольной температуры  $T$  равновесное давление  $p_{eq}$  определялось по соотношению, следующему из уравнения Вант-Гоффа.

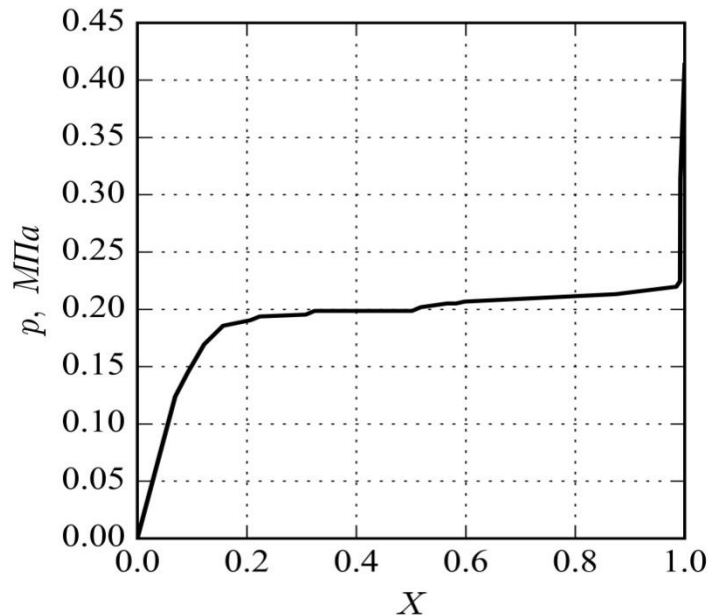


Рисунок 55 – Изотерма десорбции сплава  $LaNi_5$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$   
( $X$  – доля прореагировавшего сплава)

Свойства пеномедного каркаса представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристика пеномедного каркаса (по данным производителя)

Характеристика	Значение
Плотность $\rho_{Cu}$ , кг/м <sup>3</sup>	8700,0
Удельная теплоемкость $C_{p,Cu}$ , Дж/(кг·К)	390,0
Эффективная теплопроводность, Вт/(м·К)	12,0
Пористость	0,91

Для задания граничных условий на внешней поверхности реакторов для значений расхода охлаждающего теплоносителя 0,0145; 0,058; 0,1015 и 0,145 кг/с было выполнено численное моделирование теплообмена между теплоносителем, текущем в кольцевом зазоре охлаждающего канала, и стенкой реактора в трехмерной постановке. Расчет был необходим для воспроизведения детальной геометрии кольцевого канала вместе с навивкой дистанцирующей проволоки, а также геометрии входного участка. В канале реализовывался режим теплообмена на начальном участке при ламинарном течении теплоносителя. Результаты

расчета, представленные в таблице 13, использовались в качестве граничных условий на стенках реактора.

Таблица 13 – Зависимость среднего коэффициента теплоотдачи от расхода теплоносителя

Расход, кг/с	0,0145	0,058	0,1015	0,145 кг/с
$\alpha$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	247	320	372	414

На рисунках 56–59 представлено сравнение результатов расчета и экспериментальных данных для режимов зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 при давлении на входе 0,27 и 0,57 МПа и минимальном и максимальном значении расхода охлаждающего теплоносителя, т.е. 0,0145 и 0,145 кг/с.

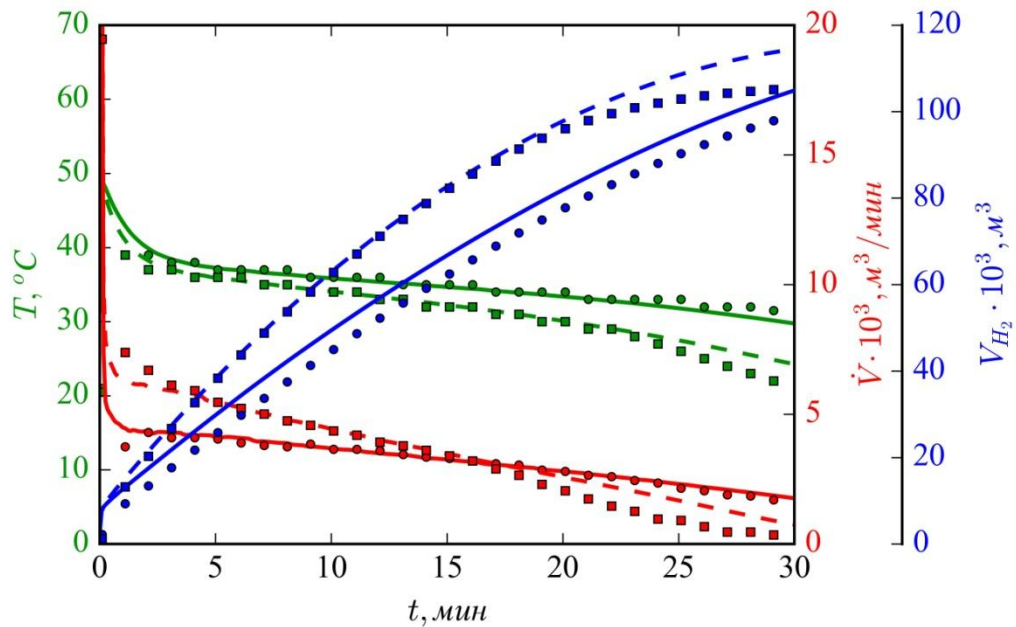


Рисунок 56 – Динамика зарядки реактора ЭМ–1.1 для давления 0,27 МПа. Расход теплоносителя: —, ● – 0,0145 кг/с, — —, ■ – 0,145 кг/с (точки – экспериментальные данные, линия – расчет)

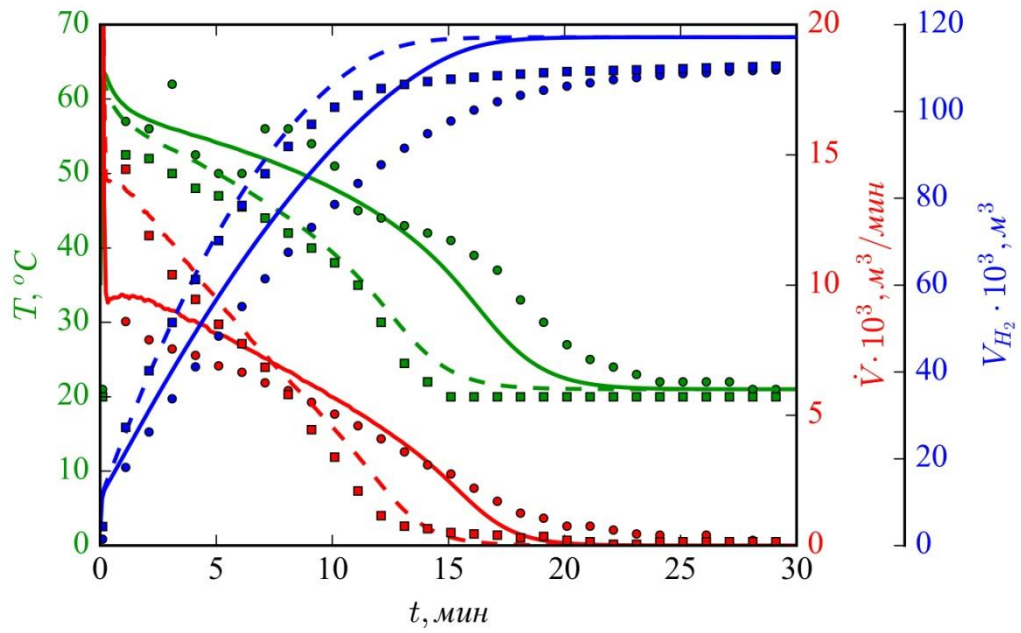


Рисунок 57 – Динамика зарядки реактора ЭМ–1.1 для давления 0,57 МПа. Расход теплоносителя: —, ● – 0,0145 кг/с, - - -, ■ – 0,145 кг/с (точки – экспериментальные данные, линия – расчет)

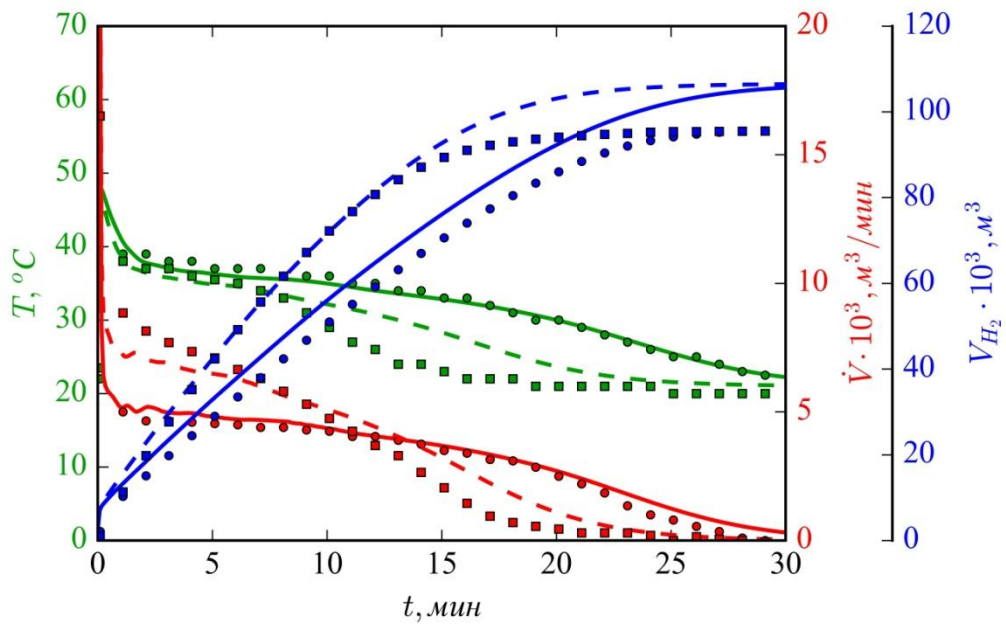


Рисунок 58 – Динамика зарядки реактора ЭМ–2.1 для давления 0,27 МПа. Расход теплоносителя: —, ● – 0,0145 кг/с, - - -, ■ – 0,145 кг/с (точки – экспериментальные данные, линия – расчет)

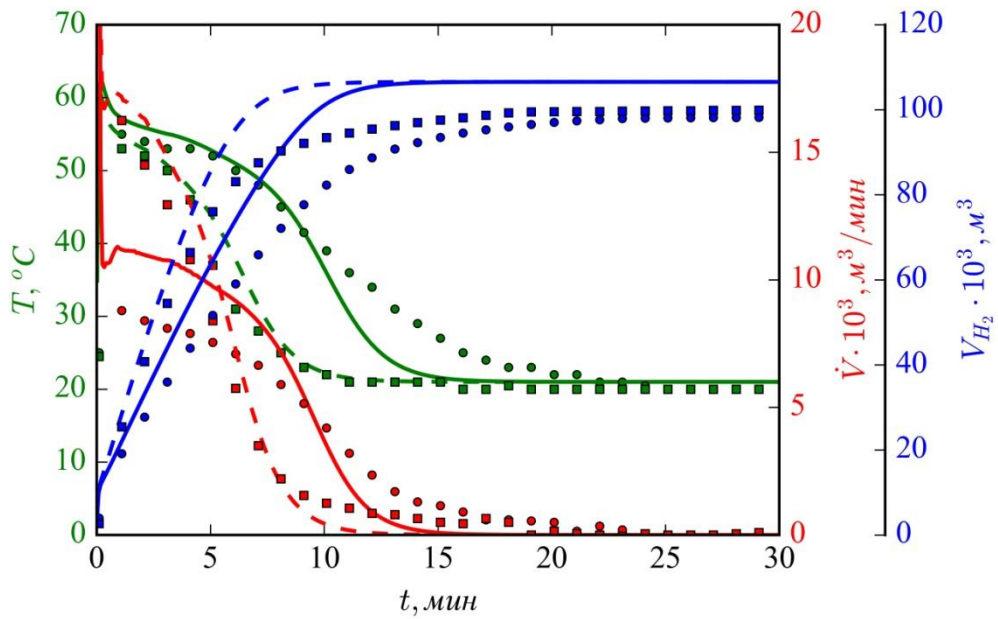
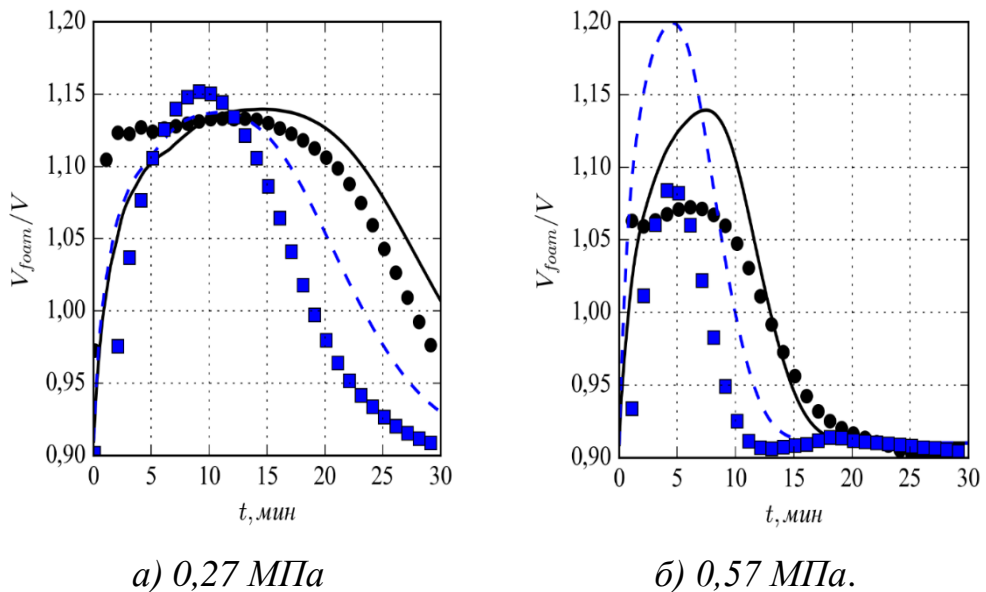


Рисунок 59 – Динамика зарядки реактора ЭМ–2.1 для давления 0,57 МПа. Расход теплоносителя: —, ● – 0,0145 кг/с, - - -, ■ – 0,145 кг/с (точки – экспериментальные данные, линия – расчет)

Сравнение рассчитанной и экспериментально измеренной зависимостей отношения объемов поглощенного водорода в реакторах ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени представлено на рисунке 60.

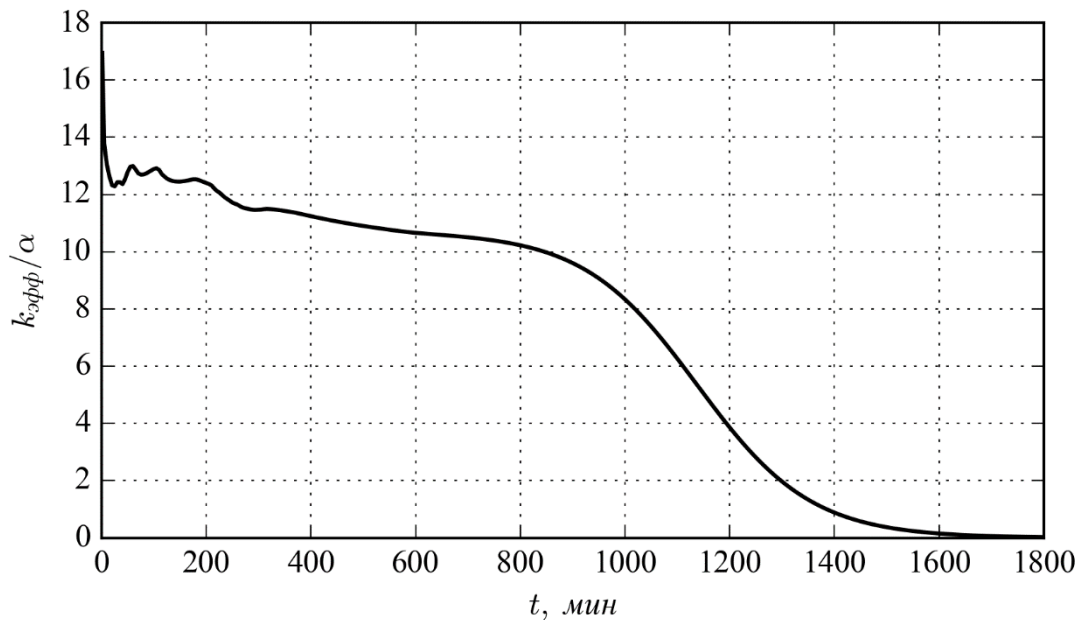


а) 0,27 МПа

б) 0,57 МПа.

Рисунок 60 – Отношение объемов поглощенного водорода в реакторах ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1. Расход теплоносителя: —, ● – 0,0145 кг/с, - - -, ■ – 0,145 кг/с (точки – экспериментальные данные, линия – расчет)

Небольшой эффект от установки пеномеди во многом обусловлен выбранными размерами системы и низким значением коэффициента теплоотдачи на внешней поверхности при использовании органической жидкости в качестве охлаждающего теплоносителя. На рисунке 61 представлено отношение эффективного коэффициента теплопередачи от засыпки к стенке реактора (термическое сопротивление между засыпкой и охлаждаемой внешней стенкой реактора) и коэффициента теплоотдачи от стенки к окружающему теплоносителю для реактора с пеномедью при давлении 0,37 МПа и расходе теплоносителя в 0,145 кг/с.



*Рисунок 61 – Отношение эффективного коэффициента теплопередачи от засыпки к стенке реактора и коэффициента теплоотдачи от стенки к окружающему теплоносителю для реактора ЭМ–2.1. Давление 0,37 МПа, расход охлаждающего теплоносителя 0,145 кг/с*

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что с ростом радиуса реактора эффект от установки пеномеди будет повышаться.

#### **4.5.2 Численное исследование процесса компримирования водорода двухступенчатым металлогидридным компрессором. Верификация математической модели**

Процесс компримирования водорода включает в себя четыре стадии:

- сорбция водорода внутри первой ступени при низкой температуре и низком давлении; десорбция водорода из металлгидрида второй ступени при высокой температуре с отбором водорода высокого давления;
- нагрев металлгидрида первой ступени с низкой температурой до высокой температуры, охлаждение второй ступени, сопровождаемое снижением равновесного давления во второй ступени;
- зарядка второй ступени (десорбция водорода в первой ступени, сорбция водорода во второй ступени);
- охлаждение первой ступени, нагрев второй ступени.

Модельная схема компрессора представлена на рисунке 62.



Рисунок 62 – Схема компрессора

Моделируемые реакторы располагались горизонтально, при этом металлгидрид занимал  $2/3$  всего объема реактора. Параметры моделирования соответствовали условиям проведения эксперимента, описание которого представлено ранее. Суммарная продолжительность первых двух стадий, также, как и суммарная продолжительность последних двух стадий, была равна 10 мин. Система нагрева/охлаждения не моделировалась, а в качестве граничного условия задавалась постоянная температура охлаждающей/нагревающей жидкости, равная 20 и 140 °С соответственно, и коэффициент теплоотдачи, равный 350 Вт/(м<sup>2</sup>·К) (значение получено путем непосредственного моделирования течения охлаждающего теплоносителя). Для определения равновесного давления сплава II ступени ( $La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5$ ) использовались изотермы, представленные на рисунке 63. Из-за значительного эффекта гистерезиса для указанного сплава использовались две базовые изотермы – одна для сорбции, другая для десорбции. Компрессор использовался для зарядки баллона объемом 0,004 м<sup>3</sup>. Основные параметры компрессора представлены в таблице 14.

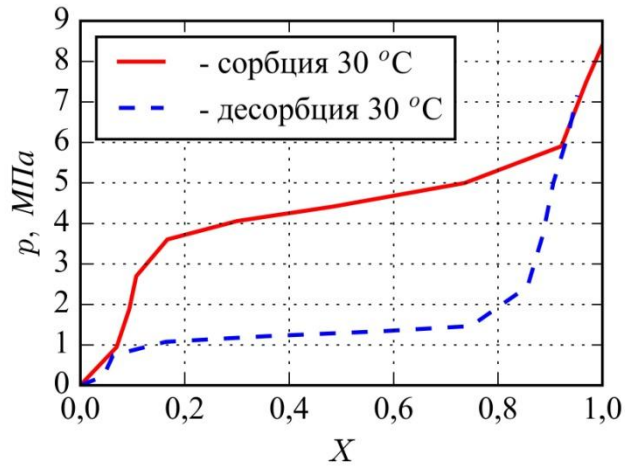


Рисунок 63 – Изотермы сорбции и десорбции сплава  $La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5$  при 30 °C  
(X – доля прореагировавшего сплава)

Таблица 14 – Параметры двухступенчатого компрессора

Параметр	Значение
Внутренний радиус реактора I ступени $r_{01}$ , мм	11
Длина реактора I ступени $L_{01}$ , мм	800
Сплав I ступени	$LaNi_5$
Пористость	0,5
Масса сплава в одном реакторе I ступени, кг	0,85
Температура охлаждения I ступени, °C	20,0
Температура нагрева I ступени, °C	140,0
Внутренний радиус реактора II ступени $r_{02}$ , мм	10
Длина реактора II ступени $L_{02}$ , мм	800
Сплав II ступени	$La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5$
Пористость	0,5
Масса сплава в одном реакторе II ступени, кг	0,7
Температура охлаждения II ступени, °C	20,0
Температура нагрева II ступени, °C	140,0
Объем баллона, м <sup>3</sup>	0,04
Начальное давление в баллоне, МПа	0,1

Для моделирования работы клапанов между ступенями использовался следующий алгоритм:

1. На каждой итерации проверялось соотношение давлений внутри второй ступени и в баллоне. Если давление во второй ступени превышало давление в баллоне, то клапан между ними считался открытым, а давление принудительно выравнивалось. При этом происходил перерасчет общего количества водорода, как во второй ступени, так и в баллоне.



2. Далее на каждой итерации проверялось соотношение давлений внутри первой и второй ступеней. Если давление в первой ступени превышало давление во второй ступени, то клапан между ними считался открытым, а давление выравнивалось. При этом также происходил перерасчет общего количества водорода в каждой ступени.

Данный алгоритм приводил к тому, что в начальный период зарядки первая ступень заряжает одновременно как вторую ступень, так и выходной баллон. Указанный эффект наблюдается и в эксперименте. На рисунке 64 представлены рассчитанная и экспериментально измеренная зависимости давления в баллоне от времени.

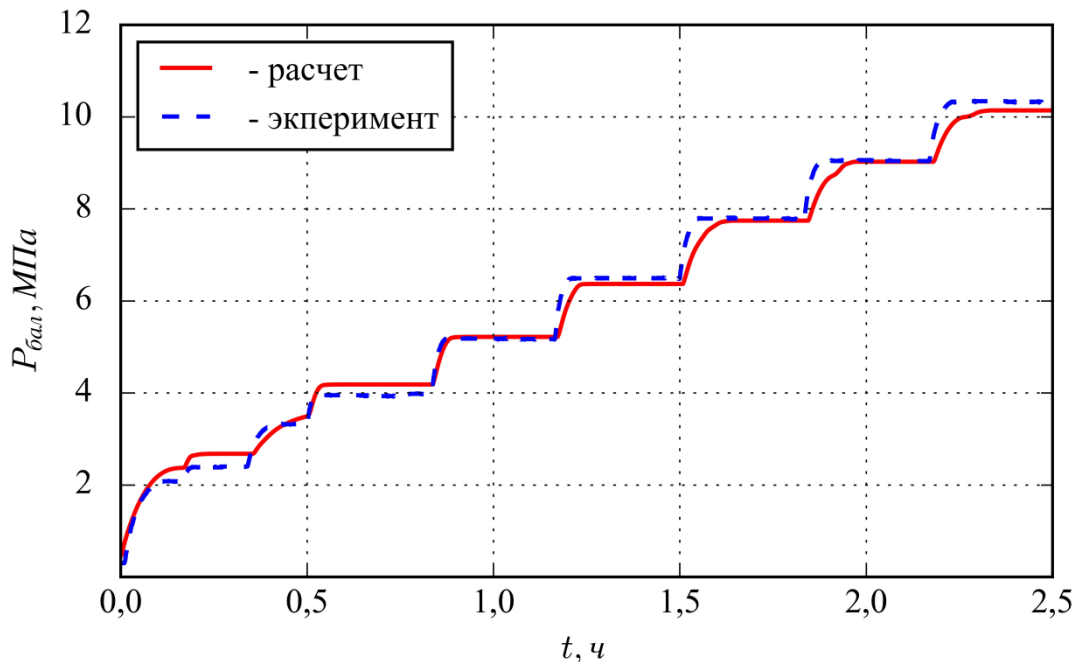


Рисунок 64 – Рассчитанная и экспериментально измеренная зависимости давления в баллоне от времени

На рисунках 65 и 66 представлено сравнение изменения давлений и температур в первой и второй ступенях в процессе работы компрессора.

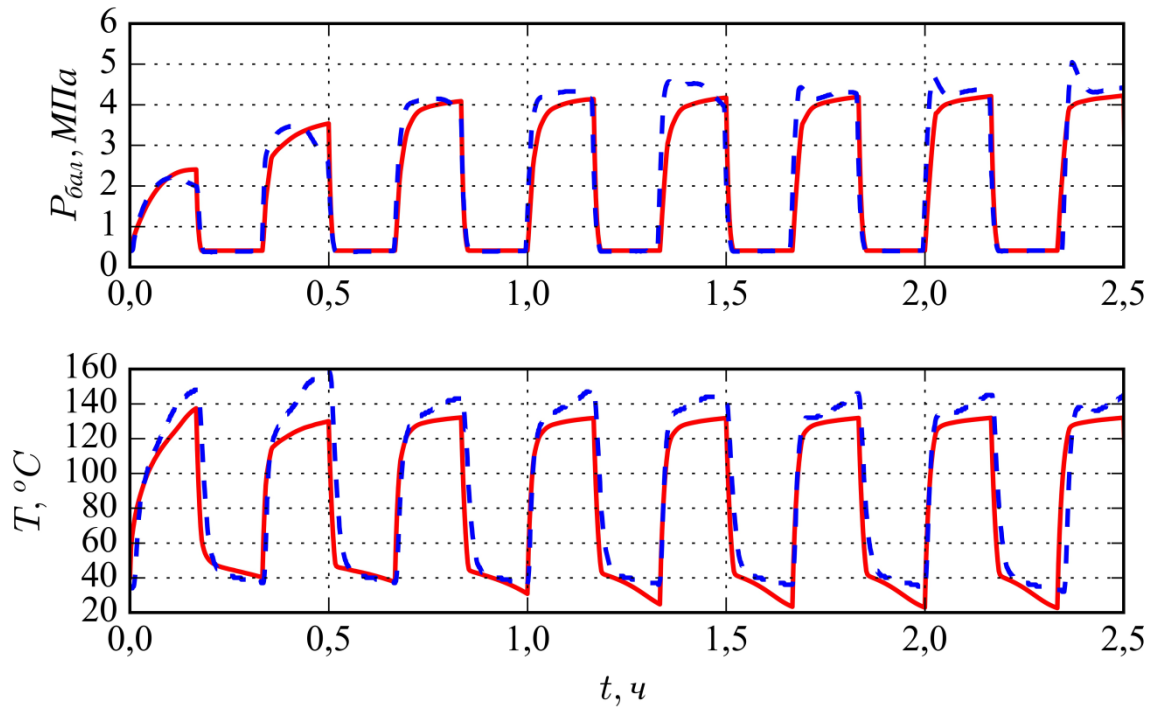


Рисунок 65 – Изменение давления и температуры в первой ступени в процессе работы компрессора (— расчет, — эксперимент)

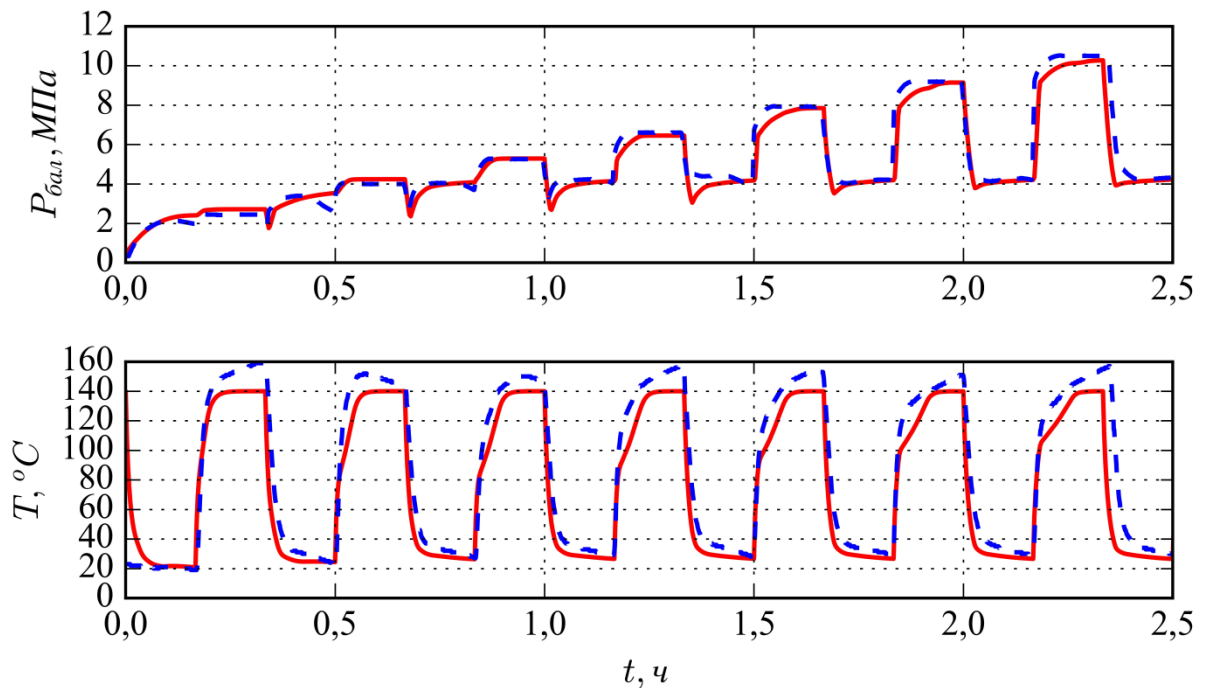


Рисунок 66 – Изменение давления и температуры во второй ступени в процессе работы компрессора (— расчет, — эксперимент)

Как видно из графиков, представленных выше (рисунки 64–66), результаты верификации продемонстрировали качественное и количественное согласие рассчитанных и экспериментально измеренных зависимостей.

Таким образом, модель, верифицированная на экспериментальных данных работы маломасштабной модели двухступенчатого металлгидридного компрессора, может быть использована для моделирования сложных промышленных установок, содержащих десятки металлгидридных картриджей, работающих асинхронно (например, двухступенчатый компрессор, состоящий из двух и более параллельно работающих линий).

#### 4.6 Выводы к Главе 4

1. Разработаны оригинальные конструкции и изготовлены два типа экспериментальных реакторов ЭМ–1.1, ЭМ–1.2 (без теплопроводящей добавки) и ЭМ–2.1, ЭМ–2.2 (с теплопроводящей добавкой в виде пеномедного каркаса) для исследования процессов тепломассопереноса в слоях металлгидрида при сорбции/десорбции водорода.

2. Изучены особенности процессов тепломассопереноса при сорбции/десорбции водорода. Получены экспериментальные данные по влиянию на динамику сорбции/десорбции водорода расхода и температуры теплоносителя, давления водорода на входе в реактор. Выявлены две стадии сорбции водорода металлгидридной засыпкой: на первой стадии скорость поглощения водорода в основном определяется перепадом между давлением водорода на входе и равновесным давлением, на второй стадии – отводом тепла от металлгидридной засыпки. Проведен сравнительный анализ характеристик реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1. Показан положительный эффект от установки теплопроводящей добавки в виде пеномедного каркаса.

3. Экспериментально подтверждена возможность двухступенчатого компримирования водорода до высокого давления (12 МПа и выше) с помощью металлгидридного компрессора, основанного на реакторах ЭМ–1.1 (I ступень) и ЭМ–1.2 (II ступень). Показано, что в температурном диапазоне 20–150 °С при давлении водорода на входе 0,4 МПа средняя производительность компрессора за цикл 20 минут составляет  $\sim 0,06 \text{ м}^3$  водорода. Установлено, что лимитирующий

стадией двухступенчатого компримирования водорода при заданных условиях является поглощение водорода второй степенью компрессора.

4. На основе экспериментальных данных автора и данных, доступных в литературе, проведена верификация математической модели, предложенной в Главе 2. Результаты верификации показывают, что экспериментально измеренные зависимости достаточно точно воспроизводятся в расчете.

## **ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ИСПЫТАНИЕ СИСТЕМ КОМПРИМИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ КОМПРЕССОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПРОИЗВОДСТВА, КОМПРИМИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

### **5.1 Разработка и создание системы компримирования водорода на основе металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150**

Основной целью исследования является разработка, изготовление и испытание опытно-промышленного металлогидридного компрессора водорода. Опытно-промышленный металлогидридный компрессор водорода должен непрерывно повышать давление электролизного водорода от 0,35 до 15 МПа с производительностью до 15 м<sup>3</sup>/ч и использованием для охлаждения и нагрева органического теплоносителя в температурном диапазоне 20–150 °С.

Для достижения данных характеристик были разработаны металлогидридный модуль и схема металлогидридного компрессора.

#### **5.1.1 Конструкция модуля металлогидридного компрессора**

Металлогидридный модуль является основным элементом компрессора, его конструкция должна отвечать строгим требованиям по безопасности и надежности, а также обеспечивать высокую эффективность работы.

В ходе экспериментальных исследований процессов тепломассопереноса при сорбции/десорбции водорода реакторами ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1, а также при компримировании водорода маломасштабной моделью металлогидридного компрессора были выявлены основные факторы, влияющие на эти процессы, и определены рабочие характеристики реакторов и компрессора.

Как показали результаты экспериментальных исследований, предложенные конструкции обоих типов реакторов позволяют достаточно эффективно сорбировать/десорбировать водород и обеспечивают среднюю производительность по компримированию водорода ~ 0,1–0,15 м<sup>3</sup>/ч при

длительности цикла до 40 минут. Однако для того, чтобы повысить производительность компрессора водорода до нескольких кубических метров в час, был разработан новый металлгидридный модуль.

На рисунке 67 представлен чертеж металлгидридного модуля, установленного в корпус теплообменника.

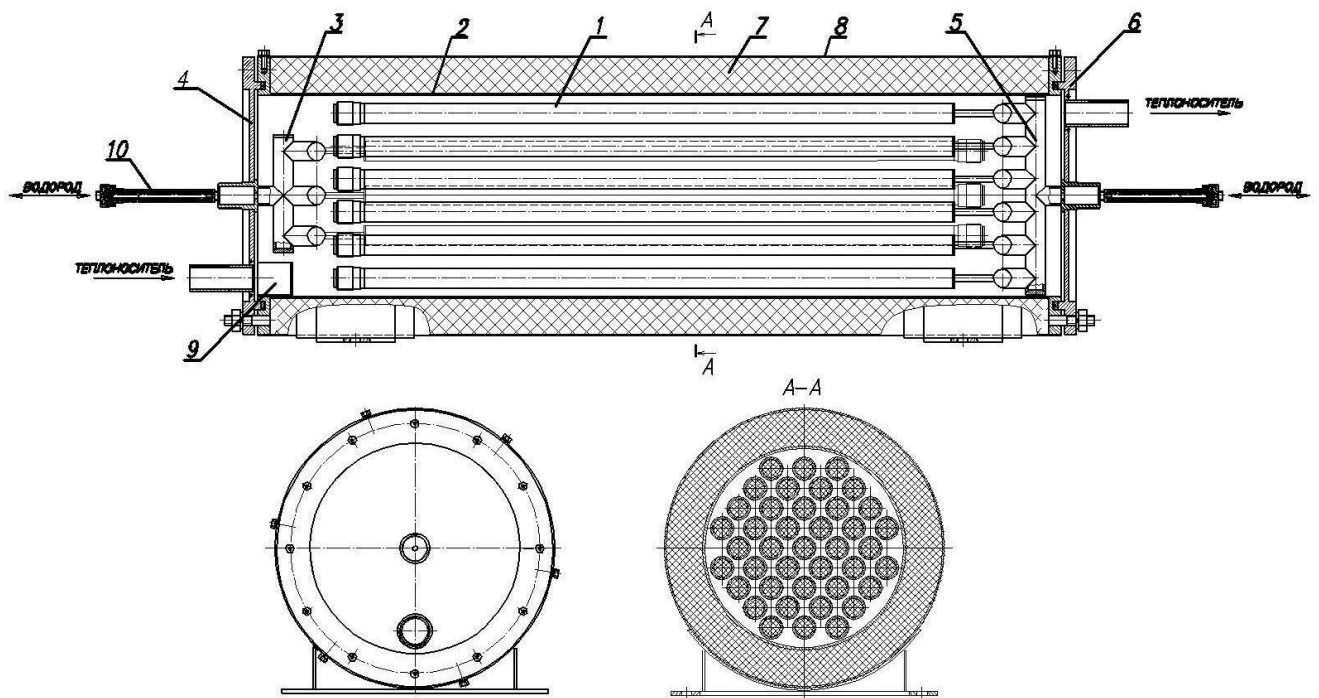


Рисунок 67 – Чертеж металлгидридного модуля

Металлогидридный модуль состоит из 41 трубки. В качестве прототипа трубки для I ступени выбран реактор ЭМ–1.1, а для II ступени – реактор ЭМ–1.2. Несмотря на то, что при данной конструкции трубки скорость зарядки–разрядки ниже на 10–15% относительно конструкции трубки у реакторов ЭМ–2.1, ЭМ–2.2, с точки зрения изготовления и сборки металлгидридного модуля выбор этой конструкции более технологичен.

Для обеспечения равномерного распределения трубок внутри корпуса теплообменника 2, а также удобства монтажа металлгидридный модуль разделен на две части. В первой части 21 трубка 1 соединена в общий коллектор 3 и приварена к фланцу 4. Во второй части 20 трубок 1 соединены в общий коллектор 5 и приварены к фланцу 6. Чтобы снизить тепловые потери, на корпус

теплообменника 2 намотана изоляция 7 из каолиновой ваты, которая закрыта кожухом 8. С внутренней стороны к фланцу 4 приварен грибок 9, который предназначен для разделения потока теплоносителя. На выходе из модуля с двух сторон установлены керамические фильтры 10.

Основные параметры металлгидридных модулей в сборе с теплообменником представлены в таблице 15.

*Таблица 15 – Основные параметры металлгидридных модулей*

Параметр	Металлогидридный модуль I ступени с теплообменником	Металлогидридный модуль II ступени с теплообменником
1. Прототип трубки	Реактор ЭМ–1.1	Реактор ЭМ–1.2
2. Количество трубок	41 шт.	
3. Тип сплава	LaNi <sub>5</sub>	La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub>
4. Масса сплава, кг	35	29
5. Обратимая водородоемкость модуля, м <sup>3</sup>	4,7	3,9
6. Габаритные размеры модуля с теплообменником	Длина 1200 мм Ширина 360 мм Высота 360 мм	
7. Масса модуля с теплообменником без сплава, кг	75	90
8. Весовой коэффициент модуля	0,32	0,24

### **5.1.2 Схема металлгидридного компрессора**

Основная технологическая задача любого компрессора, в том числе и металлгидридного, заключается в том, чтобы отбирать водород у источника водорода и компримировать его в тару для хранения и перевозки. При этом как отбор, так и компримирование водорода должны происходить равномерно и непрерывно. В противном случае это негативно отражается на ресурсе, производительности и работоспособности источника водорода, в частности электролизера, и эффективности всей технологической цепочки.

В силу того, что металлгидридный компрессор относится к устройствам периодического действия, а также при его работе существуют относительно длительные переходные процессы, а сорбция/десорбция водорода неравномерна

во времени, для выполнения вышеуказанных условий необходимы следующие решения:

- введение дополнительных секций из металлгидридных модулей I и II ступеней;
- временной сдвиг каждой секции относительно друг друга при работе металлгидридного компрессора.

Реализация предложенных решений для разрабатываемого металлгидридного компрессора упрощенно показана на условных временных диаграммах, представленных на рисунке 68.

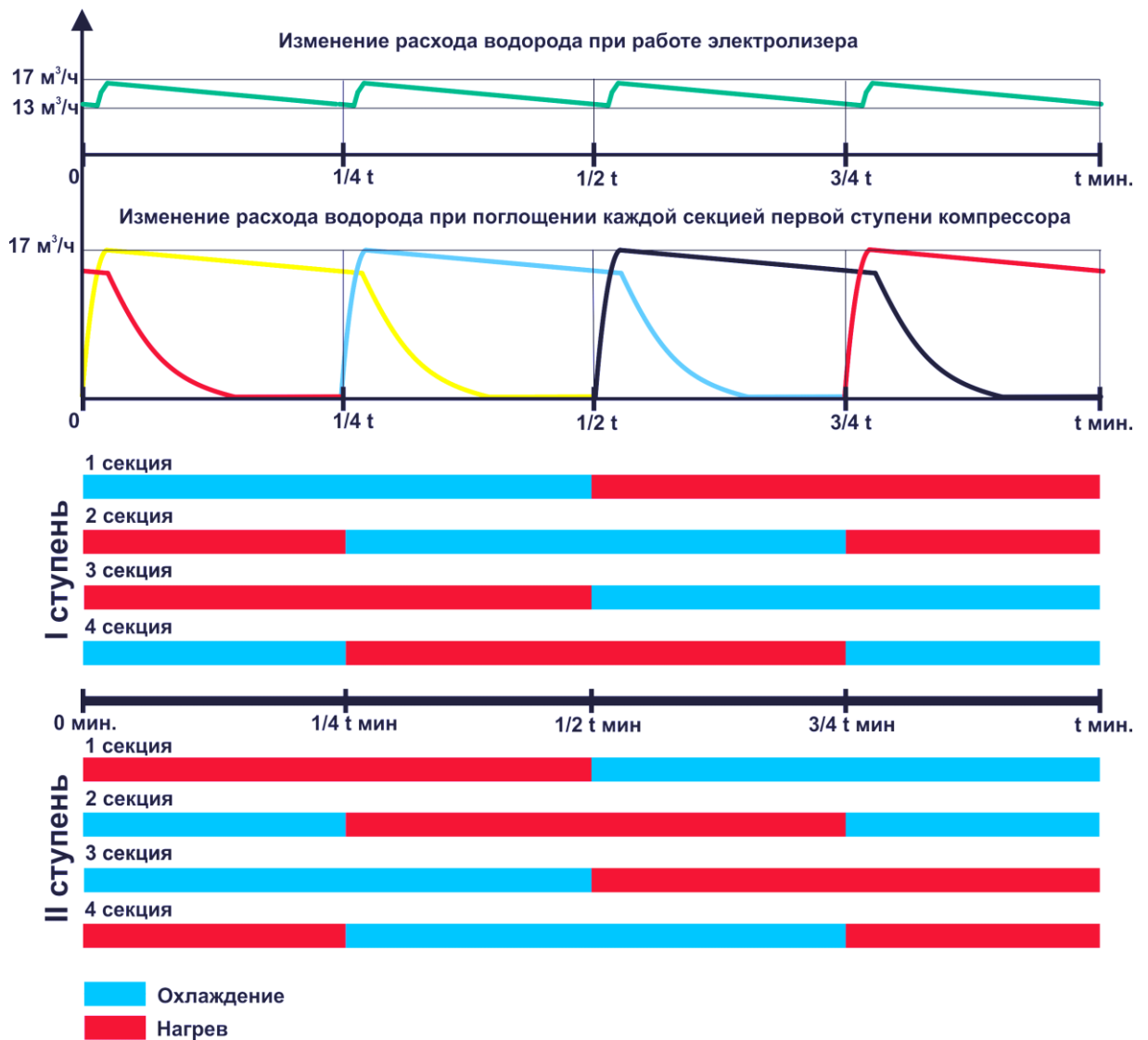


Рисунок 68 – Условные временные диаграммы совместной работы генератора водорода и металлгидридного компрессора с четырьмя секциями



Схема с четырьмя секциями приводит к непрерывному поглощению водорода от электролизера, а временной сдвиг в работе секций относительно друг друга на одну четверть цикла позволяет это делать максимально равномерно. Кроме того, анализируя рисунок 68, можно отметить, что при данной схеме наблюдается временное совпадение режимов нагрева и охлаждения модуля I ступени 1 секции и модуля II ступени 3 секции и т.д.

Для проверки конструкторских и технологических решений, полученных в ходе разработки металлгидридного компрессора водорода, а также для подтверждения соответствия заявленным характеристикам было проведено численное исследование работы двухступенчатого металлгидридного компрессора водорода.

### 5.1.3 Математическое моделирование работы двухступенчатого металлгидридного компрессора водорода производительностью до 15 м<sup>3</sup>/ч

В настоящем разделе представлено описание результатов моделирования работы двухступенчатого металлгидридного компрессора. Для расчетов использовалась математическая модель, верифицированная в Главе 4 диссертационного исследования.

В работе каждой секции можно выделить следующий базовый цикл из четырех стадий (рисунок 69).

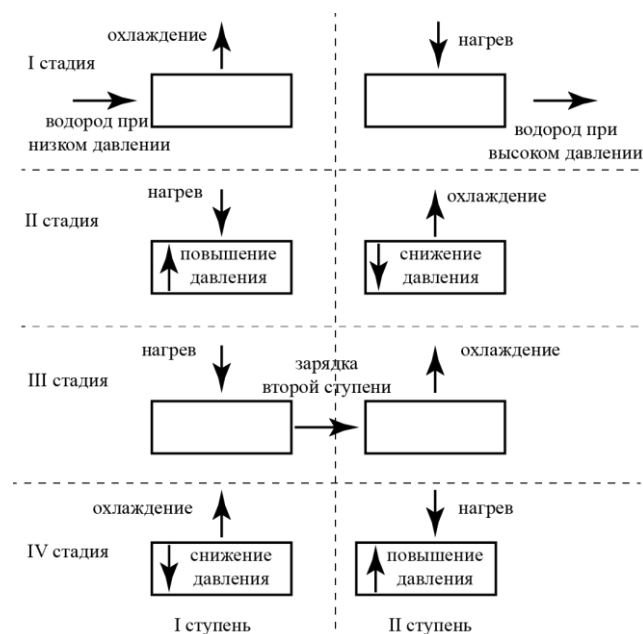


Рисунок 69 – Цикл работы линии

На первой стадии происходят следующие процессы: сорбция водорода, производимого электролизером, металлической фазой первой ступени при низкой температуре и низком давлении; десорбция водорода из металлогидрида второй ступени при высокой температуре с отбором водорода высокого давления. При моделировании первой стадии считалось, что значения давления в электролизере и картридже первой ступени одинаковые. Для расчета давления в свободном объеме системы использовалось балансовое соотношение:

$$\frac{dn}{dt} = S_{\text{эл}} + S_{\text{МН}}^{\text{I}}, \quad (21)$$

здесь  $n$  – количество водорода,  $\text{м}^3$ ;  $S_{\text{эл}}$  – определяющийся текущим давлением расход водорода, поступающего из электролизера,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $S_{\text{МН}}^{\text{I}}$  – скорость сорбции водорода металлогидридной засыпкой первой ступени,  $\text{м}^3/\text{с}$ . Во второй ступени происходила десорбция водорода. В момент времени, когда давление во второй ступени становилось равным давлению в раздаточной линии, данные объемы считались сообщающимися, при этом давление в картриджах второй ступени и в раздаточной линии считалось одинаковым. Скорость увеличения количества водорода в свободном объеме, равном сумме объема второй ступени и раздаточной линии вместе с баллонами, определялась скоростью разрядки металлогидрида второй ступени (22):

$$\frac{dn}{dt} = S_{\text{МН}}^{\text{II}}, \quad (22)$$

где  $S_{\text{МН}}^{\text{II}}$  – скорость сорбции водорода металлогидридной засыпкой второй ступени,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

По прошествии заданного интервала времени первая ступень начинает нагреваться, вторая ступень – охлаждаться. При этом первая ступень перестает сообщаться с электролизером и изменение количества водорода в свободном объеме определяется уравнением (23):

$$\frac{dn}{dt} = S_{\text{МН}}^{\text{I}} \quad (23)$$

При росте температуры происходит рост равновесного давления, вследствие чего происходит десорбция водорода и повышение давления в замкнутом объеме. В свою очередь, картриджи второй ступени охлаждаются, что приводит к сорбции водорода и снижению уровня давления во второй ступени. Вторая стадия заканчивается в момент времени, когда давление в первой ступени сравнивается с давлением во второй ступени.

На третьей стадии происходит зарядка второй ступени (десорбция водорода в первой ступени, сорбция водорода во второй ступени). При моделировании считается, что объемы первой и второй ступени сообщаются, и количество водорода в свободном объеме определяется соотношением (24):

$$\frac{dn}{dt} = S_{\text{МН}}^{\text{I}} + S_{\text{МН}}^{\text{II}} \quad (24)$$

По прошествии заданного времени первая ступень начинала охлаждаться, вторая ступень – нагреваться. Стадия продолжалась до тех пор, пока давление во второй ступени не превышало давление в раздаточной линии.

Продолжительность циклов нагрева и охлаждения составляла 20 мин. Моделировалась работа четырех параллельно работающих секций. Временной цикл нагрева/охлаждения представлен на рисунке 68.

Работа каждой секции моделировалась с использованием двух базовых трубок, по одной трубке на каждую ступень компрессора. Модель была в 41 раз меньше реального компрессора. В связи с этим непосредственно в расчетах производительность электролизера, а также объем раздаточной линии были уменьшены в 41 раз.

Работа электролизера моделировалась с помощью характеристики, указанной в (25):

$$N_{\text{элект}}(p) = \begin{cases} N_{\text{элект}}^{\text{макс}}; p < 3,5 \text{ атм} \\ 0,0; p > 4,0 \text{ атм} \\ N_{\text{элект}}^{\text{макс}} \cdot \frac{4,0 - p}{0,5}; 3,5 \text{ атм} < p < 4,0 \text{ атм} \end{cases} \quad (25)$$

Для описания процессов тепломассопереноса в каждой трубке использовалась ранее верифицированная одномерная модель. Параметры моделируемого компрессора представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры двухступенчатого компрессора

Параметр	Значение
Максимальная производительность электролизера $N_{\text{элект}}^{\text{макс}}$ , м <sup>3</sup> /ч	20,0
Количество трубок в I ступени, шт.	41
Внутренний радиус трубки I ступени $r_{01}$ , мм	11
Длина трубки I ступени $L_{01}$ , мм	800
Сплав I ступени	LaNi <sub>5</sub>
Пористость	0,5
Масса сплава в одной трубке I ступени, кг	0,85
Температура охлаждения I ступени, °С	20,0
Температура нагрева I ступени, °С	150,0
Количество трубок II ступени, шт.	41
Внутренний радиус трубки II ступени $r_{02}$ , мм	10
Длина трубки II ступени $L_{02}$ , мм	800
Сплав II ступени	La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub>
Пористость	0,5
Масса сплава в одной трубке II ступени, кг	0,7
Температура охлаждения II ступени, °С	20,0
Температура нагрева II ступени, °С	150,0
Объем раздаточной линии, м <sup>3</sup>	0,6
Начальное давление в раздаточной линии, МПа	2,0

Система нагрева/охлаждения моделировалась как отдельная задача. Полученные данные были использованы в качестве граничного условия при моделировании работы компрессора. Геометрия расчетной области представлена на рисунке 70. В расчете расход теплоносителя принимался равным 2,9 кг/с, температура на входе 20 °С, температура стенки 40 °С. Течение считалось ламинарным. Гидравлический диаметр трубного пучка с учетом кожуха приведен в выражении (26):

$$d_{\text{гид}} = 4F/\Pi = 31 \text{ мм}. \quad (26)$$

Средняя скорость теплоносителя в трубном пучке – 0,106 м/с.  
Кинематическая вязкость –  $3,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Число Рейнольдса – 97.

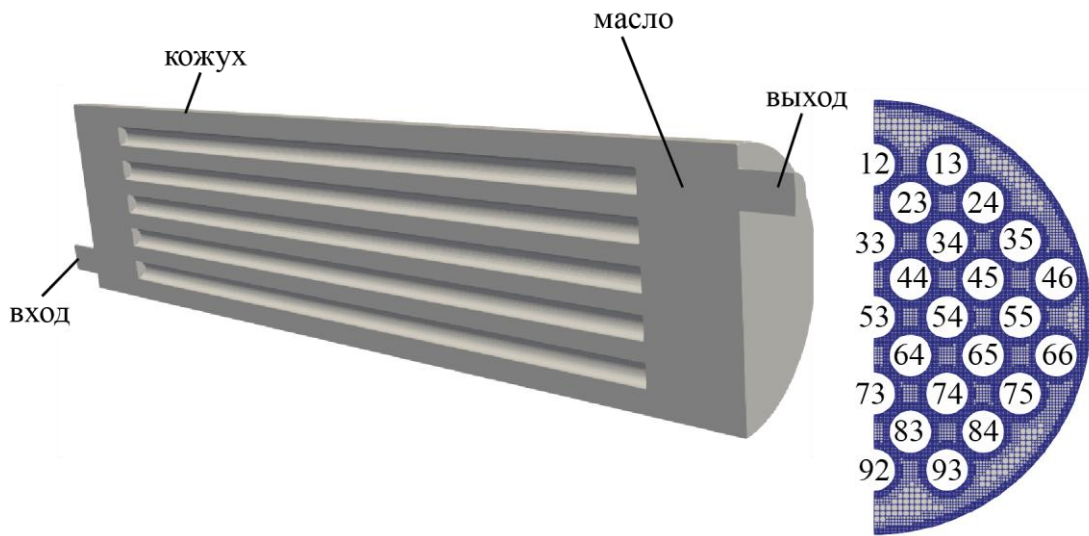


Рисунок 70 – Геометрия расчетной области

Средний коэффициент теплоотдачи определялся, как указано в (27):

$$\alpha = \frac{q_{ст}}{T_{ст} - T_{вх}}, \quad (27)$$

где  $q_{ст}$  – средняя плотность теплового потока (Вт/м<sup>2</sup>),  $T_{ст}$  – температура стенки (°C),  $T_{вх}$  – температура теплоносителя на входе (°C).

Средняя плотность теплового потока  $q_{ст}$  равнялась 4800 Вт/м<sup>2</sup>, а коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  был равен 240 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Коэффициенты теплоотдачи для отдельных трубок указаны в таблице 17.

Таблица 17 – Коэффициент теплоотдачи для отдельных трубок

№	12	13	23	24	33	34	35	44	45	46	53	54
$\alpha$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	210	238	212	223	208	199	203	231	213	207	210	208
№	55	64	65	66	73	74	75	83	84	92	93	
$\alpha$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	205	277	245	234	290	268	240	339	287	308	319	

Минимальный и максимальный коэффициенты теплоотдачи отличаются от среднего на 17% и 41% соответственно. На рисунках 71–73 представлено распределение коэффициента теплоотдачи по длине трубок №12, №92 и №46.

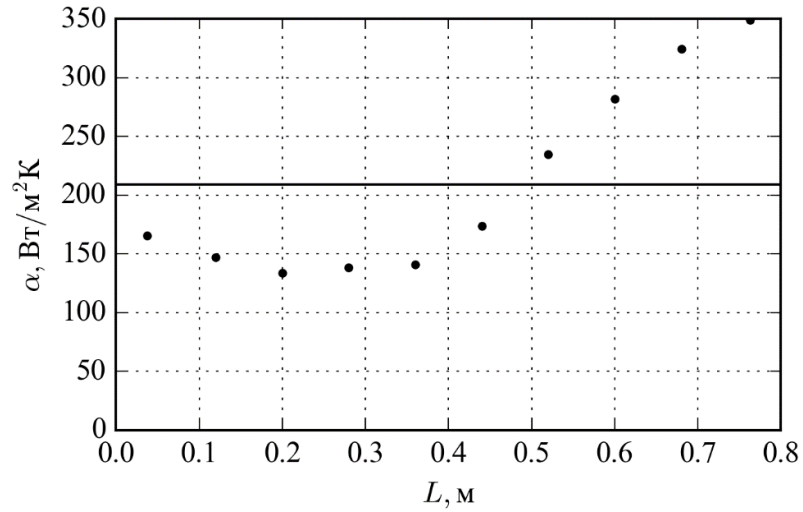


Рисунок 71 – Распределение коэффициента теплоотдачи по длине трубки №12

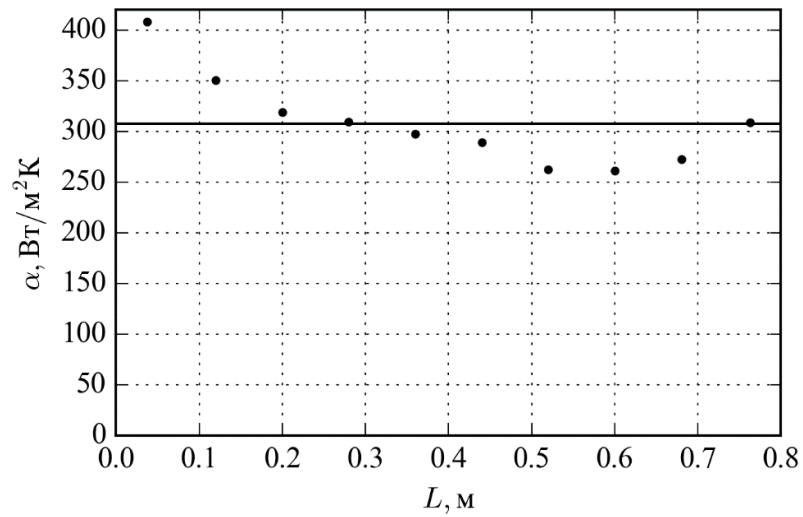


Рисунок 72 – Распределение коэффициента теплоотдачи по длине трубки №92

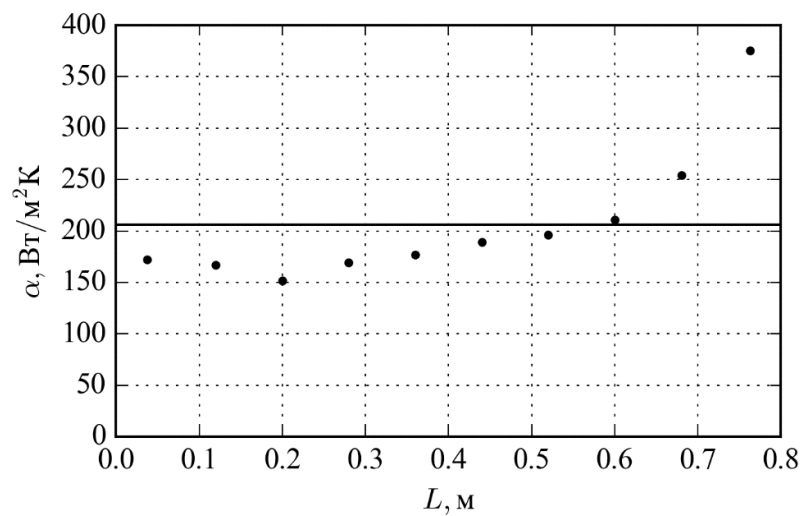


Рисунок 73 – Распределение коэффициента теплоотдачи по длине трубки №46

Необходимо учитывать наличие термического сопротивления, связанного с образованием загрязнений со стороны органического теплоносителя

Marlotherm N. Типичное значение дополнительного термического сопротивления для органического теплоносителя Marlotherm N составляет  $8 \cdot 10^{-4} \text{ (м}^2 \cdot \text{К)}/\text{Вт}$  [161].

Общий коэффициент теплопередачи (28):

$$k = \left( \frac{1}{\alpha} + R_{\text{заг}} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{240} + 8 \cdot 10^{-4} \right)^{-1} \approx 200 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (28)$$

Данное значение использовалось для моделирования работы двухступенчатого металлгидридного компрессора.

Для определения равновесного давления использовались изотермы равновесного давления, ранее применявшиеся для моделирования прототипа металлгидридного компрессора в Главе 4.

Результаты моделирования представлены на рисунке 74, где линии соответствуют базовому значению коэффициента теплопередачи равному  $200 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  и двум дополнительным значениям равным  $150$  и  $250 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ , т.е. границам 25%-ного отклонения от базового значения.

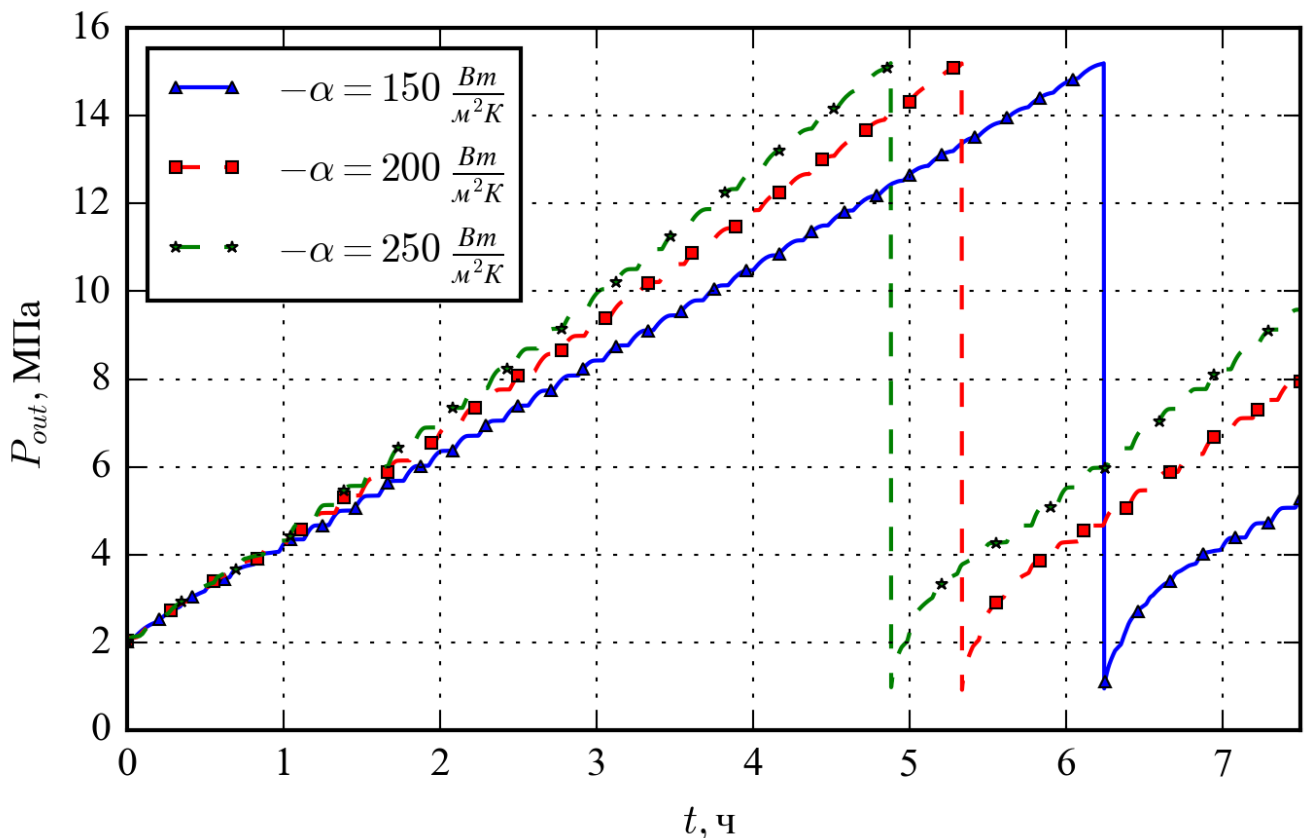


Рисунок 74 – Зарядка ресивера объемом  $0,6 \text{ м}^3$

Результаты моделирования показали, что основные характеристики всех линий компрессора практически совпадают, поэтому далее представлены только характеристики первой линии. На рисунках 75–76 представлены основные характеристики работы компрессора при указанных базовых параметрах: доли прореагировавшего сплава в первой и во второй ступенях  $X_1$ ,  $X_2$ ; производительность электролизера, отнесенная к его максимальной возможной производительности

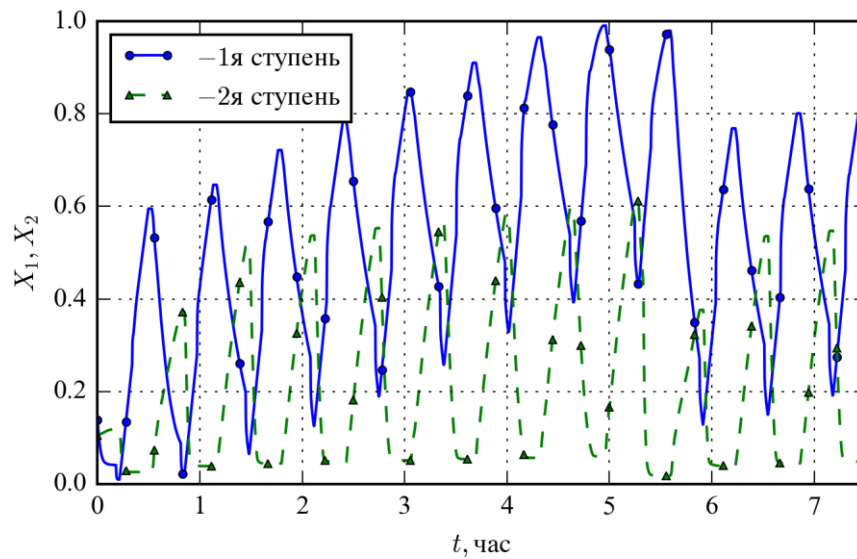


Рисунок 75 – Доля прореагировавшего сплава в первой и во второй ступени  $X_1$ ,  $X_2$

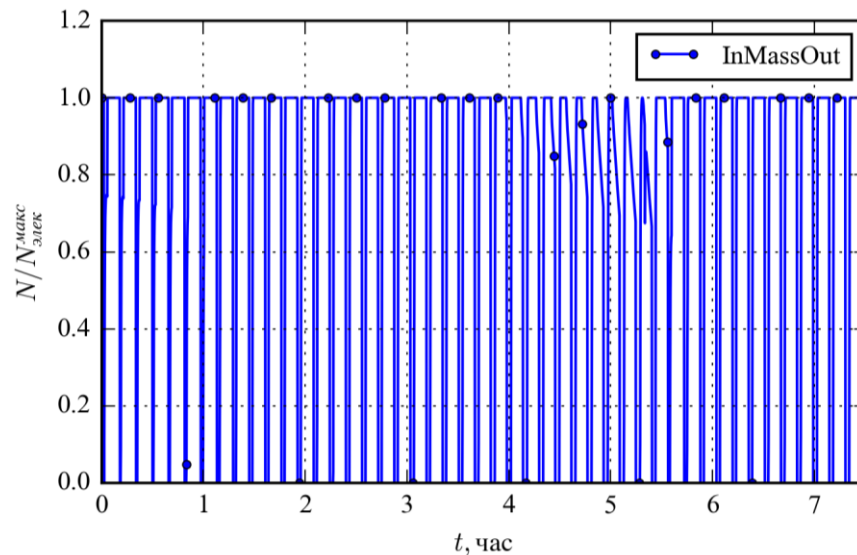


Рисунок 76 – Производительность электролизера, отнесенная к его максимальной возможной производительности



В качестве масштаба использовались: время одного цикла компрессора 40 мин, максимальная производительность электролизера  $N_{\text{элект}}^{\text{макс}} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Средняя производительность электролизера при зарядке составляет 73% от максимальной. По результатам моделирования изоэнтропная эффективность работы компрессора составила 7,5%.

По результатам исследования можно сделать вывод, что предложенная конструкция металлгидридного модуля и схема работы обеспечивают требуемые характеристики по производительности и компрессии водорода при соответствующих условиях по входному давлению водорода и температурному интервалу теплоносителя и могут быть предложены к реализации.

#### 5.1.4 Конструкция металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150

Металлогидридный компрессор ТСК2–3,5/150 (далее – металлгидридный компрессор) состоит из металлгидридных модулей, установленных в теплообменники. Модули соединены с газовой и гидравлической системами.

Принципиальная схема газовой системы металлгидридного компрессора представлена на рисунке 77.

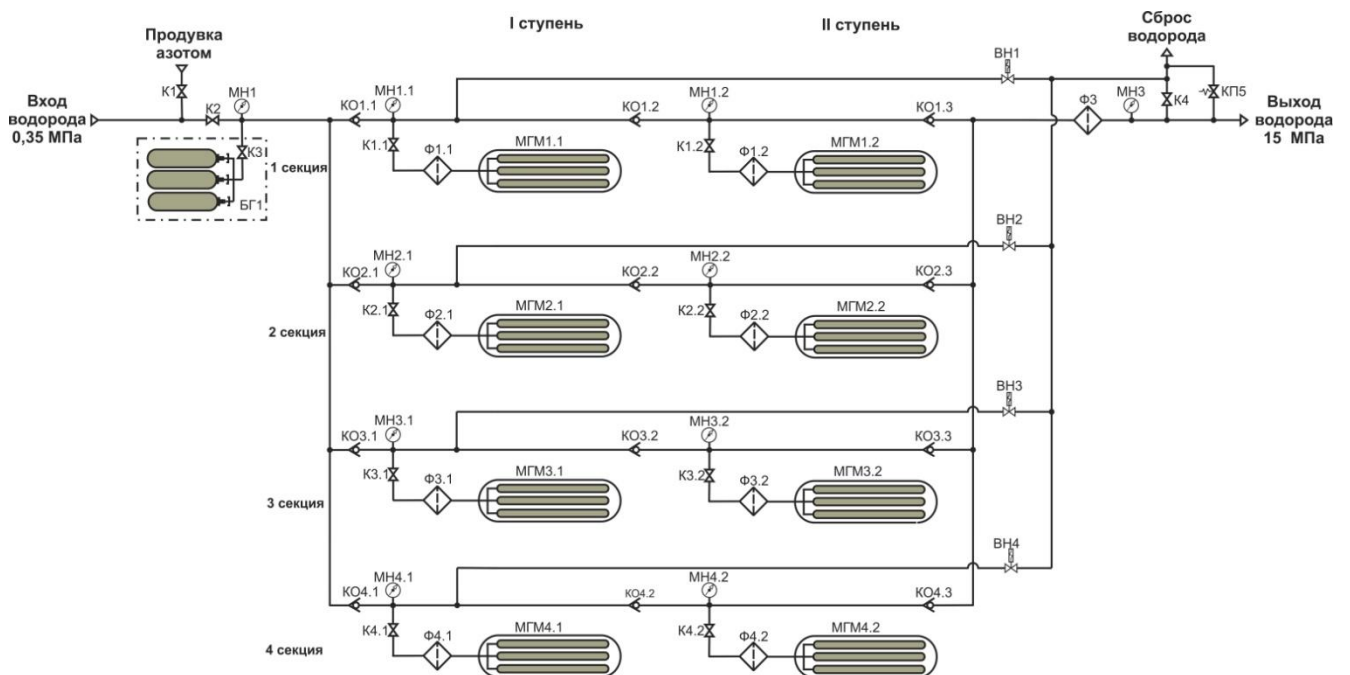


Рисунок 77 – Принципиальная схема газовой системы

В соответствии со схемой металлгидридный компрессор ТСК2–3,5/150 имеет две ступени сжатия и четыре секции. Каждая секция компрессора состоит

из металлгидридного модуля I ступени МГМ1.1–МГМ4.1 и металлгидридного модуля II ступени МГМ1.2–МГМ4.2, которые оборудованы фильтрами Ф1.1–Ф4.1, Ф1.2–Ф4.2 и запорными клапанами К1.1–К4.1, К1.2–К4.2, соответственно.

Водород подается, перемещается от ступени к ступени и отводится из компрессора по газовой системе. Газовая система включает в себя 4 линии: линия низкого давления водорода, линия первой ступени, линия второй ступени, линия высокого давления.

По линии низкого давления металлгидридный компрессор соединяется с источником водорода. В состав линии входят запорные клапаны К1-К3, манометр МН1, газовый ресивер БГ1. В компрессор водород подается по трубопроводу и распределяется в каждую из четырех линий первой ступени.

Линии первой ступени состоят из обратных клапанов КО1.1–КО4.1 и трубопровода для соединения с модулями I ступени МГМ1.1–МГМ4.1, манометров МН1.1–МН4.1, контролирующих давление в ступени, и сбросных пневматических клапанов ВН1–ВН4.

Линии второй ступени состоят из обратных клапанов КО1.2–КО4.2, трубопровода для соединения с модулями II ступени МГМ1.2–МГМ4.2, манометров МН1.2–МН4.2, контролирующих давление в ступени.

Линии второй ступени объединяются в линию высокого давления, которая включает в себя обратные клапаны КО1.3–КО4.3, фильтр Ф3, манометр МН3, запорный клапан К4 и предохранительный клапан КП1.

Подача и отвод теплоносителя в металлгидридные модули, а также поддержание необходимой температуры теплоносителя обеспечиваются гидравлической системой. Схема гидравлической системы показана на рисунке 78.

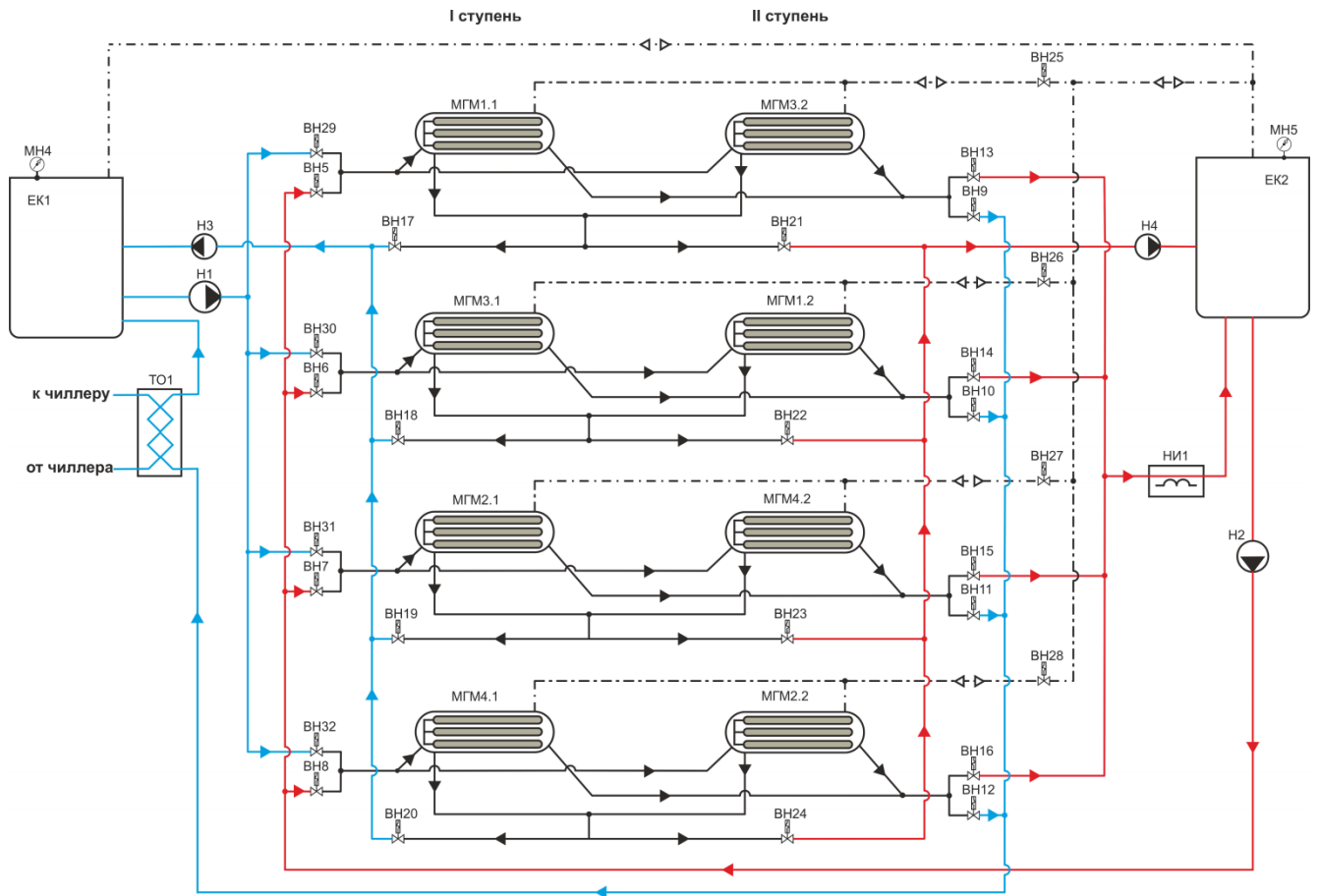


Рисунок 78 – Принципиальная схема гидравлической системы

Гидравлическая система включает в себя контур с охлажденным теплоносителем, контур с нагретым теплоносителем и азотную линию.

Контур с охлажденным теплоносителем состоит из емкости ЕК1, манометра МН4, циркуляционного насоса Н1, откачного насоса Н3, теплообменника ТО1, входных пневматических клапанов ВН29–ВН32, выходных пневматических клапанов ВН9–ВН12 и сливных пневматических клапанов ВН17–ВН20.

Контур с нагретым теплоносителем состоит из емкости ЕК2, манометра МН5, циркуляционного насоса Н2, откачного насоса Н4, индукционного нагревателя НИ1, входных пневматических клапанов ВН5–ВН9, выходных пневматических клапанов ВН13–ВН16 и сливных пневматических клапанов ВН21–ВН24.

Основное назначение и функции азотной линии:

- создание и поддержание азотной атмосферы с избыточным давлением 0,016 МПа;

- предотвращение деградации свойств теплоносителя;
- предотвращение образования вакуума в процессе работы металлгидридного компрессора.

Подача азота в металлгидридные модули осуществляется с помощью пневматических клапанов ВН25–ВН28, установленных в задней части компрессора и соединенных с основным контуром теплоносителя.

Как видно на схеме гидравлической системы, металлгидридные модули МГМ1.1 и МГМ3.2, МГМ3.1 и МГМ1.2, МГМ2.1 и МГМ4.2, МГМ4.1 и МГМ2.2 попарно объединены общими коллекторами. Данная схема реализована на основании анализа графиков на рисунке 68 и позволяет существенно упростить гидравлическую систему, а также снизить количество запорно-регулирующей арматуры.

#### *Принцип работы металлгидридного компрессора*

Принцип работы металлгидридного компрессора описан при компримировании водорода первой секцией, состоящей из металлгидридных модулей МГМ1.1 и МГМ1.2.

Водород под давлением не менее 0,35 МПа поступает в I ступень компрессора, где происходит его сжатие до давления не более 5 МПа. Затем водород из I ступени поступает во II ступень, где происходит его сжатие до давления не более 16 МПа. Далее сжатый водород поступает потребителю. Рабочий цикл компрессора включает две стадии: зарядка модулей водородом и разрядка компримированного водорода из модулей в линию нагнетания. Длительность каждой стадии определяется режимом работы компрессора и в среднем составляет 15–30 мин. На стадии зарядки водород поступает в модуль ступени компрессора, модуль охлаждается теплоносителем при температуре 15–20 °С. По истечении 15–30 мин стадия зарядки оканчивается и начинается стадия разрядки. Модуль компрессора нагревается теплоносителем до температуры 140–150 °С, при этом происходит выделение и компримирование водорода в течение 15–30 мин.

### **5.1.5 Автоматизированная система управления металлогидридным компрессором ТСК2–3,5/150**

Автоматизированная система управления (АСУ) предназначена для автоматического управления и индикации состояния металлогидридного компрессора и обеспечивает его функционирование без постоянного местного обслуживания, кроме регламентных работ.

АСУ состоит из следующих компонентов:

- центрального контроллера АСУ, предназначенного для хранения и выполнения алгоритмов (сценариев) управления контроллерами секций компрессора, контроллером системы охлаждения, контроллером системы нагрева;
- контроллера секций 1, 3 и контроллера секций 2, 4 компрессора, предназначенного для управления исполнительными устройствами и получения информации от датчиков;
- исполнительных устройств: насосы, электромагнитные клапаны, индукционные нагреватели, чиллер;
- датчиков давления и температуры;
- блока питания.

Контроллеры секций управляют попарно работающими секциями 1, 3 и 2, 4, что позволяет распараллелить режим работы центрального контроллера и обеспечить низкоуровневое управление текущим технологическим процессом. Кроме того, это повышает надежность металлогидридного компрессора, так как в случае выхода из строя одной из пар секций работа компрессора будет продолжена на другой паре.

Настройка временных характеристик и алгоритма управления исполнительными устройствами производится через персональный компьютер посредством программы редактора алгоритмов. Программа редактора алгоритмов содержит средства отображения параметров исполнительных устройств, в виде графиков, выводимых на дисплей персональный (графический интерфейс), а также органы управления и элементы индикации состояния и режима работы (мнемоническая схема).

Программное обеспечение АСУ написано для работы в среде "Windows" на IBM совместимом персональном компьютере.

Управление работой исполнительных устройств возможно в дистанционном (ручном) и автоматическом режимах.

Дистанционный (ручной) режим предназначен для проверки работоспособности каждого исполнительного устройства после их установки и подключения всей АСУ, для управления исполнительными устройствами в период «активации» металлгидридных сплавов в модулях компрессора, для отладки режимов работы металлгидридного компрессора. Работа в ручном режиме осуществляется с помощью мнемонической схемы (рисунок 79), которая выводится на дисплей блока управления или компьютера. Для включения/выключения исполнительного устройства необходимо нажать на соответствующую иконку мнемонической схемы.

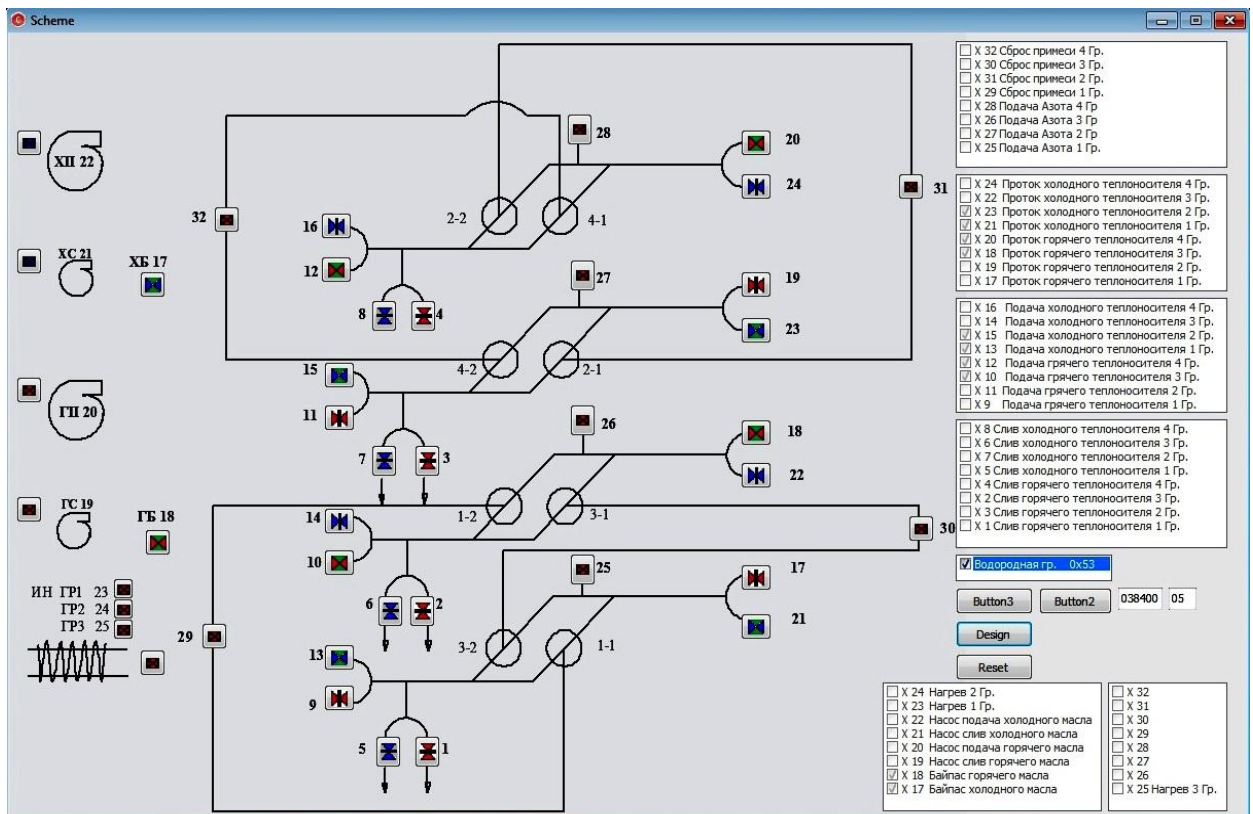
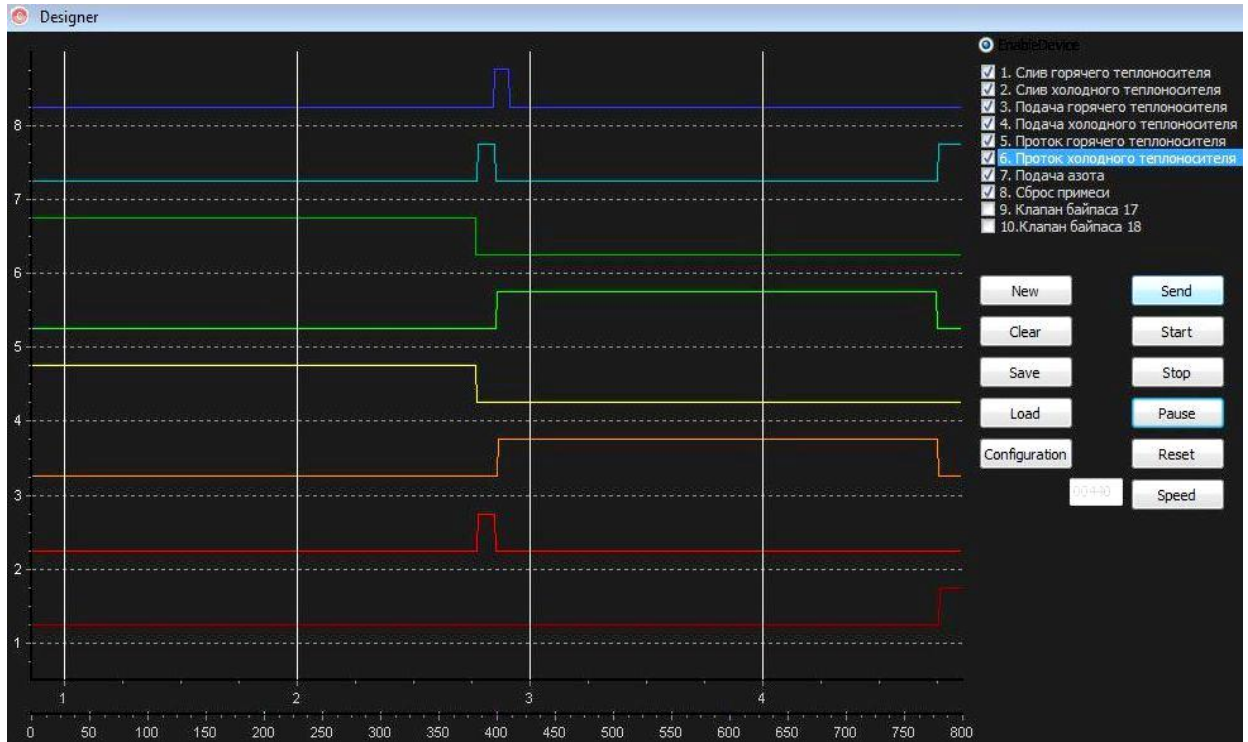


Рисунок 79 – Мнемоническая схема

Графический интерфейс программы редактора алгоритма и настройки автоматического режима изображен на рисунке 80.



*Рисунок 80 – Графический интерфейс программы редактора алгоритма и настройки автоматического режима*

В правой части графического интерфейса программы редактора алгоритма находится рабочая панель, на которой выведен список исполнительных устройств и кнопки конфигурирования.

В левой части графического интерфейса программы редактора алгоритма находится поле редактора, с помощью которого создаются, корректируются и загружаются управляющие сценарии для каждого отмеченного исполнительного устройства. Горизонтальными линиями обозначено значение соответствующего исполнительного устройства (включено/выключено), вертикальными линиями – секции компрессора. Нижняя шкала – временная шкала длительности цикла.

Создание и редактирование сценария производится следующим образом:

- щелчком на списке устройств выбрать нужное устройство;
- щелчком на графической панели выбрать место времени для начала изменения величины;
- изменяя значение элемента, установить уровень для выбранного устройства;

- щелчком на графической панели выбрать конец времени для выбранной величины.

Длительность цикла задается в окне рядом с кнопкой «Speed» на рабочей панели редактора алгоритма.

Таким образом, разработанная АСУ металлогидридного компрессора имеет высокую надежность, позволяет легко, гибко и быстро корректировать режим работы компрессора.

### **5.1.6 Сборка металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150. Результаты экспериментального исследования металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150**

После изготовления всех деталей металлогидридного компрессора, а также закупки основного оборудования были выполнены работы по сборке, монтажу и пуско-наладке (рисунок 81). Эти работы состояли из следующих этапов:

- засыпка металлогидридного материала в модули компрессора;
- проверка на герметичность модулей компрессора;
- сборка модулей компрессора с теплообменником;
- установка модулей компрессора и другого оборудования согласно плану размещения;
- монтаж газовой и гидравлической систем и проверка их на герметичность;
- пробный пуск и т.д.

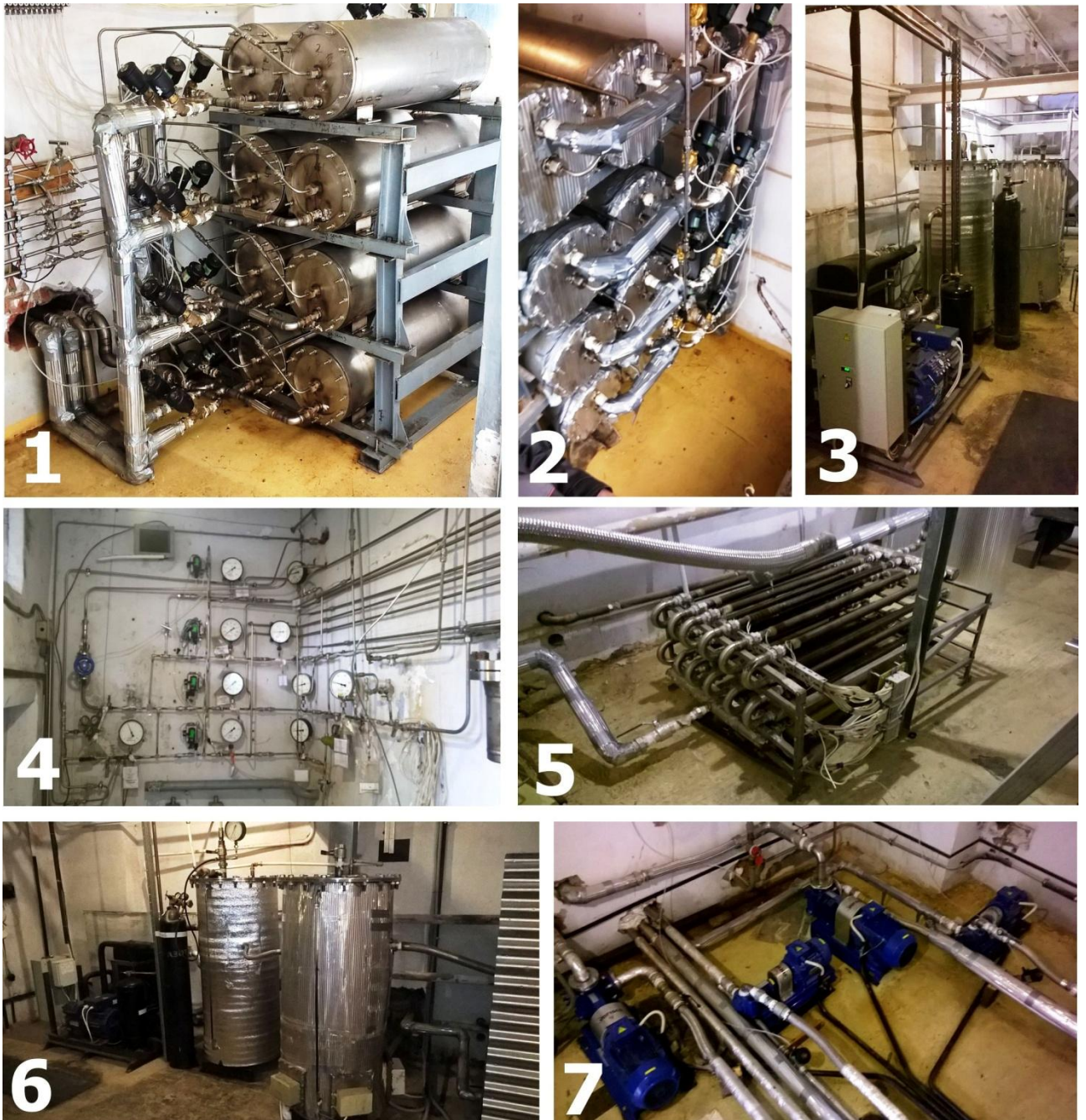




*Рисунок 81 – Сборка модулей металлгидридного компрессора ТСК2-3,5/150*

На рисунке 82 представлен внешний вид металлгидридного компрессора ТСК2-3,5/150 с периферийным оборудованием.





*Рисунок 82 – Внешний вид металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150 с основным оборудованием: 1 – вид спереди металлгидридного компрессора, 2 – вид сзади металлгидридного компрессора, 3 – система охлаждения, 4 – газовая система, 5 – система нагрева, 6 – емкости с теплоносителем, 7– насосы*

Перед запуском компрессора в работу была проведена процедура «активации» металлгидридных сплавов, засыпанных в модули компрессора.

Экспериментальные исследования проводились при рабочих параметрах компрессора ТСК2–3,5/150, приведенных в таблице 18.

Таблица 18 – Параметры металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150

Параметр	Значение
Давление водорода на входе, МПа	0,35–0,4
Давление водорода на выходе, МПа	15–15,5
Общий объем заполняемого ресивера (14 баллонов объемом 0,04 м <sup>3</sup> и линия нагнетания объемом 0,04 м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	0,6
Температура теплоносителя при охлаждении, °С	15–20
Температура теплоносителя при нагреве, °С	155–160
Расход теплоносителя на модуль, кг/с	2
Длительность рабочего цикла, минуты	28
	38
	48

На рисунке 83 изображены графики изменения давлений во второй секции компрессора ТСК2–3,5/150 при заполнении ресивера объемом 0,6 м<sup>3</sup> (длительность цикла 38 минут).

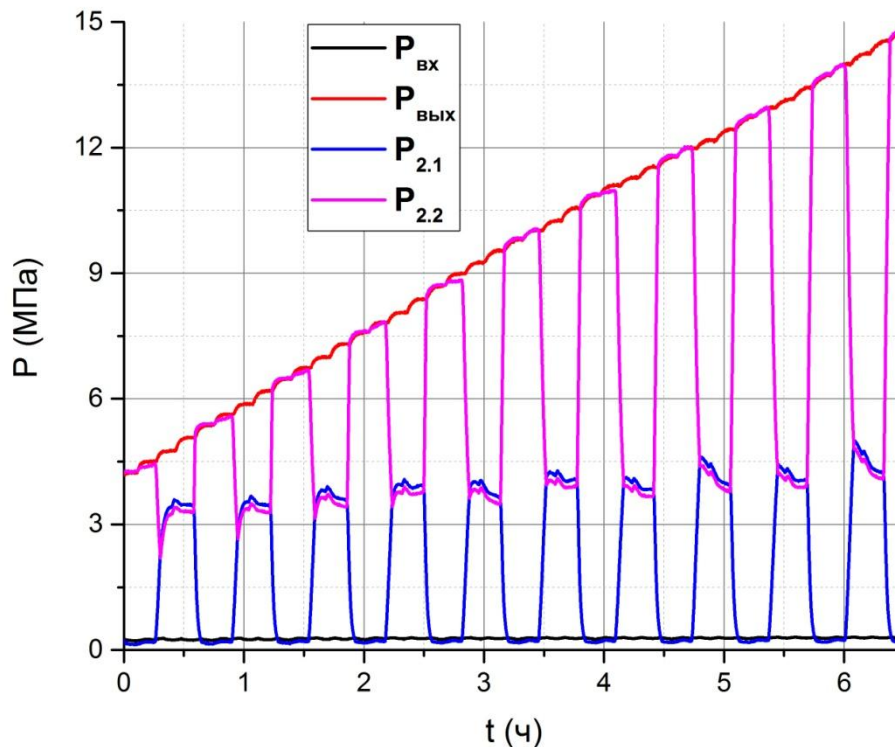


Рисунок 83 – Изменения давлений в процессе работы компрессора ТСК2–3,5/150 при заполнении ресивера:  $P_{вх}$  – давление водорода на входе в компрессор,  $P_{вых}$  – давление водорода в ресивере,  $P_{2.1}$  – давление водорода в первой ступени второй секции компрессора,  $P_{2.2}$  – давление водорода во второй ступени второй секции компрессора

Видно, что давление водорода  $P_{вх}$  на входе в компрессор практически не изменяется, а давление  $P_{вых}$  внутри ресивера постоянно увеличивается, таким

образом обеспечивается непрерывность процессов поглощения и компримирования водорода. Также на графиках отчетливо заметно, что давление десорбции первой ступени  $P_{2.1}$  превышает давление абсорбции второй ступени  $P_{2.2}$ . Кроме того, стоит отметить стабильность и равномерность рабочего цикла второй секции второй ступени компрессора.

На рисунке 84 показано, что система нагрева обеспечивает поддержание температуры теплоносителя на входе в компрессор в диапазоне 155–160 °С, а система охлаждения – в диапазоне 15–20 °С.

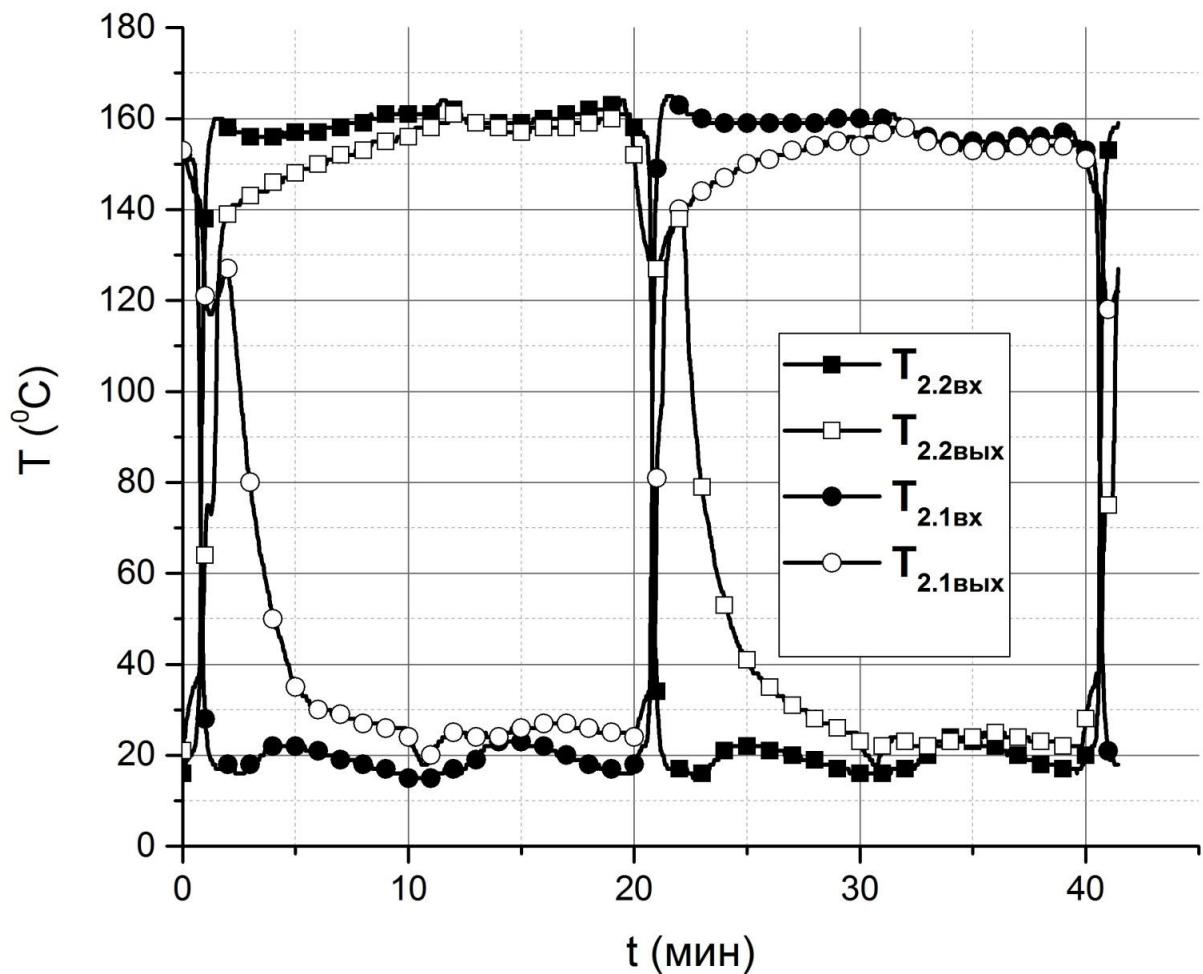
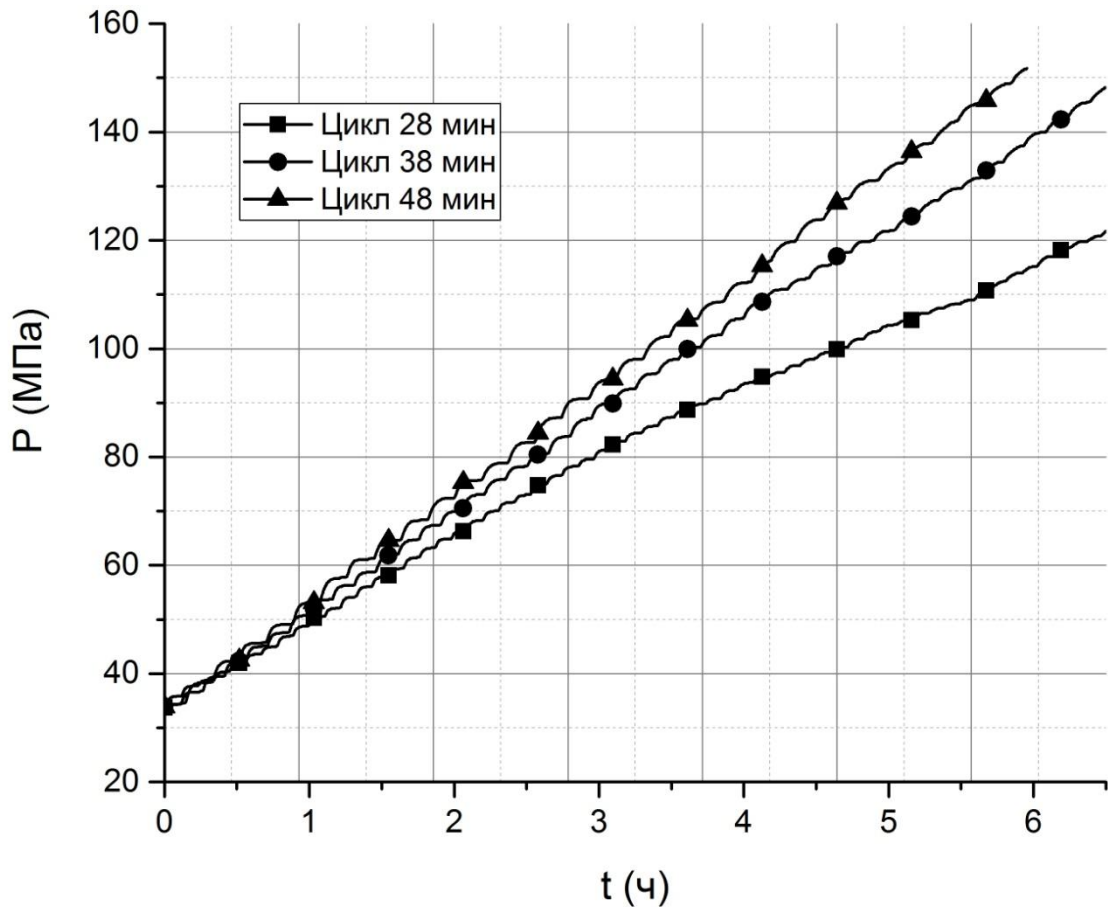


Рисунок 84 – Изменение температуры теплоносителя в первой и второй ступенях металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150 за цикл длительностью 38 минут:  $T_{2.1вх}$  – температура на входе в первую ступень второй секции компрессора,  $T_{2.1вых}$  – температура на выходе из первой ступени второй секции компрессора,  $T_{2.2вх}$  – температура на входе во вторую ступень второй секции компрессора,  $T_{2.2вых}$  – температура на выходе из второй ступени второй секции компрессора



Влияние длительности цикла работы металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150 на изменение давления в ресивере представлено на рисунке 85.



*Рисунок 85 – Изменение давления в ресивере в процессе работы металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150 при различных значениях длительности цикла*

Из графиков установлено, что при длительности цикла 28 минут средняя производительность компрессора составляет  $\sim 10 \text{ м}^3/\text{ч}$ , при длительности цикла 38 минут средняя производительность компрессора составляет  $\sim 12 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а при цикле 48 минут –  $\sim 13 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

## **5.2 Разработка и создание системы компримирования водорода на основе металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150**

Как было отмечено ранее, одним из главных преимуществ металлгидридных компрессоров водорода является возможность утилизировать низкопотенциальное тепло. Применительно ко многим химическим,

металлургическим и энергетическим предприятиям источником такого тепла является водяной пар при температуре от 100 до 150 °С. При этом в технологических процессах таких предприятий большие объемы водяного пара и охлаждающей воды сбрасываются в дренажные системы, что может сказываться на эффективности этих процессов. Одним из способов избежать этого является возможность превратить низкопотенциальную энергию пара и воды в высокопотенциальную энергию компримированного водорода с помощью металлгидридных компрессоров.

Для этих целей был разработан, изготовлен и испытан опытно-промышленный металлгидридный компрессор водорода ТСК1–3,5/150, предназначенный для повышения давления электролизного водорода от 0,35 до 15 МПа с производительностью до 15 м<sup>3</sup>/ч с использованием воды при температуре 15–20 °С для охлаждения и водяного пара при температуре 140–150 °С для нагрева.

### 5.2.1 Конструкция металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150

Металлогидридный компрессор ТСК1–3,5/150 (далее – металлгидридный компрессор) (рисунок 86) состоит из 12 модулей с металлгидридом 1, герметично вмонтированных в теплообменники 2, установленные на раме 3. Теплообменники соединены с гидравлической системой 4. Модули с помощью вентиля 8 соединены с газовой системой.

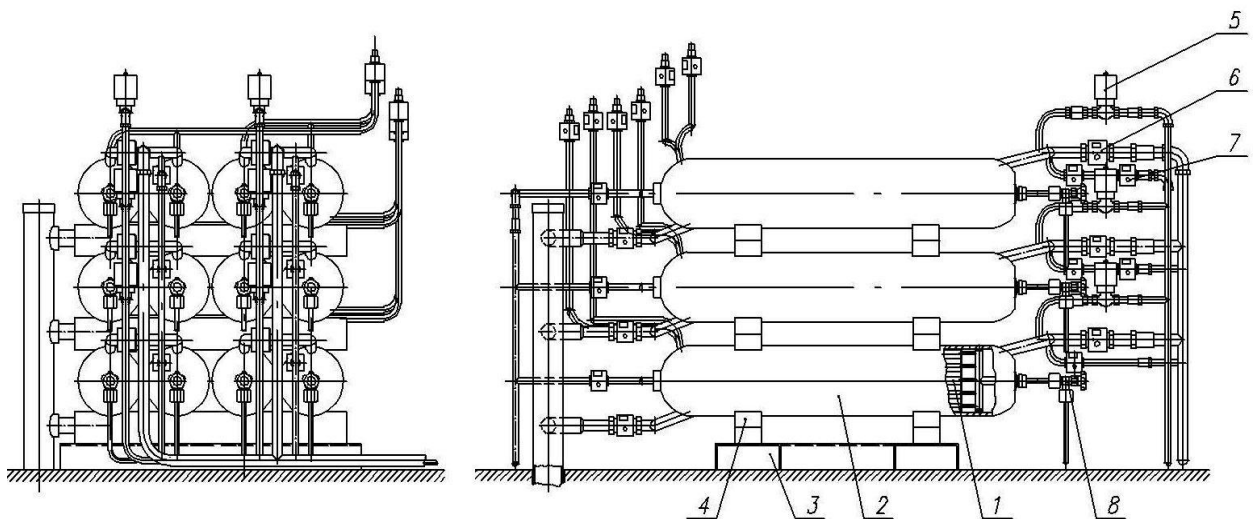


Рисунок 86 – Металлогидридный компрессор ТСК1–3,5/150

Конструкция металлгидридного модуля с теплообменником показана на рисунке 87.

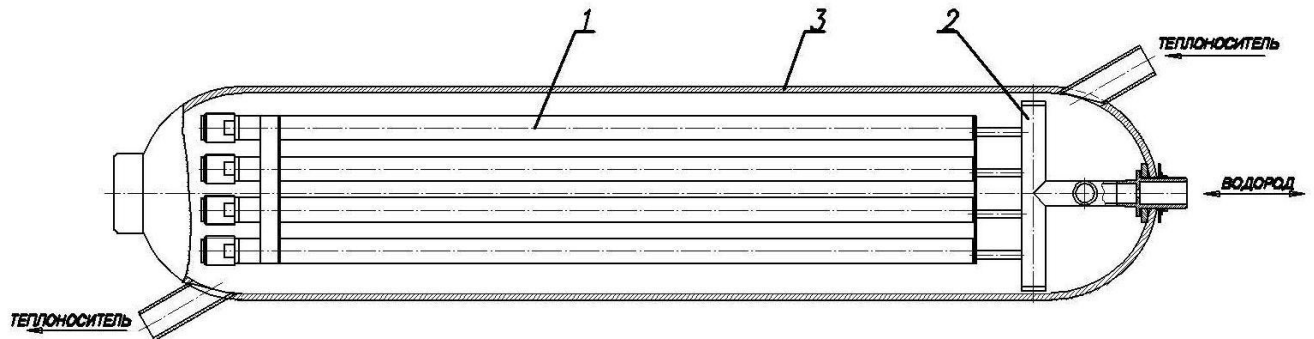


Рисунок 87 – Металлогидридный модуль

Металлогидридный модуль состоит из 16 трубок. В качестве прототипа трубки для I ступени выбран реактор ЭМ–1.1, а для II ступени – реактор ЭМ–1.2. Трубки 1 соединены в общий коллектор 2, который через прокладку с помощью резьбового соединения прикреплен к теплообменнику 3. Чтобы снизить тепловые потери, на корпус теплообменника 3 нанесено несколько слоев теплозащитной краски.

Основные параметры металлгидридных модулей в сборе с теплообменником представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Основные параметры металлгидридных модулей

Параметр	Металлогидридный модуль I ступени с теплообменником	Металлогидридный модуль II ступени с теплообменником
1. Прототип трубки	Реактор ЭМ–1.1	Реактор ЭМ–1.2
2. Количество трубок, шт.	16	
3. Тип сплава	LaNi <sub>5</sub>	La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub>
4. Масса сплава, кг	14	10
5. Обратимая водородоемкость модуля, м <sup>3</sup>	1,88	1,34
6. Габаритные размеры модуля с теплообменником	длина 1200 мм, диаметр 220 мм	

Металлогидридный компрессор имеет две ступени сжатия. Каждая ступень компрессора состоит из трех секций, что обеспечивает непрерывный процесс компримирования водорода. Схема работы компрессора показана на рисунке 88.

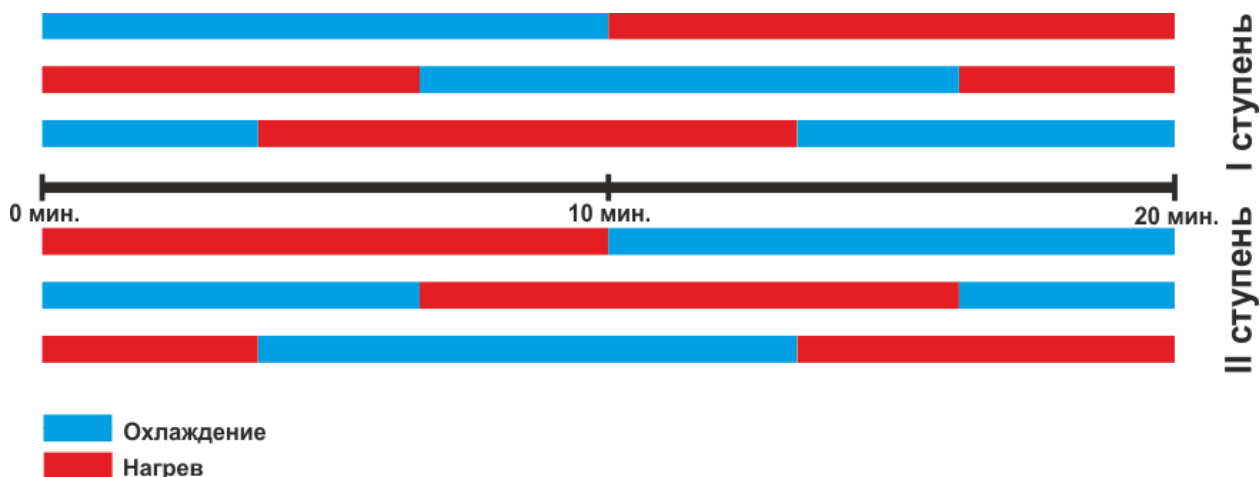


Рисунок 88 – Схема работы компрессора ТСК1–3,5/150

Принципиальная гидрогазовая схема металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 представлена на рисунке 89. Эта схема включает в себя газовую и гидравлическую системы.

Назначение газовой системы – подводить газ к компрессору, направлять его от ступени к ступени и отводить в нагнетательную линию. Схема газовой системы компрессора ТСК1–3,5/150 аналогична описанной выше схеме для компрессора ТСК2–3,5/150.

Гидравлическая систем предназначена для подачи и отвода теплоносителей и включает в себя три линии: паровую, водяную и воздушную.

Паровая линия обеспечивает нагрев модулей компрессора. Пар подводится к штуцеру «Подвод пара» входного коллектора, который соединяется с теплообменником металлгидридного модуля. Управление подачей пара осуществляется электромагнитными клапанами ВН1.1, ВН1.6, ВН2.1, ВН2.6, ВН3.1, ВН3.6. Сброс пара из модулей производится через выходной коллектор с помощью шаровых кранов с электроприводом ВН1.2, ВН1.7, ВН2.2, ВН2.7, ВН3.2, ВН3.7 в дренаж.

Водяная линия обеспечивает охлаждение модулей компрессора. Вода подводится к штуцеру «Подвод воды» входного коллектора, который соединяется с теплообменником металлгидридного модуля. Управление подачей воды осуществляется шаровыми кранами с электроприводом ВН1.3, ВН1.8, ВН2.3,



ВН2.8, ВН3.3, ВН3.8. Слив воды из модулей производится через выходной коллектор с помощью шаровых кранов с электроприводом ВН1.4, ВН1.9, ВН2.4, ВН2.9, ВН3.4, ВН3.9 в дренаж.

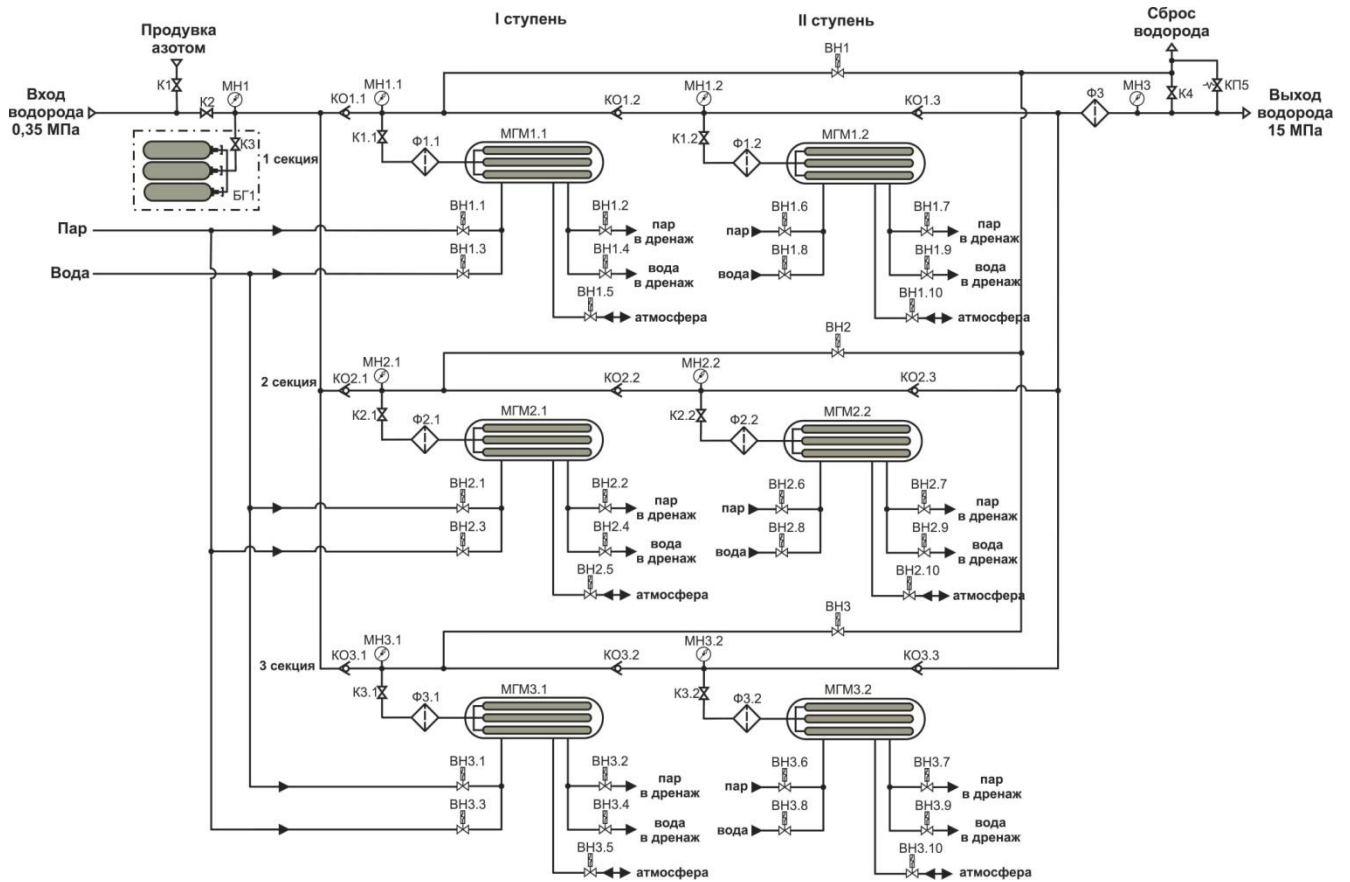


Рисунок 89 – Принципиальная гидрогазовая схема металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150

Воздушная линия обеспечивает поступление воздуха в теплообменники модулей компрессора при сливе воды. Воздух подводится к штуцеру «Подвод воздуха» входного коллектора, который соединяется с теплообменником металлгидридного модуля. Управление подачей воздуха осуществляется шаровыми кранами с электроприводом ВН1.5, ВН1.10, ВН2.5, ВН2.10, ВН3.5, ВН3.10.

АСУ металлгидридным компрессором ТСК1–3,5/150 практически идентична АСУ металлгидридным компрессором ТСК2–3,5/150 и отличается только составом основных компонентов.

АСУ металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 состоит из следующих

КОМПОНЕНТОВ:

- центрального контроллера АСУ, предназначенного для хранения и выполнения алгоритмов (сценариев) управления контроллерами секций компрессора;

- контроллера секции 1, контроллера секции 2 и контроллера секции 3 компрессора, предназначенных для управления исполнительными устройствами и получения информации от датчиков;

- исполнительных устройств: электромагнитные клапаны, шаровые краны с электроприводом;

- датчиков давления и температуры;

- блока питания.

Настройка временных характеристик и алгоритма управления исполнительными устройствами производится через персональный компьютер посредством программы редактора алгоритмов. Программа редактора алгоритмов содержит средства отображения параметров исполнительных устройств, в виде графиков, выводимых на дисплей персональный компьютер (графический интерфейс).

Внешний вид металлогидридного компрессора ТСК1–3,5/150 представлен на рисунке 90.



*Рисунок 90 – Внешний вид металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150*

*Принцип работы металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150*

Водород давлением не менее 0,4 МПа поступает в I ступень компрессора, где происходит его сжатие до давления не более 5 МПа. Затем водород из I ступени поступает во II ступень, где происходит его сжатие до давления не более 16 МПа. Далее сжатый водород поступает потребителю. Рабочий цикл компрессора включает две стадии: зарядка модулей водородом и разрядка компримированного водорода из модулей в линию нагнетания. Длительность каждой стадии определяется режимом работы компрессора, в среднем составляет 10–15 минут. На стадии зарядки водород поступает в модуль ступени компрессора, модуль охлаждается водой при температуре 15–20 °С. По истечении 10–15 минут стадия зарядки оканчивается и начинается стадия разрядки. Модуль компрессора нагревают водяным паром до температуры 140–150 °С, при этом происходит выделение и компримирование водорода.

## 5.2.2 Результаты экспериментальных исследований металлгидридного компрессора ТСК1-3,5/150

Экспериментальные исследования проводились при рабочих параметрах компрессора, приведенных в таблице 20.

Таблица 20 – Параметры металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150

Параметр	Значение
Давление водорода на входе, МПа	0,35–0,4
Давление водорода на выходе, МПа	15–15,5
Общий объем заполняемого ресивера и линии нагнетания, м <sup>3</sup>	0,6
Температура воды при охлаждении, °С	10–15
Расход воды на модуль при охлаждении, кг/с	1,1
Температура водяного пара при нагреве, °С	150–160
Давление водяного пара при нагреве, МПа	не более 0,6
Расход водяного пара на модуль при нагреве, кг/ч	10
Длительность рабочего цикла, минуты	20

На рисунке 91 показано изменение температур первой и второй ступеней металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 за рабочий цикл в 20 минут.

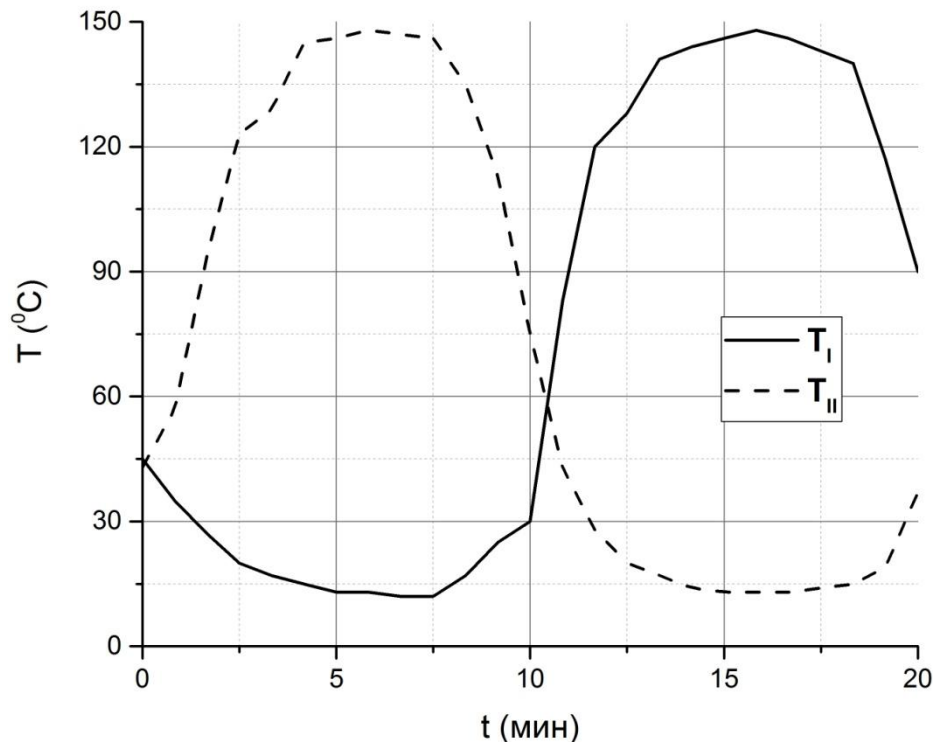


Рисунок 91 – Изменение температур первой и второй ступеней металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 за рабочий цикл в 20 минут

Исследования работы металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 проводились в течение 12 месяцев с суммарным временем наработки 6060 часов.

В соответствии с режимом работы компрессора продолжительность одного цикла сорбции/десорбции 20 минут и, таким образом, за 12 месяцев эксплуатации каждая из ступеней отработала по 18 180 циклов.

На рисунке 92 показано, что за этот период произошло снижение средней производительности компрессора с 10–11 до 7–8 м<sup>3</sup>/ч.

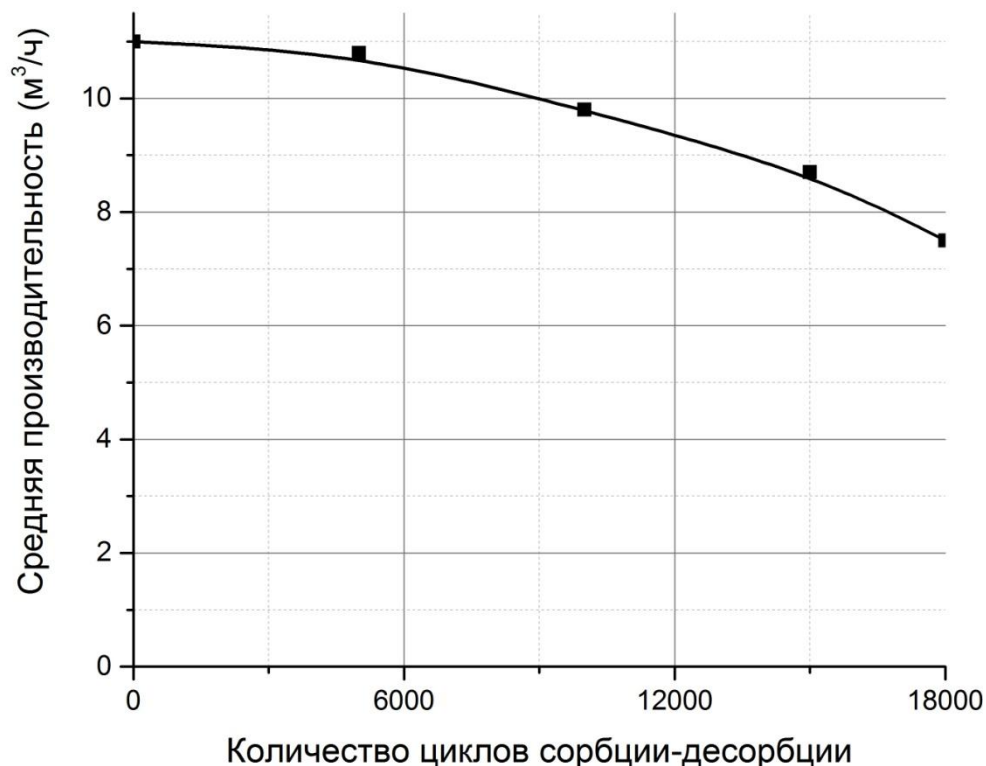


Рисунок 92 – Зависимость средней производительности металлгидридного компрессора ТСК1–3,5/150 от количества циклов сорбции/десорбции

Для определения причин снижения производительности компрессора было проведено исследование свойств сплавов I и II ступеней данного компрессора после 10 и 18 180 циклов сорбции/десорбции водорода.

Для изучения свойств сплавов были разобраны по одному модулю I и II ступеней компрессора и от каждого модуля отсоединены трубки с металлгидридным порошком. Далее металлгидрид в каждой трубке был «отравлен» СО для безопасного извлечения металлгидрида и сохранения его гидридной фазы.

Изотермы при температуре 30 °С для образцов металлгидридных порошков после 10 и после 18 180 циклов сорбции/десорбции водорода

представлены на рисунке 93. Экспериментальные данные изотерм были дополнительно аппроксимированы моделью фазового равновесия в системах интерметаллид–водород [153]. Уточнение экспериментальных данных для всех образцов проводилось в предположении одного сегмента плато; показатель качества подгонки  $R = 0.003$ . Более подробный анализ изменений, вызванных циклированием, может быть произведен путем сравнения параметров аппроксимации (таблица 21).

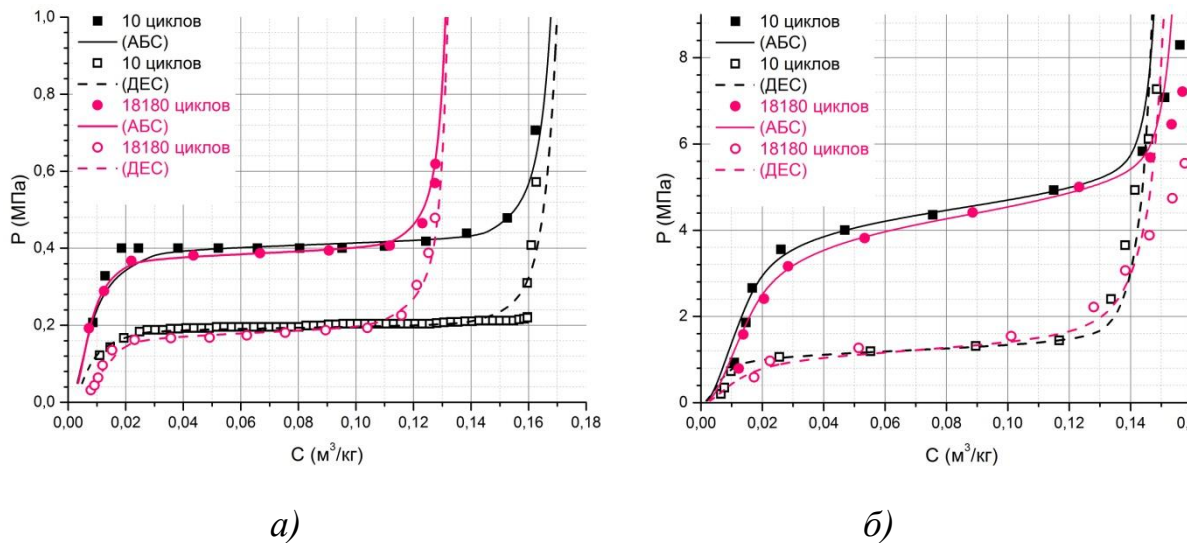


Рисунок 93 – Изотермы сорбции и десорбции для сплавов  $\text{LaNi}_5$  (а) и  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  (б) при температуре  $30^\circ\text{C}$ . Экспериментальные точки (заполненные – абсорбция, пустые – десорбция) и расчетные кривые (сплошные – абсорбция, пунктир – десорбция)

Многочисленное циклирование  $\text{LaNi}_5$  приводит к уменьшению водородоемкости на  $\sim 23\%$ , равновесного давления десорбции на  $\sim 7\%$  и увеличению гистерезиса на  $3\%$ . Кроме того, произошло искажение изотерм десорбции и абсорбции в виде увеличения угла наклона плато и появления значительной положительной асимметрии, указывающей на более плавный переход от  $\alpha$  до  $\alpha+\beta$ .

У  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ , напротив, после циклирования не наблюдалось значительных изменений водородоемкости, равновесного давления десорбции и гистерезиса. Основные изменения относятся к изотерме десорбции, демонстрирующей более высокий угол наклона плато.

Таблица 21 – Численные значения параметров аппроксимации (рисунок 93)

Параметр	LaNi <sub>5</sub>		La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Ni <sub>5</sub>	
	10 циклов	18180 циклов	10 циклов	18180 циклов
Предельная (асимптотическая) концентрация водорода, м <sup>3</sup> /кг	0,210(10)	0,162(4)	0,183(5)	0,192(2)
Критическая температура, К	500(9)	503(4)	468(3)	462(3)
Фугитивность плато десорбции, атм	1,9486(7)	1,8047(2)	12,340(1)	12,50(1)
Потери энергии на гистерезис, Дж/моль	1863(2)	1926(5)	3319(8)	3200(100)
Десорбция: параметр полуширины статистического распределения давления плато	0,143(7)	0,344(6)	0,146(1)	0,21(1)
Десорбция: вклад профиля Лоренца в распределение	0,40(1)	0,39(2)	0,464(4)	0,8(1)
Десорбция: асимметрия распределения	0,50(1)	2,54(8)	0,00(2)	-0,10(7)
Десорбция: коэффициент наклона плато	0,01(-)	0,195(4)	1(-)	1(-)
Абсорбция: параметр полуширины статистического распределения давления плато	0,14(2)	0,133(7)	0,140(7)	0,18(2)
Абсорбция: вклад профиля Лоренца в распределение	0,40(1)	0,390(7)	0,44(8)	0,45(7)
Абсорбция: асимметрия распределения	0(1)	1,5(4)	2,9(4)	2,3(4)
Абсорбция: коэффициент наклона плато	0,01(-)	0,13(5)	1(-)	1(-)

Морфология и фракционный состав образцов LaNi<sub>5</sub> и La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Ni<sub>5</sub> показаны на рисунках 94-95 соответственно. Фотографии сканирующего электронного микроскопа (А, В) и графики численного распределения частиц (С) относятся к образцам после 10 циклов сорбции/десорбции, фотографии сканирующего электронного микроскопа (D, E) и графики численного распределения частиц (F) относятся к образцам после 18180 циклов сорбции/десорбции.

Многократное циклирование приводит к изменению морфологии обоих типов сплавов. Образцы после 10 циклов состоят из смеси довольно больших (x100 мкм) и более мелких (< 50 мкм) твердых частиц; размеры 80% от общего числа частиц были меньше 30 мкм для LaNi<sub>5</sub> и 50 мкм для La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Ni<sub>5</sub>. После 18180 циклов средний размер частиц уменьшается до 5–7 мкм и появляется большое количество микротрещин в оставшихся (> 50 мкм) частицах.



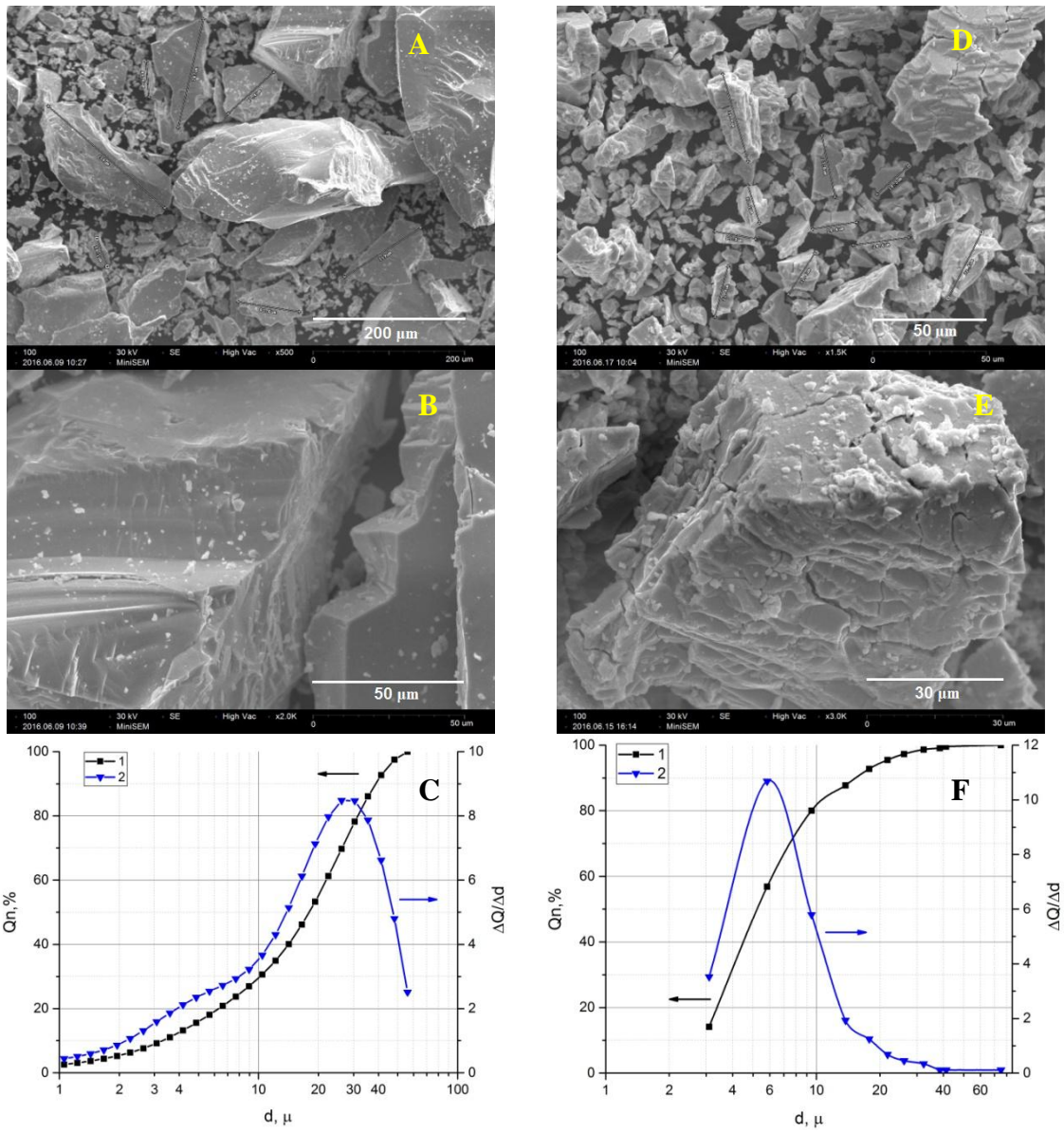


Рисунок 94 – Фотографии СЭМ (А, В, D, E) и кривые численного распределения частиц (С, F, 1– интегральная, 2 –дифференциальная) для образцов  $\text{LaNi}_5$  после 10 циклов (А-С) и после 18180 циклов (D-F)



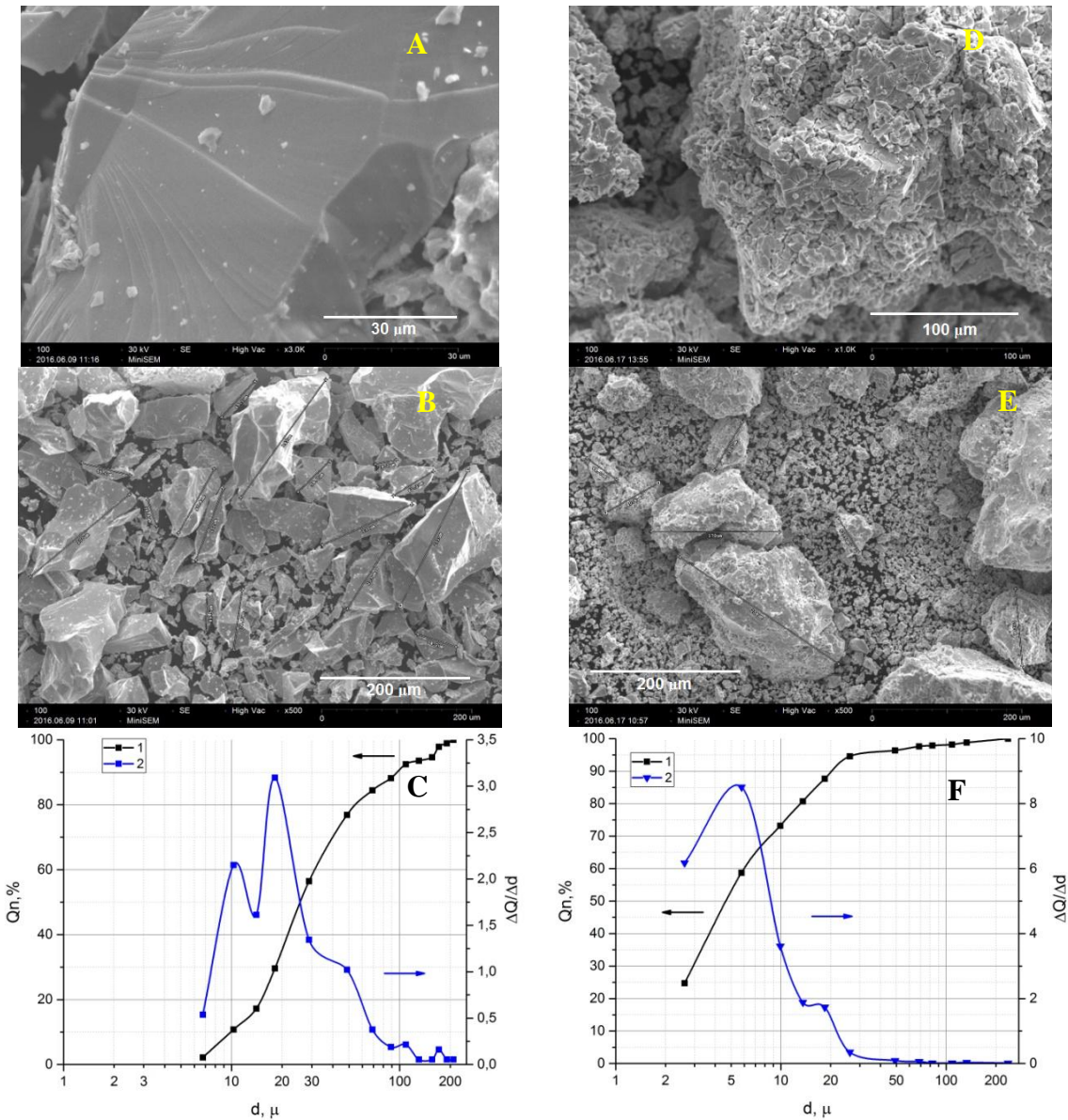
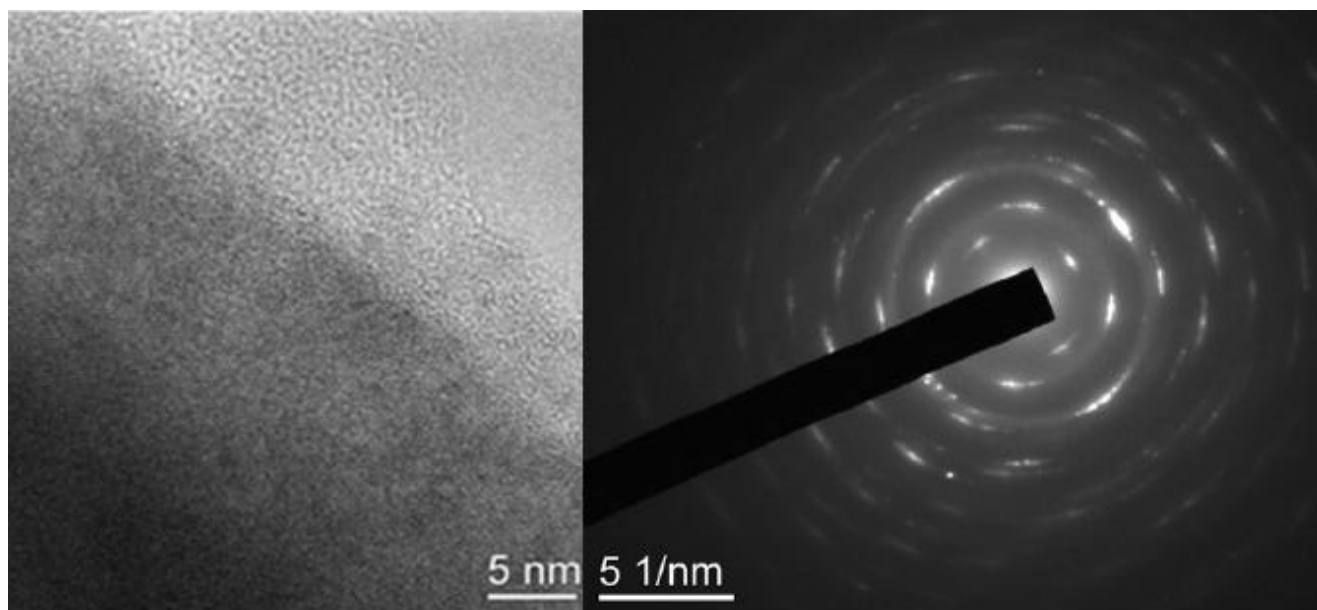
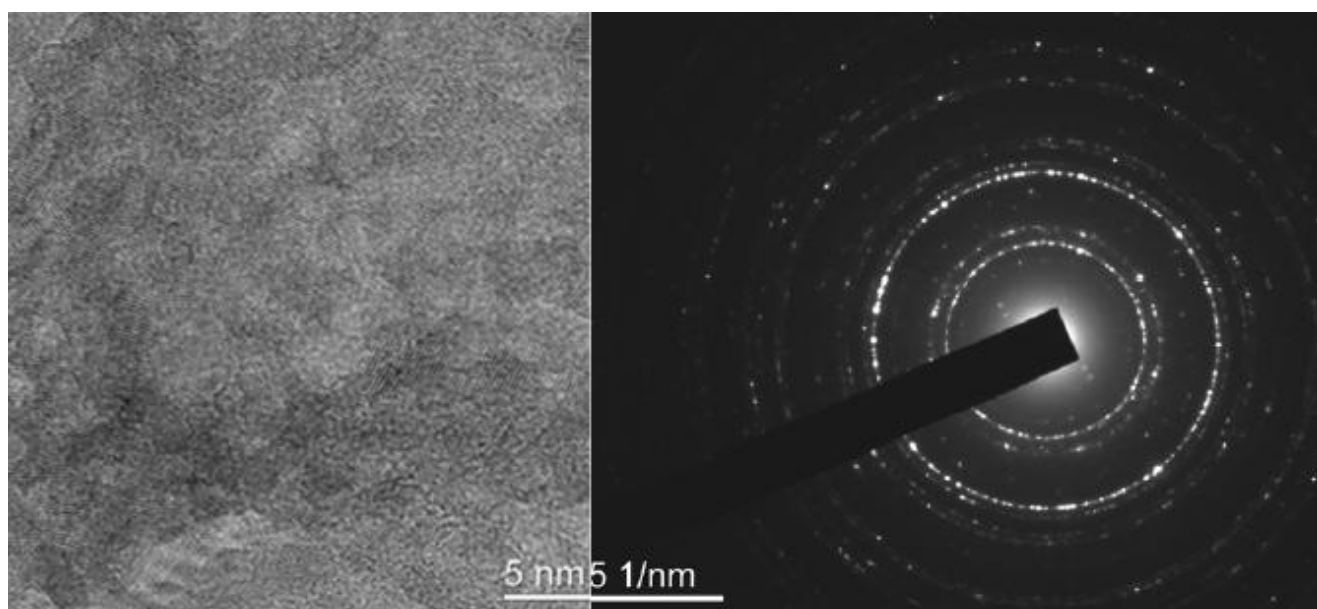


Рисунок 95 – Фотографии СЭМ (А, В, D, E) и кривые численного распределения частиц (С, F, 1– интегральная, 2 –дифференциальная) для образцов  $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$  после 10 циклов (А-С) и после 18180 циклов (D-F)

Сравнение микрофотографий высокого разрешения ПЭМ с картинками электронной дифракции исходного и после 18180 циклов сорбции/десорбции образцов  $LaNi_5$  (рисунки 96а и 96б, соответственно) показало, что многократное циклирование приводит к измельчению зерна.



а)



б)

*Рисунок 96 – Микрофотографий высокого разрешения ПЭМ и картины электронной дифракции исходного (а) и после 18180 циклов сорбции/десорбции (б) образцов  $LaNi_5$*

Элементный и фазовый составы исходных сплавов дополнительно были аттестованы с помощью рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФЛА) и РФА. РФЛА проводился на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Х-Арт М» СОМІТА. Падающее излучение – тормозной спектр серебряного анода, детектор – Si(Li). Спектр образца регистрировался с шагом 20 эВ. Отнесение наблюдаемых пиков производилось с привлечением справочной

литературы [162], а также на основании экспериментальных РФЛА данных, полученных в работе [163] для оксидов индивидуальных La и Ce.

Спектры рентгеновской флюоресценции исходных сплавов (пример спектра для сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  приведен на рисунке 97) показали, что содержание в них элементов с атомным номером бóльшим или равным магнию (кроме соответствующих лантаноидов и никеля) не превышает 0,1 масс. % по каждому элементу.

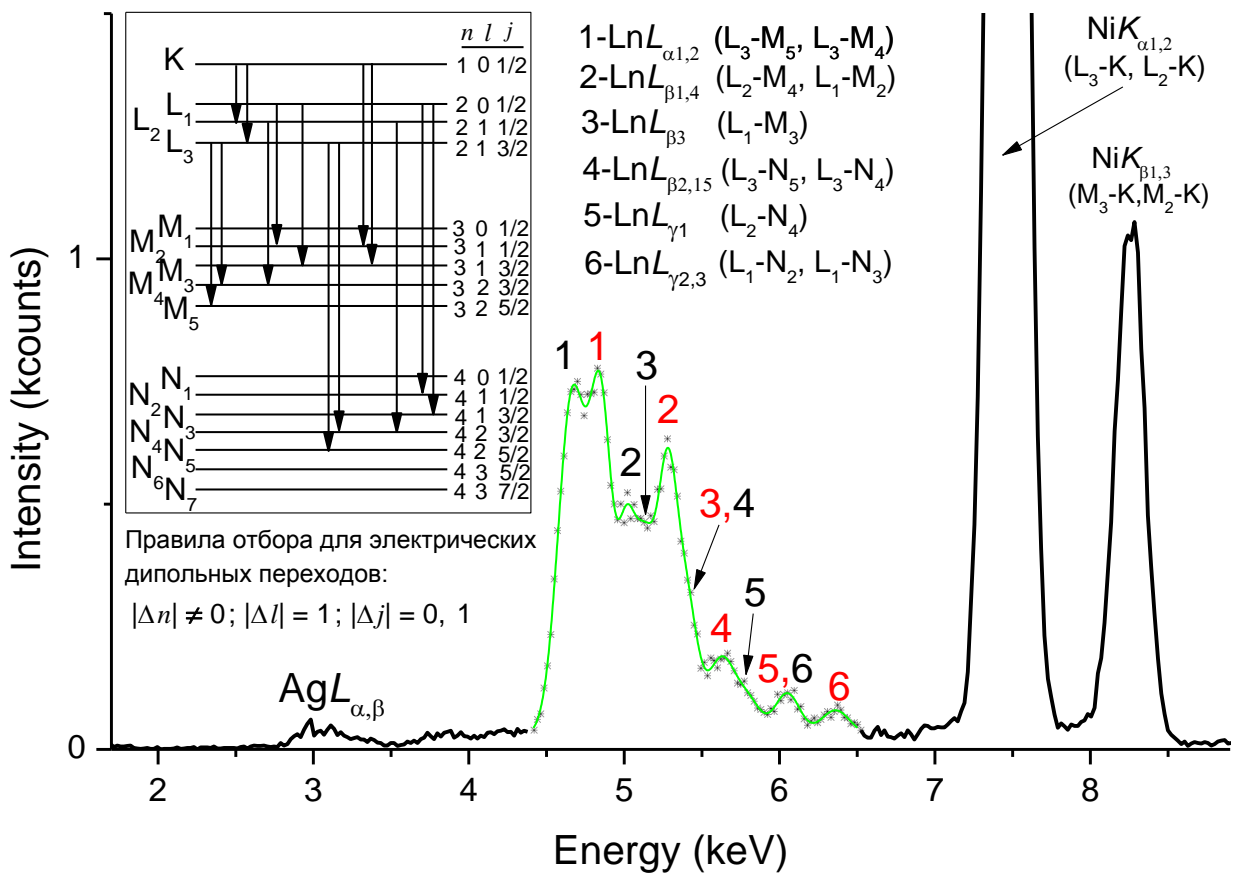


Рисунок 97 – Спектр рентгеновской флюоресценции исходного сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$

Для наглядности ось ординат обрезана до значения 1,5 тыс. отсчетов, причем сигнал, отвечающий линии  $\text{NiK}_{\alpha}$ , имеет интенсивность  $\sim 7$  тыс. отсчетов. Для удобства интерпретации спектра характеристические рентгеновские переходы для La, Ce и Ni, удовлетворяющие правилам отбора для электрических дипольных переходов, схематически представлены на вставке слева как часть диаграммы Гроттриана. На участке от 4,4 до 6,5 кэВ экспериментальный спектр (звездочки) аппроксимирован суммой (зеленая гладкая кривая) 10 гауссовых

кривых, центроиды которых отвечают положениям соответствующих линий *L*-серии для La (черные цифры) и Ce (красные).

Также детальный анализ участка спектра сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  в диапазоне от 4,4 до 6,5 кэВ, то есть там, где проявляются наиболее интенсивные линии рентгеновской флюоресценции *L*-серии обоих лантаноидов, позволяет сделать оценочное заключение о примерном равенстве атомного содержания La и Ce в образце.

Рентгенограмма исходного сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ , изображенная на рисунке 98, может быть проиндцирована в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 4,9411 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9879 \text{ \AA}$ , которые были вычислены с использованием данных об угловых положениях всех тех пиков на экспериментальной дифрактограмме из диапазона  $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ , у которых относительная интегральная интенсивность превосходит 5. Это подтверждается нижней половиной рисунка 98, где приведена теоретическая дифрактограмма для интерметаллида  $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$  со структурным типом  $\text{CaCu}_5$ , построенная при указанных значениях параметров  $a$  и  $c$ . Видно, что угловые положения всех пиков экспериментальной дифрактограммы хорошо соответствуют угловым положениям большинства основных брэгговских рефлексов теоретической дифрактограммы (большая часть рефлексов малой интенсивности, особенно тех, что лежат при углах дифракции  $> 50$  град., не проявляются на уровне шумов).

Во вставке справа сверху – пример аппроксимации профилей пиков экспериментальной дифрактограммы с использованием функции типа псевдо-Войгт (ПВ). С помощью данной аппроксимации (учитывающей присутствие второй компоненты у каждого пика вследствие дублетности излучения  $\text{CuK}_\alpha$ ) определялись точные значения параметров, характеризующих каждый экспериментальный пик, которые приведены во вставке слева сверху в виде таблицы. Эти параметры следующие: угловые положения ( $2\theta$ ), относительные интегральные интенсивности ( $A$ ), нормированные на 100, полуширина в угловых градусах (FWHM), а также параметр  $\eta$ , показывающий долю лоренцевой компоненты в ПВ-функции, аппроксимирующей профиль пика

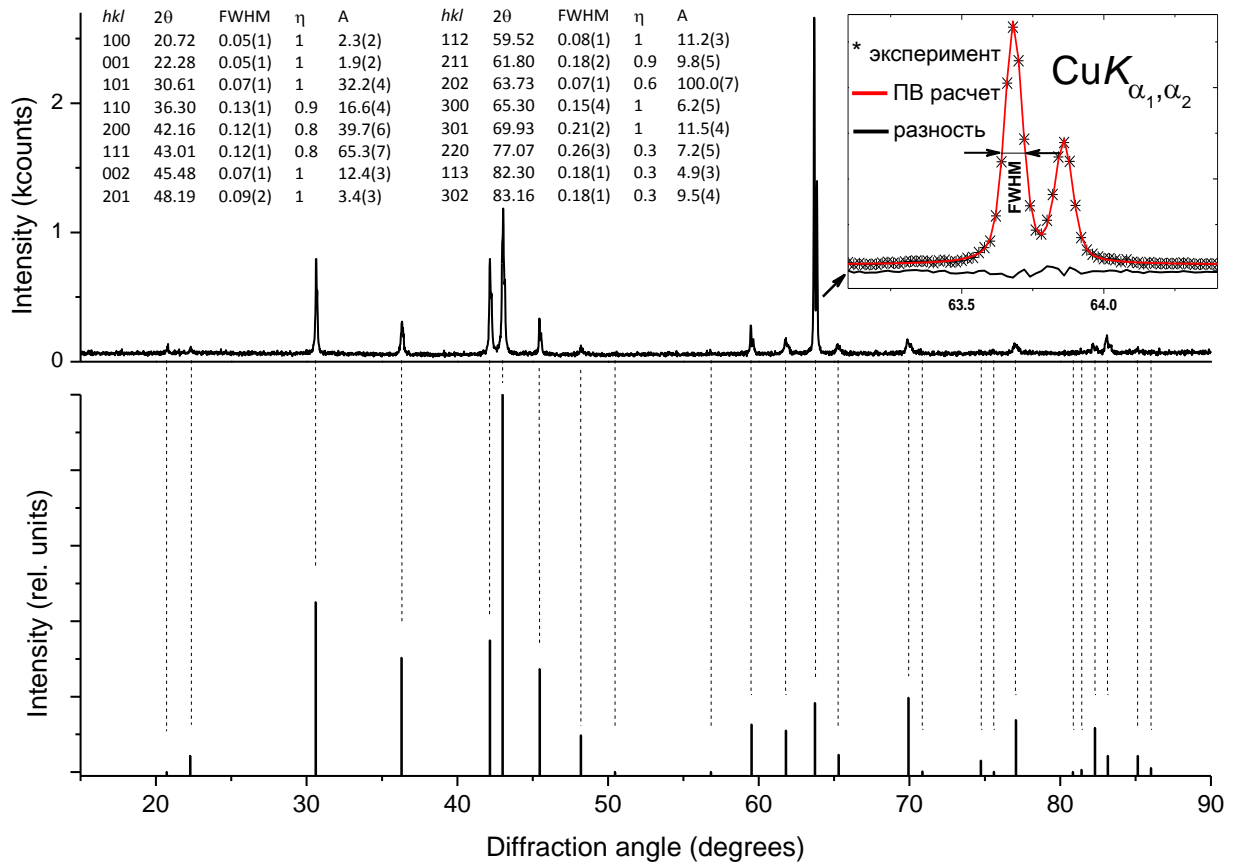


Рисунок 98 – Экспериментальная рентгенограмма образца и теоретическая рентгенограмма кристаллической фазы ИМС  $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$  со структурным типом  $CaSi$ .

Однако экспериментальная и теоретическая дифрактограммы показывают существенное различие в относительных интенсивностях дифракционных пиков. Так, интегральная интенсивность экспериментального пика 202 в полтора раза превосходит таковую у пика 111, которому на теоретической дифрактограмме, напротив, соответствует самый интенсивный рефлекс, а интенсивность теоретического рефлекса 202 составляет лишь менее 20% от него. Этот факт, а также чрезвычайно малая полуширина пика 202 могут говорить как о хорошо развитой кристаллической структуре в семействе плоскостей 202, так и о вероятном наличии текстуры в образце сплава  $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$ . Также на экспериментальной дифрактограмме занижены, по сравнению с теоретической, интенсивности самого пика 111, и относительные интенсивности таких пиков как 110 и 201, а кроме того полуширины малоинтенсивных пиков в области  $> 50^\circ$

заметно превосходят таковые для интенсивных пиков. Все это свидетельствует о вероятном искажении от идеальной гексагональной структуры.

На рентгенограммах обоих сплавов (рисунки 99 и 100) после циклирования все пики, за некоторым исключением, сильно уширены по сравнению с рентгенограммой исходного сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ . Это говорит как об уменьшении размера областей когерентного рассеяния (ОКР), так и о вероятном появлении микронапряжений в кристаллической решетке ИМС в ходе сорбции/десорбции водорода. Также существенно увеличен уровень фона и ухудшено отношение сигнал/шум, что свидетельствует о возросшей доле некогерентного рассеяния от образцов циклированных сплавов вследствие распада хорошо развитой в исходных сплавах кристаллической структуры ИМС и ее частичной аморфизации. Все эти изменения приводят к тому, что на экспериментальных рентгенограммах циклированных сплавов относительные интенсивности пиков кристаллической фазы  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  и, в частности пика, отвечающего рефлексу 202, более соответствуют теоретическим. Тем не менее для удовлетворительной полнопрофильной аппроксимации рентгенограмм циклированных сплавов потребовалось дополнительно использовать модель March-Dollase [164] для описания преимущественной ориентации в кристаллографическом направлении 002 в кристаллитах ИМС.

При проведении рентгенофазового анализа сплавов, подвергнутых многократным циклам поглощения/выделения водорода, нужно иметь в виду, что в таких циклах может происходить частичный гидрогенолиз исходного ИМС  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  по реакции (3). Поскольку гидриды  $\text{LaH}_2$  и  $\text{CeH}_2$  – весьма стабильные соединения и не могут быть разложены при тех экспериментальных условиях, при которых происходило приготовление образцов для исследований, то в образцах следует ожидать присутствия фаз Ni и неполного гидроксида  $\text{RH}_{\geq 2}$ , где R обозначает либо La, либо Ce, либо сразу оба этих лантаноида.

Однако на экспериментальных рентгенограммах сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  (рисунок 99) признаков наличия фаз Ni либо не наблюдается вовсе, либо они малозаметны. Так, на рисунке 99 показан пример полнопрофильной

аппроксимации такой рентгенограммы теоретической рентгенограммой только от одной кристаллической фазы ИМС  $\text{LaNi}_5$  со структурой, изоморфной  $\text{CaCu}_5$ . Визуальный анализ разностного спектра показывает хорошее соответствие между экспериментом и расчетом, за исключением областей  $2\theta$  в районе 21 и 45 угловых градусов.

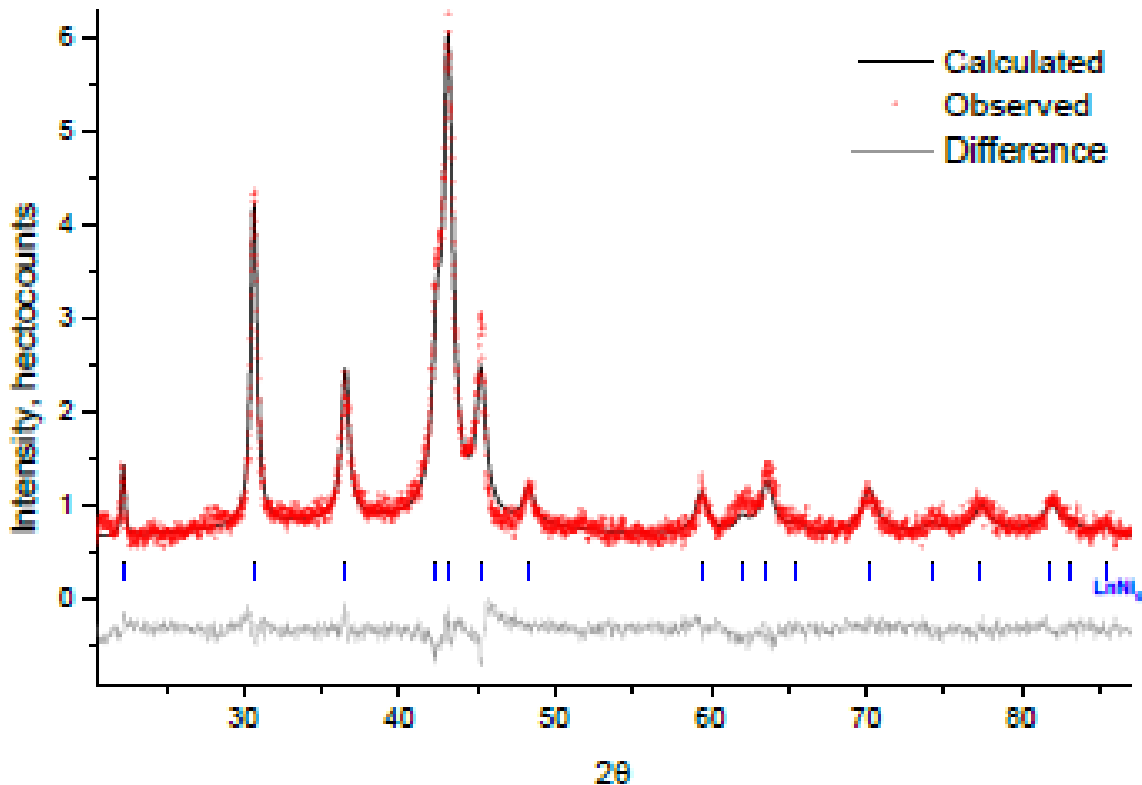
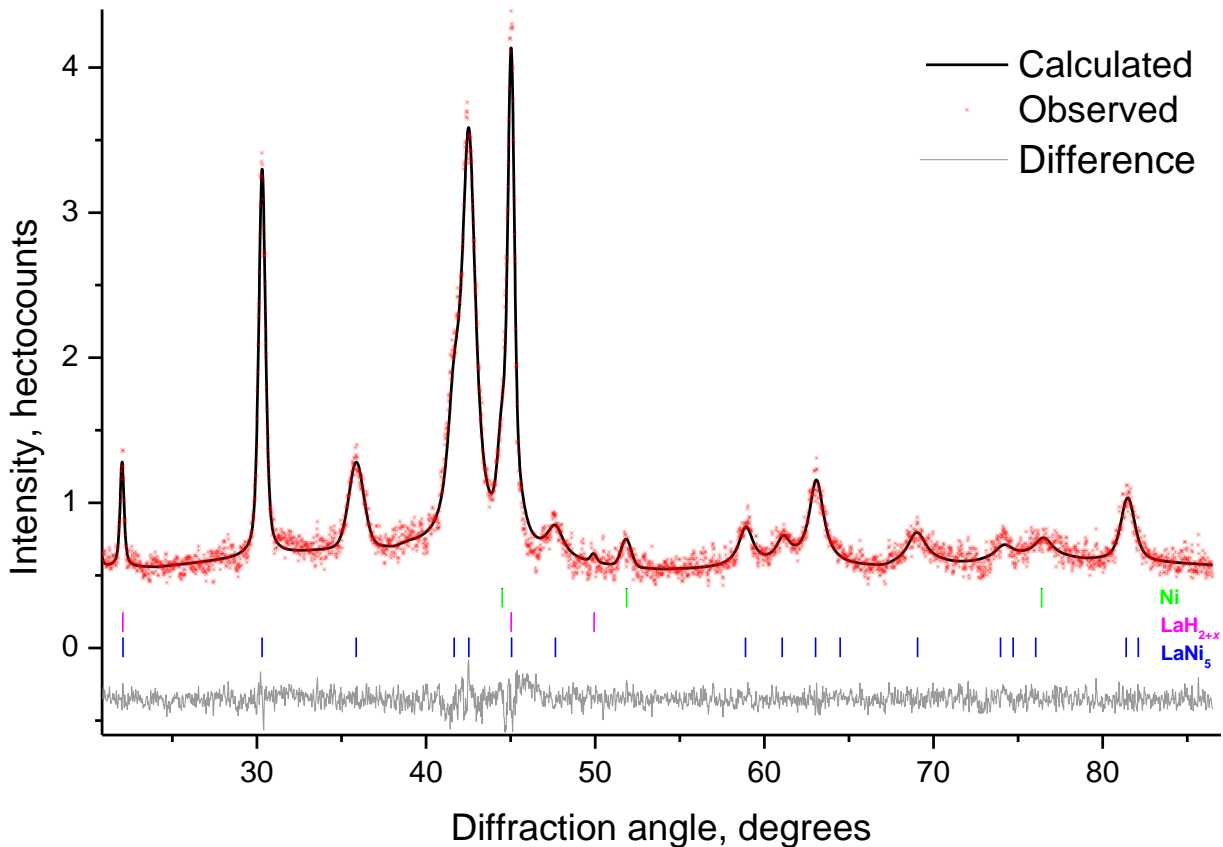


Рисунок 99 – Рентгенограмма образца сплава  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ . Черная гистограмма — эксперимент, красная — теоретическая дифрактограмма, зеленая — разность «расчет- эксперимент», красные вертикальные штрихи вдоль оси «0» — положения брэгговских рефлексов для кристаллической фазы ИМС  $\text{LnNi}_5$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ ), красные цифры — соответствующие индексы Миллера

Такое соответствие, однако, резко ухудшается в случае сплава  $\text{LaNi}_5$ , на экспериментальных рентгенограммах (рисунок 100) которого присутствие никеля уже довольно заметно, а, кроме того, интенсивность пика при 45 градусах резко возрастает, причем этот пик вообще становится доминирующим. Экспериментальные рентгенограммы этих образцов удовлетворительно аппроксимируются привлечением дополнительно к фазе  $\text{LaNi}_5$  гцк фазы никеля, а



также фазы гидрида La. Причем, для последней необходимо взять тот ее аналог, у которого кристаллическая структура металлической подрешетки, имеющая кубическую симметрию (п.г. № 225) в случае  $\text{LaH}_2$  со структурным типом флюорита, была бы искажена. Известно, что такое искажение (тетрагональное) происходит при дополнительном внедрении атомов водорода в октопустоты  $\text{LaH}_2$ . В частности, у гидрида имеющего состав  $\text{LaH}_{2.29}$ , симметрия металлической подрешетки понижена до тетрагональной, а для ее описания в работе [165] была предложена п.г.  $I4_1md$  (№ 141 о2). Пример такой аппроксимации в случае образца приведен на рисунке 100.

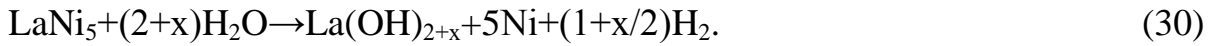
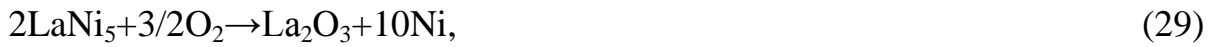


*Рисунок 100 – Результат полнопрофильной аппроксимации экспериментальной рентгенограммы (красные звездочки) образца сплав  $\text{LaNi}_5$  набором теоретических рентгенограмм трех кристаллических фаз (положения соответствующих брэгговских рефлексов показаны вертикальными штрихами): ИМС  $\text{LaNi}_5$  со структурным типом  $\text{CaSi}_5$ ,  $\gamma\text{-Ni}$  и гидрида La со структурой металлической подрешетки, описываемой п.г.  $I4_1md$  (№ 141 о2)*

Также важно заметить, что образование Ni может происходить не только вследствие разложения  $\text{LaNi}_5$ , но также в результате окисления ИМС кислородом



и водяным паром, поскольку газообразный водород, получаемый из генератора, содержит в общей сложности 0,0005% этих примесей. Процессы окисления протекают по следующим реакциям:



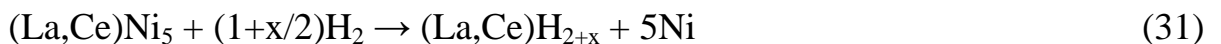
В работах [30, 166] было показано, что образование оксидов La на поверхности ИМС происходит после нескольких циклов сорбции/десорбции.

В таблице 22 представлены изменения параметров  $a$  и  $c$  кристаллической решетки ИМС  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  после 18180 циклов сорбции/десорбции водорода. Видно, что в пределах стандартных отклонений параметр  $a$  заметно не меняется в отличие от параметра  $c$ , который возрастает для сплавов после циклирования.

*Таблица 22 – Параметры гексагональной ячейки ИМС  $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$  (в ангстремах) в образцах исходных сплавов и после 18180 циклов сорбции/десорбции водорода, полученные в результате полнопрофильного уточнения экспериментальных рентгенограмм соответствующих образцов*

ИМС (гидрид)	Вид образца	Код образца	$a$	$c$	$c/a$
$\text{LaNi}_5$	Исходный сплав	mb16	5,017(5)	3,976(4)	0,793(1)
	После 18180 циклов	mb08	5,002(5)	4,021(8)	0,804(2)
		mb09	4,999(5)	4,016(8)	0,803(2)
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$	Исходный сплав	mb00	4,941(2)	3,988(3)	0,8071(8)
	После 18180 циклов	mb10	4,938(5)	4,021(8)	0,814(2)
		mb11	4,933(5)	4,009(8)	0,813(2)
$\text{LaNi}_5$	Справочные данные [167]		5,015	3,987	0,795
$\text{LaNi}_5\text{H}_6$	Справочные данные [168]		5,426	4,269	0,787

Устойчивость интерметаллидов  $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$  к гидрогенолизу в соответствии с представленной реакцией (31):



может быть оценена путем сравнения термодинамики реакции La и Ce. В таблице 23 представлены соответствующие оценки на основе справочных данных по термодинамическим свойствам компонентов, участвующих в реакции (31) [169-171].

Таблица 23 – Термодинамические характеристики реакции (31) при условии, что  $x = 0$

Компонент	Стехиометрия в Реакции 1 <sup>(1)</sup>	$\Delta H$ [кДж/моль]	$\Delta S$ [Дж / моль К]
LaNi <sub>5</sub>	-1	-136	3,5
CeNi <sub>5</sub>	-1	-166	-7,2 <sup>(2)</sup>
H <sub>2</sub>	-1	0	130,684 <sup>(3)</sup>
LaH <sub>2</sub>	+1	-202,1	-131,814 <sup>(2)</sup>
CeH <sub>2</sub>	+1	-200,12	-151,014 <sup>(2)</sup>
Ni	+5	0	29,87 <sup>(3)</sup>
Итого для Реакции 31 (La)		-66,1	-116,648
Итого для Реакции 31 (Ce)		-34,12	-125,148

Примечания: <sup>(1)</sup> «-» израсходовано; «+» произведено,  
<sup>(2)</sup> рассчитано по абсолютной энтропии,  
<sup>(3)</sup> стандартная абсолютная энтропия.

Как мы видим, стандартное изменение энтальпии во время реакции (31) у LaNi<sub>5</sub> почти в два раза выше, чем у CeNi<sub>5</sub>. Кроме того, рассчитанные значения изменений свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при  $T = 433$  К (160 °С), что соответствует максимальной рабочей температуре компрессора ТСК1–3.5/150, равны -15,6 кДж и +20,1 кДж для LaNi<sub>5</sub> и CeNi<sub>5</sub>, соответственно. Другими словами, в экспериментальных условиях диспропорционирование LaNi<sub>5</sub> является термодинамически более выгодным по сравнению с CeNi<sub>5</sub>.

Этот вывод, подкрепленный термодинамическими оценками, согласуется с доказанным утверждением [172] о том, что увеличение энергии связи между атомами металла в интерметаллидах типа АВ<sub>5</sub> приводит к повышению их устойчивости при многократных циклах сорбции/десорбции водорода. Это также объясняет гораздо менее выраженный эффект распада La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub> (по сравнению с LaNi<sub>5</sub>) после 18180 циклов сорбции/десорбции водорода в компрессоре ТСК1–3,5/150.

Для будущих разработок для первой ступени металлгидридного компрессора рекомендуется использовать сплав LaNi<sub>5</sub>, в котором La частично замещен на Ce, а Ni – на Al или Sn, это позволит скомпенсировать увеличение равновесного давления водорода, вызванное замещением Ce.

### 5.3 Разработка и создание опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода с применением металлогидридного компрессора

На предприятии АО «СКТБЭ» был разработан и создан опытно-экспериментальный комплекс производства, компримирования и хранения водорода (далее – ОЭК), предназначенный для получения водорода чистотой 99,9999% об. с точкой росы  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  при давлении 0,4 МПа и при давлении 15 МПа. В ОЭК входят следующие основные узлы:

- генератор водорода;
- металлогидридный компрессор для сжатия водорода до 15 МПа;
- наполнительная система с баллонами россыпью и в контейнерах и металлогидридными аккумуляторами.

Кроме того, ОЭК также включает: систему азотного пожаротушения, систему контроля над составом воздуха внутри помещений.

#### 5.3.1 Описание технологического процесса производства, компримирования и хранения водорода

Технологический процесс (рисунок 101) включает в себя три стадии:

- получение водорода;
- компримирование водорода;
- наполнение водородом баллонов и аккумуляторов.

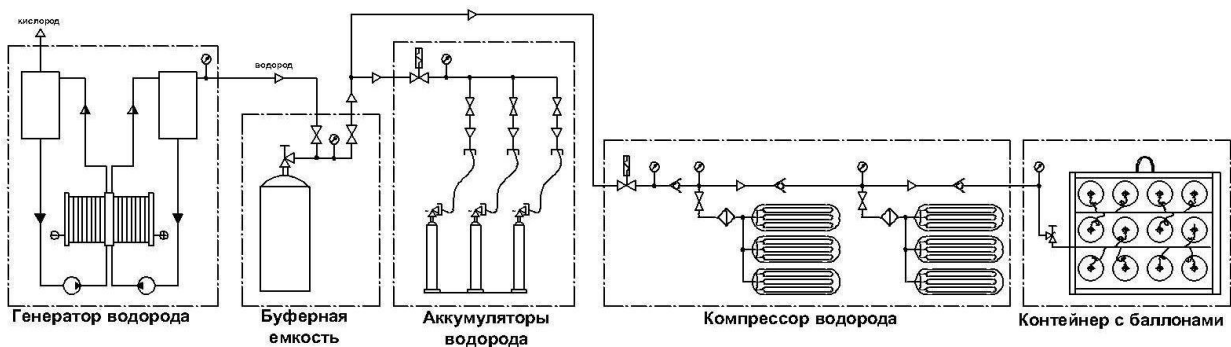


Рисунок 101 – Технологическая схема опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода

### *Стадия получения водорода*

В качестве источника водорода для ОЭК был выбран генератор водорода модели G32D фирмы «ERRE DUE» (Италия), предназначенный для получения водорода методом электролиза воды.

Принцип работы генератора водорода заключается в следующем. При прохождении через ячейку электрического тока на электродах образуются водород и кислород, которые раздельно поднимаются в верхнюю часть ячейки, собираются в газовых каналах и поступают в сепараторы для отделения газов от жидкости – уносимого электролита. Далее газы проходят стадии внутренних конденсаторов, в которых происходят конденсация влаги, очистка и осушка. Очищенный до содержания кислорода  $< 5 \text{ ppm}$  и осушенный до точки росы  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ , с давлением 0,4 МПа водород по трубопроводу подается в буферную емкость.

Из буферной емкости водород с давлением 0,4 МПа подается в наполнительную (на наружную установку) для заполнения металлгидридных аккумуляторов или в первую ступень компрессора для сжатия до давления 15 МПа.

### *Стадия компримирования водорода*

Для компримирования водорода до давления 15 МПа и наполнения им баллонов используются металлгидридные компрессоры ТСК1–3,5/150 и ТСК2–3,5/150

Водород с давлением 0,4 МПа из буферной емкости поступает в первую ступень компрессора, в котором сжимается до 15 МПа. С нагнетания компрессора водород подается в наполнительную – на наружную установку для наполнения водородом баллонов.

Для обеспечения нормального течения технологического процесса и безопасного сжатия водорода компрессор снабжен контрольно-измерительными приборами и автоматикой.

### *Наполнение водородом баллонов и аккумуляторов*

Из помещения компрессорной по трубопроводам водород подается в наполнительную рампу:

- от компрессора с давлением 15 МПа – для наполнения баллонов;
- от буферной емкости с давлением 0,4 МПа – для зарядки металлогидридных аккумуляторов.

Наполнительная рампа разделена на отсеки:

- два отсека для наполнения баллонов в стандартных контейнерах по 8, 12, 16 и 36 баллонов;
- один отсек для наполнения баллонов россыпью, уложенных на вагонетке в горизонтальном положении;
- один отсек для наполнения металлогидридных аккумуляторов в вертикальном положении.

Водород с давлением 15 МПа подается по трубопроводу от компрессора в вентильное помещение на щит управления, имеющий три наполнительных ветви. В зависимости от вида заполняемого контейнера включается соответствующая ветвь. На каждой ветви наполнительной рампы установлен манометр, показывающий давление в ветви по месту.

Водород с давлением 0,4 МПа подается в отсек, предназначенный для заполнения металлогидридных аккумуляторов, которые используются для хранения, транспортирования и выделения водорода высокой чистоты.

Аккумулятор представляет собой баллон емкостью 0,0014 м<sup>3</sup>, изготовленный из нержавеющей стали, снабженный угловым водородным вентилем. Баллон заполнен интерметаллическим соединением. Данные аккумуляторы водорода содержат 3,5–4 кг сплава, что эквивалентно 0,55–0,6 м<sup>3</sup> запасаемого водорода.

Во избежание образования взрывоопасной концентрации в производственных помещениях ОЭЖ предусматривается автоматический анализ воздуха рабочей зоны со светозвуковой сигнализацией достижения концентрации водорода 0,4% об. по месту и в операторной. При содержании водорода в воздухе

помещения выше 1,0% об. производится автоматическое отключение всего технологического оборудования, размещенного в производственных помещениях ОЭК.

Внешний вид основных элементов ОЭК представлен на рисунке 102.



*Рисунок 102 – Внешний вид основных элементов ОЭК*

### 5.3.2 Экспериментальное исследование работы ОЭК

Основной целью исследования была демонстрация совместной работы промышленного генератора водорода модели G32D фирмы «ERRE DUE» и металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150.

Экспериментальные исследования работы ОЭК проводились при рабочих параметрах компрессора ТСК2–3,5/150, приведенных в таблице 24.

*Таблица 24 – Параметры металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150*

Параметр	Значение
Давление водорода на входе, МПа	0,35–0,4
Давление водорода на выходе, МПа	15–15,5
Температура теплоносителя при охлаждении, °С	15–20
Температура теплоносителя при нагреве, °С	155–160
Расход теплоносителя на модуль, кг/с	2
Длительность рабочего цикла, минуты	38

Часовая циклограмма работы генератора водорода G32D и двух секций металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150 при зарядке контейнера из 16 баллонов представлена на рисунке 103.

Производительность генератора водорода в процессе работы ОЭК находится в диапазоне от 11 до 13 м<sup>3</sup>/ч, при этом среднее интегральное значение производительности составляет 12,5 м<sup>3</sup>/ч. Причиной колебания производительности является неравномерность поглощения водорода секциями

первой ступени компрессора, что вызвано наличием некоторого разброса температуры теплоносителя при работе системы охлаждения. Однако стоит заметить, что такие колебания производительности генератора водорода не оказывают негативного влияния на его эксплуатационные характеристики (ресурс, периоды обслуживания и т.д.).

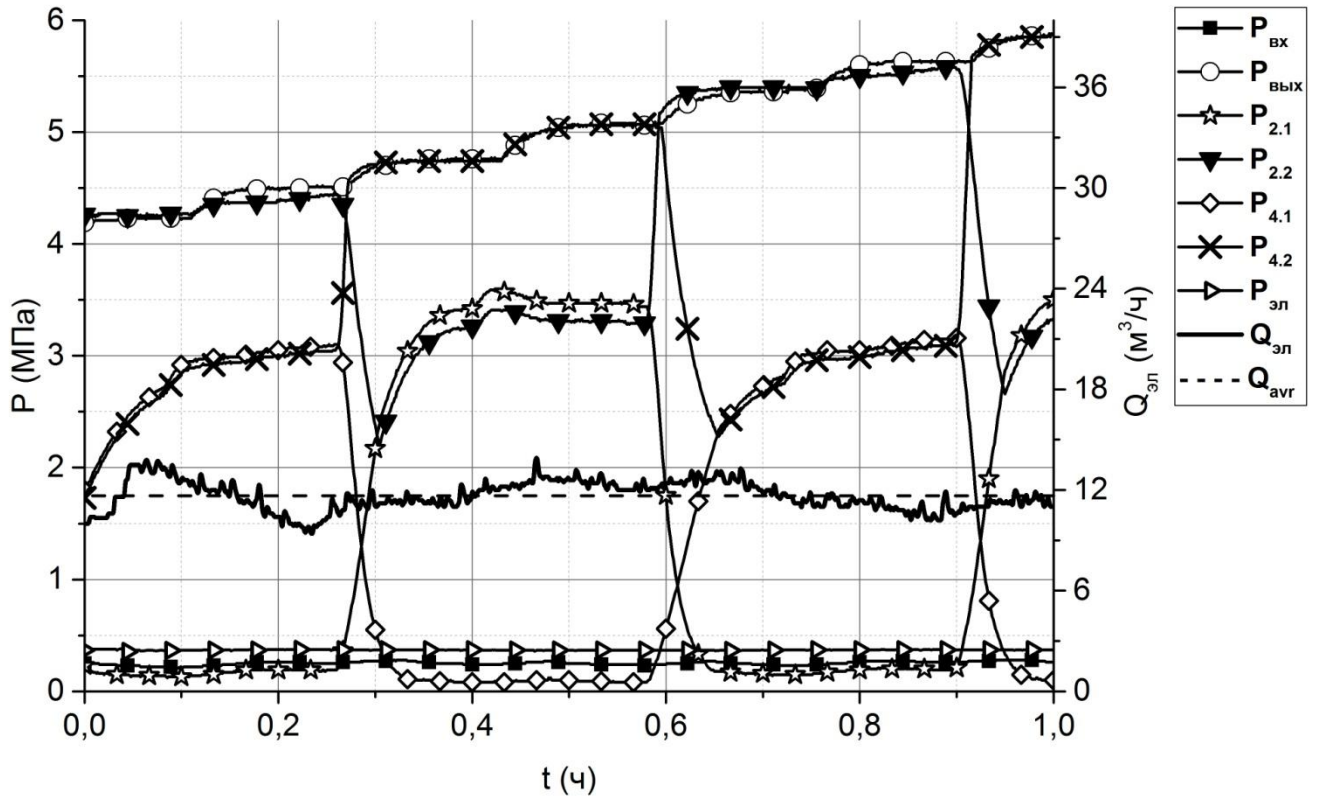


Рисунок 103 – Циклограмма работы генератора водорода G32D и двух секций металлогидридного компрессора TSK2-3,5/150 при зарядке контейнера из 16 баллонов:  $P_{вх}$  – давление водорода на входе в компрессор,  $P_{вых}$  – давление водорода в контейнере,  $P_{2.1}$  – давление водорода в первой ступени второй секции компрессора,  $P_{2.2}$  – давление водорода во второй ступени второй секции компрессора,  $P_{4.1}$  – давление водорода в первой ступени четвертой секции компрессора,  $P_{4.2}$  – давление водорода во второй ступени четвертой секции компрессора,  $P_{эл}$  – давление водорода в генераторе водорода,  $Q_{эл}$  – производительность генератора водорода,  $Q_{avr}$  – средняя производительность генератора водорода

Давление водорода на выходе из генератора составляет 0,36–0,37 МПа, что обеспечивает достаточный перепад для эффективного поглощения водорода первой ступенью компрессора. Производительность компрессора за цикл,

рассчитанная по изменению давления водорода в контейнере находится в диапазоне от 1,9 до 2,1 м<sup>3</sup> водорода. В то же время средняя производительность компрессора составляет ~ 12 м<sup>3</sup>/ч водорода. Различие в производительности компрессора и генератора водорода объясняется тем, что при десорбции водорода из первой ступени его небольшая часть с неабсорбируемыми примесями сначала сбрасывается и только затем направляется во вторую ступень. Это позволяет повысить чистоту выходного водорода до 99,9999% об. без дополнительных систем очистки при незначительном снижении производительности компрессора.

## 5.4 Выводы к Главе 5

1. По результатам анализа экспериментальных и теоретических данных, полученных в Главе 4, разработана оригинальная конструкция металлгидридного модуля (патент на ПМ №147395 РФ). На ее основе предложена компоновка двухступенчатого металлгидридного компрессора (I ступень – сплав LaNi<sub>5</sub>, II ступень – сплав La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Ni<sub>5</sub>) и гидрогазовая схема с замкнутым контуром по теплоносителю (органическая жидкость Marlotherm N). Выполнено математическое моделирование работы металлгидридного компрессора с учетом предложенных конструкций, схем и режимов работы. Установлено, что для компримирования водорода до 15 МПа с производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч по водороду необходимо обеспечить значение коэффициента теплопередачи ~ 200 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

2. Изготовлен и испытан в течение 12 месяцев опытно-промышленный образец двухступенчатого металлгидридного компрессора водорода ТСК2–3,5/150. Подтверждена работоспособность конструкторских и технологических решений, использованных в металлгидридном компрессоре. Экспериментально установлено, что в зависимости от длительности цикла (28, 38, 48 минут) средняя производительность компрессора изменяется от 10 до 13 м<sup>3</sup>/ч.

3. Разработана оригинальная конструкция и гидрогазовая схема с открытым контуром по теплоносителю (вода/пар) двухступенчатого металлгидридного компрессора водорода (I ступень – сплав LaNi<sub>5</sub>, II ступень –



сплав  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ ), предназначенного для утилизации низкопотенциального тепла на промышленных объектах. На их основе изготовлен и испытан в течение 12 месяцев опытно-промышленный образец двухступенчатого металлгидридного компрессора водорода ТСК1–3,5/150.

4. Исследовано изменение свойств сплавов  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  (I и II ступени компрессора, соответственно) в результате 18 180 циклов сорбции/десорбции водорода при длительной эксплуатации опытно-промышленного компрессора ТСК1–3,5/150. Для сплава  $\text{LaNi}_5$  отмечено снижение максимальной водородоемкости на ~ 23% и равновесного давления десорбции на ~ 7%, для сплава второй ступени можно наблюдать увеличение угла наклона плато для процесса десорбции. Установлено, что причиной понижения водородоемкости является уменьшение фазы  $\text{LaNi}_5$  из-за реакций гидрогенолиза при высоких температурах и давлениях водорода ( $\text{LaNi}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{LaH}_2 + 5\text{Ni}$ ) и окисления примесями кислорода и влаги в электролизном водороде ( $2\text{LaNi}_5 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 10\text{Ni}$  и  $\text{LaNi}_5 + (2+x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_{2+x} + 5\text{Ni} + (1+x/2)$ ). Предложен термодинамический анализ реакции гидрогенолиза для оценки циклической устойчивости интерметаллических соединений, применяемых в компрессорах и аккумуляторах водорода.

5. С использованием МГ компрессора ТСК2–3,5/150 на предприятии АО «СКТБЭ» создан опытно-экспериментальный комплекс производства, компримирования и хранения водорода. Проведены успешные испытания совместной работы генератора водорода и МГ компрессора, подобраны оптимальные режимы эксплуатации. Показано, что водород на выходе из МГ компрессора имеет высокую чистоту 99,9999% об.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате диссертационного исследования изучены возможности создания системы компримирования водорода на базе металлгидридных компрессоров для использования в энергокомплексах с ВИЭ, источниках резервного электропитания и водородных заправочных станциях и сформулированы следующие основные выводы:

1. Выбраны и исследованы наиболее перспективные металлгидридные материалы для создания МГ-компрессоров, повышающих давление водорода с 0,35 до 15 МПа. Показано, что сплавы  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$ ) образуют одну гидридную фазу емкостью  $\sim 1,4$  масс. % водорода с давлением фазового перехода от 0,15 до 20 МПа в зависимости от содержания церия. Для первой ступени компрессора выбран сплав  $\text{LaNi}_5$  ( $P_{\text{абс}} = 0,2 - 0,3$  МПа при  $15 - 20^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{дес}} = 3 - 5$  МПа при  $140 - 150^\circ\text{C}$ ), для второй ступени – сплав  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$  ( $P_{\text{абс}} = 2,5 - 4$  МПа при  $15 - 20^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{дес}} = 15 - 16$  МПа при  $140 - 150^\circ\text{C}$ ).

2. Предложена математическая модель, описывающая работу металлгидридного компрессора водорода, и выполнена ее верификация на основе экспериментальных данных. Показано, что между экспериментально измеренными и рассчитанными зависимостями наблюдается качественное и количественное согласование.

3. Выполнены экспериментальные и численные исследования процессов теплопереноса в засыпках из металлгидридных частиц с высокотеплопроводящими добавками и без них в режимах сорбции и десорбции водорода. Продемонстрирована возможность увеличения скорости сорбции/десорбции водорода на 10-15% за счет использования пеномедного каркаса.

4. Впервые сконструированы и изготовлены оригинальные системы компримирования водорода на основе двухступенчатых металлгидридных компрессоров:

- компрессор ТСК2–3,5/150, состоящий из восьми металлгидридных модулей, герметично вмонтированных в корпуса теплообменников. Для нагрева до 150°C, охлаждения до 20°C используется теплоноситель Marlotherm N (Sasol). Проведены испытания компрессора в течение 12 месяцев и установлены следующие характеристики: средняя производительность 12 – 13 м<sup>3</sup>/ч, общий объем сжатого водорода ~ 40 000 м<sup>3</sup>;

- компрессор ТСК1–3,5/150, состоящий из 12 модулей с металлгидридом, герметично вмонтированных в корпуса теплообменников. Нагрев осуществляется паром до 150°C, охлаждение – водой до 15°C. Проведены испытания компрессора в течение 12 месяцев, общий объем сжатого водорода ~ 60 000 м<sup>3</sup>. Установлено снижение средней производительности компрессора с 10 – 11 м<sup>3</sup>/ч до 7 – 8 м<sup>3</sup>/ч, высокая коррозионная активность теплоносителя, недостаточный теплообмен между теплоносителем и стенкой модуля.

5. В АО «СКТБЭ» введён в эксплуатацию опытно-экспериментальный комплекс производства, компримирования и хранения водорода на основе металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150, который позволяет без дополнительной очистки получать особо чистый водород (99,9999% об.) под давлением 15 МПа и производительностью до 13 м<sup>3</sup>/ч.

За помощь в подготовке диссертации автор выражает благодарность сотрудникам АО «Специальное конструкторско-технологическое бюро по электрохимии с опытным заводом», Лаборатории водородного аккумулирования энергии и Центра компетенций НТИ «Технологии новых и мобильных источников энергии» при ИПХФ РАН.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ВИЭ – возобновляемый источник энергии

ВЭУ – ветроэнергетическая установка

МЭБ – мембрано-электродный блок

ИМС – интерметаллическое соединение

МГ – металлогидрид, металлогидридный

МГ ТСК – металлогидридный термосорбционный компрессор

РФА – рентгенофазовый анализ

ТЭН – трубчатый электронагреватель

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

АСУ – автоматизированная система управления

РФЛА – рентгенофлуоресцентный элементный анализ

ОКР – область когерентного рассеяния

ОЭК – опытно-экспериментальный комплекс производства, хранения и компримирования водорода

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 5-18.
2. Melaina M.W., Eichman J. Hydrogen energy storage: grid and transportation services. – Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2015.
3. Pellow M. A. et al. Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis // Energy & Environmental Science. – 2015. – V. 8, No. 7. – P. 1938-1952.
4. Kermani N.A., Rokni M. Heat transfer analysis of liquid piston compressor for hydrogen applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, No. 35. – P. 11522-11529.
5. Tuhovcak J., Hejcik J., Jicha M. Comparison of heat transfer models for reciprocating compressor // Applied Thermal Engineering. – 2016. – V. 103. – P. 607-615.
6. URL: <https://www.nrel.gov>.
7. Bhuiya M.M.H., Kumar A., Kim K.J. Metal hydrides in engineering systems, processes, and devices: a review of non-storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, No. 5. – P. 2231-2247.
8. Lototskyu M.V. et al. Metal hydride hydrogen compressors: a review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39, No. 11. – P. 5818-5851.
9. Водородные энергетические технологии: Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сб. науч. тр. / редкол.: Д.О. Дуников (отв. ред.) [и др.]. — М.: ОИВТ РАН, 2017. – Вып. 1. - 190 с.
10. URL: <https://www.hydrogenics.com/wp-content/uploads/hydrogen-energy-storage-applications.pdf>
11. Gammon R. et al. Hydrogen and renewables integration (HARI) // Case Study of International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement (IEAHIA). – 2006.
12. Михайлов А.К., Ворошилов В.П. Компрессорные машины: Учебник для вузов // М.: Энергоатомиздат, 1989.

13. Rohland B. et al. Electrochemical hydrogen compressor // *Electrochimica Acta*. – 1998. – V. 43, No. 24. – P. 3841-3846.
14. Ströbel R. et al. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 105, No. 2. – P. 208-215.
15. Bessarabov D. et al. (ed.). PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. – CRC press, 2016.
16. Cheng X. et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 165, No. 2. – P. 739-756.
17. Kocha S.S., Deliang Yang J., Yi J.S. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells // *AIChE Journal*. – 2006. – V. 52, No. 5. – P. 1916-1925.
18. Eberle K. et al. Device and method for combined purification and compression of hydrogen containing CO and the use thereof in fuel cell assemblies // Пат. 6361896 США. – 2002.
19. Grigoriev S.A. et al. Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, No. 6. – P. 4148-4155.
20. Godula-Jopek A., Jehle W., Wellnitz J. Hydrogen storage technologies: new materials, transport, and infrastructure. – John Wiley & Sons, 2012.
21. Terrance Wong T., Girard F., Vanderhoek T. Electrochemical hydrogen compressor // U.S., Pat. 20040211679A1, 2003.
22. URL: <https://www.hyethydrogen.com>
23. Lototsky M. et al. Thermally driven metal hydride hydrogen compressor for medium-scale applications // *Energy Procedia*. – 2012. – V. 29. – P. 347-356.
24. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. L, №. 6. – С. 34-48.

25. Martin M. et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – V. 238, No. 1-2. – P. 193-201.
26. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Journal of alloys and compounds*. – 1999. – V. 293. – P. 877-888.
27. Yürüm Y. (ed.). Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects. – Springer Science & Business Media, 1995. – V. 295.
28. Sandrock G. et al. Hydrogen in intermetallic compounds II // *Topics in Applied Physics*. – 1992. – V. 67. – P. 197.
29. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Взаимодействие интерметаллических соединений  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{CeCo}_3$  с водородом в присутствии  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  // *Журнал неорганической химии*. – 1994. – Т. 39, №. 1. – С. 18-22.
30. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Влияние  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{SO}_2$  на водородсорбционные свойства интерметаллических соединений  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{CeCo}_3$  // *Журнал неорганической химии*. – 1995. – Т. 40, №. 5. – С. 736.
31. Sandrock G.D., Goodell P.D. Surface poisoning of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{FeTi}$  and  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Ti}$  by  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  // *Journal of the Less Common Metals*. – 1980. – V. 73, No. 1. – P. 161-168.
32. Williams M. et al. Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of  $\text{TiFe}$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. S770-S774.
33. Liu F.J., Suda S. Properties and characteristics of fluorinated hydriding alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 231, No. 1-2. – P. 742-750.
34. Uchida H. Surface processes of  $\text{H}_2$  on rare earth based hydrogen storage alloys with various surface modifications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1999. – V. 24, No. 9. – P. 861-869.
35. Deng C., Shi P., Zhang S. Effect of surface modification on the electrochemical performances of  $\text{LaNi}_5$  hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 98, No. 2-3. – P. 514-518.

36. Moon S.S., Nahm K.S. An improvement in the properties of hydrogen storage alloy by copper microencapsulation // *Journal of alloys and compounds*. – 1995. – V. 224, No. 1. – P. 140-147.
37. Ren J. et al. Improved tolerance of Pd/Cu-treated metal hydride alloys towards air impurities // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, No. 16. – P. 8626-8630.
38. Benham M. J. et al. Inelastic neutron scattering studies of multiply cycled lanthanum-nickel hydride // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1986. – V. 147. – №. 1\_2. – P. 219-229.
39. Matsumoto T., Matsushita A. A new intermediate hydride in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  system studied by in situ X-ray diffractometry // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1986. – V. 123, No. 1-2. – P. 135-144.
40. Mordkovich V.Z. et al. Degradation of  $\text{LaNi}_5$  by thermobaric cycling in hydrogen and hydrogen-nitrogen mixture // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1990. – V. 15, No. 10. – P. 723-726.
41. Bowman R.C., Fultz B. Metallic hydrides I: Hydrogen storage and other gas-phase applications // *MRS bulletin*. – 2002. – V. 27, No. 9. – P. 688-693.
42. Kodama T. The thermodynamic parameters for the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$  and  $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$  systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 289, No. 1-2. – P. 207-212.
43. Corré S. et al. Stabilisation of high dissociation pressure hydrides of formula  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  ( $x = 0\text{--}0.3$ ) with carbon monoxide // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 275. – P. 99-104.
44. Reilly J.J., Holtz A., Wiswall Jr R.H. A new laboratory gas circulation pump for intermediate pressures // *Review of Scientific Instruments*. – 1971. – V. 42, No. 10. – P. 1485-1486.
45. Bowman Jr R.C., Freeman B.D., Phillips J.R. Evaluation of metal hydride compressors for applications in Joule-Thomson cryocoolers // *Cryogenics*. – 1992. – V. 32, No. 2. – P. 127-137.



46. Bowman R.C. et al. Effects of thermal cycling on the physical properties of  $VH_x$  // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1993. – Bd. 181, № 1-2. – S. 269-273.
47. Dantzer P. Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – V. 329. – P. 313-320.
48. Mordkovich V.Z., Baichtok Yu.K., Korostyshevsky N.N. and Sosna M.H. Chemical compression of hydrogen up 40 MPa: Problems of materials and design // In: *Hydrogen Progress X: Proc. of the 10th World Hydrogen Energy Conference* // Ed. by D.L.Block and T.Nejat Veziroglu. – 1994. – V. 2. – P. 1029-1038.
49. Dhaou H. et al. Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by  $LaNi_5$  and two related pseudobinary compounds // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32, No. 5. – P. 576-587.
50. Førde T. et al. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: A semi-empirical model and its verification // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32, No. 8. – P. 1041-1049.
51. Murthy S.S. Heat and mass transfer in solid state hydrogen storage: A review // *Journal of Heat Transfer*. – 2012. – V. 134, No. 3. – P. 031020.
52. Goodell P.D. Thermal conductivity of hydriding alloy powders and comparisons of reactor systems // *Journal of the Less Common Metals*. – 1980. – V. 74, No. 1. – P. 175-184.
53. Gopal M.R., Murthy S.S. Studies on heat and mass transfer in metal hydride beds // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1995. – V. 20, No. 11. – P. 911-917.
54. Dantzer P. Metal-hydride technology: a critical review // *Hydrogen in Metals III*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. – P. 279-340.
55. Борзенко В.И. Исследование процессов, разработка и создание металлгидридной системы хранения и очистки водорода для энергоустановок на основе ТПТЭ киловаттного класса мощности: Дис. – Объединенный Институт Высоких Температур Российской академии наук, 2012.

56. Ron M., Bershinsky E., Josephy Y. The thermal conductivity of porous metal matrix hydride compacts // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1991. – V. 172. – P. 1138-1146.
57. Kim K.J. et al. Development of LaNi<sub>5</sub>/Cu/Sn metal hydride powder composites // *Powder technology*. – 1998. – V. 99, No. 1. – P. 40-45.
58. Hopkins R.R., Kim K.J. Hydrogen compression characteristics of a dual stage thermal compressor system utilizing LaNi<sub>5</sub> and Ca<sub>0.6</sub>Mm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub> as the working metal hydrides // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, No. 11. – P. 5693-5702.
59. Kim J.K. et al. A hydrogen-compression system using porous metal hydride pellets of LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> // *International Journal of hydrogen energy*. – 2008. – V. 33, No. 2. – P. 870-877.
60. Kim K.J. et al. Performance of high power metal hydride reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1998. – V. 23, No. 5. – P. 355-362.
61. Park I.S. et al. Investigation of coupled AB<sub>5</sub> type high-power metal hydride reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, No. 14. – P. 5770-5777.
62. Wang Y. et al. Simulation study on the reaction process based single stage metal hydride thermal compressor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, No. 1. – P. 321-328.
63. Kim K.J. et al. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2001. – V. 26, No. 6. – P. 609-613.
64. Sanchez A., Klein H-P., Groll M. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2003. – V. 28. – P. 515-527.
65. Pohlmann C. et al. Solid-state hydrogen storage in Hydralloy–graphite composites // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 231. – P. 97-105.
66. Lototsky M. et al. Niche applications of metal hydrides and related thermal management issues // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – P. S117-S122.

67. Mellouli S. et al. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, No. 4. – P. 1693-1705.
68. Laurencelle F., Goyette J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, No. 14. – P. 2957-2964.
69. Tsai M.L., Yang T.S. On the selection of metal foam volume fraction for hydriding time minimization of metal hydride reactors // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, No. 20. – P. 11052-11063.
70. Pearson D. et al. The Planck sorption cooler: Using metal hydrides to produce 20 K // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 446. – P. 718-722.
71. Laurencelle F. et al. Integrated electrolyser—metal hydride compression system // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – V. 31, No. 6. – P. 762-768.
72. Lototskyy M.V., Klochko Y., Linkov V. Metal hydride hydrogen compressor // Patent ZA2011/01351 (WO 2012/114229 A1). – 2011.
73. Garrison S.L. et al. Optimization of internal heat exchangers for hydrogen storage tanks utilizing metal hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, No. 3. – P. 2850-2861.
74. Visaria M., Mudawar I. Experimental investigation and theoretical modeling of dehydrating process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, No. 7. – P. 5735-5749.
75. Ovshinsky S.R. et al. Hydrogen storage bed system including an integrated thermal management system // Пат. 6833118 СИИА. – 2004.
76. Ovshinsky S. R. et al. Hydrogen storage bed system including an integrated thermal management system // Пат. 6878353 СИИА. – 2005.
77. Mellouli S. et al. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, No. 4. – P. 1693-1705.

78. Bhourri M. et al. Honeycomb metallic structure for improving heat exchange in hydrogen storage system // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, No. 11. – P. 6723-6738.
79. Myasnikov V. et al. Honeycomb hydrogen storage structure // Пат. 6709497 CIIA. – 2004.
80. Shih C.K., Huang G., Beibutian V. Hydrogen storage apparatus // Пат. 7320726 CIIA. – 2008.
81. Nagel M., Komazaki Y., Suda S. Effective thermal conductivity of a metal hydride bed augmented with a copper wire matrix // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1986. – V. 120, No. 1. – P. 35-43.
82. Isselhorst A., Groll M. Two-stage metal hydride heat transformer laboratory model // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 231, No. 1-2. – P. 888-894.
83. Ivanovsky A.I. et al. Metal hydride thermosorption compressors with improved dynamic characteristics // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1996. – V. 21, No. 11-12. – P. 1053-1055.
84. Hu X. et al. A 38 MPa compressor based on metal hydrides // *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*. – 2012. – V. 17, No. 1. – P. 53-57.
85. Yartys V. et al. Continuously-operated metal hydride hydrogen compressor, and method of operating the same // Patent application WO. – 2010. – V. 87723. – P. A1.
86. Wang Y. et al. Simulation study on the reaction process based single stage metal hydride thermal compressor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, No. 1. – P. 321-328.
87. Raju M., Kumar S. Optimization of heat exchanger designs in metal hydride based hydrogen storage systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, No. 3. – P. 2767-2778.
88. Visaria M. et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides //

International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2010. – V. 53, No. 9-10. – P. 2229-2239.

89. Muthukumar P., Maiya M.P., Murthy S.S. Parametric studies on a metal hydride based single stage hydrogen compressor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – V. 27, No. 10. – P. 1083-1092.

90. Shmalko Y. F. et al. Sample pilot plant of industrial metal-hydridecompressor // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – V. 24, No. 7. – P. 645-648.

91. Golben P. M. Hydrogen compressor // Пат. 4505120 США. – 1985.

92. Pearson D. et al. The Planck sorption cooler: Using metal hydrides to produce 20 K // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 446. – P. 718-722.

93. DaCosta D. H., Golben M. Advanced thermal hydrogen compression // Proceedings of the 2000 US DOE Hydrogen Program Review. – 2000. – V. 720. – P. 727.

94. Yartys V. A. et al. Metal hydride hydrogen compression: recent advances and future prospects // Applied Physics A. – 2016. – V. 122, No. 4. – P. 415.

95. Пат. 2381413 Российская Федерация, МПК F17C 11/00. Способ хранения и подачи газообразного водорода / Попович В. А.: заявитель и патентообладатель Институт Машиноведения им. Акад. Благонравова РАН. – № 2007143524/06, заявл. 26.11.07, опубл. 02.10.10. Бюл., № 4.

96. Kuznetsov A.V., Vafai K. Analytical comparison and criteria for heat and mass transfer models in metal hydride packed beds // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1995. – V. 38, No. 15. – P. 2873-2884.

97. LExcellent C., Gay G., Chapelle D. Thermomechanics of a metal hydride-based hydrogen tank // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2015. – V. 27, No. 3. – P. 379-397.

98. Jemni A., Nasrallah S.B. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 1995. – V. 20, No. 1. – P. 43-52.

99. Minko K. B., Artemov V. I., Yan'kov G. G. Numerical simulation of sorption/desorption processes in metal-hydride systems for hydrogen storage and purification. Part I: development of a mathematical model // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – V. 68. – P. 683-692.

100. Liu Y. et al. Role of heat pipes in improving the hydrogen charging rate in a metal hydride storage tank // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, No. 20. – P. 10552-10563.

101. Maeda T. et al. Numerical simulation of the hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in the totalized hydrogen energy utilization system // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, No. 17. – P. 10845-10854.

102. Choi H., Mills A.F. Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1990. – V. 33, No. 6. – P. 1281-1288.

103. Блинов Д.В., Дуников Д.О., Казаков А.Н. Экспериментальное определение проницаемости металлгидридной засыпки сплава семейства  $\text{LaNi}_5$  // *Теплофизика высоких температур*. – 2016. – Т. 54, №. 1. – С. 150-153.

104. Madaria Y., Kumar E.A., Murthy S.S. Effective thermal conductivity of reactive packed beds of hydriding materials // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 98. – P. 976-990.

105. Артемов В.И. и др. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлгидридных устройствах для аккумуляции и очистки водорода // *Теплофизика высоких температур*. – 2004. – Т. 42, №. 6. – С. 972-979.

106. Mayer U., Groll M., Supper W. Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1987. – V. 131, No. 1-2. – P. 235-244.

107. El Oesry I.A. Theory of the computer code RET 1 for the calculation of space-time dependent temperature and composition properties of metal hydride hydrogen storage beds // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1983. – V. 8, No. 3. – P. 191-198.

108. Muthukumar P., Madhavakrishna U., Dewan A. Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32, No. 18. – P. 4988-4997.
109. Demircan A. et al. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30, No. 13-14. – P. 1437-1446.
110. Akanji O.L., Kolesnikov A.V. Modeling of heat and mass transfer in  $\text{LaNi}_5$  matrix during hydrogen absorption-desorption cycle // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2012. – V. 14, No. 3. – P. 71-76.
111. Muthukumar P., Singhal A., Bansal G.K. Thermal modeling and performance analysis of industrial-scale metal hydride based hydrogen storage container // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, No. 19. – P. 14351-14364.
112. Askri F. et al. A new algorithm for solving transient heat and mass transfer in metal–hydrogen reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, No. 19. – P. 8315-8321.
113. Bao Z. et al. Optimal design of metal hydride reactors based on CFD–Taguchi combined method // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – V. 65. – P. 322-330.
114. Hardy B.J., Anton D.L. Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, No. 5. – P. 2269-2277.
115. Hardy B.J., Anton D.L. Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, No. 7. – P. 2992-3004.
116. Aldas K., Mat M.D., Kaplan Y. A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2002. – V. 27, No. 10. – P. 1049-1056.
117. Askri F., Jemni A., Nasrallah S.B. Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal–hydrogen reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – V. 29, No. 2. – P. 195-208.

118. Askri F., Jemni A., Nasrallah S.B. Dynamic behavior of metal–hydrogen reactor during hydriding process // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – V. 29, No. 6. – P. 635-647.
119. Ha M.Y. et al. A numerical study of thermo-fluid phenomena in metal hydride beds in the hydriding process // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2004. – V. 47, No. 14-16. – P. 2901-2912.
120. Muthukumar P., Ramana S.V. Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in metal hydride-based hydrogen storage reactor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472, No. 1-2. – P. 466-472.
121. Van Mal H.H. Hydrogen refrigerator for the 20 K region with a  $\text{LaNi}_5$  hydride thermal absorption compressor for hydrogen // *Proc. ICEC 4 IPC Science and Technology Press, Guilford*. – 1972.
122. Van Mal H.H., Miedema A.R. Some applications of  $\text{LaNi}_5$ -type hydrides // *Hydrides for Energy Storage*. – Pergamon, 1978. – P. 251-260.
123. Wade L.A. et al. Development of sorbent bed assembly for a periodic 10K solid hydrogen cryocooler // *Advances in cryogenic engineering*. – Springer, Boston, MA, 1994. – P. 1491-1498.
124. Bard S. et al. Ground testing of a 10 K sorption cryocooler flight experiment (BETSCE) // *Cryocoolers 8*. – Springer, Boston, MA, 1995. – P. 609-621.
125. Bowman R.C., Karlmann P.B., Bard S. Post-flight analysis of a 10 K sorption cryocooler // *Advances in cryogenic engineering*. – Springer, Boston, MA, 1998. – P. 1017-1024.
126. Heung L.K. Developments in tritium storage and transportation at the Savannah River Site // *Fusion Technology*. – 1995. – V. 27, No. 2T. – P. 85-90.
127. Golubkov A.N., Grischechkin S.K., Yukhimchuk A.A. System for investigation of hydrogen isotopes—solid body interaction at 500 MPa // *International journal of hydrogen energy*. – 2001. – V. 26, No. 5. – P. 465-468.
128. Das D., Gopal M.R. Studies on a metal hydride based solar water pump // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – V. 29, No. 1. – P. 103-112.



129. Ergenics Hot Water Heat Engine Demonstration: URL: <http://www.youtube.com>.
130. Itoh H. et al. Other applications (actuator, hydrogen purification, and isotope separation) // Energy Carriers And Conversion Systems With Emphasis On Hydrogen-Volume II. – 2009. – V. 8. – P. 272.
131. Kwon T.K. et al. Development of SMH actuator system using hydrogen-absorbing alloy // Journal of Institute of Control, Robotics and Systems. – 2007. – V. 13, No. 11. – P. 1067-1073.
132. Lloyd G.M., Kim K.J. Smart hydrogen/metal hydride actuator // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, No. 2. – P. 247-255.
133. Vanderhoff A., Kim K.J. Experimental study of a metal hydride driven braided artificial pneumatic muscle // Smart Materials and Structures. – 2009. – V. 18, No. 12. – P. 125014.
134. Sato M. et al. Solar or surplus heat-driven actuators using metal hydride alloys // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – V. 156, No. 1. – P. 108-113.
135. URL: [http://www.hystorsys.no/download/Hystorsys\\_HYMEHC\\_18.pdf](http://www.hystorsys.no/download/Hystorsys_HYMEHC_18.pdf)
136. Stamatakis E. et al. Metal hydride hydrogen compressors: Current developments & early markets // Renewable Energy. – 2018. – V. 127. – P. 850-862.
137. Karagiorgis G. et al. Design, development, construction and operation of a novel metal hydride compressor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, No. 17. – P. 12364-12374.
138. Reddi K. et al. Two-tier pressure consolidation operation method for hydrogen refueling station cost reduction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, No. 5. – P. 2919-2929.
139. Ovshinsky S.R. et al. Hydrogen infrastructure, a combined bulk hydrogen storage/single stage metal hydride hydrogen compressor therefor and alloys for use therein // Пат. 6672078 США. – 2004.
140. URL: [http://www.hystorsys.no/download/Hystorsys\\_One sheet\\_Overview.pdf](http://www.hystorsys.no/download/Hystorsys_One_sheet_Overview.pdf).

141. Kelly N.A., Gibson T.L., Ouwkerk D.B. A solar-powered, high-efficiency hydrogen fueling system using high-pressure electrolysis of water: Design and initial results // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33, No. 11. – P. 2747-2764.

142. URL: <https://imagej.nih.gov>.

143. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – V. 29, No. 3. – P. 301-303.

144. Toby B.H. CMPR—a powder diffraction toolkit // *Journal of applied crystallography*. – 2005. – V. 38, No. 6. – P. 1040-1041.

145. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О. Балансовая модель работы металлгидридного реактора // *Тепловые процессы в технике*. – 2013. – №. 4. – С. 153-162.

146. Blinov D.V. et al. Experimental investigations and a simple balance model of a metal hydride reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, No. 33. – P. 19361-19368.

147. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program // *Standard Reference Data Program, Gaithersburg*. – 2007.

148. Mendelsohn M.H., Gruen D.M., Dwight A.E.  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  is a versatile alloy system for metal hydride applications // *Nature*. – 1977. – V. 269, No. 5623. – P. 45.

149. Odysseos M. et al. The effect of compositional changes on the structural and hydrogen storage properties of (La–Ce) $\text{Ni}_5$  type intermetallics towards compounds suitable for metal hydride hydrogen compression // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – P. S268-S270.

150. Meyer-Liautaud F. et al. Thermodynamic study of the valence state of cerium and hydrogen storage in  $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  compounds // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1985. – V. 110, No. 1-2. – P. 119-126.

151. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of intermetallic compounds with hydrogen at pressures up to 250 MPa: The  $\text{LaCo}_{5-x}\text{Mn}_x\text{-H}_2$  and  $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$  systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – V. 194, No. 1. – P. 41-45.
152. Yuan X. et al. Characteristics of  $\text{LaNi}_5$ -based hydrogen storage alloys modified by partial substituting La for Ce // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 359, No. 1-2. – P. 300-306.
153. Lototsky M.V. New model of phase equilibria in metal–hydrogen systems: Features and software // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41, No. 4. – P. 2739-2761.
154. Pinatel E.R. et al. Hydrogen sorption in the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}$  system ( $0 \leq x \leq 1$ ) // *Intermetallics*. – 2015. – V. 62. – P. 7-16.
155. Wang X.L., Suda S. Effects of Al-substitution on hydriding reaction rates of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – V. 191, No. 1. – P. 5-7.
156. Giza K. et al. Hydrogen absorption and corrosion resistance of  $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{10.2}$  and  $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$  alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 429, No. 1-2. – P. 352-356.
157. Huang Y.C. Hydrogen storage by rare earth metal based alloys // *Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering*. – 1981. – V. 25, No. 1. – P. 5-14.
158. Yakovleva N.A. et al. Specific features of the thermodynamics of activation in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  and  $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$  systems // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54, No. 1. – P. 135-140.
159. Nasako K. et al. Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 264, No. 1-2. – P. 271-276.
160. Jemni A., Nasrallah S.B., Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal–hydrogen reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1999. – V. 24, No. 7. – P. 631-644.
161. Hewitt G.F., Shires G.L., Bott T.R. *Process heat transfer*. – Boca Raton, FL : CRC press, 1994. – V. 113. – P. 263.

162. Zschornack G.H. Handbook of X-ray Data. – Springer Science & Business Media, 2007.
163. Фурсиков П.В., Фаттахова А.М., Можжухин С.А., Блинова Л.Н., Тарасов Б.П. Водородсодержащие композиты гидрида магния с оксидами лантаноидов // Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – № 1–3. – С. 34-45.
164. Zolotoyabko E. Determination of the degree of preferred orientation within the March–Dollase approach // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – V. 42, No. 3. – P. 513-518.
165. Titcomb C.G., Cheetham A.K., Fender B.E.F. A neutron diffraction study of the hydrides of the early lanthanide elements at room temperature // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1974. – V. 7, No. 14. – P. 2409.
166. Шульга Ю.М., Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Исследование нативных пленок на поверхности  $TiH_{2-x}$ ,  $CeCo_3H_{4-x}$  и  $LaNi_5H_{6-x}$  // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, № 10. – С. 1590–1594.
167. Яртысь В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Н. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – №. 4. – С. 529-562.
168. Burnasheva V.V. et al. Crystal chemistry of  $RT_5H(D)_x$ ,  $RT_2H(D)_x$  and  $RT_3H(D)_x$  hydrides based on intermetallic compounds of  $CaCu_5$ ,  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  and  $PuNi_3$  structure types // International Journal of Hydrogen Energy. – 1982. – V. 7, No. 12. – P. 957-965.
169. Yamaguchi K. et al. Heat content and heat of formation measurements of  $RNi_{5\pm x}$  alloys (R = La, Ce, Pr or Nd) and heat balance in a reduction-diffusion process // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 221, No. 1-2. – P. 161-168.
170. Hubbard W.N. et al. The standard enthalpy of formation of  $LaNi_5$  the enthalpies of hydriding of  $LaNi_{5-x}Al_x$  // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1983. – V. 15, No. 8. – P. 785-798.
171. Wagman D.D. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. – National Standard Reference Data System, 1982.

172. Crivello J.C., Gupta M. Electronic properties of  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$ ,  $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ),  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$  // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 356. – P. 151-155.

# Приложение А

## Акт внедрения



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«Специальное конструкторско-технологическое  
бюро по электрохимии с опытным заводом»

«22» апреля 2019г.

№ 5

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
А.Е. Яцук

г. Москва

### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
Бочарникова Михаила Сергеевича,  
выполненной на тему: «Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода  
высокого давления для систем аккумулирования энергии»

Комиссия в составе:

Яненко Ю.Б. – зам. генерального директора - главный конструктор, к.т.н., председатель;  
Стерхов Н.С. – начальник отдела экспериментального оборудования, член комиссии;  
Башков А.А. – заместитель начальника отдела АиСУ, член комиссии

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы  
«Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода высокого давления  
для систем аккумулирования энергии», полученные Бочарниковым М. С., использованы в  
АО «СКТБЭ» при модернизации комплекса производства водорода в виде :

1) Опытно-промышленного образца металлгидридного компрессора водорода  
ТСК2-3,5/150.

Использование указанных результатов позволило улучшить технико-  
эксплуатационные показатели комплекса производства водорода.

Председатель комиссии

Яненко Ю.Б.

Члены комиссии

Стерхов Н.С.

Башков А.А.