

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»

Научный руководитель: **Тарасов Борис Петрович,**
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией ИПХФ РАН

Официальные оппоненты: **Клямкин Семен Нисонович,**
доктор химических наук, профессор
химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова

Григорьев Сергей Александрович,
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник Института
элементоорганических соединений
(ИНЭОС РАН) им. А.Н. Несмеянова

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО НИУ «Московский
энергетический институт»**

Защита состоится «27» ноября 2019 г. в 11 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.03 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» по адресу:

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН и на сайте <http://jiht.ru/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.110.03,
доктор технических наук



Л.Б. Директор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

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.

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 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°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 м³/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 $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$ 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 м³/ч.

4. Результаты длительных испытаний двух типов изготовленных металлгидридных компрессоров водорода производительностью до 15 м³/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 ионники 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 квантиля 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели, научная новизна и практическая значимость, приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертации. Рассмотрены схемы водородных систем аккумулирования энергии. Описаны принципы работы различных типов компрессоров, их достоинства и недостатки, а также определены границы их применимости. Основная часть обзора посвящена современному состоянию в области разработки и создания металлгидридных компрессоров водорода. Определены перспективные металлгидридные материалы для компрессоров водорода. Рассмотрены способы улучшения теплообменных процессов при сорбции/десорбции водорода: введение в металлгидридную засыпку теплопроводящих матриц (медные и алюминиевые сетки и ребра, пеномедь, пеноалюминий) и смешивание металлгидрида с различными высокотеплопроводящими добавками (графит, медные и алюминиевые порошки). Проанализированы подходы к осуществлению оптимизации и повышения эффективности конструкций металлгидридных компрессоров с помощью моделирования физико-химических процессов, протекающих в них. Проанализированы существующие металлгидридные компрессоры, их конструкции, схемы и режимы работы.

Во второй главе приведены физико-химические методы исследования интерметаллических соединений и их гидридов. Представлено описание испытательного стенда и методик проведения экспериментальных исследований. Приведена математическая модель, предназначенная для численного исследования процессов тепломассопереноса в слоях металлгидридов и их композиций с теплопроводящими добавками при сорбции и десорбции водорода.

Уравнения предлагаемой математической модели приведены в (1) – (5):

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon_{MH}) \varepsilon_{MF} \rho_{MH} \frac{d\bar{X}}{dt} &= M_{MH} / M_H \dot{m} \\ (\rho c_p)_{eff} \partial T / \partial t &= \nabla [\lambda_{eff} \nabla T] + \dot{m} \Delta H \end{aligned} \quad (1)$$

где: ε_{MH} – пористость засыпки металлгидрида, ε_{MF} – пористость пенометалла, ρ_{MH} – истинная плотность металлгидрида (кг/м³), \bar{X} – число молей связанного водорода в одном моле металла, M_{MH} – молекулярная масса металлгидрида (кг/моль), M_H – молекулярная масса атомарного водорода (кг/моль), \dot{m} – объемная плотность потока массы водорода (кг/(м³·с)), $(\rho c_p)_{eff}$ – эффективная удельная (объемная) теплоемкость твердой фазы (Дж/(м³·К)), T – температура (К), λ_{eff} – эффективная теплопроводность (Вт/(м·К)), ΔH – теплота образования гидрида (Дж/кг).

$$(\rho c_p)_{eff} = \rho_{MH} c_{p,MH} (1 - \varepsilon_{MH}) \varepsilon_{MF} + \rho_{MF} c_{p,MF} (1 - \varepsilon_{MF}), \quad (2)$$

$$\lambda_{eff} = \lambda_{eff,MH} \varepsilon_{MF} + \lambda_{eff,MF}, \quad (3)$$

где: $c_{p,MH}$, $c_{p,MF}$ – удельная теплоемкость металлгидрида и пенометалла (Дж/(кг·К)), ρ_{MF} – истинная плотность пенометалла (кг/м³), $\lambda_{eff,MH}$, $\lambda_{eff,MF}$ – эффективная теплопроводность металлгидрида, пенометалла (Вт/(м·К)). Эффективная теплопроводность металлгидрида рассчитывается по соотношению:

$$\lambda_{eff,MH} = \lambda_{H_2} / \varepsilon_{MH}^3. \quad (4)$$

Для расчета процессов, происходящих в свободном объеме реактора, используются балансовые соотношения, следующие из закона сохранения массы:

$$dn/dt = S_p + S_{MH}, \quad (5)$$

здесь: n – количество водорода в системе (м³), S_p – расход водорода, поступающего/выходящего из системы (м³/с), S_{MH} – сорбция/десорбция водорода в засыпке металлгидрида (м³/с).

Для определения параметров водорода применяется уравнение идеального газа с поправкой на сжимаемость, при этом его состояние характеризуется двумя параметрами – средним давлением в системе и средней температурой.

В третьей главе содержатся полученные в работе результаты исследований систем LaNi_{4,8}Al_{0,2}-H₂, LaNi₅-H₂, La_{0,75}Ce_{0,25}Ni₅-H₂ и La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅-H₂.

В качестве рабочих материалов для компримирования водорода были выбраны гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС) LaNi_{4,8}Al_{0,2}, LaNi₅, La_{0,75}Ce_{0,25}Ni₅, La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅, которые имеют высокую скорость обратимой

сорбции водорода, циклически стабильны, достаточно устойчивы к воздействию небольшого количества отравляющих газов и образуют только одну гидридную фазу.

С помощью энергодисперсионного микроанализа были подтверждены элементные составы предложенных ИМС. Рентгенофазовый анализ показал их однофазность.

Для систем $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}-\text{H}_2$, LaNi_5-H_2 , $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5-\text{H}_2$, $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5-\text{H}_2$ были построены РСТ-диаграммы и зависимости $\ln P$ от $1/T$ и определены их характеристики (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики систем $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}-\text{H}_2$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5-\text{H}_2$

ИМС	H_2 , м ³ /кг	$\Delta H_{\text{дес}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{дес}}$, Дж/моль·К	$P_{\text{абс}}$, МПа $P_{\text{дес}}$	$\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$	$d \ln(P)/d(H/M)$
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$	0,146	$36,31 \pm 0,8$	$117,96 \pm 1,5$	$\begin{matrix} 0,12 \\ 0,08 \end{matrix}$ (30°C)	0,41 (30°C)	1,6 (30°C)
LaNi_5	0,158	$32,28 \pm 1,6$	$116,2 \pm 2,4$	$\begin{matrix} 0,23 \\ 0,15 \end{matrix}$ (25°C)	0,43 (25°C)	0,1 (25°C)
$\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_5$	0,155	$29,8 \pm 0,3$	$111,8 \pm 1,7$	$\begin{matrix} 0,82 \\ 0,32 \end{matrix}$ (20°C)	0,94 (20°C)	0,32 (20°C)
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$	0,143	$25,46 \pm 0,3$	$105,0 \pm 1,9$	$\begin{matrix} 4,4 \\ 1,3 \end{matrix}$ (30°C)	1,22 (30°C)	0,55 (30°C)

Показано, что с увеличением содержания Се в ИМС в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5-\text{H}_2$ увеличивается наклон плато и гистерезис, снижаются энтальпия образования гидроксида и водородоемкость, повышаются равновесные давления сорбции и десорбции водорода. Установлено, что в заданном температурном диапазоне варьирование соотношения La:Ce позволяет получать требуемые значения давлений сорбции/десорбции водорода и определять количество ступеней компрессора для достижения необходимого выходного давления водорода.

Для компримирования водорода с 0,35 до 15 МПа в диапазоне температур от 20 до 150°C требуется двухступенчатая схема компрессора, где для первой ступени оптимальным является сплав LaNi_5 , для второй ступени – сплав $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$.

На рис. 1 линией a-b-c-d-e-f показан процесс двухступенчатого сжатия водорода:

- участок a-b: абсорбция водорода первой ступенью компрессора при среднем давлении 0,35 МПа и температуре 20°C;

- участок b-c: нагрев первой ступени компрессора до температуры 150°C, 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°C;

- участок d-e-f: нагрев второй ступени компрессора до температуры 150°C, повышение давления до 15 МПа и десорбция водорода из второй ступени компрессора.

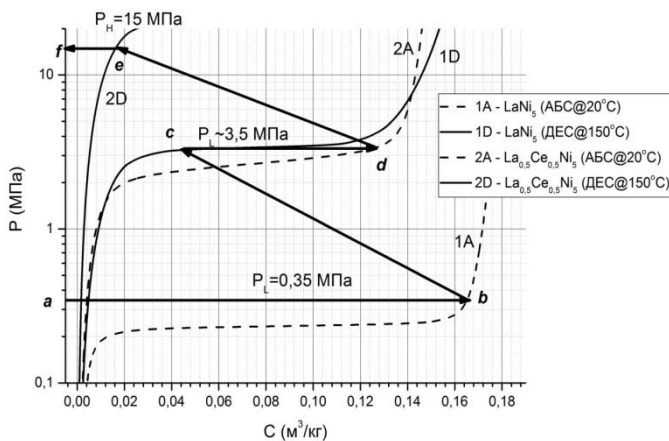


Рис. 1. Процесс двухступенчатого сжатия водорода

С помощью PCT-диаграмм, представленных на рис. 1, определено количество перекачанного водорода для каждого участка линии a-b-c-d-e-f и установлено, что на участке c-d это количество минимально и составляет $\sim 0,1 \text{ м}^3$ водорода. Таким образом, участок c-d (абсорбция водорода второй ступенью компрессора) может являться лимитирующей стадией при

двухступенчатом сжатии водорода и будет определять производительность компрессора за цикл.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования процессов тепломассопереноса внутри металлгидридных устройств при сорбции/десорбции водорода. На основании рекомендаций к конструкциям реакторов для металлгидридных компрессоров было разработано два типа экспериментальных реакторов: ЭМ–1.1, ЭМ–1.2 (рис. 2а) и ЭМ–2.1, ЭМ–2.2 (рис. 2б).

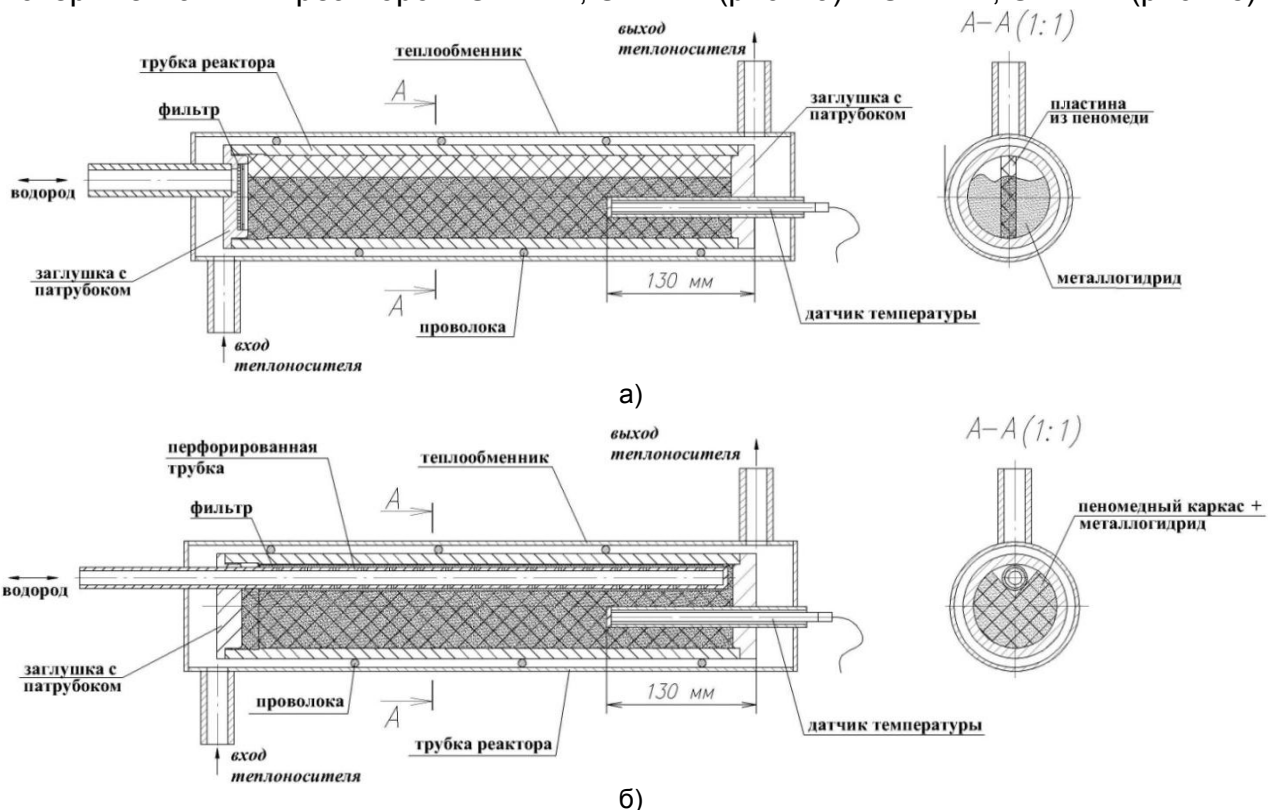


Рис. 2. Экспериментальные реакторы ЭМ–1.1, ЭМ–1.2 (а) и ЭМ–2.1, ЭМ–2.2 (б)

Конструктивно реакторы представляют собой теплообменник «труба в трубе». Во внутреннюю трубу засыпан металлгидридный порошок и осуществляется

подача и отвод водорода, а в кольцевом зазоре между внешней и внутренней трубками циркулирует теплоноситель.

Как показано на рис. 2а, металлгидридный порошок «свободно» засыпан внутрь реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–1.2, при этом с помощью пластины из пеномеди сформирован канал, который обеспечивает равномерный доступ водорода к металлгидриду по всей длине реакторов. Для предотвращения уноса металлгидридного порошка в газовые магистрали вставлен фильтр, состоящий из набора сеток с размером ячейки 15 мкм.

В реакторах ЭМ–2.1 и ЭМ–2.2 (рис. 2б) металлгидридный порошок засыпан непосредственно в пеномедный каркас для улучшения эффективной теплопроводности засыпки и интенсификации теплообмена, а канал выполнен в виде перфорированной трубки. Для исключения уноса металлгидридного порошка из реактора на трубку приварено несколько слоев сетки с размером ячейки 15 мкм.

На первом этапе была выполнена серия экспериментов по изучению процессов тепломассопереноса в реакторах ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 и определению влияния давления водорода на входе (0,27; 0,37 и 0,57 МПа), расхода теплоносителя (0,0145; 0,058; 0,1015 и 0,145 кг/с) и температуры теплоносителя (12 и 20°С) на динамику зарядки и разрядки. В качестве теплоносителя применялась синтетическая органическая жидкость Marlotherm N (Sasol).

При температуре теплоносителя 20°С и расходе теплоносителя 0,058 кг/с было исследовано влияние входного давления водорода на динамику зарядки и температуру внутри металлгидридной засыпки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1. На рис. 3 видно, что время зарядки уменьшается с увеличением давления водорода на входе в реактор. Это связано с тем, что растет перепад между давлением на входе и равновесным давлением и, следовательно, увеличивается скорость абсорбции водорода и одновременно обеспечивается лучшая доступность водорода к частицам металлгидридной засыпки. Увеличение входного давления водорода приводит к разогреву металлгидридной засыпки до более высоких температур на начальном этапе зарядки и последующему более быстрому ее охлаждению до исходной температуры, что вызвано улучшением отвода тепла от засыпки вследствие увеличения температурного градиента между засыпкой и теплоносителем.

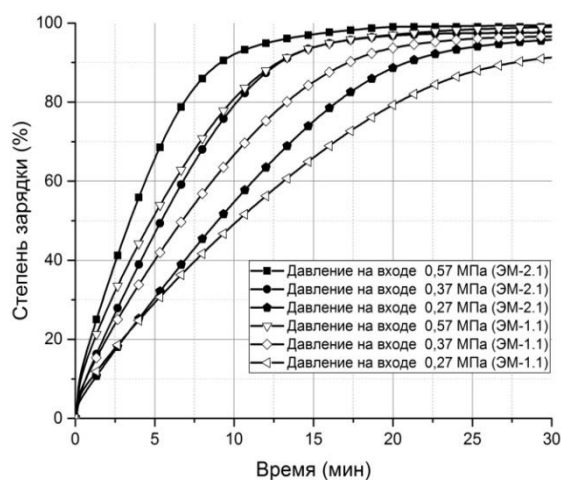


Рис.3. Зависимости степени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном давлении водорода на входе

На рис. 4 показано влияние расхода теплоносителя на динамику зарядки и температуру внутри металлгидридной засыпки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 при температуре теплоносителя 20°C и давлении водорода на входе 0,27 МПа.

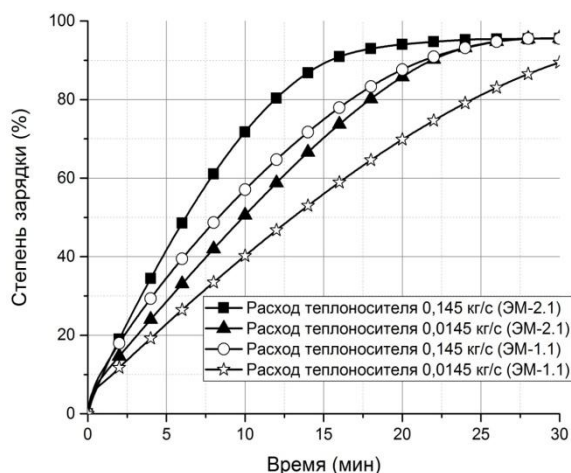


Рис. 4. Зависимости степени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от времени при разном расходе теплоносителя

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.

Влияние температуры теплоносителя на динамику зарядки реактора ЭМ–2.1 показано на рис. 5а. Снижение температуры теплоносителя приводит к снижению равновесного давления металлгидридной засыпки и увеличению перепада между давлением на входе и равновесным давлением, а также к повышению эффективности охлаждения металлгидридной засыпки. Это улучшает абсорбционные характеристики и уменьшает время зарядки реактора.

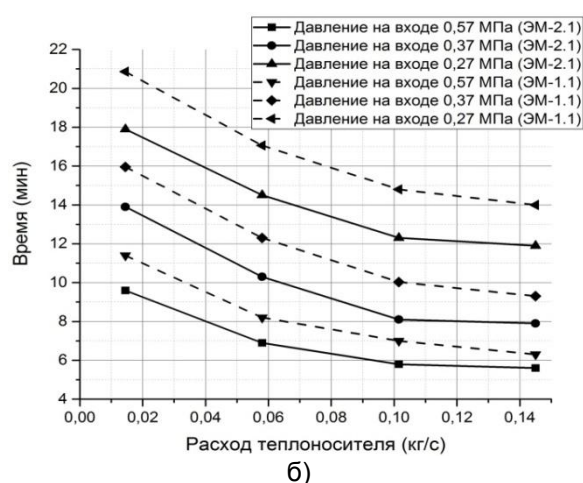
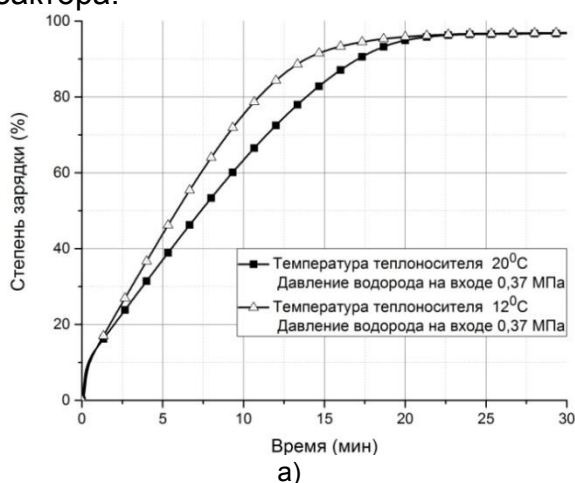


Рис. 5. Зависимости степени зарядки реактора ЭМ–2.1 от времени при различных значениях температуры теплоносителя (а) и зависимости времени зарядки реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 от расхода теплоносителя при разном давлении водорода на входе (б)

Для обобщения результатов экспериментальных исследований и проведения сравнительного анализа по зарядке металлгидридных реакторов ЭМ–1.1 и ЭМ–2.1 были построены зависимости времени зарядки от расхода теплоносителя при

разных давлениях водорода на входе (рис. 5б). Сопоставляя зависимости на рис. 5б, можно видеть, что время зарядки металлгидридного реактора ЭМ–2.1 для всех режимов меньше времени зарядки реактора ЭМ–1.1. Таким образом, наличие пеномедного каркаса у металлгидридного реактора ЭМ–2.1 позволяет достичь выигрыша в 10 – 15% в скорости сорбции водорода.

На втором этапе проводились экспериментальные исследования маломасштабной модели двухступенчатого металлгидридного компрессора с использованием в качестве первой ступени реактора ЭМ–1.1, в качестве второй ступени – реактора ЭМ–1.2, а также верификация математической модели, описывающей процессы, происходящие в металлгидридном реакторе.

Задача исследования состояла в оценке возможности двухступенчатого металлгидридного компримирования водорода до высоких давлений при заданных параметрах и получении необходимых характеристик металлгидридного компрессора. На рис. 6 представлена циклограмма работы двухступенчатого компрессора при зарядке баллона объемом 0,004 м³ с 0 до 12 МПа при следующих рабочих параметрах: температурный диапазон теплоносителя 20 – 150°С, расход теплоносителя 0,058 кг/с, давление водорода на входе 0,4 МПа.

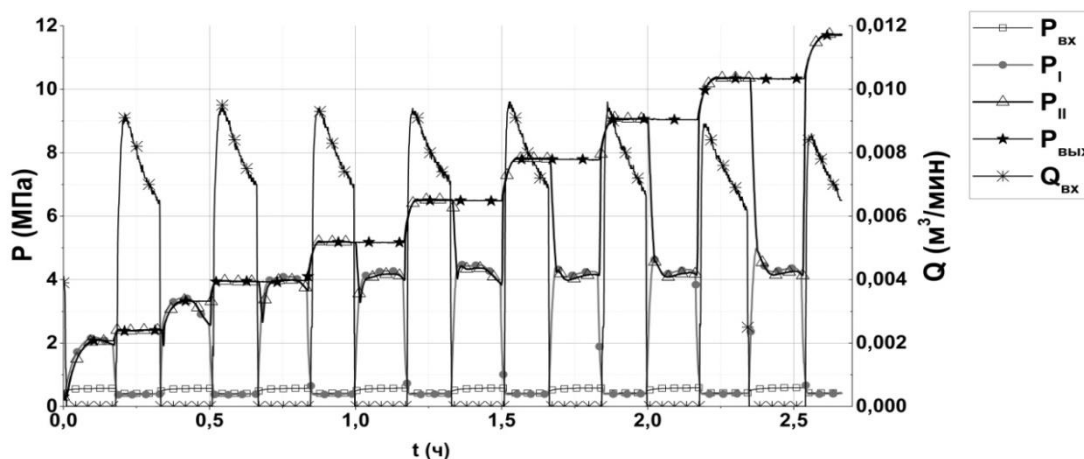


Рис. 6. Циклограмма работы маломасштабной модели металлгидридного компрессора:

($P_{вх}$, $P_{вых}$ – давление водорода на входе и на выходе из компрессора, P_I , P_{II} – давление водорода в первой и второй ступенях компрессора, $Q_{вх}$ – расход водорода на входе в компрессор)

Анализ графиков на рис. 6 показал, что средняя производительность компрессора за цикл 20 мин составляет ~ 0,06 м³ водорода. При этом из исследований по зарядке реактора ЭМ–1.1, проведенных на первом этапе, следует, что при таких же рабочих условиях количество поглощенного водорода за цикл должно быть ~ 0,07 м³. Снижение количества поглощенного водорода связано как с наличием переходных температурных процессов при переключении между циклами, так и с появлением в цикле лимитирующей стадии (абсорбция водорода второй ступенью компрессора).

Результаты экспериментального исследования маломасштабной модели двухступенчатого металлгидридного компрессора продемонстрировали качественное и количественное согласие рассчитанных и экспериментально измеренных зависимостей (рис. 7).

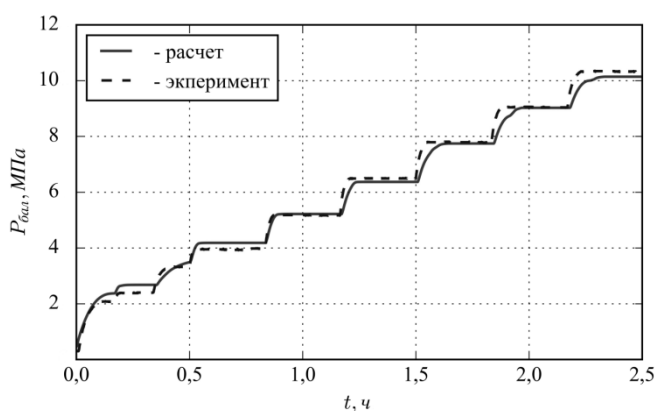


Рис. 7. Изменение выходного давления водорода в процессе компримирования

Таким образом, модель, верифицированная по экспериментальным данным работы металлгидридного компрессора, может быть использована для моделирования сложных промышленных установок, содержащих десятки металлгидридных картриджей, работающих асинхронно (например, двухступенчатый компрессор,

состоящий из двух параллельно работающих линий).

В пятой главе представлены результаты разработки, изготовления и испытаний металлгидридных компрессоров ТСК2–3,5/150 и ТСК1–3,5/150, а также описание опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода.

Металлогидридный компрессор ТСК2–3,5/150

Металлогидридный компрессор ТСК2–3,5/150 предназначен для компримирования электролизного водорода с 0,35 до 15 МПа с производительностью до 15 м³/ч. Компрессор имеет две ступени сжатия и четыре секции. Для первой ступени выбран сплав LaNi₅, для второй ступени – сплав La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅. Для обеспечения заданной производительности был разработан металлгидридный модуль (рис. 8). Модуль состоит из 41 трубки, которые объединены в коллектор. Трубка для первой ступени аналогична реактору ЭМ–1.1,

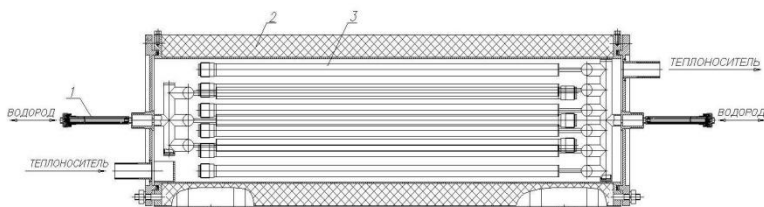


Рис. 8. Металлогидридный модуль компрессора ТСК2–3,5/150 в корпусе теплообменника: 1 – фильтр, 2 – корпус теплообменника, 3 – трубка с металлгидридом

для второй ступени – реактору ЭМ–1.2.

Конструкция модуля первой ступени позволяет засыпать до 41 кг металлгидрида, а конструкция модуля второй ступени – до 32 кг. Секция компрессора состоит из одного

модуля первой ступени и одного модуля второй ступени. Для проверки конструкторских и технологических решений, предложенных в ходе разработки

металлогидридного компрессора ТСК2–3,5/150, было выполнено моделирование работы данного компрессора с использованием разработанной математической модели. Результаты моделирования показали, что конструкция металлогидридного компрессора обеспечивает требуемые характеристики по производительности и компрессии водорода при заданных условиях по входному давлению водорода и температурному интервалу теплоносителя.

Принципиальная гидрогазовая схема одной секции компрессора ТСК2–3,5/150 представлена на рис 9. Водород подается, перемещается от ступени к ступени и отводится из компрессора по газовой системе. Газовая система включает в себя: линию низкого давления водорода, линию первой ступени, линию второй ступени, линию высокого давления. Управление потоками водорода осуществляется с помощью механических обратных клапанов. Это обеспечивает плавное переключение между режимами сорбции/десорбции и позволяет избежать резких скачков давления в водородных трубопроводах. Нагрев и охлаждение металлогидридных модулей, а также поддержание необходимой температуры теплоносителя обеспечивается гидравлической системой (рис. 9). Гидравлическая система включает в себя контур охлаждения и контур нагрева. В качестве теплоносителя выбрана синтетическая органическая жидкость Marlotherm N (Sasol).

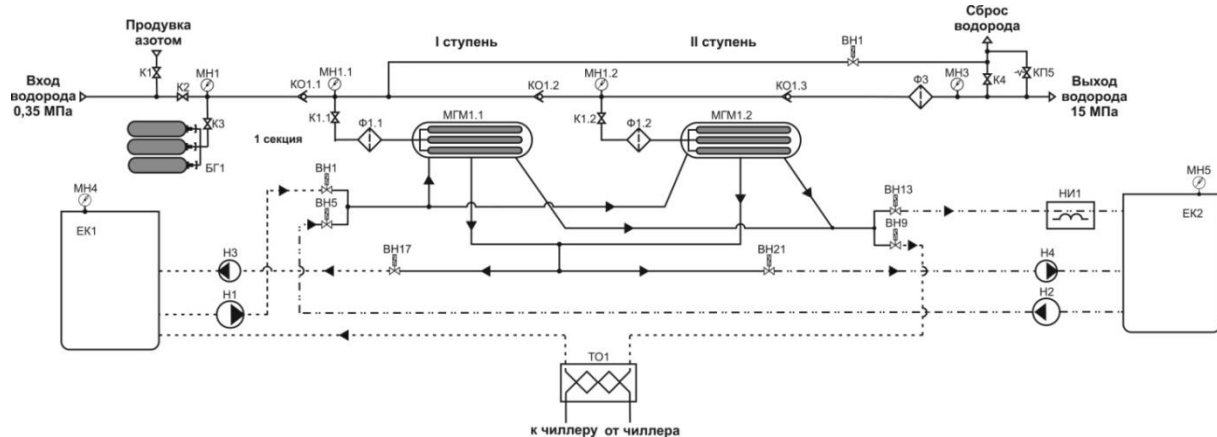


Рис. 9. Принципиальная гидрогазовая схема одной секции компрессора ТСК2–3,5/150

Рабочие циклы каждой из четырех секций компрессора смещены во времени относительно друг друга – это повышает его производительность, а также обеспечивает равномерное поглощение водорода. Для автоматической и безопасной работы компрессора разработана автоматизированная система управления. Основное назначение данной системы – переключение электромагнитных клапанов для подачи или отвода теплоносителей между циклами (происходит по времени в соответствии с заданным алгоритмом работы), контроль давления водорода в ступенях компрессора, контроль давления и температуры теплоносителя, индикации состояния металлогидридного компрессора.

Проведены испытания компрессора в течение 12 месяцев и установлены следующие характеристики: средняя производительность 12 – 13 м³/ч, общий объем

сжатого водорода ~ 40 000 м³. Также определена оптимальная длительность рабочего цикла компрессора. Для внедрения компрессора в производство разработаны ТУ и эксплуатационная документация, получена декларация соответствия.

Металлогидридный компрессор ТСК1–3,5/150

Металлогидридный компрессор ТСК1–3,5/150 предназначен для компримирования электролизного водорода с 0,35 до 15 МПа с производительностью до 15 м³/ч с использованием в качестве теплоносителя для нагрева водяного пара при температуре 140 – 150°С, а для охлаждения – воду при температуре 15 – 20°С. С учетом результатов исследований для первой ступени выбран сплав LaNi₅, для второй ступени – сплав La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅. Основным элементом компрессора является металлогидридный модуль, представленный на рис. 10, который состоит из 16 трубок, соединенных в общий коллектор и установленных в корпус теплообменника. Первая и вторая ступени состоят из двух модулей, в каждый

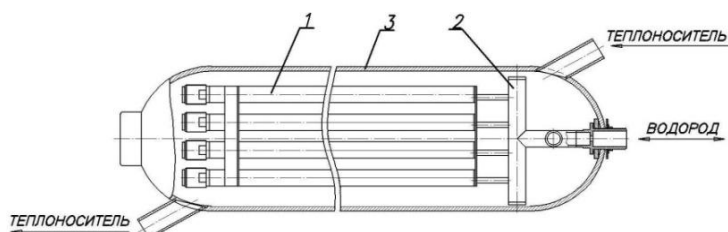


Рис. 10. Металлогидридный модуль компрессора ТСК1–3,5/150 в корпусе теплообменника: 1 – трубка с металлогидридом, 2 – коллектор, 3 – корпус теплообменника

из которых засыпано по 16 и 12 кг металлогидрида соответственно. Для обеспечения требуемой производительности компрессора за цикл и реализации непрерывного компримирования водорода металлогидридный компрессор состоит из трех секций. Газовая система компрессора ТСК1–3,5/150 идентична схеме компрессора

ТСК2–3,5/150. Основное отличие заключается в гидравлической системе. Теплоносители компрессора (вода и пар) не циркулируют по замкнутому контуру, а после каждого цикла сбрасываются в дренажную систему.

Проведены длительные испытания металлогидридного компрессора ТСК1–3,5/150 с суммарным временем наработки 6060 ч за период 12 месяцев.

В соответствии с режимом работы компрессора продолжительность одного цикла сорбции/десорбции 20 мин, таким образом, за 12 месяцев эксплуатации каждая из ступеней отработала по 18 180 циклов, за этот период было замечено снижение средней производительности компрессора с 10 – 11 до 7 – 8 м³/ч (рис. 11).

Для выявления причины снижения производительности компрессора после длительного срока испытаний был проведен сравнительный анализ свойств сплавов первой и второй ступеней компрессора после десяти циклов и после 18 180 циклов сорбции/десорбции водорода. С помощью сканирующего электронного микроскопа была исследована морфология сплавов LaNi₅ и La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅, включая численное распределение частиц по размерам. Изменение морфологии отмечено для обоих

типов сплавов. После десяти циклов 80% частиц сплава LaNi_5 имеют размер 30 мкм, а сплава $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ – 50 мкм. После 18 180 циклов средний размер частиц уменьшается до 5 – 7 мкм. Кроме того, в частицах размером более 50 мкм наблюдается большое количество микротрещин.

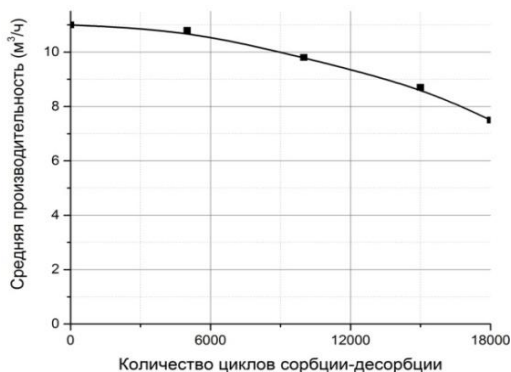


Рис. 11. Зависимость средней производительности компрессора ТСК1–3,5/150 от количества циклов сорбции/десорбции

Анализ водородсорбционных свойств сплавов был проведен с помощью изотерм сорбции и десорбции (рис. 12), построенных для каждого образца при температуре 30°C. Видно, что многократное циклирование сплава первой ступени компрессора привело к снижению максимальной водородоемкости на ~ 23%, снижению равновесного давления десорбции на ~ 7%, в то же время для сплава второй ступени можно наблюдать увеличение угла наклона плато для процесса десорбции. Как показали результаты рентгенофазового анализа, причиной понижения водородоемкости является

уменьшение фазы 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 $\text{LaNi}_5 + (2+x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_{2+x} + 5\text{Ni} + (1+x/2)\text{H}_2$).

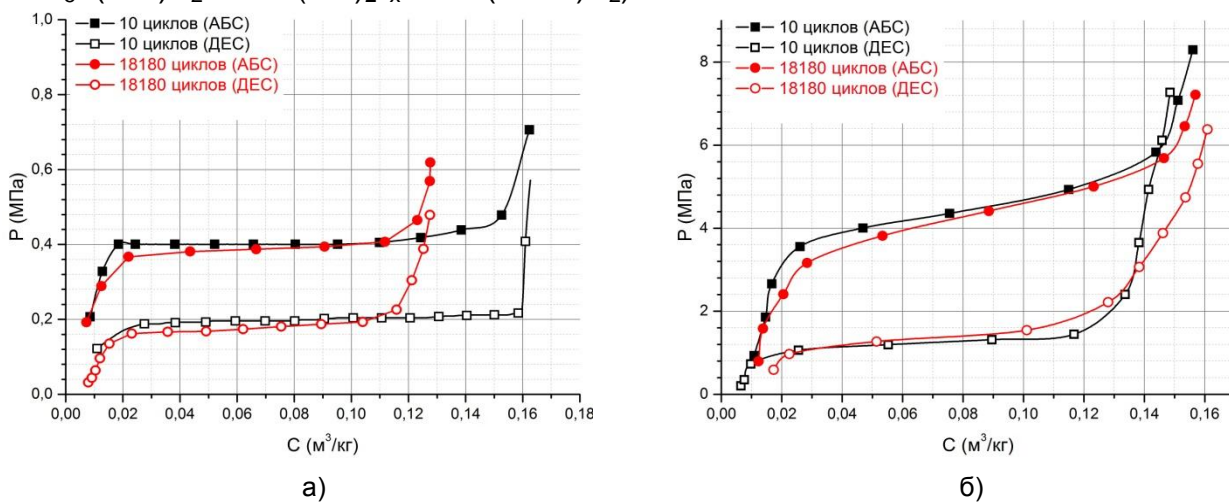


Рис. 12. Изотермы сорбции и десорбции сплавов LaNi_5 (а) и $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ (б) при температуре 30°C

Таким образом, снижение производительности компрессора ТСК1–3,5/150 обусловлено деградацией сплава первой ступени. В то же время сплав $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ устойчив к гидрогенолизу. Это связано с тем, что замещение La на Ce в LaNi_5 ведет к тому, что диспропорционирование интерметаллида под действием водорода по реакции ($\text{LaNi}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{LaH}_2 + 5\text{Ni}$) становится термодинамически менее выгодно при рабочих условиях металлгидридного компрессор водорода ($T \leq 160^\circ\text{C}$).

Опытно-экспериментальный комплекс производства, хранения и компримирования водорода

Опытно-экспериментальный комплекс производства, хранения и компримирования водорода (далее – опытно-экспериментальный комплекс)

разработан и создан в АО «СКТБЭ» и предназначен для получения водорода с чистотой 99,9999% об. путем заполнения металлгидридных

аккумуляторов при давлении 0,4 МПа и стальных баллонов при давлении 15 МПа с помощью металлгидридного компрессора (рис. 13).

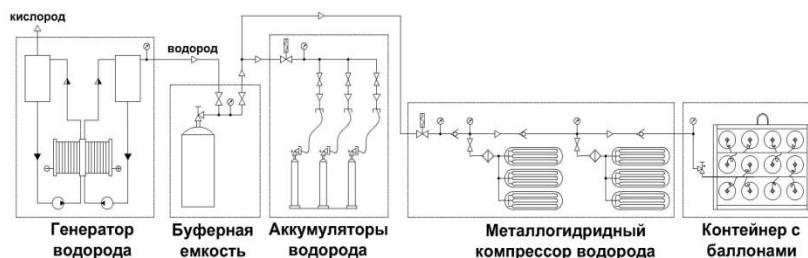


Рис. 13. Опытно-экспериментальный комплекс производства, хранения и компримирования водорода

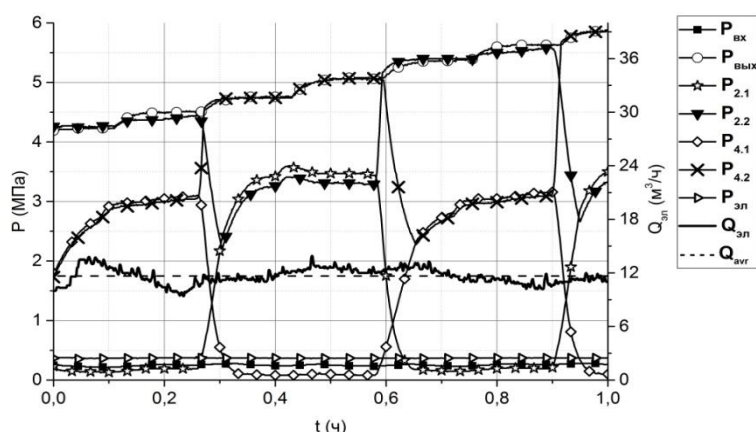


Рис. 14. Циклограмма работы генератора водорода и металлгидридного компрессора ТСК2–3,5/150 при зарядке контейнера из 16 баллонов. ($P_{вх}$, $P_{вых}$ – давление водорода на входе и на выходе из компрессора; $P_{2.1}$, $P_{2.2}$, $P_{4.1}$, $P_{4.2}$ – давление водорода в первой и во второй ступенях второй и четвертой секций компрессора; $P_{эл}$ – давление водорода в генераторе, $Q_{эл}$, Q_{avr} – текущая и средняя производительность генератора)

На циклограмме работы генератора и компрессора (рис. 14) видно, что давление водорода в генераторе находится в диапазоне 0,36 – 0,37 МПа, а средняя производительность генератора водорода составляет ~ 12,5 м³/ч. Процесс компримирования водорода происходит непрерывно, таким образом обеспечивается оптимальный режим совместной работы компрессора и генератора. По результатам испытаний разработана проектная документация на опытно-экспериментальный комплекс.

В заключении сформулированы основные результаты работы и 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 $La_xCe_{1-x}Ni_5$ ($x = 0, 0,25, 0,5$) образуют одну гидридную фазу емкостью ~ 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 $LaNi_5$ ($P_{абс} = 0,2 – 0,3$ МПа при 15 – 20°С, $P_{дес} = 3 – 5$ МПа

при 140 – 150°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°C, $P_{\text{дес}} = 15 - 16$ МПа при 140 – 150°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 тепломассопереноса 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 м³/ч, общий объем сжатого водорода ~ 40 000 м³;

- 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 м³. Установлено снижение средней производительности компрессора с 10 – 11 м³/ч до 7 – 8 м³/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 м³/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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B., Fursikov P.V., Lototsky M.V. Cycling stability of RNi_5 ($R = La, La + Ce$) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – Issue 9. – P. 4415 – 4427.
2. Minko K.B., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B., Lototsky M.V., Kolesnikov A., Tarasov B.P. Numerical and experimental study of heat-and-mass transfer processes in two-stage metal hydride hydrogen compressor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – Issue 48. – P. 21874 – 21885.
3. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 12. – С. 18 – 23.
4. Минко К.Б., Артемов В.И., Бочарников М.С., Тарасов Б.П. Моделирование работы термосорбционного металлогидридного компрессора с интенсификацией теплообмена // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 10. – С. 15 – 22.
5. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридные компрессоры водорода // Морской вестник. – 2017. – № 4(64). – С. 53 – 55.

Патенты:

1. Пат. на ПМ 147395 РФ, МПК С01В 3/00 (2014.11). Модуль термосорбционного компрессора на основе интерметаллидов для получения водорода высокого давления / Г.В. Сорокин, Ю.Б. Яненко, М.С. Бочарников, Н.С. Стерхов, Н.Н. Куртина, И.С. Литвинов, И.А. Ипаткина (Россия). Заявка № 2014108732/05, заявлено 07.03.2014, опубл. 10.11.2014. Бюл. № 31.

Тезисы докладов:

1. Бочарников М.С. Металлогидридные термокомпрессоры водорода // Десятое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногловка, 14 – 16 июня 2010 г.): Труды Совещания. – ИПХФ РАН, 2010. – С. 210.
2. Бочарников М.С., Борисов Д.Н., Тарасов Б.П. Металлогидридные термокомпрессоры водорода // Шестая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (ФПВЭ-6) (Санкт-Петербург, 22 – 24 ноября 2010 г.): Тезисы докладов. – СПб.: ФТИ, 2010. – С. 67, 68.
3. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Компрессоры водорода на основе гидридов интерметаллических соединений РЗМ с Ni // Седьмая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (ФПВЭ-7) (Санкт-Петербург, 21 – 23 ноября 2011 г.): Тезисы докладов. – СПб.: ФТИ, 2011. – С. 22, 23.

4. Можжухин С.А., Бочарников М.С. Металлогидридные материалы для термосорбционных компрессоров водорода // Научная конференция фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (г. Иваново, 23 – 27 апреля 2012 г.): Тезисы докладов. – Ч. 1: Актуальные проблемы современного естествознания. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2012. – С. 56, 57.

5. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления // Восьмая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (ФПВЭ-8) (г. Санкт-Петербург, 19 – 21 ноября 2012 г.): Тезисы докладов. – СПб.: ФТИ, 2012. – С. 27, 28.

6. Бочарников М.С., Минко К.Б., Артемов В.И., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Разработка металлогидридных термосорбционных компрессоров с интенсификацией процессов теплообмена // Девятая российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 11 – 14 ноября 2013 г.): Сб. тр. российской конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 82, 83.

7. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридные компрессоры водорода высокого давления // Тринадцатая российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (ФПВЭ-13) (Санкт-Петербург, 20 – 22 ноября 2017 г.): Сб. тр. российской конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – С. 30, 31.

8. Бочарников М.С. Металлогидридные компрессоры водорода // Межотраслевая научно-практическая конференция «Роль электрохимии в развитии энергетики и страны. Водородные технологии – 2018» (Севастополь, 20 – 22 сентября 2018 г.): Сб. докладов Межотраслевой научно-практической конференции. – М.: АО «СКТБЭ», 2019. – С. 170 – 175.

Бочарников Михаил Сергеевич

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

Автореферат

Подписано в печать		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд. л.	Усл.-печ. л.
Тираж 100 экз.	Заказ №	Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2