

УДК 620.92

ПОПОВ В.А., д.т.н., доц.

ЯРМОЛЮК Е.С., к.т.н.

БОРОЗЕНЕЦ А.О.

ВОЛОДИМИРЧУК О.А.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина

FELIX ALBERTO FARRET, PhD

FRANK GONZATTI, PhD

Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ, КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Рассмотрены вопросы использования металлгидридов с целью повышения безопасности процессов аккумулирования и хранения водорода. Описаны принципы построения и работы подобных устройств. Проведено исследование адекватности аналитических зависимостей, характеризующих физические свойства металлгидридов, экспериментальным данным.

Ключевые слова: металлгидридные аккумуляторы, абсорбция и десорбция водорода.

Розглянуто питання використання металогідридів з метою підвищення безпеки процесів акумулювання та зберігання водню. Описано принципи побудови та роботи подібних пристроїв. Проведено дослідження адекватності аналітичних залежностей, що характеризують фізичні властивості металогідридів, експериментальним даним.

Ключові слова: металогідридні акумулятори, абсорбція та десорбція водню.

The problems of using metal hydrides for the purpose of increasing the safety in the process of hydrogen storage are considered. The principles of construction and operation of such devices are described. The adequacy of the analytical relationships which characterize the physical properties of metal hydrides to experimental data is investigated.

Keywords: metal-hydride storage systems, absorbtion and desorbtion of hydrogen.

В последние годы возобновляемые источники энергии играют все более заметную роль в энергетических балансах большинства стран. Здесь, безусловно, основная роль отводится использованию ветровой и солнечной энергии. Вместе с тем известно, что появление в структуре электрических сетей как ветрогенераторов, так и солнечных станций часто приводит к возникновению определенных технических сложностей, связанных с непостоянством генерируемой мощности и, как следствие, проблемой ее прогнозирования, невозможностью применения данных источников для

эффективного управления режимами формируемых при этом интегрированных систем распределения электрической энергии, организацией работы релейной защиты и автоматики, регулированием напряжения и т.д.

В связи с этим во многих научных центрах продолжается активные исследования по разработке практических путей эффективного использования и других возобновляемых ресурсов, в частности, водорода, где наиболее характерным источником энергии являются топливные ячейки. В процессе применения топливных ячеек, не зависимо от того ориентируются на их индивидуальное использование при поставляемом извне водородом или совместно, например, с электролизными установками, производящими водород на месте потребления, важнейшим вопросом является обеспечение безопасности процессов его аккумулирования и хранения.

Водород можно хранить в чистом виде или в виде химических соединений, что чаще всего связано с изменением его параметров или агрегатного состояния: сжатия, сжижения, абсорбции, образования водородосодержащих соединений. Хотя при промышленном производстве водорода в большинстве случаев используют технологии, основанные на его получении из ископаемых углеводородов, при локальном его потреблении, в частности, в топливных ячейках, чаще всего ориентируются на электролитический способ, прежде всего, поскольку в этом случае имеется возможность получения водорода чрезвычайно высокой степени очистки (вплоть до 99,999 %).

Не смотря на привлекательность водорода, как экологически чистого источника энергии, его широкое применение тормозится высокой стоимостью данной технологии и сложностью обеспечения необходимого уровня безопасности. При этом не последнюю роль здесь играет выбор способа и формы его аккумулирования и хранения.

К недостаткам самых распространенных форм хранения водорода можно отнести низкую эффективность. Так при хранении водорода в газообразном состоянии в баллонах под давлением 35–70 МПа его масса составляет 6–10 % от массы системы аккумулирования. Помимо этого, в данном случае требуется не только наличие компрессора, но и потери при использовании этой технологии составляют 30 %. В жидкой форме водород хранится под давлением 0,1 МПа и температуре -253 °С. В этом случае масса водорода в общей массе системы аккумулирования может достигать 20 %, однако его потери возрастают до 40 %, а также требуются значительные энергетические ресурсы для преобразования газообразного водорода в жидкую фазу [1].

В связи с этим в последнее время в качестве наиболее перспективного направления хранения водорода рассматриваются металлогидридные аккумуляторы. На кафедре электроснабжения Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» совместно с лабораторией возобновляемых источников энергии *Federal University of Santa Maria (UFSM)* (Бразилия) были проведены экспериментальные исследования по изучению эксплуатационных характеристик металлогидридных аккумуляторов.

Данная технология аккумулирования водорода появилась в 70-х годах прошлого века. К ее основным достоинствам можно отнести: отсутствие каких-либо подвижных частей, что обеспечивает высокую надежность работы оборудования, компактность, простота в управлении и, что самое главное, безопасность, которая значительно выше, чем при других используемых технологиях [2]. В [3] указывается, что вероятность

взрыва при такой форме хранения водорода практически равна нулю, в отличие, например, от его хранения в болонах в сжиженном состоянии, где эта вероятность составляет 0,01. В основе металлгидридной технологии лежит способность отдельных металлов или их соединений абсорбировать водород. В этом случае при определенном изменении термодинамических условий (температуры и давления) имеет место рекуперация водорода.

При этом процесс поглощения водорода сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), а высвобождение водорода требует определенного нагрева металлгидридных абсорбентов (эндотермический процесс). При использовании данной технологии водород составляет порядка 7–8 % от массы аккумулирующего устройства.

Основным способом изучения характеристик гидридов металлов является анализ, так называемых, равновесных изотерм (рис. 1) на диаграмме давление-концентрация-температура (диаграмма *PCT* – *pressure, concentration, temperature*).

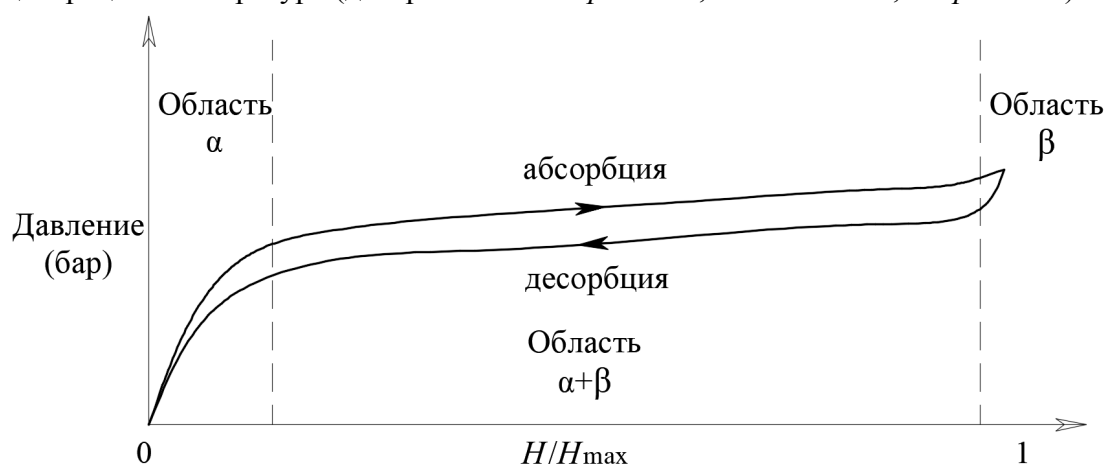


Рис. 1. Изотермическая кривая

На данной диаграмме можно выделить три области. При низком давлении (область α) водород занимает промежуточные места в кристаллической решетке металла. Центральная (рабочая) область ($\alpha+\beta$) образует некоторое плато, где металлгидридный аккумулятор может работать реверсивно при изменении давления. Границы плато определяются условиями: с одной стороны завершения фазы α , а с другой стороны – достижением максимальной возможности поглощения водорода. В третьей области (β) равновесное давление начинает асимптотически увеличиваться. Наличие гистерезиса процессов абсорбции и десорбции является следствием пластической деформации кристаллической решетки, а именно ее расширением при абсорбции и сжатием при десорбции водорода [2].

В металлгидридных аккумуляторах могут использоваться различные соединения металлов, среди которых наиболее распространенными являются $LaNi_5$, Mg_2Ni , $TiFe$, которые обладают различным массовым содержанием водорода (кг/м^3), а, соответственно, и плотность энергии (ГДж/м^3). Так, например, комбинация металлов $LaNi_5$, обладающая достаточно высокой плотностью аккумулирования (до 170 Г/см^3), позволяет абсорбировать водород при давлении 20–30 бар и температуре 25°C и высвободить его при более высоком давлении (до 200 бар) и температуре $100\text{--}150^\circ\text{C}$.

В технической литературе (например, [4]) приводится ряд аналитических зависимостей, описывающих условия функционирования металлгидридных аккумуляторов.

В частности, диаграммы PCT , ориентируясь на данные имеющихся исследований, например, [4], в общем виде могут быть описаны следующим образом

$$P_{eq} = P_0 \exp \left\{ a - \frac{b}{T_{HM}} + (\Theta \pm \Theta_0) \operatorname{tg} \left[\alpha_1 \pi \left(\frac{H}{H_{\max}} - \alpha_2 \right) \right] \pm \frac{\beta}{2} \right\}, \quad (1)$$

где P_0 – эталонное давление, Па; a , b – коэффициенты модели; Θ , Θ_0 , α_1 , α_2 , β – постоянные, характерные для изотермических кривых конкретного гидрида; $\frac{H}{H_{\max}}$ – отношение между количеством аккумулированного водорода и максимальной емкостью данного гидрида.

При этом в приведенной формуле знак «+» используется, когда речь идет о процессе абсорбции, а «-» – когда рассматривается процесс десорбции.

С целью проверки адекватности полученных аналитических выражений экспериментальным данным в лаборатории возобновляемой энергетики *UFMS* были реализованы соответствующие тесты. Для этой цели использовался цилиндрический металлгидридный аккумулятор модели *HBand – 7000L* состоящий из семи труб на основе сплава, содержащего 32,1 % лантана и церия и 67 % никеля – $(LaCe)Ni_5$ (рис. 2).

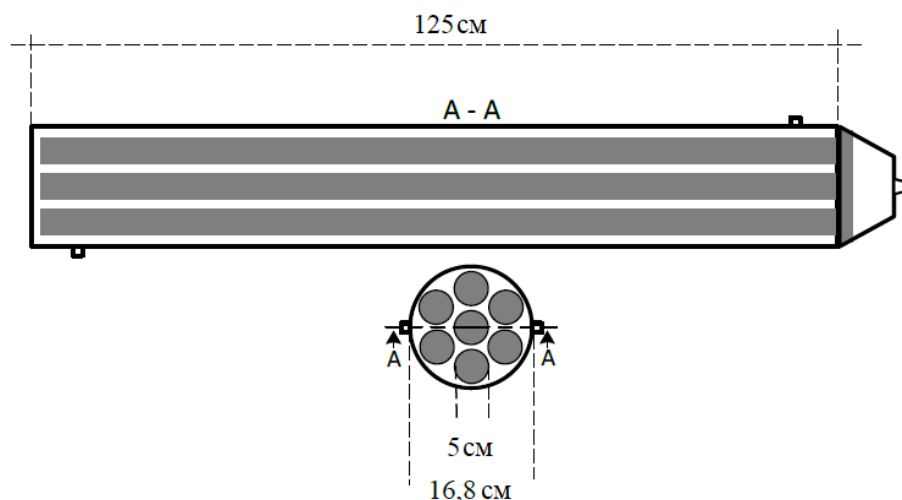


Рис. 2. Конструкция металлгидридного аккумулятора

Свободное пространство внутри цилиндра предназначается для циркуляции воды с целью обеспечения соответствующего теплообмена (охлаждения и нагрева металлгидрида) как в процессе абсорбции, так и десорбции водорода.

В процессе проведения исследований аккумулирование водорода осуществлялось при давлении порядка 15 бар и температуре 20–25 °С. Высвобождение водорода имело место при давлении 2–10 бар и температуре порядка 30 °С. Потенциал аккумулирования водорода составляет 7140 л (0,64 кг), масса такого аккумулятора равна 47 кг.

Для определения параметров (1) и последующей аппроксимации данных, характеризующих изотермические процессы, были использованы результаты

полученных в процессе исследований, выполненных в *UFSM* на экспериментальной лабораторной установке (рис. 3). При этом, рассматривая процесс аккумуляции водорода и его высвобождение, было установлено, что аккумулятор не позволяет полностью высвободить весь накопленный водород.



Рис. 3. Экспериментальный металлгидридный аккумулятор

Учитывая характеристики используемого в экспериментальных исследованиях металлгидрида на основании справочных данных [5] было принято, что он может абсорбировать 167 л/кг водорода. Тогда, учитывая массу аккумулятора, его максимальный потенциал по аккумуляции водорода составит 7849 литров, что

соответствует показателю $\frac{H}{H_{\max}} = 1$. Реализованные опыты позволили сравнить

полученные экспериментальные данные с построенными согласно (1) аппроксимирующими кривыми (рис. 4), полученными при различных значениях температуры. При этом параметры, используемые в расчетах согласно (1), имели следующие значения: $a = 13,7$; $b = 3704$; $\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = 0,5$; $\beta = 0,11414$; $\Theta = 0,33$; $\Theta_0 = 0,008584$.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Металлогидридные аккумуляторы являются перспективной формой аккумуляции и хранения водорода при его использовании для локальных источников электрической энергии.

Различные формы хранения водорода имеют сопоставимые стоимостные и технико-экономические характеристики, однако металлгидридные аккумуляторы обладают неоспоримым преимуществом в плане безопасности, что может быть важным обстоятельством при выборе наиболее предпочтительных форм использования топливных ячеек совместно с электролизными установками при локальном их использовании, когда решение принимается с совместным учетом указанных факторов.

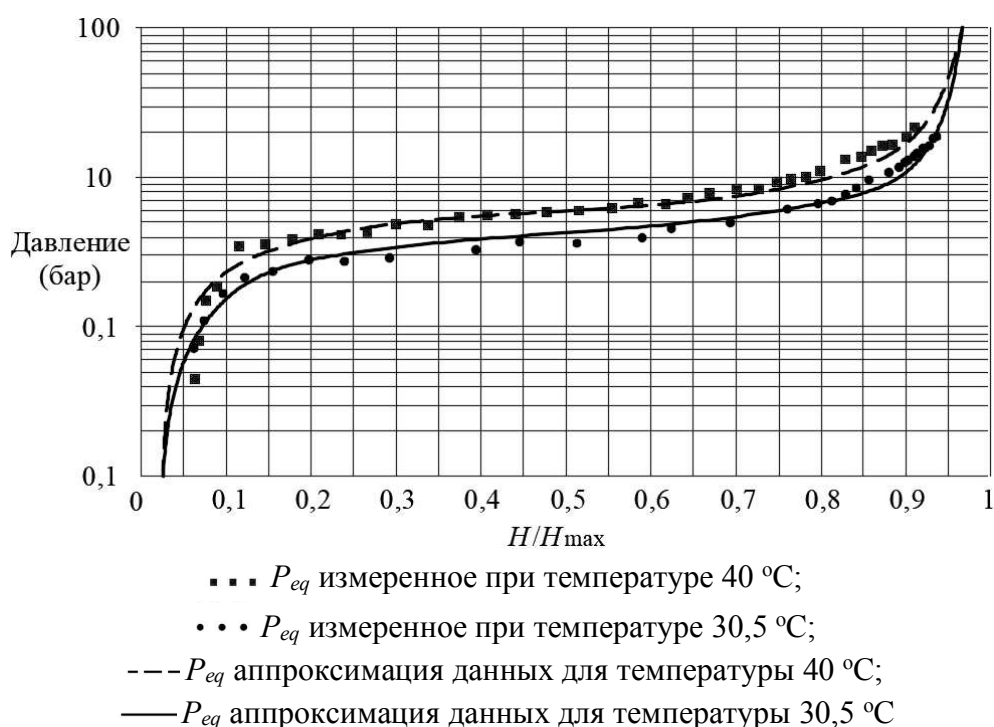


Рис. 4 – Кривая PCT , полученная при экспериментальном исследовании процесса десорбции

Проведенные экспериментальные исследования позволили подтвердить достаточно высокую степень адекватности экспериментальных данных аналитическим зависимостям, характеризующим технические условия работы металлгидридных аккумуляторов и, таким образом, обосновать возможность их использования при различных расчетах, связанных с проектированием генерирующих источников на основе использования водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amrouche S.O., Rekioua D., Recioua T., Bacha S. Overview of energy storage in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 1. Pp. 1–14.
2. Lototsky M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman Jr. Metal hydride hydrogen compressors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. No. 11. Pp. 5818–5851.
3. Shuang Y.U., Mays T.J., Dunn R.W. A new methodology for designing hydrogen energy storage in wind power systems to balance generation and demand. *International Conference on Sustainable Power Generation and Supply*. Nanjing, China, 2009.
4. Cho J.H., Ju S.S., Kim M.Y., Kang S.G., Lee Y.D., Ahn K.Y., Ji H.J. Dynamic modeling and simulation of hydrogen supply capacity from a metal hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. No. 21. Pp. 8813–8828.
5. Leephakpreeda T. Mathematical Modeling of Pneumatic Artificial Muscle Actuation via Hydrogen Driving Metal Hydride-LaNi₅. *Journal of Bionic Engineering*. 2012. Vol. 9. No. 1. Pp. 110–118.