

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОБУДУВАННЯ
ІМ. А.М. ПІДГОРНОГО**

**А.В. РУСАНОВ, В.В. СОЛОВЕЙ, Н.В. ВНУКОВА, М.М. ЗПУННІКОВ,
О.В. КОЗЛОВСЬКИЙ**

**ТЕРМОГАЗОДИНАМІКА
ФІЗИКО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ
В АЛЬТЕРНАТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ**

В ТРЬОХ ТОМАХ

ТОМ 2

**ТЕРМОГАЗОДИНАМІКА
ФІЗИКО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В
МЕТАЛОГІДРИДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ**

**ПІД ЗАГАЛЬНОЮ РЕДАКЦІЄЮ
АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ А.В. РУСАНОВА**

Харків 2024

ISBN 978-617-7920-31-0

УДК 621.438:669.85

Русанов А.В., Соловей В.В., Внукова Н.В., Зіпунніков М.М., Козловський О.В.

Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в альтернативних технологіях в 3-х т.: т. 2. Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в металогібридних технологіях / під загальною редакцією академіка НАНУ А.В. Русанова; НАН України, Інститут проблем машинобудування. – Харків: Технологічний центр, 2024. – 378 с.

У монографії на основі результатів фундаментальних досліджень в галузі термо- і газодинаміки, теплофізики металогібридних сполук викладено концептуальні підходи до створення металогібридних систем та теплоенергетичних установок з термохімічним стиском водню. На основі результатів термогазодинамічного аналізу отримано кількісні характеристики впливу режимних і конструктивних факторів на ефективність роботи термосорбційних компресорів при використанні теплоти низького температурного потенціалу. Надано рекомендації щодо вибору перспективних технологічних схем з компонування основних вузлів металогібридної техніки та їх використання в системах акумулювання і стиску водню в енергетотехнологічних установках транспортного й стаціонарного призначення, з метою підвищення їх енергоекологічних характеристик.

Для фахівців енергетичного профілю, наукових співробітників, аспірантів і студентів енергетичних та екологічних спеціальностей.

Лл. 173, Табл. 23. Бібліогр. список: 291.

Рецензенти: О.Л. Шубенко, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, головний науковий співробітник відділу моделювання та ідентифікації теплових процесів в енерготехнологічному обладнанні Інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України.
О.М. Кондратенко, доктор технічних наук, професор кафедри прикладної механіки та технологій захисту навколишнього середовища Національного університету цивільного захисту України ДСНС України

Затверджено до друку вченою радою Інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України протокол № 2 від 26.02.2024 р.

©Автори:

А.В. РУСАНОВ; В.В. СОЛОВЕЙ; Н.В. ВНУКОВА; М.М. ЗІПУННІКОВ; О.В. КОЗЛОВСЬКИЙ

ВСТУП

Воднева енергетика за своєю суттю інтернаціональна, тому не дивно, що з багатьох її проблем існує міжнародна система співпраці, в першу чергу, енерго-екологічної спрямованості. У 2020 р. на виконання прийнятої Водневої стратегії для кліматично нейтральної Європи було створено Європейський альянс чистого водню (European Clean Hydrogen Alliance). Альянс залучає до членства широке коло стейкхолдерів – представників державних органів, бізнесу та професійних асоціацій, які зацікавлені в розвитку виробництва водню на безвуглецевій основі, його транспортуванні та споживанні. Разом з Оператором ГТС України членами Альянсу стали такі європейські оператори ГТС, як Enagas S.A. (Іспанія), GAZ-SYSTEM (Польща), GRTgaz (Франція), Nederlandse Gasunie (Нідерланди), Ontrans (Німеччина), Snam (Італія) та інші компанії.

Україна підтримала ініціативу щодо створення трансграничної водневої магістралі під назвою «Центрально-водневий коридор» для транспортування водню, що буде вироблятися в Україні, через Словаччину і Чехію в райони його підвищеного попиту в країнах ЄС. Очікується, що Німеччина стане ключовим регіоном споживання водню в Європі. Організатори проекту вже приступили до розробки пропозицій щодо оцінки технічних можливостей створення відповідної інфраструктури для транспортування чистого водню в обсязі до 120 ГВт·год за добу.

У разі реалізації сценарію нульового транзиту після 2025 року в Україні звільняться значні обсяги потужностей магістральних газопроводів, які можуть бути використані для транспортування водню споживачам України і країн Європи. Потужність компресорного обладнання в розрахунку на одиницю переданої енергії для водню приблизно в 3 рази більша, а його вартість на 20–30 % вища, ніж для природного газу. В зв'язку з цим пошук шляхів підвищення техніко-економічних характеристик водневих компресорів є одним з актуальних

завдань при формуванні водневої інфраструктури на базі металогідридних термосорбційних компресорів в дожимних компресорних станціях, що суттєво скорочує вартість компримування та забезпечує залучення низькотемпературної теплоти до використання в промислових масштабах. Тому серед завдань, що вирішуються в рамках концепції широкомасштабного використання водню, особливе місце займають проблеми взаємодії водню з металами. Гранична простота електронних властивостей і мала маса атомів водню, що визначають можливість аналізу явищ на нанорозмірному рівні, з одного боку, дозволяють розглядати системи «водень–метал» в якості унікального об'єкта для вивчення фундаментальних властивостей речовини, зокрема, термодинаміки конденсованих станів, з іншого боку – їх використання в техніці відкриває перспективи створення широкого кола термохімічних технологій, здатних успішно конкурувати з найбільш ефективними методами трансформації енергії. Надалі при створенні інфраструктури для водневої економіки металогідридні термохімічні технології з успіхом можуть бути використані при отриманні, транспортуванні, зберіганні і енерготехнологічній переробці водню. Отримані дані дозволяють запропонувати рекомендації щодо вибору технологічних схем компонування основних вузлів і профілювання проточної частини водневих газотурбінних енергоперетворювачів, для розрахунків яких розроблено модель просторової турбулентної течії робочого тіла в проточних частинах турбомашин, що базується на 3D-моделях, які відтворюють особливості руху в'язкого газу. Деякі з цих проблем знайшли відображення в матеріалах, представлених в цьому виданні.

Пропонована читачеві монографія представляє собою по суті введення в проблему. В її основу покладено створення металогідридної техніки і раціонального її використання, критично відібрані і узагальнені результати власних досліджень авторів.

При формуванні цього видання нами зроблено спроби зібрати, систематизувати і узагальнити результати науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт, які виконано в ППМаш НАН України. У представленому матеріалі основний акцент зроблено на ілюстрації практичного втілення розроблених металогідридних технологій і

конструкторських рішень водневих установок різного функціонального призначення.

У разі, якщо у читача виникне потреба у більш розгорнутій інформації щодо результатів розрахунково-теоретичних і експериментальних досліджень, то її можна отримати з спеціалізованих публікацій авторів, які присвячено конкретним питанням термодинаміки і теплофізики процесів взаємодії водню з металогібридною матрицею та перспективам їх практичного застосування.

Це видання автори присвячують в знак глибокої поваги до співробітників Інституту, які на різних етапах становлення та розвитку цієї тематики зробили вагомий внесок у формування наукової бази однієї з важливих складових водневої енергетики, а саме, її металогібридному напрямку, здатному забезпечити перехід стаціонарних і транспортних енергоустановок на якісно новий рівень енергоекологічної досконалості.

З особливою шаною і любов'ю редактор і укладачі цих матеріалів відзначають внесок в формування наукових засад водневої енергетики тих, кого вже немає серед нас, і особливо, А.М. Підгорного і І.Л. Варшавського, А.І. Міщенко, А.В. Бастєєва, Ю.Ф. Шмалько – яскравих представників інтелектуальної еліти, фундаторів цього перспективного наукового напрямку в Україні та авторів багатьох концептуальних проектів з зеленої енергетики, що і сьогодні не втратила своєї актуальності для світової економіки.

Автори висловлюють вдячність В.В. Інкуліс, І.О. Воробйовій та Л.І. Голубенко за плідну працю в підготовці та оформленні матеріалів монографії.

1.1. Особливості використання металогідридів у водневих енерготехнологічних системах

Термін «гідрид» використовується для позначення хімічних сполук водню з неметалами або металами, які, залежно від природи хімічного зв'язку, умовно поділяються на ковалентні, іонні (солеподібні) і металеві [1]. Крім гідридів, при взаємодії водню з металами утворюються тверді розчини водню в металевій матриці.

При розгляді прикладних аспектів термін «металогідрид» (МГ) у сполученнях «металогідридні технології», «застосування металогідридів» зазвичай використовується на позначення гідридів металів (інтерметалідів). Такий підхід є виправданим, оскільки більшість гідридів, що використовуються на практиці, належить до класу нестехіометричних гідридів із металевим типом зв'язку, у яких процес фазового переходу твердого розчину водню до утворення гідриду (як хімічної сполуки) значною мірою визначається термодинамічними параметрами, що впливають на фізико-хімічний механізм взаємодії водню з металевою матрицею (тиск, температура, концентрація водню) [2].

Одна з перших монографій [1], яку було присвячено практичному застосуванню металогідридів в енерготехнологічній сфері, вийшла у світ у 1968 р. і включала матеріал щодо застосування бінарних (тобто утворених індивідуальними металами) гідридів у ядерних технологіях як сповільнювачів і відбивачів нейтронів, а також елементів нейтронного захисту для компактних високотемпературних ядерних реакторів. Крім того, у даній роботі були також стисло висвітлені деякі інші прикладні аспекти, включаючи використання металогідридів для створення лабораторних джерел особливо чистого водню, у металургії (одержання високодисперсних металевих порошків і пінометалів), для нанесення покриттів, з'єднання металів із керамікою, а також у зв'язку з

проблемами водневого окрихчення конструкційних матеріалів.

Важливим етапом у розвитку металогідридних технологій стала середина 1970-х рр. У цей час спостерігалось підвищення інтенсивності досліджень нових гідридів інтерметалічних сполук (ІМС), що характеризуються надзвичайно швидкою кінетикою зворотної сорбції-десорбції водню при тисках, які дорівнювалися атмосферному, й температурах, близьких до кімнатної. Крім фундаментальних досліджень, у цей період були зроблені перші спроби прикладних розробок, що завершилися успішним створенням на основі гідридів інтерметалічних сполук демонстраційних зразків пристроїв для компактного і безпечного зберігання водню, а також термосорбційних компресорів для стиску водню [3]. По суті, саме в ці роки були закладені науково-технічні основи енерготехнологічного застосування металогідридів. Упродовж цього періоду була опублікована велика кількість робіт по даній тематиці, результати яких узагальнювалися в оглядах і монографіях. Вони були присвячені питанням зберігання водню, його очищенню й виділенню з газових потоків, термосорбційного компримування або видачі споживачеві під заданим тиском.

Також було визначено доцільність поєднання в металогідридних пристроях декількох із перерахованих вище функцій. При цьому переваги комплексної металогідридної технології порівняно з альтернативними методами зберігання й переробки водню ставали все більш вагомими. Такі пристрої були призначені для широкого кола потенційних споживачів водню, включаючи енергетику, металургію, хімію, нафтопереробку, харчову та інші галузі промисловості.

Зміна кон'юнктури на світовому ринку енергоресурсів у другій половині 1980-х років призвела до деякого зниження темпів росту інтенсивності досліджень і розробок у сфері водневої енергетики й технології, включаючи роботи, пов'язані з великомасштабним використанням металогідридів. У першу чергу це було зумовлено дією економічних факторів, насамперед високою вартістю товарного водню в порівнянні з традиційними енергоносіями. Тому основна увага приділялася вдосконалюванню техніко-економічних показників процесів виробництва й підвищенню ефективності споживання водню. При цьому

проблеми його зберігання й переробки, з огляду на тенденцію до об'єднання процесів виробництва й споживання водню в рамках одного підприємства, залишалися на другому плані.

Після того, як в економічні розрахунки почали вводити фактор збитку від забруднення навколишнього середовища, екологічна чистота водню зробила його використання в цілому ряді виробництв потенційно рентабельним. Разом із тим питання комплексної енерготехнологічної переробки водню набули особливої актуальності.

На початок 1990-х років роботи стали проводитись ще з одного напрямку, йдеться про застосування металогідридів як складових хімічних джерел струму на їх основі. У результаті детальних фундаментальних і прикладних досліджень в Японії, Росії та інших країнах організовано серійне виробництво нікель-металогідридних акумуляторів електроенергії, які витиснули зі світового ринку традиційні нікель-кадмієві батареї, що мають гірші технічні і екологічні показники. На сьогодні хімічні джерела струму є найбільш масовим комерційним застосуванням металогідридів.

Що стосується інших сфер використання металогідридів, то за останні 20 років спостерігається тенденція до їх переходу від стадії досліджень і демонстраційних розробок до комерціалізації. Слід зазначити, що темпи цього процесу виявилися набагато швидшими, ніж це передбачалося прогнозами розвитку водневих технологій.

Наразі розвиток водневої енергетики і технології у світі характеризується стійкими темпами росту, що, в першу чергу, зумовлено екологічними чинниками, пов'язаними з глобальними геокліматичними змінами.

Підтвердженням цьому є широке коло зацікавлених організацій і компаній, які проводять роботи з практичного використання металогідридних технологій.

Результати досліджень і розробок з використання металогідридів в різних сферах узагальнено в роботах [3, 4–10, 11–13].

Слід зазначити, що в більшості згаданих оглядів, присвячених металогідридним технологіям основний акцент зміщений у бік використання металогідридів для створення систем зберігання водню [14,

15].

Подальшому розвитку цих технологій присвячено роботи [12, 13, 16], в яких розглянуто комбіновані металогідридні системи відкачки й «внутрішнього» газонапуску для вакуумних фізико-енергетичних і фізико-технологічних установок, що використовують ізотопи водню як робоче тіло.

Незважаючи на досить інтенсивний розвиток майже всіх напрямків металогідридних енерготехнологій, деяким із них приділяється недостатня увага. Зокрема, це стосується реалізації концепції поліфункціональності металогідридної техніки (тобто поєднання максимальної кількості операцій переробки водню в єдиному металогідридному пристрої), а також використання нанорозмірних структур, розроблених на основі металогідридів у водневих фізико-енергетичних й енергоперетворюючих установках. Для їх створення необхідно вивчення базових термодинамічних та теплофізичних процесів в металогідридних пристроях.

Реакція взаємодії металогідриду з воднем реалізується на поверхні розподілу твердої та газової фаз, тому розрахунок процесу тепломасообміну повинен базуватися на засадах термогазодинаміки гетерогенних процесів.

Основи класичної термодинаміки багатофазних і гетерогенних систем викладено в роботах Гіббса, згідно яким у фундаментальні рівняння термодинаміки він ввів хімічні потенціали, що дозволило розповсюдити методи загальної термодинаміки на системи зі змінючимся хімічним складом робочої речовини складу.

Для реакцій, що здійснюються в ізобарно-ізотермічних умовах, можливість хімічних і фазових перетворень у термодинамічно закритій системі визначається рівнянням

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ},$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса; ΔH – зміна ентальпії; ΔS – зміна ентропії.

Рівноважна термодинаміка не враховує чинник часу та характер перехідних процесів, хоча і накладає певні обмеження на кінетику

процесу. Так, виконання стехіометричних співвідношень між реагентами і продуктами реакції означає, що для кожної реакції є одне і лише одне незалежне кінетичне рівняння. Між константами рівноваги і константами швидкості прямої і зворотної реакції існує взаємозв'язок, який дозволяє в разі наявності інформації щодо двох параметрів визначити третій показник в системі координат «температура – тиск – концентрація». Згідно Вант-Гоффу, рівняння ізотерми реакції, що зв'язує величину константи рівноваги із зміною термодинамічного потенціалу, має вигляд

$$K = e - (\Delta G/RT),$$

де K – константа рівноваги; R – газова стала.

Кінетичні дані також можливо представити через хімічний потенціал

$$dG/d\tau = A \, d\alpha/d\tau,$$

де A – спорідненість хімічної реакції або термодинамічний потенціал; $d\alpha/d\tau$ – швидкість хімічної реакції.

Термодинамічний потенціал A можна визначити за рівнянням

$$A = \sum_{i,j} \nu_i \mu_i, \quad (i = 1, \dots, i), \quad (j = 1, \dots, j),$$

де j, i – фаза і компоненти у даній фазі, що беруть участь в реакції; ν_i – стехіометричне число i -ї речовини; μ_i – хімічний потенціал i -го компоненту, який визначається рівнянням

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,n_i(\neq n_j)},$$

де n_i – кількість молей.

Хімічний потенціал i -го компоненту у багатокомпонентній суміші є збільшенням вільної енергії Гіббса суміші при введенні одиничної кількості i -го компоненту при постійних значеннях температури, тиску та концентрації інших компонентів.

Так, в разі наявності показників стандартного хімічного потенціалу $\mu(p_0, T_0)$, молярного об'єму $V_m(p, T)$ і молярної ентальпії $H_m(p, T)$ чистої

речовини можна розрахувати хімічний потенціал за будь-якого іншого тиску p і температури T . Альтернативний спосіб визначення хімічного потенціалу був запропонований Л'юїсом, який застосував поняття активності a_k речовини k , яка визначається співвідношенням

$$\mu_k(p, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln a_k. \quad (1.1)$$

Поняття активності особливо корисно при встановленні зв'язку між хімічними потенціалами і такими експериментально вимірюваними величинами, як концентрація і тиск.

Для ідеального газу з відомим $\mu(p_0, T)$ при тиску p_0 і температурі T можна отримати $\mu(p, T)$, при будь-якому іншому тиску

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p \frac{RT}{p'} dp' = \mu(p_0, T) + RT \ln(p/p_0) = \mu_0 + RT \ln p,$$

де μ_0 – хімічний потенціал при $p = 0,1$ МПа.

Незважаючи на високі значення хімічних потенціалів, вплив топохімічних чинників обмежує швидкість реакції, що дає можливість в першому наближенні описати процес лінійною залежністю

$$W = LA,$$

де L – феноменологічний коефіцієнт, який визначається експериментальним шляхом.

Швидкість виділення водню розраховують за формулою

$$W = \frac{\Delta V}{m \cdot \Delta \tau}, \quad (1.2)$$

де ΔV – зміна об'єму водню, що виділяється; m – маса сплаву; $\Delta \tau$ – час, за який виділився заданий об'єм газу.

Підставивши рівняння (1.2) у вираз швидкості виділення водню із залежності (1.1) отримуємо

$$L = \Delta V / (f_{\text{шт}} \cdot \Delta \tau \cdot \Delta \mu), \quad (1.3)$$

де $f_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні порошку сплаву.

Таким чином швидкість виділення водню з урахуванням рівняння (1.3) приймає наступний вигляд:

$$W = L \cdot \Delta\mu \cdot f_{\text{пит}}$$

На підставі викладеного можна зробити висновок, що швидкість топохімічної реакції має прямий зв'язок з хімічним потенціалом, і, як наслідок, зі зміною енергії Гіббса. У свою чергу, швидкість хімічної реакції взаємодії водню з металогідридом є функцією масової концентрації водню й часу, що надає можливість розглядати кінетику процесу сорбції – десорбції водню з позиції термодинаміки.

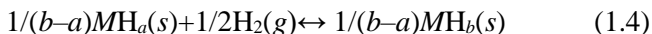
Таким чином, встановлено, що практично важливою характеристикою систем «метал–водень» є їхні термодинамічні властивості. Вони визначають умови (температуру, тиск водню, енергозатрати), за яких можна практично реалізувати поглинання або виділення водню металогідами.

В [17] відзначається, що термодинамічна поведінка систем при взаємодії водню з металами, та, зокрема, інтерметалідами доволі складна і реалізується у декілька етапів.

Гідридоутворенню передують зародження α -фази твердого розчину водню в матриці металу (ІМС) М. Рівноважну концентрацію водню в металі $C = \text{H/M}$ визначають тиск газоподібного водню P та температура T . Згідно з законом Генрі-Сівертса, при $C \rightarrow 0$

$$C = K_T \cdot P^{1/2},$$

де K_T – константа, залежна від температури. З досягненням насиченого твердого розчину максимального вмісту водню в α -фазі $C = a$ подальше його поглинання (друга стадія) супроводжується утворенням гідриду (β -фази) з концентрацією водню $C = b$ ($b > a$). Отже, матеріальний баланс реакції можна подати так:



Згідно із правилом фаз Гіббса, процес (1.4) зворотний за сталого тиску водню P_D . Це відповідає появі плато на ізотермах «тиск водню – вміст водню в металі», тобто на залежності рівноважного тиску водню (P) від його концентрації (C) при сталій температурі (T) (рис. 1.1а). Після повного перетворення твердого розчину у гідрид подальша сорбція водню (третя стадія) – його розчинення у гідридний β -фазі. Тут концентрація водню збільшується зі зростанням тиску, асимптотично наближаючись до своєї верхньої межі C_{\max} , яка визначає ємність металу за воднем та корелює з кількістю заповнених атомами водню порожнин кристалічної структури металу.

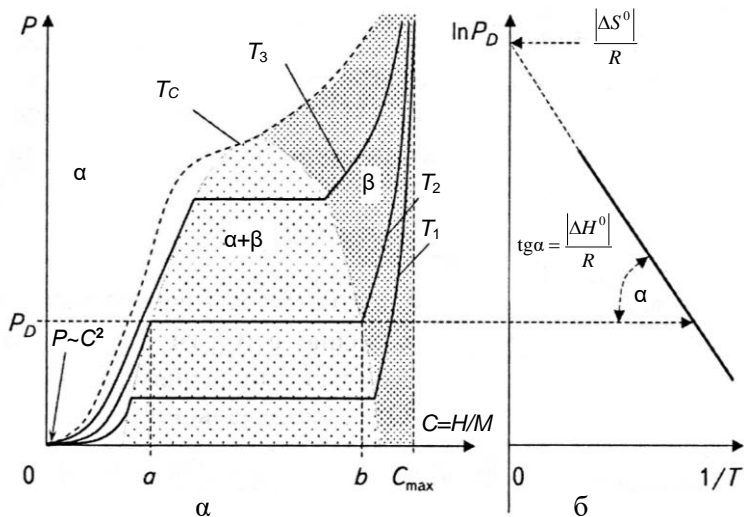


Рис. 1.1. PCT-діаграми (Prepressure-Composition-Temperature) системи «метал–водень»: а – ізотерми тиск–склад за температур $T_1 < T_2 < T_3 < T_C$ (T_C – критична температура); б – температурна залежність тисків плато

За рівноважних умов в області плато, що свідчить про рівність хімічних потенціалів у газовій та твердих фазах (розчині MH_a та гідриді MH_b), температурна залежність тиску в зоні плато визначається рівнянням Ван’т-Гоффа:

$$\ln P_D = -\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (1.5)$$

де ΔH^0 та ΔS^0 – відповідно стандартні ентальпія та ентропія утворення гідриду. Залежність тиску плато від температури в координатах $\ln P_D - 1/T$ описує пряма лінія, тангенс кута нахилу якої пропорційний до ΔH^0 , а перетин з віссю ординат (при $1/T = 0$) – до ΔS^0 (рис. 1.1б).

Концентраційні межі зони (a, b), що відповідає існуванню двофазної ($\alpha+\beta$)-області плато залежать від температури. З її зростанням вони зближаються та, врешті, коли температура досягає критичного значення T_C , двофазна область перестає існувати, а плато вироджується в одну точку перегину. Вище критичної точки водень існує в металах лише у вигляді твердого розчину в металевій матриці (рис. 1.1а).

Залежність між рівноважними значеннями тиску/концентрації водню та температурою (PCT -діаграма) – найважливіша на практиці характеристика гідридоутворюючих металів. Основними параметрами, зв'язок між якими встановлює PCT -діаграма, є ємність гідриду за воднем ($b-a$), а також стандартні ентальпія та ентропія гідридоутворення, за якими можна визначити температурну залежність тиску в зоні плато (1.5). Ентальпія ΔH^0 дорівнює тепловому ефекту Q реакції взаємодії металу гідриду з воднем з протилежним знаком. Значення ΔS^0 для всіх систем «метал–водень» близькі між собою і відповідають зміні ентропії одного моля H_2 в процесі його переходу з газоподібного стану в тверду фазу (~ -120 Дж/(моль \cdot К $^{-1}$) (рис. 1.2).

Дані, які наведено на рис. 1.2, свідчать, що ентальпії утворення різних МГ і, відповідно, їхні рівноважні тиски/температури суттєво різняться. Це найчіткіше проявляється в разі аналізу поведінки інтерметалічних гідридів типу A_mB_n , для яких незначні зміни складу (заміщення компонентів А та В іншими елементами або зміна стехіометрії зі збереженням структурного типу базового інтерметаліду) спричиняють зміну ΔH^0 більш ніж на 10 кДж/моль H_2 , що відповідно призводить до зростання/зменшення тиску дисоціації на 1-2 порядки.

Існують декілька підходів, які пояснюють та прогнозують термічну

стабільність гідридів та інтерметалідів. Один з них, запропонований А. Мієдемою [18], полягає у використанні термодинамічних факторів для кількісного визначення стабільності гідридів інтерметалічних сполук, який оцінює ентальпію утворення потрійного інтерметалічного гідриду $A_m B_n H_x$ за ентальпією утворення його компонентів, $A_m H_{x/2}$, та $B_n H_{x/2}$, з урахуванням енергії утворення інтерметаліду $A_m B_n$:

$$\Delta H(A_m B_n H_x) = \Delta H(A_m H_{x/2}) + \Delta H(B_n H_{x/2}) - \Delta H(A_m B_n).$$

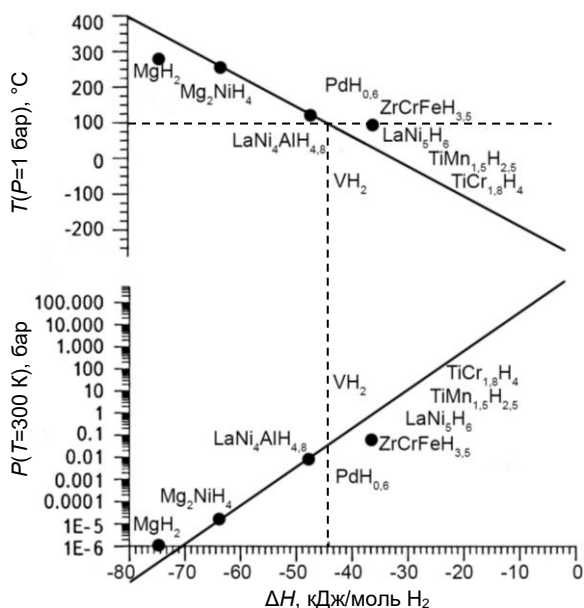


Рис. 1.2. Рівноважні температури і тиски дисоціації для деяких бінарних та інтерметалічних гідридів залежно від їхньої стандартної ентальпії утворення. Суцільні лінії відповідають теоретичним значенням, розрахованим за співвідношенням Ван'т-Гоффа (1.5), якщо $\Delta S^0 = -120 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Правило зворотної стабільності виведено за таких припущень:

– енергію взаємодії у сплавах перехідних металів, а також сплавах перехідних металів з благородними чи лужними металами визначає

вплив найближчого оточення. Водень у гідридах перехідних металів має властивості металічного компонента;

– внесок ентропійного фактора у стабільність гідридів є постійним (його визначає ентропія газоподібного водню), внаслідок цього стабільність визначає в основному ентальпія їх утворення;

– один із компонентів інтерметалічного гідриду (А) здатний утворювати стабільний бінарний гідрид ($A_mH_{x/2}$).

Хоча правило зворотної стабільності є спрощеною моделлю термодинаміки взаємодії інтерметалічних гідридів з воднем, воно адекватно відтворює термодинамічні властивості низки металогідридів. Зокрема, ця модель надає можливості отримати апроксимаційні залежності експериментально визначених ентальпій утворення гідридів ізоструктурних ІМС $A_mB_nH_x$. в разі заміщення компонентів А чи В (у межах одного базового типу A_mB_n) металами спорідненої хімічної природи. В [19–21] показано, що удосконалити цю модель можливо в разі додаткового врахування особливості кристалічної та електронної структур металевої матриці.

В роботах [22, 23] встановлено кореляцію між воденьсорбційними характеристиками ІМС та розмірами доступних для водню порожнин металевої матриці. Зокрема вказується, що зі збільшенням розміру порожнин зростають ємність за воднем та стабільність утворених гідридів. При цьому існує нижня межа розміру порожнини $0,4 \text{ \AA}$, коли можливе втілення в неї атома водню.

Вказаний підхід, проте, не враховує динамічного характеру сорбції водню ІМС, який супроводжується змінами між атомних відстаней у його структурі (збільшення об'єму елементарної комірки може сягати 30 %). Тому за кристалохімічну характеристику, «відповідальну» за поведінку ІМС в атмосфері водню, слід обрати не початковий розмір порожнини, а її здатність до деформації, зумовленої збільшенням міжатомних відстаней при сорбції водню. Цю ідею реалізовано в [24], де критерієм «деформаційної здатності» кристалічної ґратки обрано ступінь стиснення міжатомних відстаней відповідно до суми металічних радіусів складових елементів:

$$\Delta(M1 - M2) = \frac{d(M1 - M2) - \delta(M1 - M2)}{\delta(M1 - M2)},$$

де $d(M1 - M2)$ – міжатомна відстань $M1 - M2$; $\delta(M1 - M2)$ – сума металічних радіусів $M1$ та $M2$. Більшому стисненню $\Delta(M1 - M2)$ відповідає «деформаційна здатність» ґратки ІМС під час насичення її воднем, а отже, воднева ємність та стабільність гідридів ІМС. На рис. 1.3 побудовано температурні залежності тисків плато для низки металогідридних матеріалів, які мають практичне застосування. Залежно від природи гідридоутворюючого металу, зворотну сорбцію водню можна реалізувати у достатньо широкому діапазоні тисків та температур. Це наочно ілюструє рис. 1.4, де надані термодинамічні характеристики процесів сорбції-десорбції водню для деяких гідридоутворюючих матеріалів [25–34], як значення температури, за якої рівноважний тиск водню над МГ становить 1 бар.

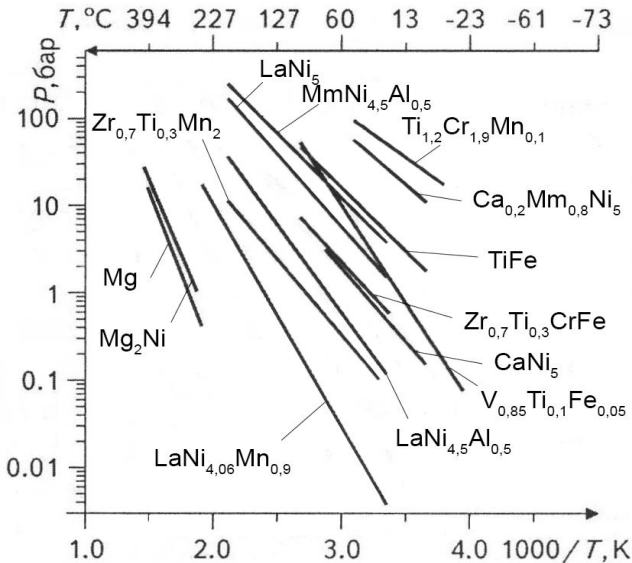


Рис. 1.3. Залежності рівноважний тиск – температура для деяких МГ

З позиції практичного застосування, металогідриди доцільно поділити на дві групи: низько- та високотемпературні з робочою температурою термодинамічних процесів, відповідно, нижче та понад 100°C (рис. 1.4). Особливості експлуатаційних показників цих систем згідно з вищевказаною класифікацією розглянуто в [35].

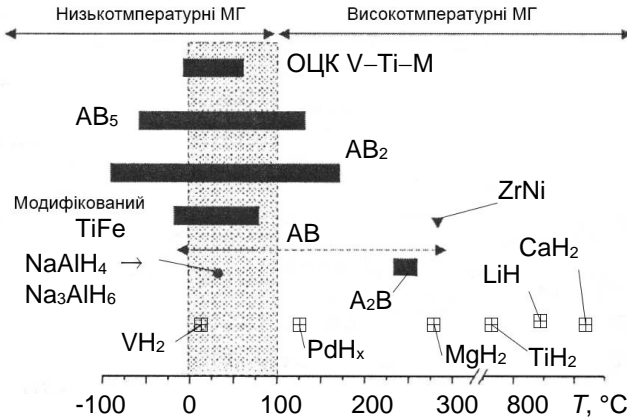


Рис. 1.4. Температура десорбції водню з МГ за тиску $P_{H_2} = 1$ бар. Тонована область ($T = 0...100^\circ\text{C}$) відповідає бажаним умовам для систем зберігання водню

До низькотемпературних ($T < 100^\circ\text{C}$, $\Delta H < 35$ кДж/моль H_2) належать гідриди декількох типів ІМС, наприклад, AB_5 (де А–РЗМ; В–Ni є основою; Co, Al, Mn тощо – використовуються як легуючі компоненти), або AB_2 , в яких (А–Ti, В–Mn, Fe, Cr тощо), а також АВ (наприклад, TiFe) і т. ін. Основні структурні характеристики цих металогідридів наведено у таблиці 1.1 та на рис. 1.5. Найважливішою рисою цих матеріалів є відносно висока швидкість сорбції–десорбції водню за тисків та температур, близьких до нормальних умов (атмосферний тиск та кімнатна температура). Перевагою зберігання водню у низькотемпературних МГ є висока його чистота. Остання досягається завдяки селективності сорбції водню гідридоутворюючими сплавами.

Таблиця 1.1

Типи та деякі представники МГ [36]

Сімейство Тип	Первинний метал (сполука)			Вищий гідрид		
	формула	структура (тип)	періоди гратки, А	формула	структура (тип)	періоди гратки, А
1	2	3	4	5	6	7
Інтерметалічні AB ₅	CaNi ₅	Гексагональна (CaCu ₅)	$a=4,950$ $c=3,936$	CaNi ₅ H _{4,5}	Гексагональна (CaCu ₅)	$a=5,305$ $c=4,009$
	LaNi ₅		$a=5,015$ $c=3,987$	LaNi ₅ H ₆		$a=5,426$ $c=4,269$
	LaNi ₄ Al		$a=5,066$ $c=4,070$	LaNi ₄ AlH _{4,3}		$a=5,319$ $c=4,235$
Інтерметалічні AB ₂	TiCr _{1,9}	Гексагональна (MgZn ₂)	$a=4,927$ $c=7,961$	TiCr _{1,9} H _{2,9}	Гексагональна (MgZn ₂)	$a=5,171$ $c=8,518$
	TiMn _{1,5}		$a=4,927$ $c=7,961$	TiMn _{1,5} H _{2,5}		$a=5,271$ $c=8,579$
	ZrMn _{3,2}		$a=4,988$ $c=8,200$	ZrMn _{3,2} H ₄		$a=5,424$ $c=8,682$
	ZrV ₂	Кубічна (MgCu ₂)	$a=7,416$	ZrV ₂ H _{4,8}	Кубічна (MgCu ₂)	$a=7,956$
	ZrCr ₂		$a=7,207$	ZrCr ₂ H _{3,5}		$a=1,691$
Інтерметалічні AB	TiFe	ОЦК (CsCl)	$a=2,915$	TiFeH _{1,9}	Моноклінна	$a=4,704$ $b=2,830$ $c=4,704$ $\beta=97,0^\circ$
	ZrNi	Ромбічна (CrB)	$a=3,258$ $b=9,941$ $c=4,094$	ZrNiH ₃	Ромбічна (CrB)	$a=3,53$ $b=10,48$ $c=4,30$
Інтерметалічні A ₂ B	Mg ₂ Ni	Гексагональна (Mg ₂ Ni)	$a=5,19$ $c=13,22$	Mg ₂ NiH ₄	Моноклінна	$a=6,497$ $b=6,414$ $c=6,601$ $\beta=93,2^\circ$
	Mg ₂ Cu	Ромбічна	$a=5,284$ $b=9,07$ $c=18,25$	MgH ₂ + $\frac{1}{2}$ MgCu ₂		

Головним недоліком низькотемпературних МГ є недостатньо високий масовий вміст водню (зазвичай до 1,5 мас.% Н для AB₅ і до 2 мас.% Н для сплавів AB₂ і AB).

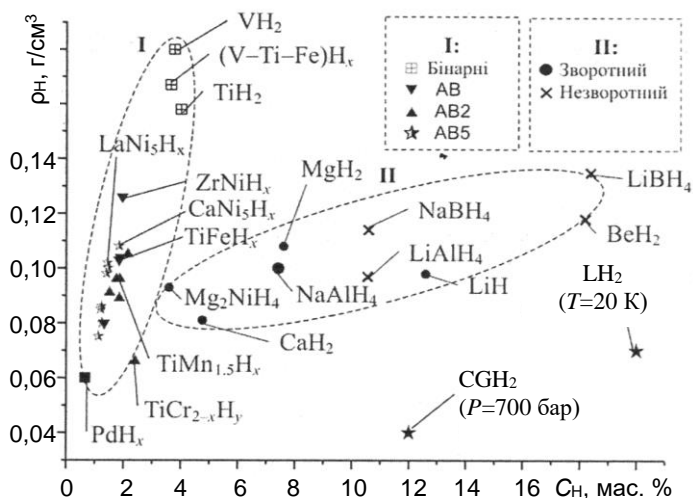


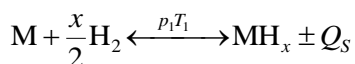
Рис. 1.5. Діаграма співвідношення між масовою та об'ємною ємностями за воднем бінарних та інтерметалічних гідридів на основі перехідних металів (I), а також бінарних та комплексних гідридів легких елементів (II)

Наразі більшість металогідридних застосувань базується на низькотемпературних МГ, завдячуючи їх технологічній гнучкості.

1.2. Експериментальне дослідження термосорбційної взаємодії металогідридів з воднем

На підставі результатів термодинамічного аналізу термодинамічних властивостей металогідридів можна дійти висновку, що не всі металогідриди придатні для практичного використання. Обмеження в їх застосуванні зумовлено необхідністю реалізації процесів як у прямому (збагачення металогідридної фази воднем), так і у зворотному (розкладання металогідриду) напрямку за близьких значень термодинамічних параметрів, що забезпечує оборотний хід реакції взаємодії водню з металогідридом, при цьому зовнішнім керуючим фактором є напрямок теплового потоку.

Аналіз і узагальнення даних про термосорбційні властивості металогідридів дозволили встановити вимоги, згідно яких металогідрид може бути віднесено до оборотних. Металогідриди, процеси утворення й дисоціації яких підлягають керуванню через зміну термодинамічних параметрів відносно значень, характерних для динамічної рівноваги між твердою й газоподібною фазами, мають властивість термосорбційної оборотності. Таким чином, для відповідності принципу термосорбційної оборотності необхідно й достатньо, щоб реакція



проходила шляхом прямої взаємодії водню з гідридоутворюючим матеріалом, і напрямок реакції визначався видом теплового впливу, а співвідношення між температурою й тиском описувалося залежністю

$$\ln p = A - \frac{B}{T},$$

де A і B – постійні коефіцієнти, що залежать від виду металогідрида.

Термосорбційна оборотність є визначальним показником придатності металогідридів для практичного використання в установках циклічної дії.

Введення поняття термосорбційної оборотності в практику аналізу властивостей металогідридів дозволяє на попередній стадії дослідження скоротити обсяг теоретичних і експериментальних робіт, пов'язаних з вибором металогідридів, придатних для використання в установках для енерготехнологічної переробки водню.

Крім відповідності принципу термосорбційної оборотності, комплекс вимог до металогідридів, що використовуються для енерготехнологічної переробки водню, має технічну й економічну сторони. Найбільш важливими факторами, які визначають практичну придатність металогідридів, є: сорбційна ємність, кінетика процесів сорбції й десорбції водню, ізобарний гістерезис, реакційна здатність металогідридів відносно газових домішок, токсичність, здатність

витримувати значну кількість циклів гідрування без втрати термосорбційних властивостей, доступність вихідної сировини, простота технології виготовлення гідридуотворюючих матеріалів та їх вартість.

Залежно від цільового призначення металогібридної установки перерахований перелік вимог може бути доповнений пунктами, пов'язаними з вибухонебезпечністю, компактністю, стійкістю до руйнування гідридуотворюючих матеріалів при циклічних баротермічних навантаженнях та ін., що впливають із конкретних умов експлуатації.

При виборі металогібридів необхідно враховувати також те, що значимість окремих вимог неоднакова для установок різного функціонального призначення, але для всіх без винятку металогібридних систем найбільш важливими критеріями є параметри термосорбційних процесів.

З метою визначення групи металогібридів, перспективних для практичного використання, були досліджені властивості гідридуотворюючих матеріалів, що мають термосорбційну оборотність.

Для проведення цих досліджень було розроблено експериментальну установку, загальний вигляд якої представлено на рис. 1.6, а принципова схема – на рис. 1.7.

Створена установка для дослідження фазових рівноваг у системі «металогібрид–водень» призначена для:

- а) визначення сорбційної ємності металогібридів;
- б) вивчення кінетичних характеристик термосорбційної взаємодії металогібридів з воднем;
- в) дослідження ізотермічних залежностей тиск – склад.

Установка розрахована на роботу в широкому діапазоні зміни параметрів: інтервал тисків ($2 \cdot 10^{-6}$ –10,0) МПа, температурний інтервал (462–973) К. Основними частинами установки є:

- а) система попередньої підготовки газу;
- б) циркуляційний контур для прокачування водню через шар гібриду;
- в) система виміру кількості сорбованого та десорбованого водню, а також регулювання й виміру параметрів досліджуваних процесів;
- г) система відбору проб для газового аналізу.



Рис. 1.6. Загальний вигляд станда для дослідження фазових рівноваг у системі «металогідрид–водень»

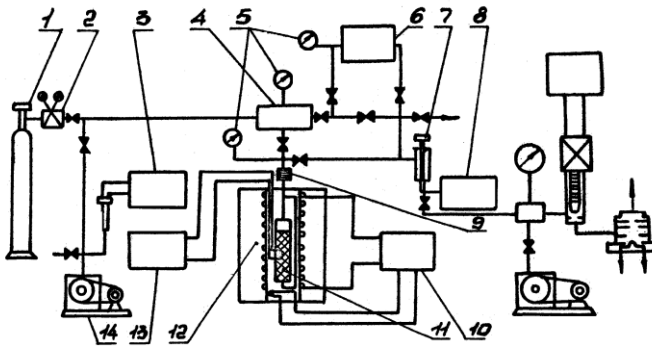


Рис. 1.7. Схема установки для дослідження фазових рівноваг

Система попередньої підготовки газу дозволяє здійснити очищення й осушку вхідного водню від газових домішок і водяної пари.

Циркуляційний контур є одним з основних вузлів установки для дослідження фазових рівноваг. Він складається з товстостінного реактора високого тиску *11* (матеріал – сталь 1X18H9T), форвакуумного насоса *14*, циркуляційного насоса *9*, сполучених трубопроводів, вентилів і пристрою *12* для термостатування реактора високого тиску, який, з метою

контролю над температурним режимом, оснащений системою 13 виміру температури з термопарами, розташованими в різних реакційних зонах.

Система виміру кількості сорбованого й десорбованого водню включає калібровану ємність 4, манометри 5, витратомір ГСБ-400 6 або скляний витратомір витиснюючого типу, а також пристрій 13 контролю й стабілізації температури в термосорбційних процесах.

Пристрій для відбору проб і газового аналізу складається з вакуумної системи напуску 8 і ізотопного мас-спектрометра МІ-1201, налагодженого на визначення масових чисел у діапазоні від 2 до 100 а.е.м.

Установка для дослідження фазових рівноваг включає автоматичну систему термостатування, регулюючі пристрої для дозованої подачі газу й регулювання тиску, вакуумметр ВІТ-2 для визначення глибини вакуумування та реєструючі прилади.

Результати експериментального дослідження основних характеристик зразків металогідридів наведені в табл. 1.2. Аналіз термосорбційних властивостей свідчить, що серед досліджених зразків немає жодної сполуки, що повною мірою відповідає вимогам багатоцільового використання в установках для енерготехнологічної переробки водню. Тому, використовуючи підхід до вибору металогідридів, заснований на задоволенні найбільш важливих факторів, що визначають практичну придатність, для подальшого застосування було обрано три базові металогідриди LaNi_5H_x , FeTiH_x , ZrNiH_x та похідні на їхній основі.

Обрані металогідриди мають прийнятну сорбційну ємність, гидрируються й диссоціюються за прийнятних умов, (виключення становить ZrNiH_x , у якого $T_{\text{дес}} = 673\text{--}823\text{ K}$ для діапазону тисків $p = (0,1\text{--}0,2)\text{ МПа}$. Кінетичні й термосорбційні характеристики в них такі, що дозволяють здійснювати інтенсивний процес сорбції водню за температури навколишнього середовища. Це є вагомою перевагою, тому що дозволяє використовувати в якості холодоагенту для відводу тепла сорбції такі доступні речовини, як повітря й воду. Крім того, процес дисоціації металогідридів LaNi_5H_x і FeTiH_x може бути здійснений при тисках до декількох десятків МПа та використанні тепла порівняно

Таблиця 1.2

Сорбційні характеристики металогідридів

Металогідрид	Атомна концентрація водню $n \cdot 10^{-23}$, см ³	Масова частка водню, %	Температура дисоціації при 0,1 МПа, К	Тепловий ефект гідрування, кДж/моль ⁻¹
1	2	3	4	5
LaNi ₅ H _x	0,21	1,3	283	30,5
LaNi ₅ H _x	0,36	1,8	280	31,0
ZrNiH _x	0,3	1,93	595	96,7
Mg ₉ LaH _x	0,12	2,16	600–720	
MgCuH _x	0,65	2,41	640–650	
FeTiH _x	0,27	0,99	270	
ZrAl ₃ H ₄	–	0,36	990–1170	
TiVNiH _x	–	2,57	673	
Mg ₂ NiH _x	0,16	3,6	723	65,4
TiZrFeNbH _x	–	0,77	475–925	
FeTi(P3M)H _x	–	2,16	350–790	
Fe-Ti-VH _x	–	1,67	350–625	
LaNi _{4,5} Al _{0,5} H _x	0,264	1,53	373	36,8
LaNi ₄ AlH _x	0,18	1,53	525	46,9
LaNi _{3,4} Al _{1,6} H _x	–	1,35	770	52,1
LaNi _{2,05} Al _{2,05} H _x	–	1,08	–	66,2
LaNi _{2,4} Al _{2,6} H _x	–	0,9	–	77,6
MgAlH _x	0,72	3,15	625	–
Ce _{0,08} La _{0,87} Al _{0,07} Ni _{3,94}	0,19	1,22	350	34,2

низького температурного потенціалу ($T \leq 450$ К). Так, для LaNi₅H_x при температурах 323, 373, 423, 450 К можна одержати тиск водню 0,48, 1,9, 6,0, 10,0 МПа, а для FeTiH_x відповідно 0,9, 4,0, 15,0, 25,0 МПа.

Для металогідриду виду ZrNiH_x характерна більш висока термічна стабільність у порівнянні з LaNi₅H_x і FeTiH_x, що вимагає більш високої

температури для здійснення процесу десорбції водню. Щоб одержати тиск газоподібного водню порядку 0,2 МПа, необхідно забезпечити підведення тепла з температурним потенціалом 823 К. Але цей недолік компенсується можливістю здійснення процесу сорбції водню при температурі 300 К з тиском на рівні 6,55 Па. Ця властивість дозволяє успішно використовувати металогідрид у вакуумних насосах, які відрізняються від існуючих геттерних систем можливістю повернення поглиненого водню в технологічний процес за більш високого тиску.

За вартісними показниками поза конкуренцією металогідрид FeTiH_x , проте його підвищена в порівнянні з LaNi_5H_x вимогливість до чистоти водню, що сорбується, суттєво обмежує області застосування. У тих випадках, коли вхідний водень містить газові домішки, або вони вносяться в процесі енерготехнологічної переробки, для очищення й стиснення водню доцільно використовувати металогідрид LaNi_5H_x і його похідні, як найбільш стійкі стосовно широкого кола газових домішок [37, 38]. Важливу роль при виборі цих металогідридів зіграла наявність освоєної технології виготовлення великомасштабних партій на стандартному устаткуванні.

Порівняння властивостей металогідридів, отриманих на основі тих самих інтерметалічних сполук, показує, що вони можуть суттєво відрізнятися залежно від якості вихідної сировини й особливостей технології виробництва гідридоутворюючих речовин.

Якщо при розробці теоретичних аспектів металогідридної енерготехнологічної переробки водню можна використовувати закономірності, властиві ряду гідридоутворюючих матеріалів на одній основі, то для створення конструкції металогідридного елемента необхідні конкретні значення фізико-хімічних і теплофізичних характеристик. Це поставило на перший план завдання детального дослідження властивостей кожної партії металогідридів з метою одержання більш повних і достовірних характеристик. Були досліджені термосорбційні властивості сплавів LaNi_5 , ZrNi , FeTi і похідних на їхній основі, синтезованих шляхом легування базової сполуки Al , M або іншими металами.

Результати дослідження фазових рівноваг у металогідридах LaNi_5H_x ,

FeTiH_x, ZrNiH_x представлені у вигляді ізотерм «тиск–склад» на рис. 1.8, 1.9, 1.10.

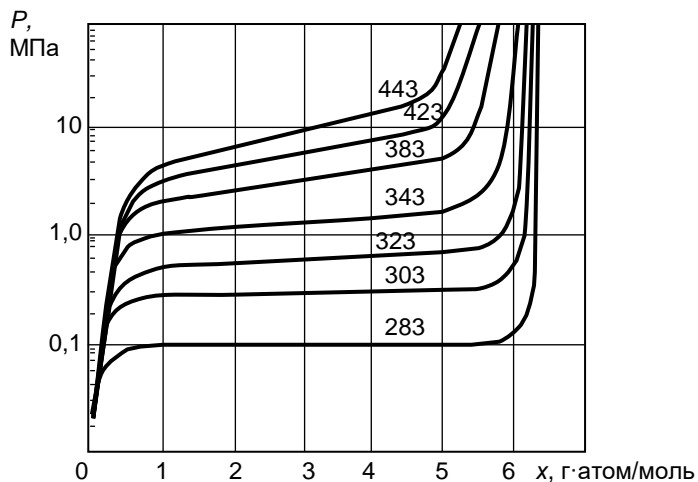


Рис. 1.8. Ізотерми рівноваги системи $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$

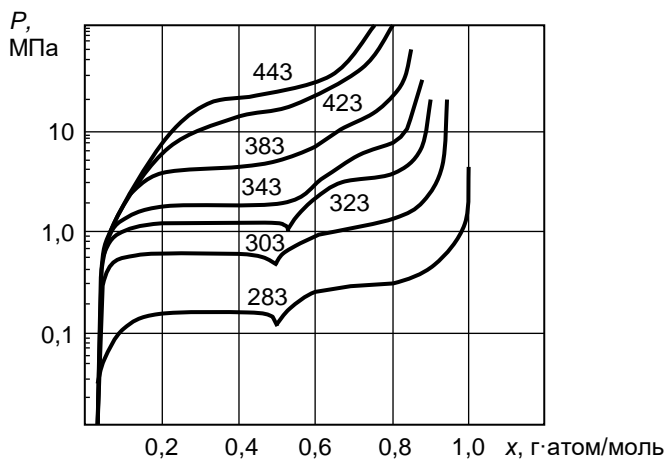


Рис. 1.9. Ізотерми рівноваги системи $\text{FeTi} - \text{H}_2$

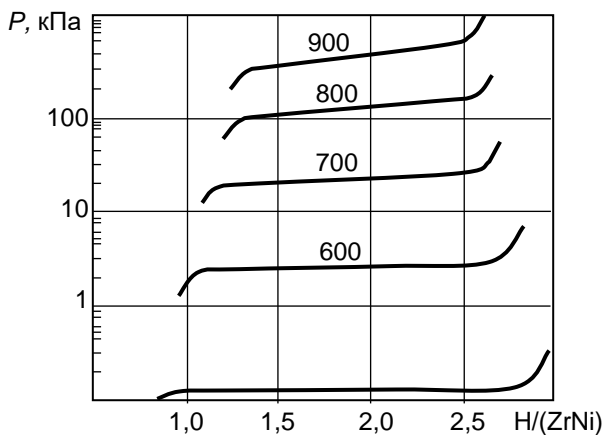


Рис. 1.10. Ізотерми рівноваги системи $\text{ZrNi} - \text{H}_2$

Вплив легуючої добавки Al на термосорбційні властивості базових гідридоутворюючих матеріалів відображено на рис.1.11.

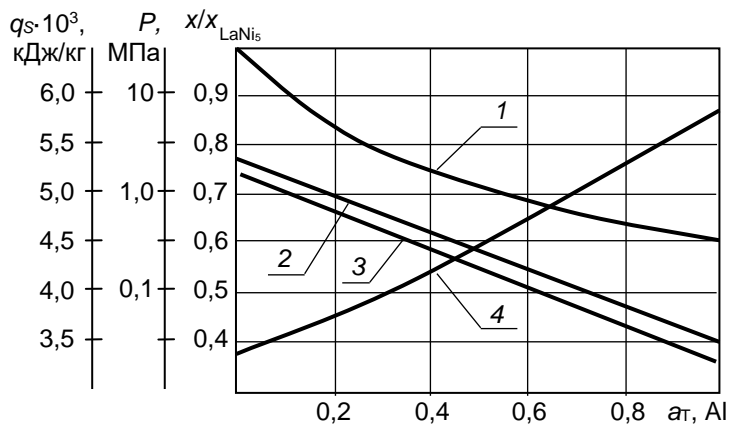


Рис. 1.11. Вплив легуючого компонента на термосорбційні властивості $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$: 1 – відносна масова частка водню в металогідриді; 2 – тиск сорбції; 3 – тиск десорбції; 4 – теплота фазового переходу

З наведених даних випливає, що шляхом введення додаткових елементів у гідридоутворюючий сплав можна змінювати в бажаному напрямку співвідношення між тиском і температурою при незначній зміні інших термодинамічних властивостей. Таким чином, шляхом легування можна коректувати властивості гідридоутворюючих матеріалів, виходячи з вимог до термосорбційних пристроїв.

Поведінка *PCT*-діаграм реальних систем «гідридоутворюючий матеріал – водень» (див. рис. 1.12) значно складніша, ніж ідеалізовано спрощена модель.

Основні відмінності *PCT*-діаграм реальних систем метал-водень від ідеальної поведінки можна звести до такого:

- декілька плато тиску для деяких систем інтерметалічний гідрид-водень (рис. 1.12 б, г);
- відсутність зламів ізотерми «тиск-склад», тобто згладжені переходи від однофазних α - чи β -областей до двофазної $\alpha+\beta$;
- нахил плато тиску в області $\alpha+\beta$.

Важливою характеристикою дисперсних систем є насипна щільність, що залежить від гранулометричного складу металогідрида й способу формування шару (вільне засипання, віброущільнення, пресовка, брикетування та ін.). Відомості про насипну щільність необхідні як при обробці й узагальненні результатів експериментів, так і при розробці конструкції металогідридних елементів. Тому були проведені роботи з виміру щільності металогідрида LaNi_5H_x , що пройшов попередню активацію з наступним напрацюванням 570 циклів гідрування. Перед виміром з металогідриду було видалено водень шляхом нагрівання протягом $9 \cdot 10^3$ с в динамічному вакуумі при 350 К. Вимір щільності проводився імерсійним методом [44]. В якості імерсійної рідини було використано гас. Металогідрид у кількості 2,48 кг був розміщений у скляній мірній ємності, об'єм якої складав 1 дм^3 . Об'єм, зайнятий металогідридом, дорівнював 885 см^3 (насипна щільність $2,80 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). У мірну ємність було залито 600 см^3 гасу. Під час заливання проводилося розмішування порошку металогідриду для видалення газу. Сумарний об'єм, зайнятий металогідридом і гасом, склав $0,93 \text{ м}^3$. Визначена таким шляхом щільність частинок обезводненого металогідрида дорівнює

$D = 8,267 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, що добре узгоджується з результатами інших авторів [45].

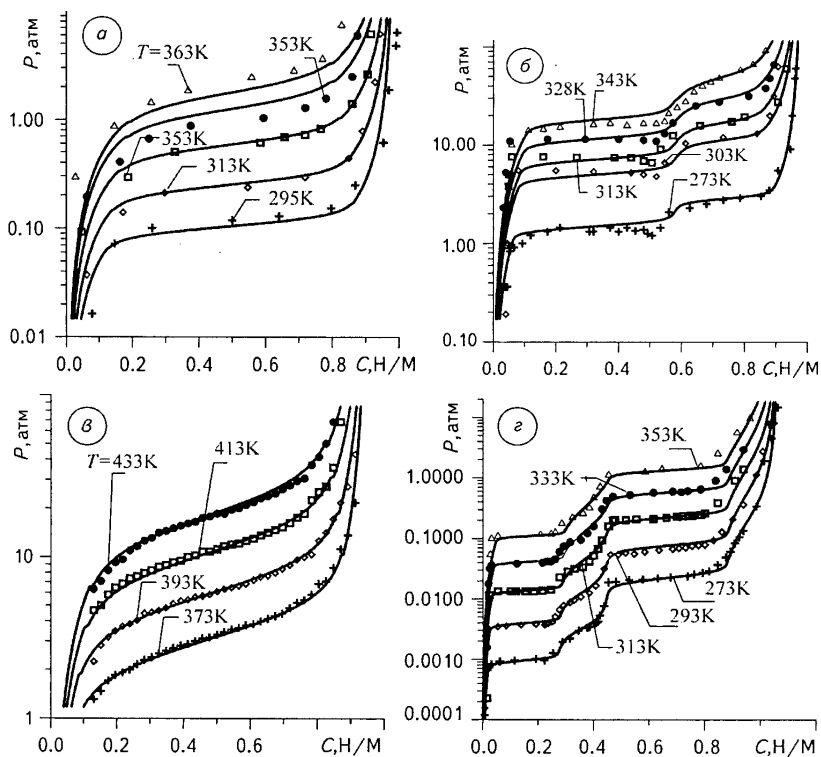
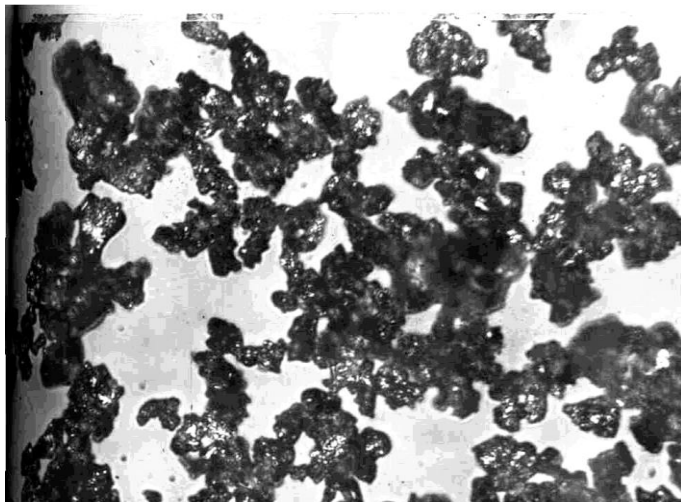


Рис. 1.12. Ізотерми десорбції водню деякими інтерметалічними гідридами, експериментальні дані та результати їхнього апроксимування моделлю [39]:

a – $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}\text{H}_x$ [40]; *б* – TiFeH_x [41];

в – $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{1,7}\text{H}_x$ [42]; *г* – DyCo_3H_x [43]

Для тієї ж партії металогідриду був визначений грануло-метричний склад. На рис. 1.13 наведена зроблена за допомогою металографічного мікроскопа МІМ-8 з 500 збільшенням світлина



**Рис. 1.13. Частинки активованого МГ LaNi_5H_x
(500-кратне збільшення)**

частинок металогідріда LaNi_5H_x . Інформація з світлин, подібних наведених, виконаних для різних вибірок частинок з 850-кратним збільшенням, було використано для встановлення закону розподілу частинок активованого LaNi_5H_x за розміром. Обсяг однієї вибірки визначався кількістю частинок, що потрапили в межі кадра, і становив 400–500 шт. На рис. 1.14 представлений результат статистичної обробки, яка дозволила встановити середній розмір частинок [46]. Мінімальний зареєстрований розмір частинок становив близько 2 мкм, максимальний – 22 мкм. Найбільша кількість частинок – до 44 % – мала розмір 7–8 мкм.

Середній розмір частинки визначався за формулою

$$d_{\text{ср}} = \frac{d_1 N_1 + d_2 N_2 + \dots + d_n N_n}{N_{\Sigma}},$$

де N_i – кількість частинок розміру d_i , N_{Σ} – обсяг вибірки.

Для LaNi_5H_x , що пройшов близько 100 циклів активації, $d_{\text{ср}} = 8,73$ мкм. Для характеристики ступеня однорідності розмірів

частинок використаний коефіцієнт варіації [47]

$$\delta = \frac{\sigma(d)}{d_{\text{сеп}}},$$

де $\sigma(d)$ – середньоквадратичне відхилення.

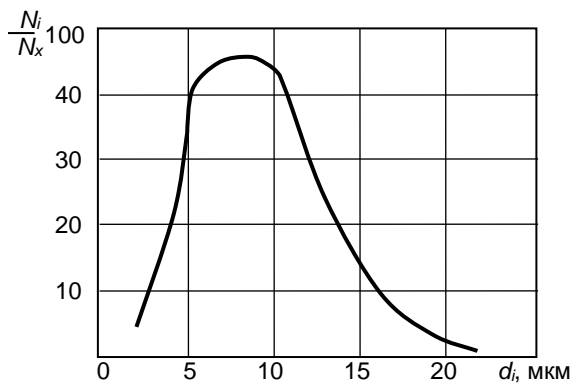


Рис. 1.14. Закон розподілу частинки активованого МГ LaNi_5H_x за розмірами

Коефіцієнт варіації у цьому випадку склав $\delta = 0,483$.

Аналіз значень нормованого відхилення [49] показав, що закон розподілу частинки активованого LaNi_5H_x за розмірами несуттєво відрізняється від розподілу за Гауссом.

Для порівняння на рис. 1.15 (крива 2) показаний розподіл за розмірами частинки після подрібнення в кульовому млині злитків інтерметаліду LaNi_5 . Середній розмір частинки після розмолу, розрахований за формулою (3.3), склав 140 мкм. Коефіцієнт варіації в цьому випадку дорівнював 0,676. За результатами рис. 1.15 можна зауважити, що, подрібнюючись у процесі активації, частинки стають більш однорідними за розміром. Це ж підтверджується даними, наведеними на рис. 1.16, де представлено гранулометричний склад металогідридів LaNi_5H_x і FeTiH_x залежно від числа циклів гідрування.

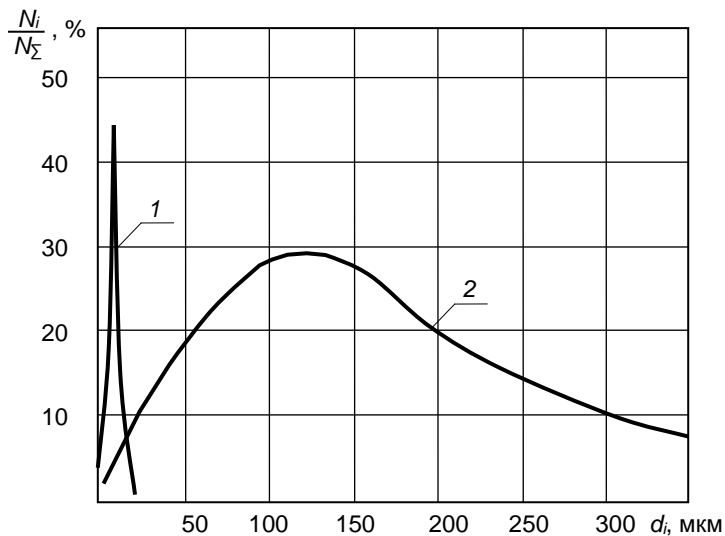


Рис. 1.15. Порівняння розподілу частинок за розмірами: 1 – активований МГ LaNi_5H_x ; 2 – інтерметалід LaNi_5 , розмелений у кульовому млині

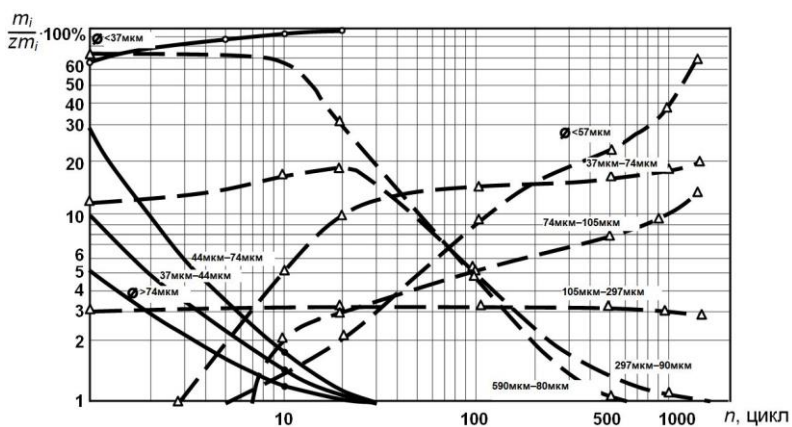


Рис. 1.16. Залежність гранулометричного складу металогідридів LaNi_5H_x (— Δ —) і FeTiH_x (— \bullet —) від кількості циклів сорбції – десорбції

1.3. Моделювання фазових рівноваг в системі «металогідрид-водень» при взаємодії інтерметалічних сполук з воднем

Важливою складовою при розробці конструкцій термосорбційних пристроїв та виборі режимів їх роботи є наявність даних з термодинамічних характеристик взаємодії водню з гідридоутворюючими матеріалами, які наглядно можуть бути надані у вигляді діаграм фазових рівноваг між воднем у газоподібному стані та твердою складовою системи «водень–гідрид».

Оригінальний підхід до проблеми розрахунку фазових рівноваг у системі «металогідрид–водень», запропонований в [49, 50], полягає у визначенні властивостей підсистеми гідриду, а також молекулярної фази водню у рамках єдиного методу – модифікованої схеми термодинамічної теорії збурень (МТЗ). Цей метод відтворює властивості металогідридних систем у вигляді рядів за параметрами, що характеризують відмінності реального потенціалу взаємодії між частинками від потенціалу системи нульового наближення. При цьому враховується як пряма взаємодія між атомами водню, так і непрямі «деформаційні» внески в потенційну енергію внаслідок розширення кристалічних ґрат при розчиненні водню в гідридоутворюючому матеріалі. Рівноважні властивості решіткового газу визначені для базисного випадку розчинів проникнення з єдиним типом еквівалентних міжвузлових порожнин.

Необхідно зазначити важливу обставину – вхідна кристалічна структура ІМС у переважній більшості випадків не відрізняється від структури металеві матриці в гідридних (дейтерідних) фазах систем «ІМС-водень» в області неупорядкованих α -, β -фаз.

У цьому випадку хімічний потенціал μ_X водневого ($X = H, D$) компонента гідриду/дейтериду ІМС в разі обмеження членами другого порядку теорії збурень має вигляд

$$\beta\mu_X^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+\alpha c_s\theta)} + \frac{W_2\theta^2}{T^2(1+\alpha c_s\theta)^2}, \quad (1.6)$$

де $\beta=1/k$; $\mu_{\text{H}}^+ = \mu_{\text{H}} - \mu_{\text{H}}^{\text{st}}$; $\mu_{\text{H}}^{\text{st}}(T)$ – хімічний потенціал у стандартному стані [41]; $\theta = C/C_s$ – відносна концентрація водню; $C = n_{\text{IMC}} \cdot c$ – концентрація водню у вигляді співвідношення X/IMC , тобто на формульну одиницю IMC; n_{IMC} – кількість атомів у формульній одиниці; c – концентрація водню в одиницях X/Me , тобто на один атом матриці; $\alpha = c - 1(\Delta V(c)/V)$ – коефіцієнт дилатації ґратки IMC при розчиненні водню.

Величини C_s [H/IMC] – сорбційна ємність IMC, або максимальна кількість позицій для проникнення H(D) – атомів у досліджуваній фазовій області, і c_s [X/Me] – максимальна концентрація c , пов’язані співвідношенням $C_s = n_{\text{IMC}} \cdot c_s$.

Сталі W_1 і W_2 , що забезпечують зв’язок між макроскопічними властивостями розчинів проникнення «IMC-водень» і мікроскопічними (атомними) характеристиками водневої підсистеми і металевої матриці IMC, дорівнюють

$$W_1 = 2I_1 n_M (\sigma_1^3 / \nu_0) E_1 c_s, \quad W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2,$$

де $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ – параметри моделі МТЗ для H(D)-газу; n – кількість атомів матриці, що припадають на елементарну комірку; ν_0 – об’єм комірки при $C = 0$; E_1 і σ_1 – параметри потенціалу $(X - X)$ взаємодії $uX(r) = k_1 \phi(r/\sigma_1)$ [42].

У процесі сорбції протію і дейтерію інтерметалідом LaNi_5 в області α - β рівноваг можна припустити, що водень заповнює головним чином подрешітку T -міжвузлових порожнин, тобто термодинамічні функції решіткового газу описують ізотерми рівноваги з одним «плато» у двофазних областях ($\alpha + \beta$). Для розрахунку кривих розпаду гомогенних фаз залежності концентрації від температури (CT – діаграми) систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2(\text{D}_2)$ необхідно визначити параметри, що входять у рівняння (1.6). Згідно [51–54] значення C_s для обох систем дорівнює 6,7 ($c_s = 1,12$). Стійкі комбінації $E_1 \sigma_1^3$, що відповідають за енергію взаємного атом-атомного тяжіння протію і дейтерію, вираховуються з співвідношення $(E_1 \sigma_1^3)D = 0,97(E_1 \sigma_1^3)H$ [51, 53, 55]. Коефіцієнт дилатації ґратки LaNi_5 при розчиненні дейтерію більший, ніж при розчиненні протію, на величину

близько 5 % [52, 55]. При $\alpha_H = 0,20$ значення $\alpha_D = 0,21$ [46]. У цьому випадку стали W_1 і W_2 дорівнюють $W_1^{(H)} = -2,521 \cdot 10^3$ К, $W_2^{(H)} = 1,929 \cdot 10^5$ К, $W_1^{(D)} = -2,444 \cdot 10^3$ К, $W_2^{(D)} = 1,813 \cdot 10^5$ К [49].

Відповідно до виразу (1.6) для хімічного потенціалу решіткового газу, параметри критичної точки α - β рівноваг дорівнюють $T_c = -0,2163W_1 / (1 + \alpha c_s)$, $C_c = \theta_c \cdot C_s$ ($\theta_c = 0,46 / (1 + 0,54\alpha c_s)$). Для систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2(\text{D}_2)$ це дає такі значення: $T_c^{(H)} = 445$ К, $T_c^{(D)} = 428$ К і $C_c^{(H)} = 2,75$ Н/ LaNi_5 , $C_c^{(D)} = 2,73$ D/ LaNi_5 .

Гілки $C_i(T) = C_s \cdot \theta_i(T)$ кривих розпаду гомогенних фаз систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2(\text{D}_2)$ на неупорядковані фази $i = \alpha, \beta$ визначаються умовами рівноваги

$$\begin{cases} p_X(\theta_\alpha, T) = p_X(\theta_\beta, T), \\ \mu_X^+(\theta_\alpha, T) = \mu_X^+(\theta_\beta, T), \end{cases} \quad (1.7)$$

де p_X – тиск решіткового X -газу ($X = \text{H}, \text{D}$).

Розрахунки CT – діаграм систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2(\text{D}_2)$ проведено, виходячи з обмежень (1.7), застосовуючи правило рівних площ (обмежених кривою $\mu_X^+(\tilde{\theta})$ і прямою ($\mu_X^{+(PL)}$)), що при заданій температурі $T < T_c$ виконується в межах ($\mu_X^+ - \tilde{\theta}$) [50]

$$p_x^{(\beta)} - p_x^{(\alpha)} = \text{const} \int_{\tilde{\theta}_\alpha}^{\tilde{\theta}_\beta} [\mu_X^{+(PL)} - (\mu_X^+(\tilde{\theta}))] d\tilde{\theta} = 0, \quad (1.8)$$

де змінна $\tilde{\theta} = \theta / (1 + \alpha c_s \theta)$. Визначивши координати $\tilde{\theta}(T)$ згідно (1.8), можна одержати графічне зображення межі кривих розпаду фаз $\tilde{\theta}(\theta)$, тобто значення $\theta_i = \tilde{\theta}_i / (1 + \alpha c_s \tilde{\theta}_i)$, що задовольняють умовам (1.7).

На рис. 1.17 показані межі областей неупорядкованих фаз систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$ і $\text{LaNi}_5 - \text{D}_2$, які розраховано за умов рівноваги α - і β -фаз відповідно до правила рівних площин (1.8).

Значення критичних параметрів α - β рівноваг відповідають

координатам точок C_H і C_D на рисунку 1.17, де для порівняння наведені дані для меж області $(\alpha+\beta)$ у системі $\text{LaNi}_5 - \text{D}_2$, які отримані з ізотерм десорбції дейтерію, наданих у роботі [51].

Температурні залежності $p_{X_2}^{(PL)}(T)$ тиску розкладання гідридних (дейтерідних) β -фаз, тобто тиску ізотопів водню на «плато» ізотерм $p_{X_2}(C)$ у гетерогенній фазовій області $(\alpha+\beta)$, можуть бути представлені традиційним рівнянням

$$\ln p_{X_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(X)}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(X)}}{R}, \quad (1.9)$$

де $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(X)}$, $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(X)}$ відповідають ентальпії й ентропії розкладання β -фаз.

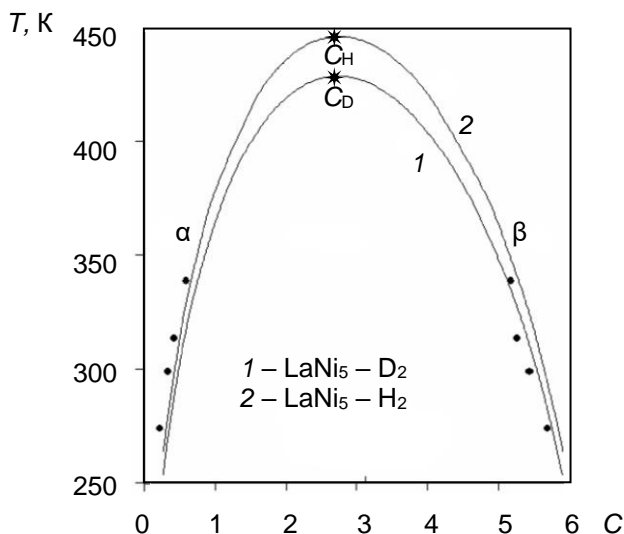


Рис. 1.17. Криві розпаду гомогенних фаз (CT -діаграми) систем $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2(\text{D}_2)$ для двофазної області:

- – експериментальні дані для $\text{LaNi}_5 - \text{D}_2$ [52]

Ці параметри в схемі МТЗ [50] визначаються наступним чином:

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(X)} \cong H_{X_2}^0 + 2RT\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad (1.10)$$

де $H_{X_2}^0$, $S_{X_2}^0$ – ентальпія й ентропія $H_2(D_2)$ у стандартному стані ідеального газу [56]; $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}$ – відносна різниця питомої ентальпії h решіткового X -газу $h_X^{(i)}(T) \equiv h_X^{st}(T) + h_X^+(\theta_i, T)$ на межах гомогенних фаз $\theta_\alpha(T)$, $\theta_\beta(T)$.

Як і у випадку розкладання гідридної β -фази $LaNi_5 - H_2$ [49], визначимо параметри (1.10) для робочого інтервалу температур у критичній точці. У загальному вигляді, виходячи з виражень для ентальпії неідеального решіткового газу [42] для критичної концентрації $\theta_c = 0,46/(1 + 0,54\alpha c_s)$, одержимо

$$-\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = \left. \frac{\partial(\beta h_X^+)}{\partial \theta} \right|_{\substack{T=T_c \\ \theta=\theta_c}} = \frac{1}{\theta_c(1-\theta_c)} + \frac{1}{\theta_c^2} \left[\ln(1-\theta_c) - \frac{0,763}{1 + \alpha_X c_s} \right]. \quad (1.11)$$

Згідно рівнянню (1.11) для системи $LaNi_5 - D_2$ при $\theta_c^{(D)} = 0,408$ величина $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = 2,72$. З урахуванням параметрів для $LaNi_5 - H_2$ [49] одержимо наступний набір термодинамічних параметрів, що відповідають фазовим перетворенням $\beta \rightarrow \alpha$ у гідридах і дейтерідах $LaNi_5$: $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(H)} = 29,8$ Дж/моль, $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(D)} = 31,7$ кДж/моль, $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(H)} = 104$ Дж/(К·моль), $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(D)} = 110$ Дж/(К·моль). Порівняння результатів розрахунків $p_{X_2}^{(PL)}(T)$, які отримані для обох систем з даними експерименту [51] для тиску на «плато» ізотерм десорбції H_2 і D_2 , приведено на рис. 1.18 і свідчить про задовільне співпадіння термосорбційних параметрів.

Тиск ізотопів водню на «плато» ізотерм розчинності для систем «ІМС-водень» у більш важкого ізотопу D_2 може бути менше (нормальний

ізотопний ефект) або більше (зворотний ізотопний ефект), ніж у H_2 . З рис. 1.18 видно, що в системі $LaNi_5 - H_2(D_2)$, у залежності від температури, спостерігаються як нормальний, так і зворотний ефекти. При температурі T_i , коли тиски ізотопів порівнюються, відбувається інверсія ізотопного ефекту. Перетинання розрахункових залежностей $p_{X_2}^{(PL)}(T)$ відбувається при $T_i = (\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(D)} - \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{(H)}) / (\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(D)} - \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}^{(H)}) = 317 \text{ K}$. Експеримент [51] дає в середньому для різних зразків $T_i = 308 \text{ K}$.

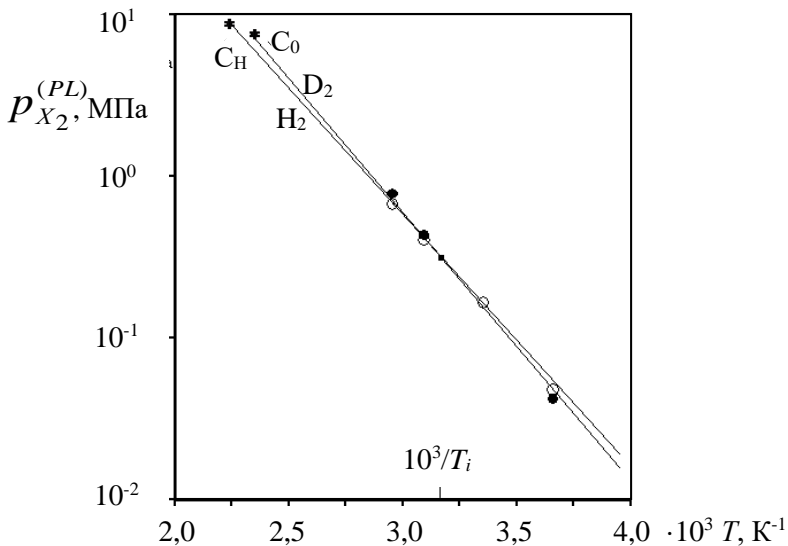


Рис. 1.18. Логарифм тиску ізотопів водню на «плато» ізотерм

$p_{X_2}(C)$ як функція оберненої температури:

○ – H_2 , ● – D_2 (експериментальні дані);

— — результати розрахунку;

T_i – температура інверсії ізотопного ефекту

З рівняння (1.9) можна одержати аналітичний вираз для співвідношення рівноважних тисків ізотопів водню (при $T < T_c$)

$$\ln\left(p_{D_2}^{(PL)} / p_{H_2}^{(PL)}\right) = 0,72 - \frac{228,5}{T},$$

а також значення тиску в критичних точках α - β – рівноваг: $p_{H_2}^{(c)} = 8,6$ МПа, $p_{D_2}^{(c)} = 7,5$ МПа. Як зазначалось вище, експериментальні дані про параметри критичних точок цих рівноваг у системах $LaNi_5 - H_2(D_2)$ дотепер відсутні.

Природа зворотного ізотопного ефекту пов'язана, головним чином, з більш низьким значенням енергії (D – D) – взаємодії в решітках у порівнянні з (H – H) – взаємодією. Амплітуда коливань D-атомів у міжвузлових порожнинах менша, ніж у H-атомів [52], а також менший об'єм, призводить у підсумку до розходження комбінацій $E_1\sigma_1^3$ для взаємодії ізотопних атомів. З іншого боку, важливим фактором є розходження енергій нульових коливань атомів протію і дейтерію в решітках металу. Конкуренцією зазначених двох факторів в основному і визначається характер ізотопного ефекту (нормальний або зворотний).

Для практичного застосування важливими є дані щодо залежності між рівноважними значеннями тиску, концентрації водню та температурою (PCT – фазові діаграми), що пов'язують тиск p_{X_2} газоподібної фази ізотопів водню з параметрами CT гідридів і дейтерідів. Ці дані можуть бути отримані в рамках вищезгаданої методики [57]. Так, за умови рівності хімічних потенціалів X -підсистеми гідриду $\mu_X(C, T)$ і молекулярної газової фази $\mu_{X_2}(p_{X_2}, T)$ у розрахунку на атом ізотопу

$$\mu_{X_2}(p_{X_2}, T) = 2\mu_X(C, T). \quad (1.12)$$

Після перетворень, аналогічних [50], з (1.12) отримаємо для кривих $p_{X_2}(\theta, T)$, що перетинають одно- і двофазні області систем ІМС-водень такий вираз:

$$\ln p_{X_2}(\theta, T) = \ln p_{X_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_X^+(\theta, T) - \mu_X^{+(PL)}(T)], \quad (1.13)$$

де $\mu_X^{+(PL)}$ – значення хімічного потенціалу решіткового X -газу на «плато» ізотерм $\mu_X^+(\theta)$, визначене умовами (1.7) фазового переходу газ–рідина.

Вираз (1.13) при $\theta < \theta_\alpha$ і $\theta > \theta_\beta$ описує спадні і висхідні гілки ізотерм $p_{X_2}(C)$, відповідно, а при $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$ дає значення $p_{X_2}^{(PL)}$ відповідно в області плато тиску згідно з рівнянням Вант-Гоффа (1.9).

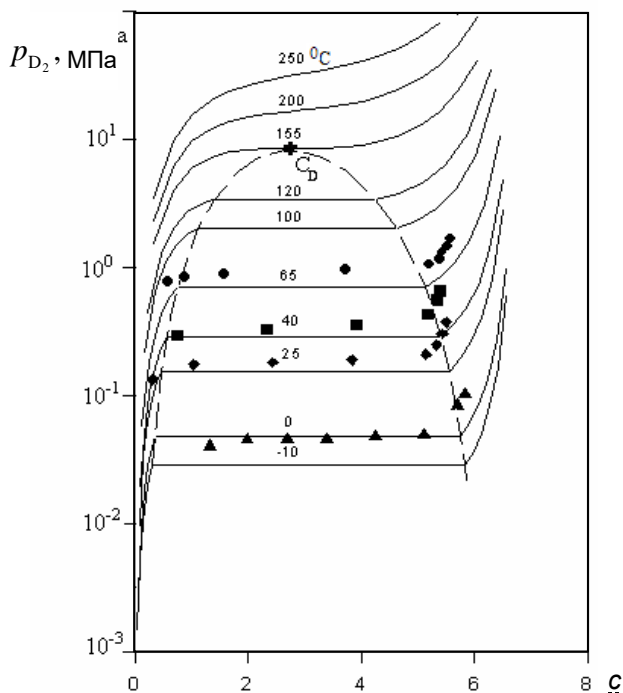


Рис. 1.19. PCT – залежності для $\text{LaNi}_5 - \text{D}_2$:

— — розрахунок; \blacktriangle – $t = 0^\circ\text{C}$, \blacklozenge – $t = 25^\circ\text{C}$, \blacksquare – $t = 40^\circ\text{C}$,
 \bullet – $t = 65^\circ\text{C}$ – результати експерименту [43]

Набір розрахункових ізотерм, які отримано за викладеною методикою, приведено на рис. 1.19 у порівнянні з наявними експериментальними даними про десорбцію D₂ [51]. Там же показані прогнозовані залежності при підвищених температурах і тисках – як у двофазній, так і в закритичній областях.

1.4. Залежність теплоємності металогідриду від вмісту водню

Розробка та удосконалювання конструкцій металогідридних елементів є невід’ємною частиною проблеми створення устаткування на базі зворотних металогідридів. Для рішення цієї проблеми необхідно мати дані про теплофізичні характеристики металогідридів.

Однією з основних величин, необхідних для проведення теплотехнічних розрахунків металогідридних систем, є теплоємність. Відомо кілька публікацій, в яких надаються чисельні значення питомої теплоємності перспективних гідридів інтерметалідних сполук [49–51]. Наведені значення в різних роботах суперечливі. Так, для визначення питомої теплоємності металогідриду LaNi₅H_x у роботі [51] використовується залежність

$$c_T = 365 + 33,2 \cdot x,$$

де c_T – теплоємність, Дж/(кг·К); x – концентрація водню у металогідриді, г·атом/моль.

Значення теплоємності для LaNi₅H_x за цією залежністю дорівнює $c_T = 565$ Дж/(кг·К). Автори роботи [58] для того ж металогідриду визначають цей показник на рівні $c_T = 449$ Дж/(кг·К). Подібна розбіжність даних з різних джерел має місце й для інших металогідридів. Крім того, необхідно відзначити те, що в абсолютній більшості робіт значення питомої теплоємності вказують або для інтерметалідних сполук, або для окремо взятих величин питомого масовмісту водню в металогідриді. Умови, для яких наводяться дані, не конкретизуються, хоча, вочевидь, в процесі сорбції водню теплоємність металогідриду може значно

змінюватися. У роботах [59, 60] при визначенні теплоємності металогідриду пропонується адитивний підхід для отримання цієї характеристики. При цьому вклад кожного з компонентів у теплоємність вважається пропорційним його масовій частці й теплоємності компонента у вільномолекулярному стані

$$c = \frac{\sum_i m_i \cdot c_i}{\sum_i m_i}. \quad (1.14)$$

Принагідно слід відзначити, що співвідношення (1.14) застосовується для хімічно не взаємодіючих композицій і дає для них результати, що добре співпадають з даними калориметричних вимірювань. Проте, застосування співвідношення (1.14) для визначення теплоємності металогідридів призводить до значної помилки. При використанні LaNi_5H_x результат виходить завищеним більше, ніж на 20 %.

Суперечливість даних по теплоємності металогідридів у значній мірі пояснюється складністю проведення калориметрування в широкому діапазоні зміни вмісту водню. До таких складностей, у першу чергу, відноситься розкладання металогідридів при умовах експерименту (принаймні, часткове), що відбувається зі значним тепловим ефектом. З метою уточнення даних по питомій теплоємності металогідриду LaNi_5H_x і виявлення її зв'язку з кількістю сорбованого водню була проведена серія калориметричних експериментів за наступних умов:

- маса металогідриду вибиралася з умови ізотермічності зразка, необхідної для забезпечення рівноважного характеру перебігу процесу;
- швидкість підйому температури при нагріванні не перевищувала 0,01 К/с;
- питомий вміст водню в металогідриді відповідав $(\alpha + \beta)$ -фазі.

При проведенні експерименту термостатування проводилося при 323 К, темп нагрівання встановлювався на рівні $8,33 \cdot 10^{-3}$ К/с. Вимірювання для кожної з капсул, в яких розміщувався металогідрид, повторювалося тричі, при цьому була отримана задовільна

відтворюваність результатів. По завершенні експериментів був проведений остаточний контроль масовмісту водню для кожної з капсул шляхом витиснення його в мірні ємності при нагріванні капсул до температури 470 К.

При вимірюваннях в «опорну» капсулу було поміщено корунд, що служив еталонною речовиною. Ефективна теплоємність металогідриду визначалася за формулою

$$c_{\text{еф}} = \frac{A_{\text{зр}} c_{\text{ет}} m_{\text{ет}}}{A_{\text{ет}} m_{\text{зр}}},$$

де $A_{\text{зр}}$, $A_{\text{ет}}$ – амплітуда відхилення показань потенціометра при вимірюванні температур від базової лінії для зразка та еталона відповідно; $m_{\text{зр}}$, $m_{\text{ет}}$ – маси зразка і еталона (корунду) відповідно; $c_{\text{ет}}$ – теплоємність корунду.

Використовуючи

$$c_{\text{еф}} = c_{\text{г}} + q_s \cdot \frac{\partial x}{\partial T} \quad (1.15)$$

можна визначити теплоємність металогідриду при цьому необхідно мати значення теплового ефекту термосорбційної взаємодії та залежність концентрації водню в металогідриді від температури. Для металогідриду LaNi_5H_x , величину q_s можна вважати цілком визначеною і сталою в області $(\alpha+\beta)$ -фази [61, 62] при зміні температури в межах 293–373 К.

Розв'язавши (1.15) відносно теплоємності та приймаючи до уваги масу металогідриду й водню в капсулі, одержимо

$$c_{\text{г}j} = c_{\text{еф}j} - q_s \cdot \frac{m_{\text{H}_2j} - m_{\text{H}_2j-1}}{m_{\text{г}}(T_j - T_{j-1})}, \quad (1.16)$$

де j – індекс, що позначає стан системи, що відповідає температурі T_j ; m_{H_2} – маса водню, що перебуває усередині капсули поза металогідридом.

З урахуванням рівняння термодинамічного стану водню можна записати (1.16) у такий спосіб:

$$c_{rj} = c_{\text{efj}} - q_s \cdot \frac{V_{\text{газ}}}{m_r R_{\text{H}_2}} \cdot \frac{\frac{P_j}{T_j} - \frac{P_{j-1}}{T_{j-1}}}{T_j - T_{j-1}}. \quad (1.17)$$

При рівноважному перебігу процесу, що описується рівнянням Вант-Гоффа, (1.17) матиме наступний вигляд

$$c_{rj} = c_{\text{efj}} - q_s \cdot \frac{V_{\text{газ}}}{m_r R_{\text{H}_2}} \cdot \frac{\frac{\exp\left(A - \frac{B}{T_j}\right)}{T_j} - \frac{\exp\left(A - \frac{B}{T_{j-1}}\right)}{T_{j-1}}}{T_j - T_{j-1}}. \quad (1.18)$$

Розрахунок істинної теплоємності за співвідношенням (1.18) виконувався з урахуванням зміни об'єму газових зазорів у капсулах, зумовленого залежністю щільності частинок металогідриду від вмісту водню. Сумарний об'єм внутрішнього простору капсул становив $V_{\Sigma} = 0,209 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Об'єм газових зазорів для кожної капсули визначався за співвідношенням

$$V_{\text{газ}} = V_{\Sigma} - V_{\text{мг}},$$

де $V_{\text{мг}}$ – об'єм, частинок металогідриду, який розраховувався за формулою

$$V_{\text{мг}} = \frac{m_r}{\rho_r} = \frac{0,5 \cdot 10^3}{8260 - 1,454 \cdot 10^5 \chi_k}. \quad (1.19)$$

У рівнянні (1.19) символом χ_k позначено питомий масовміст водню в металогідриді для капсули з номером k , величина якого визначається

формулою

$$\chi_k = \frac{V_{\text{H}_2}^k \rho_{\text{H}_2}}{m_r}.$$

На рис. 1.20 показано залежність ефективної теплоємності металогідриду LaNi_5H_x від масовмісту водню для ряду температур в інтервалі $333 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$, яку побудовано за експериментальними даними [55]. В процесі експерименту максимальний рівень температури було обмежено 373 K , тому що перевищення цього показника призведе до підвищення тиску в капсулі більше, ніж 2 МПа , що неприпустимо з огляду на можливість розгерметизації капсул і ушкодження вимірювального автоклава калориметра.

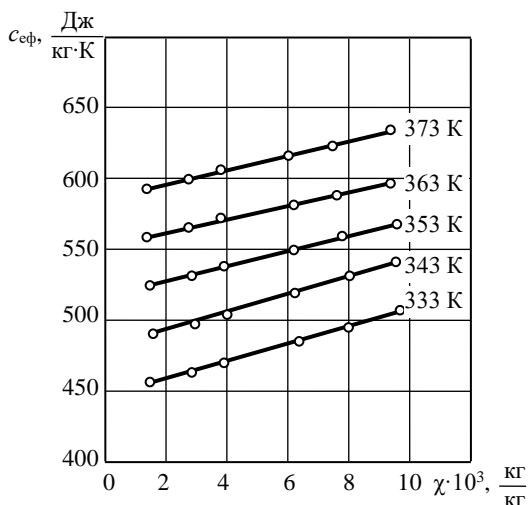


Рис. 1.20. Залежність ефективної теплоємності $c_{\text{эф}}$ LaNi_5H_x від питомого масовмісту водню χ

Наведені результати отримані для 6 капсул з масовмістом водню $1,80 \cdot 10^{-3} - 9,88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$, а також для інтерметаліду, що не взаємодіє з воднем. За співвідношенням (1.19) було визначено відповідні значення питомої теплоємності металогідриду (рис. 1.21). Як видно з рисунків,

залежність як ефективної, так і істинної теплоємності гідриду від масовмісту водню близька до лінійної. Отримані значення задовільно співпадають з результатами роботи [60] для ІМС LaNi_5 і [58] для металогідриду LaNi_5H_x .

За результатами досліджень запропоновано співвідношення, що отримано при обробці експериментальних даних [56]

$$c_{\text{гLaNi}_5\text{H}_x} = c_{\text{ІМС}} + 6,66 \cdot 10^3 \cdot \chi.$$

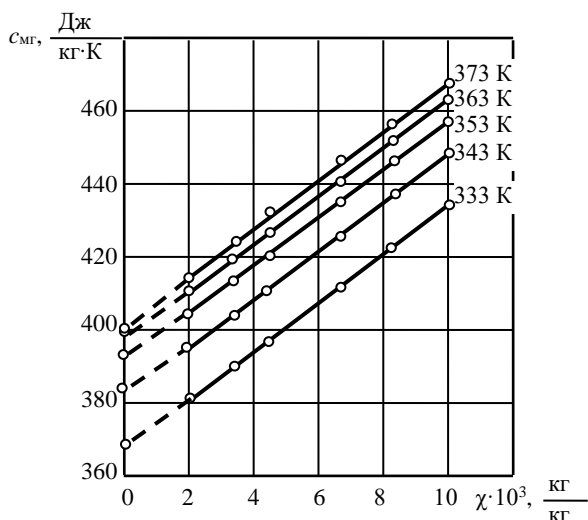


Рис. 1.21. Залежність питомої теплоємності $c_{\text{мг}}$ LaNi_5H_x від питомого масовмісту водню χ (пунктирна частина прямих отримана екстраполяцією результатів вимірювань на α -фазу)

Встановлено, що характер зміни $c_{\text{ІМС}}$ із температурою в умовах експерименту описується залежністю

$$c_{\text{ІМС}} = 3,56 T^{0,8}.$$

Аналіз отриманих даних свідчить, що її оцінка, яка припускає

аддитивний внесок теплоємностей компонентів, підтвердилася лише для гідридоутворюючого інтерметаліда, а для металогідриду формула (1.14) дає завищений результат. Зокрема, похибка при використанні (1.14) досягала 30 % і вище при визначенні теплоємності металогідридів, які наводяться в роботах [63, 58, 64]. З результатів аналізу витікає, що при розрахунку за (1.14) невірно враховується теплоємність водню. З огляду на ту обставину, що водень у металогідриді перебуває в атомарному стані [65], було зроблене припущення про те, що при оцінці теплоємності гідридних систем необхідно у формулі аддитивності враховувати теплоємність одноатомного газу. Як відомо з молекулярно-кінетичної теорії, теплоємності одно- і двоатомних ідеальних газів співвідносяться як 3 до 5 (по числу ступенів свободи руху). Введення у формулу для визначення теплоємності коефіцієнта $3/5$ до складової, що відбиває внесок водню, дав задовільний результат. Таким чином, для оцінки теплоємності металогідридів отримуємо таке співвідношення:

$$c_{\Gamma} = \frac{\sum_{i=1}^n (m_{M_i} \cdot c_{M_i}) + \frac{3}{5} m_{H_2} \cdot c_{H_2}}{m_{\Gamma}}, \quad (1.20)$$

де n – кількість елементів у гідридоутворюючій сполуці.

Більш детальною метою теоретичного аналізу внеску сорбованого водню в теплоємність металогідриду розглянемо систему «металогідрид–водень» з позицій вже згадуваної модифікованої термодинамічної теорії збурень молекулярних систем.

Скористаємося моделлю неідеального решіткового газу або атомарного водню (H-газу) для визначення термодинамічних функцій розглянутої водневої підсистеми металогідриду в межах методу модифікованої теорії збурень. Метою цих досліджень є визначення розрахунково-теоретичним шляхом залежності питомої масової теплоємності гідриду $c_{\Gamma}(T, x)$ від температури T і масовмісту водню x у металогідриді згідно рівнянню

$$c_{\text{мг}} = (1 - x) \cdot c_{\text{імс}} + x \cdot c_{\text{н}} = c_{\text{імс}} + x (c_{\text{н}} - c_{\text{імс}}).$$

Аналіз показує, що, на відміну від широко застосовуваних на практиці моделей подібних систем, які базуються на припущенні того, що існує відповідність сорбованого водню властивостям ідеального решіткового газу ($c_H = \text{const}$), теплоємність реальних гідридних систем $c_{\text{МГ}}(T, x)$, має більш складну залежність від параметрів стану термодинамічної системи.

Надлишковий хімічний потенціал $\mu_H^+ = \mu_H - \mu_H^{st}$ водневого компонента гідриду ІМС дорівнює [75]

$$\beta\mu_H^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+\alpha c_s\theta)} + \frac{W_2\theta^2}{T^2(1+\alpha c_s\theta)^2},$$

де $\beta = 1/kT$; μ_H^{st} – хімічний потенціал у стандартному стані ідеального Н-газу при $p^{st} = 1$ атм; $\theta = c/c_s$ – відносна концентрація водню; $c = n_{\text{ІМС}} \cdot c_s$ – концентрація водню у вигляді співвідношення Н/ІМС; c – концентрація Н в одиницях Н/Ме, тобто на один атом матриці; $\alpha = c - 1(\Delta V(c)/V)$ – коефіцієнт дилатації ґратки ІМС при розчиненні водню.

Максимальна кількість позицій проникнення Н-атомів у розглянутій фазовій області й максимальна концентрація c_s [Н/Ме] пов'язані співвідношенням $c_s = n_{\text{ІМС}} \cdot c$.

Постійні W_1 і W_2 забезпечують зв'язок між макроскопічними властивостями розчинів проникнення «ІМС – водень» і мікроскопічними (атомними) характеристиками водневої підсистеми й металеві матриці ІМС:

$$W_1 = 2I_1 n_M (\sigma_1^3 / v_0) E_1 c_s, \quad W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2,$$

де $I_1 = 5,585$, $I_2 = 1,262$ – параметри моделі у розрахунковій схемі.

Величини $E_1 = \varepsilon_1 / k$ (ε_1 – глибина потенційної ями) і σ_1 (параметр довжини) характеризують потенціал $u_H(r)$ парної (Н–Н)-взаємодії, v_0 – об'єм елементарної комірки ІМС.

Зв'язок між концентрацією водню в металогідриді $c_s = n_{\text{ІМС}} \cdot c$ та його

масовістю x задається простим співвідношенням $x = c \cdot M_{\text{H}} / M_{\text{ІМС}}$, де M_{H} і $M_{\text{ІМС}}$ – атомна й молекулярна маси водню та ІМС.

Вводячи питомі показники (характерні для одного атома Н) ентропії s_{H} та ентальпії h_{H} решіткового Н-газу і використовуючи рівняння для питомої надлишкової ентропії $s_{\text{H}}^+ = \beta(h_{\text{H}}^+ - \mu_{\text{H}}^+)$, отримаємо

$$\begin{aligned} \beta h_{\text{H}}^+(\theta, T) &= \beta \mu_{\text{H}}(\theta, T) - \left(\frac{\partial f_{\text{H}}}{\partial T} \right)_{\theta} - \beta h_{\text{H}}(T) = \\ &= -1 - \frac{1}{\theta} \ln(1 - \theta) + \frac{W_1 \theta}{T(1 + \alpha c_s \theta)} + \frac{(4/3)W_2 \theta^2}{T^2(1 + \alpha c_s \theta)^2}. \end{aligned}$$

Величина s_{H}^+ визначається співвідношенням

$$s_{\text{H}}^+ = \frac{(1/3)W_2 \theta^2}{T^2(1 + \alpha c_s \theta)^2}.$$

Надлишкова (стосовно значення 3/2 для ідеального газу) масова теплоємність s_{H}^+ водневого компонента металогідриду дорівнює

$$\frac{c_{\text{H}}^+}{R_{\text{H}}} = T \frac{\partial s_{\text{H}}^+}{\partial T} = - \frac{(2/3)W_2 \theta^2}{T^2(1 + \alpha c_s \theta)^2}, \quad (1.21)$$

де R_{H} – газова стала атомарного водню.

Теплоємність $c_{\text{H}}(T)$ решіткового Н-газу в інтервалі робочих температур для масовістю водню $x \leq x_s$ за умови $\theta=1$ в (1.21) можна визначити з рівняння

$$\frac{c_{\text{H}}(T)}{R_{\text{H}}} = \frac{3}{2} - \frac{a}{T^2}, \quad (1.22)$$

де $a = (2/3)W_2 \cdot [1 + (\alpha c_s / n_{\text{ІМС}})]^{-2}$.

Використовуючи (1.21) і (1.22), одержимо наступне рівняння для залежності теплоємності металогідриду від температури й масовістю водню:

$$c_{\text{мг}}(T, x) = c_{\text{ІМС}}(T) + x \cdot [R_{\text{н}} \left(\frac{3}{2} - \frac{a}{T^2} \right) - c_{\text{ІМС}}(T)].$$

Таким чином, у порівнянні з моделлю ідеального решіткового газу (додаток 3/2 у двох останніх рівняння), врахування прямої міжатомної (Н-Н)-взаємодії у водневій підсистемі призводить у рамках схеми МТЗ до додаткового внеску, зумовленого залежністю $c_{\text{мг}}(T, x)$ від температури.

Як приклад, у таблиці 1.3 наведено результати розрахунків теплоємностей металогідриду LaNi_5H_x за температури $T = 343$ °С.

Таблиця 1.3

Теплоємність гідриду LaNi_5H_x при $T = 343$ °С

Параметр	Значення
$M_{\text{ІМС}}$, кг/кмоль	432,5
$M_{\text{н}}$, кг/кмоль	1,008
$n_{\text{ІМС}}$	6
α	0,20
C_s	6,7
$x_s \cdot 10^3$	15,6
W_2 , К ²	$1,93 \cdot 10^5$
a , К ²	$0,86 \cdot 10^5$
$c_{\text{ІМС}}$, Дж/кг·К	380
$c_{\text{мг}}(T, x)$, Дж/кг·К	440

Отримане значення $c_{\text{мг}}(T = 343, x = 0,01) = 440$ Дж/кг·К для питомої теплоємності гідриду LaNi_5H_x відрізняється від експериментального значення $c_{\text{мг}} = 449$ Дж/(кг·К) на 2,0 %, що перебуває в межах припустимих похибок калориметричних експериментів. Це підтверджує адекватність моделі неідеального решіткового Н-газу й демонструє реальні можливості застосування методу модифікованої теорії збурень

для розрахунків теплоємності металогідридів на основі ІМС.

У табл. 1.4 представлені результати порівняння величин теплоємності, розрахованих за (1.14) і (1.20), з даними, отриманими експериментальним шляхом. При розрахунках значення питомих теплоємностей індивідуальних речовин було використано інформацію з [66].

Таблиця 1.4

Порівняння результатів розрахунку питомої теплоємності металогідридів з експериментальними даними

Гідрид	Тепло- ємність, Дж/(кг К)	Розрахунок по (1.20), Дж/(кг К)	Похиб- ка, %	Розрахунок по (1.14), Дж/(кг К)	Похиб- ка, %
MgH	1167	1224	4,9	1387	18,9
CuH	453	476	5,1	540	19,2
AgH	269	290,6	8,1	328,6	21,9
LaH ₂	311	285	8,4	343,6	10,5
CeH ₂	288	276,4	4,3	334,5	13,8
NdH ₂	294,9	270,1	8,4	326,6	10,8
H ₀ N _{1,99}	238,2	234,9	1,4	284,1	19,3
UH ₃	204,7	209,4	2,3	260,8	27,4
NbH _{0,883}	341,29	323,8	5,1	362,6	6,3
DyH ₂	227,44	246,5	8,4	296,7	30,5
ZrH _{1,58}	343,1	376,4	9,7	446,7	30,2
VH _{0,739}	489,59	566,5	15,7	625,5	27,8
LiH	4039	3880,7	3,9	4400,1	8,2
NiH _{0,5}	550,6	487,6	11,5	522,4	5,1
LaNi ₅ H ₆	449	452,6	0,8	509,9	13,5
MgH ₂	1336	1407	5,3	1726	29
Ti _{0,5} Fe _{0,49} Mn _{0,01} H _{0,3}	486	515,8	6	540	11
Ti _{0,5} Fe _{0,49} Mn _{0,01} H _{0,4}	515	526,6	2	558,9	8,5
Ti _{0,5} Fe _{0,49} Mn _{0,01} H _{0,66}	557	553,5	0,6	605,3	8,6

Аналіз даних, наведених у табл. 1.4, дозволяє зробити висновок про те, що рівняння (1.20) дає можливість підвищити точність визначення теплоємності металогідридів порівняно з результатами, отриманими за методиками, що використовувалися раніше.

Розробка раціональних конструкцій металогідридних елементів тепловикористовуючих установок вимагає створення умов, що забезпечують інтенсивний перебіг термосорбційних процесів. Детальне вивчення динаміки термохімічної реакції взаємодії водню з металогідридом проведене О. Боссером [1], Т. Фленаганом [2, 3, 4] і Л. Белкбиром [5]. У результаті проведених досліджень показано, що в реальних умовах, коли товщина шару металогідрида не може бути досить малою, швидкість термосорбційної взаємодії визначається інтенсивністю переносу тепла й маси водню в зону реакції. Таким чином, саме тепло-масоперенос є стадією, що визначає загальну тривалість процесу гідрування. До такого ж висновку приходять автори робіт [6, 7, 8]. Отже, шляхи інтенсифікації процесів гідрування слід шукати в області удосконалювання конструкції металогідридних елементів, оптимізованих з теплотехнічної точки зору.

2.1. Експериментальне дослідження нестационарного тепломасопереносу в металогідридних елементах

З метою отримання інформації щодо динамічних характеристик було проведено експериментальне дослідження процесів тепломасообміну при термосорбційній взаємодії металогідридів з воднем.

Для детального дослідження тепломасообміну в шарі дрібнодисперсного металогідриду було спроектовано й виготовлено експериментальні установки ТМОГ-1 (рис. 2.1) і ТМОГ-2 (рис. 2.2).

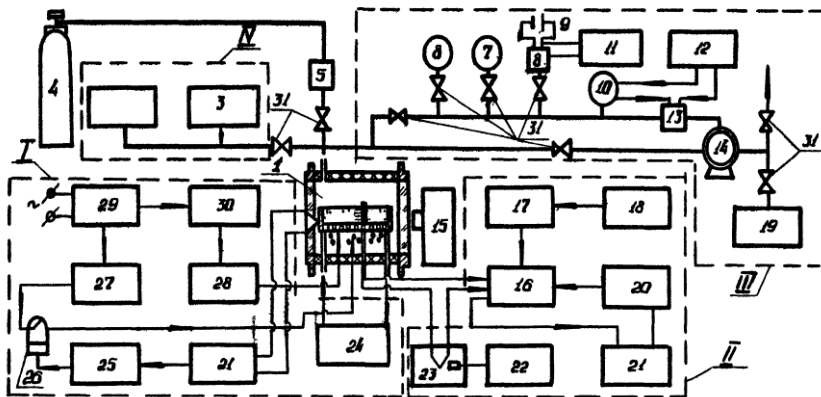


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки ТМОГ-1 для дослідження тепломасопереносу:

- 1 – експериментальний об’єм; 2 – форвакуумний насос ВН-461; 3 – вакуумметр ВТ-3; 4 – балон; 5 – редуктор; 6, 7 – манометри; 8 – датчик тиску МДДА; 9 – електричний акумулятор; 10 – манометр ЕКМ; 11 – потенціометр Н-338/6; 12 – блок живлення; 13 – електромагнітний клапан; 14 – газовий лічильник ГСБ-400; 15 – катетометр; 16 – потенціометр КСП-4; 17 – потенціометр Р-345; 18 – блок живлення П-36/1; 19 – газгольдер; 20 – електричні резистори Р-33; 21 – підсилювач; 22 – ампервольтметр Ф-30; 23 – блок холодних спаїв; 24 – термостати; 25 – потенціометр КСП-13; 26 – реле; 27, 30 – випрямлячі ВСА-5К и ВСА-111К; 28 – ватметр Д-5020; 29 – стабілізатор С-09; 31 – запорні вентиля

Установка ТМОГ-1 містила в собі наступні основні елементи:

- дослідницький елемент (I);
- систему забезпечення крайових умов (II);
- систему вимірювання температури (III);
- систему вимірювання витрати газу й тиску (IV);
- систему вакуумування експериментального об’єму (V).

Дослідницький елемент являв собою корпус з нержавіючої сталі, обмежений по торцях плоскопаралельним склом товщиною 25 мм,

виконаним з матеріалу крон К-8. Ця конструкція дозволяла проводити візуальне спостереження за шаром металогідріда в процесі взаємодії з воднем. Усередині корпусу було розміщено мідну пластину з насипаним шаром дрібнодисперсного металогідріда. Товщину шару змінювали в експериментах в діапазоні від 5 до 20 мм. Розміри мідної основи (0,12×0,15) м досить великі в порівнянні з товщиною шару металогідріду, що забезпечувало мінімальний внесок крайових ефектів перебігу теплових процесів.

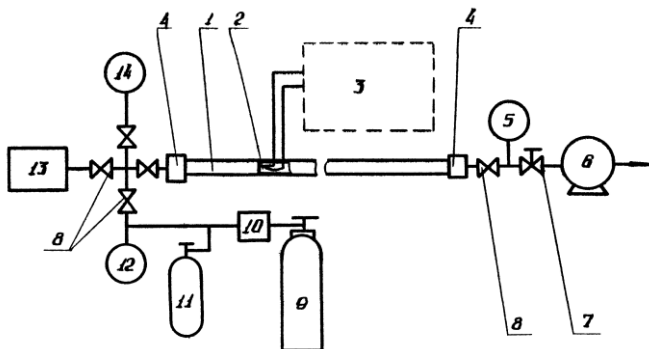


Рис. 2.2. Схема експериментальної установки ТМОГ-2:

- 1 – експериментальний модуль; 2 – термопара; 3 – система виміру температури; 4 – фільтри; 5 – манометр; 6 – газовий лічильник ГСБ-400; 7 – вентиль тонкого регулювання; 8 – вентилі запірні; 9 – балон водневий; 10 – редуктор тиску; 11 – калібрований об’єм; 12 – манометр; 13 – вакуумний насос; 14 – мановакуумметр

У пластині профрезерована система пазів, що утворюють теплообмінник, яким циркулювала рідина з термостата, забезпечуючи необхідну температуру пластини. На вихідній магістралі встановлено фільтр для очищення водню від механічних домішок. Фільтр складався з латунного металокерамічного брикету, за яким містилася мембрана з тонкого фетру.

Зовні корпус було теплоізолювано пінопластовою оболонкою. Подача водню проводилася з балона 4 ємністю $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ через редуктор

типу ДВП 5 і запірний вентиль.

Граничні умови першого роду на поверхні пластини задавалися за допомогою теплообмінника, через який прокачувалася рідина від термостатів 24 типу СЖМЛ-19/2,5 і ТС-16.

Для реалізації граничних умов другого роду використовувався електричний нагрівач із константового дроту з малим значенням температурного коефіцієнта опору, що суттєво для забезпечення стабільності теплового потоку. Живлення основного нагрівача здійснювалося від стабілізатора напруги С-09 29 і випрямляча ВСА-111К 30. Зміна потужності проводилася регулятором випрямляча й реостатом типу РСРС. Для вимірювання електричної потужності використовувався ватметр Д5020 28 класу точності 0,5. Система забезпечувала питомий тепловий потік на поверхні пластини до $1 \cdot 10^4$ Вт/м².

Для усунення витоків тепла до оточуючого середовища під основним нагрівачем розміщено компенсаційний електрообігрівач. Керування роботою компенсаційного нагрівача здійснювалося в такий спосіб. На нагрівачах встановлювалася диференційна мідь-константова термопара, один зі спаїв якої закріплювався на основному, інший – на компенсаційному електронагрівачі. Сигнал від термопари через підсилювач 21, зібраний на базі інтегральної схеми К1УТ.401Б, надходив на ресструючий потенціометр 25. Живлення компенсаційного електронагрівача здійснювалося в разі відхилення його температури від значення на поверхні основної системи подачі теплового потоку. Випробування роботи охоронного нагрівача за допомогою потенціометричного мосту Р-345 засвідчило, що спрацьовування схеми відбувалося, починаючи з е.р.с. 8 мкВ, що відповідає різниці температури близько 0,17 К.

Термометрування експериментального шару металогідриду здійснювалося термопарами, які було виготовлено з дроту діаметром 0,1 мм, покритого фторопластовою ізоляцією. Малий діаметр дроту дозволив одержати спаї діаметром 0,2–0,3 мм. Такий розмір спаїв забезпечив малу теплову інерційність і необхідну локалізацію вимірів. Це дозволило визначити:

- розподіл температури по товщині шару металогідриду, у тому

числі температуру вільної поверхні шару;

- температуру поверхонь пластини;
- температуру газової області над шаром металогідриду.

Групу термопар, що призначені для вимірювання температури у металогідридному шарі й газової області, змонтовано на мініатюрній текстолітовій стійці, яка розміщена в центрі пластини. Робочі спаї термопар розташовані по нормалі до поверхні пластини з відстанню 1 мм. Дроти від спаїв виведено через капіляри з нержавіючої сталі діаметром 0,5 мм в ізотермічних площинах, що виключало теплоприплив до спаю по термопарних дротах. З експериментального об'єму термопари виведено через ущільнення грибоквого типу, що не порушує герметичність об'єму. Холодні спаї термопар містилися у термостатованому об'ємі 23, заповненим приладовим мастилом. Усі спаї термопар виставлялися в одній горизонтальній площині. Це забезпечувало однакове значення температур холодних спаїв завдяки природній тепловій конвекції рідини. Температура холодних спаїв вимірялася пласким платиновим терморезистором, розташованим у тій же площині, що й спаї термопар. Опір терморезистору реєструвався цифровим ампервольтметром Ф-30 22 і контролювався ртутним термометром із ціною поділки шкали 0,1 К. Сигнал від термопар подавався на ламель комутатора автоматичного потенціометра КСП-4 16 з подальшою передачею сигналу до підсилювача 21, після чого через струмознімачі комутатора він надходив у вимірювальну частину КСП-4. Для підвищення точності вимірювання температури на кожному циклі вимірювання здійснювалось калібрування шкали. Початок шкали калібрувався за допомогою «нульової» термопари, спаї якої мали однакову температуру, тому що містилися в пінопластовому термостаті в безпосередній близькості один від одного. Кінець шкали калібрувався сигналом від потенціометра постійного струму Р-345 класу точності 0,001. Калібровані сигнали проходили через ті ж елементи схеми, що й е.р.с. термопар. У такий спосіб виключався вплив нестабільності елементів схеми на результати вимірів.

Вимірювання тиску водню в об'ємі проводилося манометрами типу МО-160 класу 0,4 7 (рис. 2.1). Автоматична реєстрація тиску в системі

здійснювалася за допомогою потенціометричного датчика тиску 8 з реєструючим потенціометром 11. Живлення датчика проводилося постійним струмом від акумулятора 9. У системі вимірювання тиску передбачений електромагнітний клапан 13 для скидання тиску за сигналом від електроконтактного манометра 10 у тих випадках, коли тиск у системі перевищував заданий. Для живлення електромагнітного клапана застосовувався блок живлення постійного струму з напругою 27 В 12. Десорбований із шару металогідриду водень проходив через газовий лічильник 14 і видалявся в атмосферу або в газгольдер 19. Газгольдер з діаметром колби 0,2 м ємністю 0,08 м³ забезпечував точність відліку 0,03·10⁻³ м³ на 1 мм переміщення мірної колби.

Система вакуумування включала форвакуумний насос ВН-461 з вакууметром. Вакуумна система використовувалася періодично з метою видалення газових домішок з металогідриду, а також при переході до експериментів з іншим газовим середовищем.

Для спостереження за зміною розмірів шару МГ при взаємодії його з воднем у складі установки ТМОГ-1 використовувався катетометр 15. Візуалізація явищ, що відбуваються в газовому об'ємі над поверхнею металогідриду, здійснювалася за допомогою тіньового приладу ІАБ-451.

Експериментальна установка ТМОГ-2 (рис. 2.2) призначалася для дослідження особливостей теплообмінних процесів при взаємодії водню з металогідридом, а також визначення гідравлічного опору при фільтрації водню через протяжний шар металогідриду. Експериментальним модулем у цій установці слугувала трубка з нержавіючої сталі 1 діаметром 10 мм, товщиною стінки 1 мм і довжиною 2 м, заповнена активованим металогідридом LaNi₅H_x. З однаковим кроком по довжині трубки було встановлено десять мідь-константанових термопар 2, ідентичних використаним в установці ТМОГ-1. Робочі спаї термопар розташовувалися по осі труби. Термопари вводилися всередину трубки через капіляри з нержавіючої сталі діаметром 0,5 мм. Спаї термопар розміщалися ззовні: відповідно на поверхні труби та на поверхні азбестової теплоізоляції, що покриває трубу. Реєстрація температури здійснювалася за допомогою вимірювальної системи, використаної в установці ТМОГ-1, що описано вище. По торцях трубка обмежувалася

фільтруючими елементами, у яких багат шарова стекловуаль зажималася між мембранами з металевої сітки з розміром комірки 50 мкм. Подача водню в експериментальний модуль здійснювалась з балона ємністю $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ 9 через редуктор тиску 10 і запірні вентиля 8. На магістралі подачі водню було встановлено калібровану ємність на $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ 11 з манометрами 5 та 12. Вакуумування металогідрида проводилося форвакуумним насосом 13 з виміром вакууму зразковим мановакууметром 14. Відбір водню з модуля 1 проводилося через газовий лічильник 6, перед яким було встановлено вентиль тонкого регулювання 7.

Аналіз вірогідності отриманих експериментальних даних у проведених дослідженнях показав, що в результаті вжитих заходів похибка визначення основних величин, що фіксувалися, не перевищувала: для температури 0,53 %, теплового потоку 1,2 %, витрати водню 1,1 %, тиску водню 4,2 %.

Для з'ясування факторів, що впливають на швидкість процесу сорбції, і розробки заходів, спрямованих на його інтенсифікацію, були проведені дослідження теплових явищ при взаємодії водню з металогідридом.

Частина експериментів, виконаних на установці ТМОГ-2 (рис. 2.2), була присвячена з'ясуванню просторової картини взаємодії водню з металогідридом. Для цього в процесі сорбції водню реєструвалися значення температури по довжині металогідридного елемента. Отримані дані для різних моментів часу наведені на рис. 2.3. Аналіз графіків, зображених на рис. 2.3 показав, що зміна температури уздовж металогідридного елемента викликана виділенням теплоти фазового переходу водню з вільномолекулярного стану у зв'язаний з утвореним металогідридом. Перебіг зміни температури свідчив про те, що процес поглинання водню металогідридом має зонний характер.

Аналіз теплового балансу підтвердив істотний внесок потоку водню у перенос тепла вздовж шару металогідриду, в результаті чого зона сорбції займає переважну частку шару для більшої частини часового інтервалу процесу подачі водню до металогідриду.

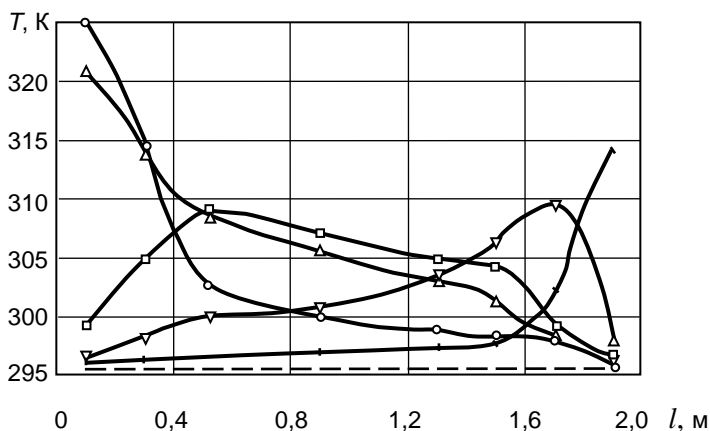


Рис. 2.3. Розподіл температури вздовж осі циліндричного шару в процесі сорбції водню за різних термінів часу:

--- $\tau = 0$; - o --- 300 с; - Δ --- 1200 с; - \square --- 3600 с;
 - ∇ --- 5400 с; - | --- 8100 с

На установці ТМОГ-1 було зафіксовано зміну розмірів шару металогідрида в процесі взаємодії з воднем. У процесі експериментів проводився запис температур у характерних точках та вимірялася витрата водню, одночасно оптичним шляхом визначалася висота шару металогідрида. Також проводилася візуалізація газодинамічної картини в газовому об'ємі над гідридом з вибірковою фіксацією найбільш характерних випадків на фотоплівці. Як відомо, сорбція водню супроводжується збільшенням розмірів кристалічних ґрат металогідрида, що впливає на зміну геометрії шару. Сказане вище підтвердили виміри, виконані за допомогою катетометра КМ-8. Експеримент показав, що більшим значенням насипної щільності відповідають більш істотні зміни висоти шару. Так, при початковій насипній щільності $\rho_r = 4,40 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ це збільшення сягало 7%. При $\rho_r = (2,2-2,5) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ сорбція водню не викликала зміни розмірів шару.

Разом з тим процес десорбції не супроводжувався зміною висоти шару до значень питомої об'ємної витрати водню $G_v = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. При збільшенні витрат відбувалося «набухання» шару металогідриду,

внаслідок чого збільшення його висоти сягало 40–45 % від початкового значення при вихідній щільності $(4,5-5,3) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

При проведенні досліджень було реалізовано кілька режимів нагрівання металогідрида з різною щільністю теплового потоку й різною швидкістю відбору маси водню з газового об'єму. На підставі даних експериментів можна зробити висновок, що при щільності теплового потоку $q = 9,2 \text{ кВт/м}^2$ зміна стану шару не відбувалася. З підвищенням щільності теплового потоку вище цього значення спостерігався локальний викид маси водню. Аналогічний вплив на стан шару металогідрида зафіксован при відборі водню з газового об'єму з витратами, що перевищують $4,3 \text{ нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. На цих режимах спостерігався найбільш інтенсивний винос твердих частинок з потоком водню.

У дослідженнях, у яких здійснювався прогрів шару тепловим потоком зі щільністю, що не перевищувала $q \leq 9,0 \text{ кВт/м}^2$, при витраті водню з газового об'єму на рівні $G_v \leq 4,2 \text{ нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ не зафіксовано ознак порушення структури шару. Отримані дані є орієнтиром при виборі інтенсивності термосорбційних процесів у металогідрідних системах з вільною засипкою шару.

На рис. 2.4 представлені дані експерименту, що отримані за наступних умов: початкова температура шару $T_0 = 298 \text{ К}$, початковий масовміст водню $x_0 = 10,5 \cdot 10^{-3} \text{ кгН}_2/\text{кг}$, насипна щільність $\rho_r = 2250 \text{ кг/м}^3$, температура теплоносія $T = 333 \text{ К}$. Тиск протягом експерименту підтримувалося постійним і становив $2,65 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

На графіку, крім температурних кривих, побудованих за результатами експерименту, показана зміна температури точки шару, що перебуває на відстані 7 мм від граючої поверхні, знайденої розрахунковим шляхом [9] для випадку відсутності десорбції водню (крива 5*). Ці розрахунки виконані для крайових умов, що мали місце в експерименті. Порівняння кривих 5 і 5* дозволило зробити висновок про те, що фазовий перехід у значній мірі визначав характер теплопереносу в шарі, впливаючи на протяжність процесу. Крива 9 показує зміну в часі об'ємної витрати водню, десорбованого шаром. Нахил цієї кривої зменшується на ділянці $0-1,5 \cdot 10^3 \text{ с}$, що пояснюється зменшенням температурного градієнта поблизу зони реакції внаслідок віддалення її

від поверхні нагрівача. Встановлено, що десорбція до часу $\tau = 2 \cdot 10^3$ с відповідає ділянці $(\alpha+\beta)$ - фази для LaNi_5H_x .

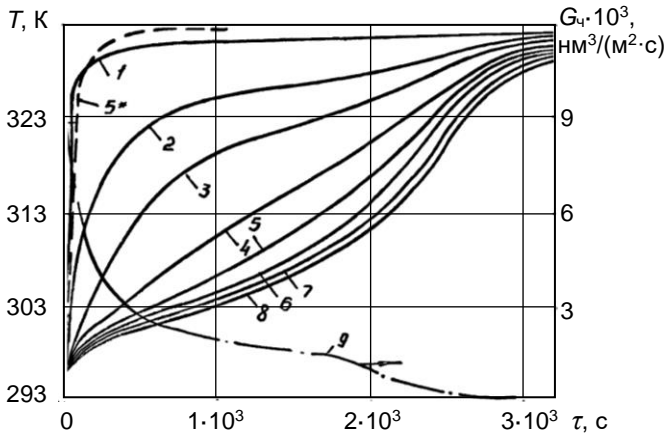


Рис. 2.4. Результати дослідження тепломасопереносу у плоскому шарі МГ LaNi_5H_x при десорбції водню:

- 1 – температура поверхні, що гріє; 2–8 – зміна з часом температури точок шару, видалених від поверхні, що гріє, на відстань: 2 – 1 мм; 3 – 3 мм, 4 – 5 мм, 5 – 7 мм, 6 – 9 мм, 7 – 11 мм, 8 – 13 мм; 5* – те ж, що 5, але без фазового переходу (розрахунки); 9 – зміна з часом об’ємної витрати десорбованого водню

У подальшому помітний спад витрати G_v , а також більш швидке зростання температури всіх точок шару, що можна пояснити більш високим значенням теплового ефекту реакції для α -фази металогідрида. Зазначений розподіл гідридних фаз в шарі металогідрида підтверджується даними, що наведені на рис. 2.5, де ізобара 1 побудована за умов, що середня по об’єму температура шару $\bar{T}_j = \left(\frac{1}{\delta}\right) \cdot \sum_{i=1}^n T_{i,j} \cdot (\Delta z)_i$ (де i – номер точки, j – номер часового інтервалу, δ – товщина шару), з використанням середнього по товщині шару питомого масовмісту водню в шарі. Ізобара 2 відповідає рівноважним співвідношенням $\bar{x} = x(p, T)$, що

отримані при тиску, який мав місце в експерименті.

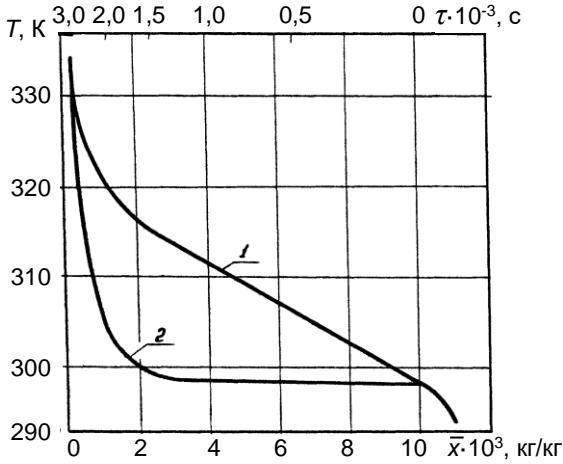


Рис. 2.5. Ізобари $p = 2,65 \cdot 10^5$ Па:

1 – результат експерименту (для середньої температури шару \bar{T} й середнього питомого масовмісту \bar{X}); 2 – рівноважне співвідношення $X = f(T, p)$

На осі абсцис (рис. 2.5) відкладені значення часу, що відповідають усередненому питомому масовмісту у шарі металогідриду. Полога ділянка ізобар відповідала $(\alpha+\beta)$ -фазі й охоплювала термін включно до $\tau_c \approx 2 \cdot 10^3$ с. Порівняння кривих 1 і 2 (рис. 2.5) свідчить про те, що в шарі не виконується рівноважне співвідношення між потенціалами переносу. Порівняння «рівноважної» ізобари (2, рис. 2.5) з температурними епорами рис. 2.4 свідчить, що локальні рівноважні співвідношення на окремих ділянках процесу також мали відхилення від теоретичних, особливо при значних градієнтах температури в зоні реакції. Порушення локальних рівноваг між параметрами процесу можна пояснити тим, що швидкість реакції в ці моменти часу в значній мірі визначається мікрокінетичними факторами. Рівноважна модель для таких стадій процесу не відповідає реальній природі явища, проте через те, що вона

займає відносно малу частину часового інтервалу, можна припустити малий внесок цього фактора в загальну картину переносу.

Рівноважні співвідношення потенціалів переносу в окремих точках шару у більш значній мірі дотримуються в експериментах з граничними умовами II роду ($q = \text{Const}$). У цьому випадку температурний натиск поблизу зони реакції наростав менш інтенсивно, рівновага встигала при цьому встановлюватися на більшій частині часового інтервалу практично у всіх точках шару. Сказане ілюструє рис. 2.6, на якому представлено зміну у часі температури окремих точок та об'ємної витрати водню, десорбованого шаром металогідриду за наступних умов: на межі шару в цьому експерименті підтримувався постійний питомий тепловий потік $q = 3472 \text{ Вт/м}^2$, а початковий масовміст водню складав $x_0 = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг Н}_2/\text{кг}$ при насипній щільності $\rho_r = 4400 \text{ кг/м}^3$ та висоті шару $11 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Тиск протягом експерименту підтримувався постійним на рівні $p = 3,92 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Характер зміни різниці температури, фіксованої за показниками термопар, розташованих у шарі коло вільної поверхні й у газовому об'ємі поблизу металогідриду ($\Delta z = 1 \text{ мм}$), зберігався незалежно від умові проведення експерименту. Градієнт температури між цими точками змінювався з часом, як показано на рис. 2.7 (крива ΔT). Збільшення ΔT до моменту часу $\tau = 2,4 \cdot 10^3 \text{ с}$ можна пояснити тим, що в міру наближення зони реакції до менш нагрітої вільної поверхні шару в такій же мірі скорочувався шлях водню усередині шару, в зв'язку з чим газ віддавав все меншу й меншу частку надлишкового тепла навколишнім часткам. Після завершення десорбції водню ($\tau > 2,4 \cdot 10^3 \text{ с}$) температури зазначених точок знову зрівнювалася. Максимальна відмінність становила близько 10 % від перепаду температури між сусідніми термопарами. Незначне відхилення температури пов'язане з високими теплофізичними характеристиками водню, а також з винятково високим значенням розвиненої питомої поверхні. Так, при $\Pi \approx 0,7$ ($\rho_r \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) мінімальна величина питомої поверхні дорівнює $2 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

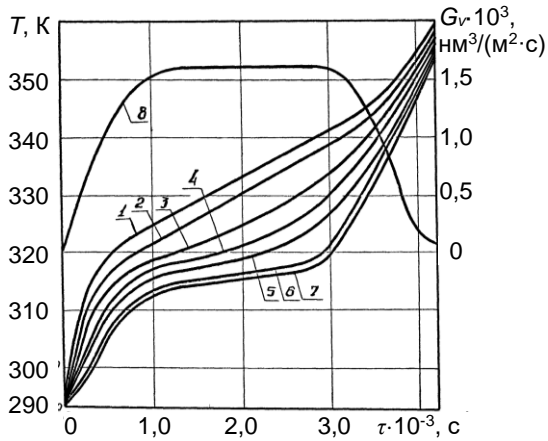


Рис. 2.6. . Зміна у часі температури шару завтовшки 12 мм і об'ємної витрати водню за граничних умов $g = \text{const} = 3472 \text{ Вт/м}^2$):

l – відстань від поверхні, що гріє, = 0 мм; 2 – 1,0 мм; 3 – 3,0 мм;

4 – 5,0 мм; 5 – 7,0 мм; 6 – 9,0 мм; 7 – 11,0 мм; 8 – зміна з часом

об'ємної витрати десорбованого водню

Незначна відмінність температури твердої й газової фаз узгоджується з результатами роботи [10], у якій показано, що для в'язкого режиму течії газу крізь дрібнозернистий шар ($Re < 1$) різниця у температурах фаз несуттєва й становить від 2 до 10 %. При формуванні математичної моделі цього процесу встановлену особливість доцільно враховувати шляхом введення емпіричного коефіцієнта β , величину якого необхідно обирати в діапазоні від 1,0 до 0,9 в прямій залежності від дисперсної структури шару металогідриду.

У зв'язку з тим, що рух водню в шарі металогідриду в процесі термосорбційної взаємодії відіграє важливу роль у переносі тепла й маси, необхідно визначити закономірності, які зумовлюють це явище. Слід зазначити, що виходячи з малого розміру частинок металогідриду і незначної швидкості руху водню в шарі металогідриду на практиці реалізуються режими течії, за яких $Re < 1$. Тому впливом сил інерції можна знехатити в порівнянні з в'язкісними силами, що в цьому разі і визначають характер течії водню крізь шар металогідриду.

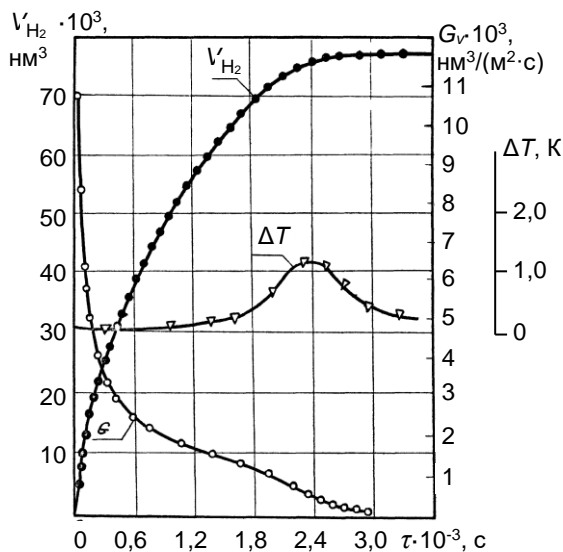


Рис. 2.7. Зміна у часі кількості десорбованого водню залежно від градієнту температур між воднем і поверхнею шару металогідриду

Незважаючи на те, що рівняння газодинаміки при цьому суттєво спрощуються, аналітичне розв'язання їх можливе тільки для впорядкованих структур, сформованих з частинок канонічної форми [11]. Для структури, якій властиві неупорядкованість і різноманітні форми й розміри частинок, неможливо визначити локації, для яких виконується умова «прилипання», а саме швидкість руху газу дорівнює нулю $W = 0$. Тому для подібних систем використовується статистичний підхід, у рамках якого розглядаються не локальні значення швидкості, а деяка усереднена швидкість і середній характерний розмір частинок.

Як відомо, усереднення тиску й швидкості по перетину потоку при в'язкому стаціонарному режимі течії дозволяє використовувати рівняння руху у формі закону Дарси [11,12], що встановлює пропорційність між швидкістю фільтрації й градієнтом тиску в кожній точці шару. Коефіцієнт пропорційності в рівнянні Дарси залежить від конфігурації й розміру частинок у шарі й визначається експериментальним шляхом.

Вивчення закономірностей течії водню крізь шар металогібрида проводилося на експериментальній установці ТМОГ-2 (рис. 2.2). До моменту зняття показань по всій довжині металогібридного шару встановлювалася рівновага між потенціалами переносу (p, T, x), про що свідчила сталість у часі температури, яка вимірювалась термopарамп, розміщеними на піддослідному елементі. За цих умов встановлювалася стаціонарна течія водню через систему, що відповідає числу Рейнольдса на рівні 0,02, що пов'язане з малим розміром частинок ($d_{\text{ср}} = 8,73 \cdot 10^{-6}$ м). Результати експериментального дослідження було представлено у вигляді залежності коефіцієнта гідравлічного опору шару від критерію Рейнольдса. При цьому коефіцієнт гідравлічного опору було визначено у такий спосіб:

$$\xi = \frac{\frac{\Delta p}{l} \cdot d_e}{2\rho_{\text{H}_2} \cdot (W_0)^2}, \quad (2.1)$$

де W_0 - швидкість, яку віднесено до «живого» перетину шару, що утворюється зазорами між частинками, $W_0 = W/\Pi$, d_e – еквівалентний діаметр частинок.

Підставляючи вираз для W_0 і d_e в (2.1), отримаємо

$$\xi_0 = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta p d_{\text{ср}} \cdot \Pi^3}{l \rho_{\text{H}_2} \cdot W^2 (1 - \Pi)}. \quad (2.2)$$

Враховуючи, що масова витрата водню через перетин шару дорівнює

$$G_m = \rho_{\text{H}_2} \cdot W,$$

$$\xi = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta p d_{\text{ср}} \cdot \rho_{\text{H}_2} \cdot \Pi^3}{l \cdot G_m^2 \cdot (1 - \Pi)}. \quad (2.3)$$

Результати експериментів в координатах $\lg \xi_0 - \lg Re_0$ наведено на рис. 2.8. У результаті проведених експериментів отримано певний обсяг інформації про температурні поля у термосорбційних процесах, а також про динаміку виділення водню із шару металогідрида $LaNi_5$. Для практичного використання отриманих результатів необхідно представити їх в узагальненому вигляді, що дозволить використати отримані емпіричні співвідношення на фізично подібні процеси.

Як видно з графіків, $\xi = f(Re_0)$ має ступеневу залежність, що дозволило за допомогою методу найменших квадратів отримати наступне рівняння:

$$\xi_0 = \frac{93,76}{Re_0^{0,99}}.$$

Після відповідних перетворень із урахуванням (2.2) і (2.3) можна одержати співвідношення для перепаду тиску в шарі металогідрида $LaNi_5H_x$ товщиною l з пористістю Π , крізь який рухається десорбований водень із масовою витратою G_m

$$\Delta p = 421,92 \cdot \frac{l \cdot \mu}{\rho_{H_2} \cdot d_{cep}^2} \cdot \frac{(1 - \Pi)^2}{\Pi^3} G_m. \quad (2.4)$$

Користуючись рівнянням (2.4), можна встановити вплив пористості шару на перепад тиску. На рис.2.9 показано залежність множника, пов'язаного з Π у (2.4), від величини пористості шару металогідрида. Аналіз свідчить, що ущільнення шару, яке призводить до зменшення пористості з 0,4 до 0,3, зумовлює збільшення перепаду тиску майже в 2 рази. Подальше ущільнення може призвести до збільшення Δp більш ніж на порядок, що необхідно враховувати при створенні металогідридних елементів водневих установок.

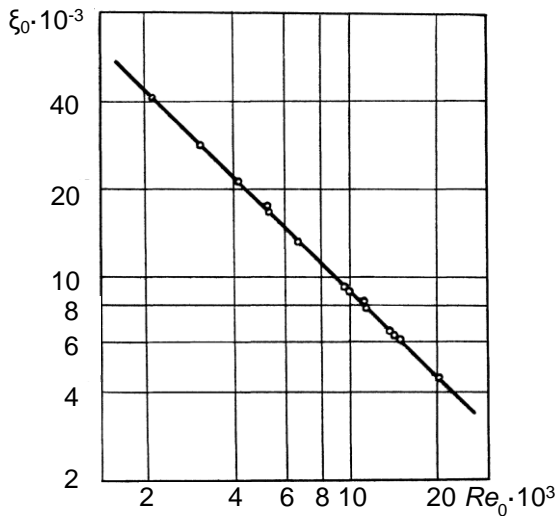


Рис. 2.8. Залежність коефіцієнта гідравлічного опору дрібнодисперсного шару $MgLaNi_5H_x$ від критерія Рейнольдса:
 о – експериментальні дані; — – розрахункові дані за (1.21)

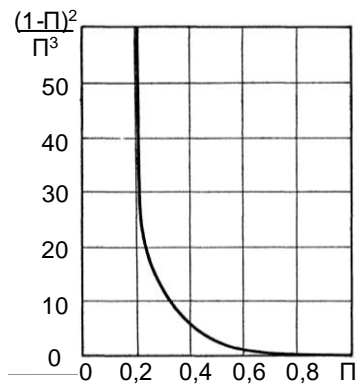


Рис. 2.9. Вплив пористості на гідравлічні характеристики шару $MgLaNi_5H_x$

2.2. Узагальнення результатів дослідження ізобарної десорбції водню з металогідрида

У зв'язку з тим, що термосорбційна взаємодія водню з металогідридом має нестационарний характер, доцільно визначити критерій, що відбиває теплову гомохронність досліджуваних процесів і пов'язує тиск, температуру й питомий масовміст водню, які змінюються у часі. Слід зазначити, що одержання безрозмірного комплексу, який характеризує подібність процесів із зазначеними трьома змінними, навіть у межах рівноважних співвідношень для двофазної області, являє складну проблему. Динамічний процес із $p = \text{var}$, $T = \text{Const}$ у строгой постановці не є таким, що реалізується експериментально, як можна укласти з раніше розглянутих робіт з кінетики термосорбційного процесу [1, 5, 13], у яких досліджувалися мікронавішування металогідрида. Для протяжних шарів забезпечення ізотермічності тим більше неможливо. Таким чином, одержання однозначних кореляцій найбільш реально для умов $p = \text{Const}$, $T = \text{var}$, коли розглядаються шари досить малих розмірів, що дозволяє зневажити перепадом тиску, викликаним гідравлічним опором. Закономірності, отримані для ізобарного процесу, мають практичну цінність, тому, що в багатьох металогідридних пристроях реалізуються саме такі режими роботи.

Для одержання безрозмірного комплексу, що визначає гомохронну подібність процесів, було розглянуто рівняння нестационарної теплопровідності з внутрішніми джерелами тепла. В одномірній постановці воно має вигляд [9].

$$\rho_r \cdot c_r \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{эф}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho_r \cdot q_s \cdot \frac{\partial x}{\partial \tau}. \quad (2.5)$$

Для процесу з $p = \text{const}$, $\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0$ (2.5) має вигляд

$$\rho_r \cdot \left(c_r - q_s \cdot \frac{\partial x}{\partial \tau} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{эф}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (2.6)$$

Очевидь, що внутрішні джерела тепла збільшують ефективну теплоємність незалежно від напрямку процесу (похідна $\partial x/\partial T$ завжди негативна).

Використовуючи позначення

$$c_{\text{эф}} = \rho_r \cdot \left(c_r - q_s \cdot \frac{\partial x}{\partial T} \right), \quad (2.7)$$

де $c_{\text{эф}}$ - ефективна теплоємність системи, що враховує внутрішні джерела тепла та рівняння (2.6) отримаємо:

$$\rho_r \cdot c_{\text{эф}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{эф}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (2.8)$$

При використанні масштабних факторів

$$c_{\rho_r} = \frac{\rho_r}{\rho'_r}; c_c = \frac{c_{\text{эф}}}{c'_{\text{эф}}}; c_T = \frac{T}{T'}; c_\tau = \frac{\tau}{\tau'}; c_\lambda = \frac{\lambda_{\text{эф}}}{\lambda'_{\text{эф}}}; c_l = \frac{z}{z'}$$

рівняння (2.8) набуває вигляду

$$\frac{c_p \cdot c_c \cdot c_T}{c_\tau} \cdot \frac{\partial T'}{\partial \tau'} = \frac{c_\lambda \cdot c_T}{c_l} \cdot \frac{\partial}{\partial z'} \left(\lambda'_{\text{эф}} \frac{\partial T'}{\partial z'} \right). \quad (2.9)$$

Умовою теплової подібності процесів є рівність масштабних симплексів, що входять у рівняння (2.9) [145]

$$\frac{c_p \cdot c_c \cdot c_T}{c_\tau} = \frac{c_\lambda \cdot c_T}{c^2},$$

звідки, з урахуванням (2.6), випливає

$$\frac{\lambda_{\text{еф}} \cdot \tau}{\rho_\Gamma \cdot \delta^2 \cdot c_{\text{еф}}} = \text{idem}, \quad (2.10)$$

де δ – характерний розмір товщини шару металогідріда.

Розкриємо $c_{\text{еф}}$ (2.7) таким чином, щоб значення величин, що входять у вираз для ефективної теплоємності, відповідали крайовим умовам задачі теплопровідності. У цьому випадку комплекс (2.10) набуває ознак, що відповідають рангу визначального критерія [145].

$$\frac{\lambda_{\text{еф}} \tau}{\rho_\Gamma \cdot \delta^2 \left(c_\Gamma - q_s \frac{x_l - x_m}{T_m - T_l} \right)} = \frac{\lambda_{\text{еф}} (T_m - T_l) \tau}{\rho_\Gamma \cdot \delta^2 [c_\Gamma (T_m - T_l) - q_s (x_l - x_m)]},$$

де x_m – питомий масовміст, відповідний до рівноважних показників температури T_m та тиску, T_l, x_l – початкова температура й рівноважний до неї масовміст водню в металогідріді.

За аналогією з задачею теплопровідності без внутрішніх джерел теплоти, в якій показником часової подібності є критерій Фур'є $F_0 = \frac{a \cdot \tau}{\delta^2}$, отримаємо його модифікований варіант, адаптований до термосорбційних процесів з фазовим перетворенням

$$F_0^* = \frac{\lambda_{\text{еф}} (T_m - T_l) \tau}{\rho_\Gamma \cdot \delta^2 [c_\Gamma (T_m - T_l) - q_s (x_l - x_m)]}. \quad (2.11)$$

Модифікований критерій гомохронності характеризує співвідношення між кількістю теплоти, що надійшла в шар

металогідриду й енергією, що була витрачена на тепломасообмінні процеси за умов термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем.

На рис. 2.10 за допомогою отриманого критерію гомохронності наведено узагальнені результати експерименту, які відтворюють тепловий стан плаского шару металогідрида при десорбції водню в системі з граничними умовами другого роду.

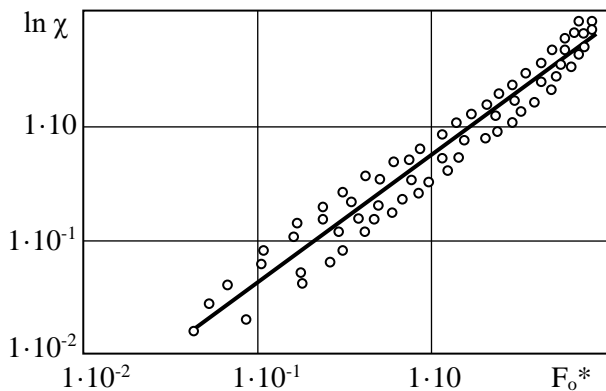


Рис. 2.10. Динаміка виділення водню із шару МГ в ізобарному процесі:

о – експериментальні дані; — – розрахункові дані за (2.12)

Використання критерію F_0^* дозволяє узагальнити результати по динаміці виділення водню з шару металогідрида. Для демонстрації його практичного застосування на рис. 2.11 наведено результати обробки даних для експериментів, в яких початковий масовміст водню в серії досліджень в діапазоні $x = (1,0 \div 11,2) \cdot 10^{-3}$ кг/кг при фактично незмінному тиску у межах $(\alpha + \beta)$ -фази для ізотерми $T = 298$ К. Структуру безрозмірного співвідношення, відповідного до отриманих результатів, було прийнято на основі формули Аврамі-Єрофєєва [5], в якій функцією

був відносний поточний масовміст водню в метало гідриді $\chi = \frac{x_t}{x_1}$, а аргументом – модифікований критерій Фур'є (2.11). У результаті обробки

даних для 110 точок за методом найменших квадратів було встановлено наступну залежність масовмісту водню від терміну часу термосорбційного процесу [14]:

$$\chi = \exp\left[-7,38 \cdot (F_0^*)^{1,14}\right] \tag{2.12}$$

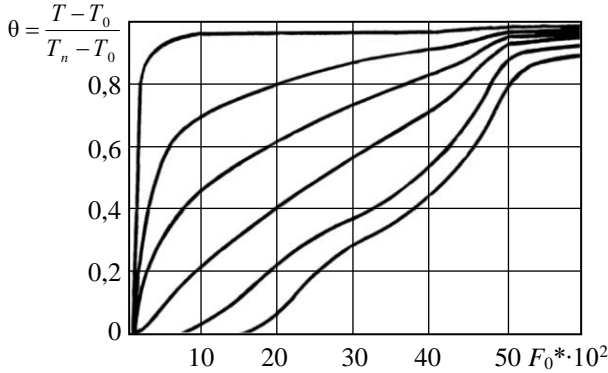


Рис. 2.11. Зміна зведеної температури по товщині шару металогідриду LaNi_5H_x у процесі десорбції водню:
 $1 - z/\delta = 0$; $2 - 0,08$; $3 - 0,23$; $4 - 0,39$; $5 - 0,69$; $6 - 1,0$

Цікаво порівняти отримані результати з даними аналізу цих процесів, які виконано іншими авторами. Зокрема, в роботі [5], де досліджено кінетику сорбційної взаємодії водню з LaNi_5H_x і його модифікаціями в умовах, близьких до ізотермічних, динаміку зміни χ представлено двома типами рівнянь:

а) для α -фази (твердий розчин)

$$\chi = \exp(-A \cdot \tau); \tag{2.13}$$

б) для області α - β фази «твердий розчин – гідрид»

$$\chi = \exp(-A \cdot \tau^2). \tag{2.14}$$

Співвідношення (2.12) отримане для процесу, який охоплював обидві зазначені області. Таким чином, показник ступеня в безрозмірній залежності, що характеризує закон зміни χ в часі, узгоджується з (2.13) і (2.14).

2.3. Визначення теплопровідності металогідриду шляхом вирішення оберненої задачі теплопровідності

У літературі недостатньо інформації щодо закономірності зміни ефективної теплопровідності металогідриду в процесі взаємодії з воднем. Хоча очевидно, що в залежності від стадії термосорбційного процесу істотно змінюються умови теплопереносу, які пов'язано з переміщенням зони фазового переходу та впливом нестационарної конвективної складової, зумовленої фільтрацією водню в шарі металогідриду, що ускладнює визначення теплофізичних характеристик, які змінюються на різних стадіях процесу.

Разом з тим, в процесі термосорбційного взаємодії водню з металогідридами порівняно просто може бути виміряна температура в деяких точках металогідридної системи. При відомих умовах теплової взаємодії металогідриду з навколишнім середовищем завдання зводиться до пошуку значень теплофізичних характеристик, які відповідають експериментально дослідженому тепловому стану металогідридної системи в кожен момент часу. Відповідно до існуючої класифікації, таке завдання по своїй постановці відноситься до обернених задач математичної фізики, зокрема внутрішніх обернених задач теплопровідності (ОЗТ). В результаті вирішення задачі здійснюється пошук коефіцієнтів переносу за відомими полями температурного і концентраційного потенціалів в металогідридному елементі заданої конфігурації з експериментально визначеними умовами теплової і масообмінної взаємодії з навколишнім середовищем. Означений підхід дозволяє простежити динаміку зміни шуканих величин і встановити їх функціональні зв'язки в природних умовах, які саме визначаються процесом оборотної термосорбційної взаємодії водню з металогідридом.

Одним зі шляхів визначення ефективної теплопровідності металогідріда LaNi_5H_x є вирішення внутрішньої оберненої задачі теплопровідності методом автоматизованого вибору значення шуканої характеристики [15].

Варіювання параметрами, що визначають функціональну залежність ефективної теплопровідності, здійснювалось до досягнення збігу з заданою точністю результатів чисельного моделювання температурного стану об'єкта з даними експериментального термометрування. Ступінь відповідності зазначених масивів визначалася за показником усередненої квадратичної нев'язки

$$E = \sqrt{\sum_{i_1}^{k_s} \sum_{m=1}^M (T_{i,m}^e - T_{i,m}) / k_e \cdot M},$$

де T^e – дані термометрування; T – розрахункові значення температури в тих же точках; i - номер точки вимірювання температури; k_e - кількість точок виміру; m - номер кроку за часом; M - кількість ітерацій за часом.

Закінчення процесу рішення було зумовлено досягненням мінімуму нев'язки E . В даному випадку нев'язка, що є функцією параметрів A_0, A_1, \dots, A_N , яка визначає $\lambda_{\text{еф}}$ в процесі пошуку мінімуму є цільовою функцією.

Вхідну інформацію для розрахунку було отримано в результаті експериментального дослідження термосорбційної взаємодії металогідрідів з воднем [16].

Для вирішення ОЗТ використано кінцево-різницеvu апроксимацію системи рівнянь, що відтворюють це явище. В даному випадку найбільш явно простежується параметрична кореляція ефективної теплопровідності $\lambda_{\text{еф}}$ з концентрацією водню в металогідріді x , в зв'язку з тим, що вона фактично визначає не тільки структурні властивості шару, такі, як пористість і термодинамічні параметри водню в порах $((\rho, T))$, а й його фільтрацію в гетерогенному середовищі.

Таким чином, пошуку підлягала функція $\lambda_{\text{еф}} = f(x)$, яка повинна попередньо задавати у вигляді початкового наближення. Зрозуміло, що

чим ближче початкове наближення і закон його зміни відповідає дійсності, тим коротше процедура мінімізації нев'язки. Тому для більш повного збігу початкового значення $\lambda_{\text{еф}}$ і характеру його зміни в процесі було запропоновано використовувати як вхідні дані результати розв'язання оберненої задачі теплопровідності в спрощеній постановці. З цією метою було використано спосіб, відомий в літературі під назвою методу елементарних теплових балансів, що відрізняється простотою реалізації і фізичною наочністю [17].

Методика базувалася на використанні закону збереження енергії стосовно до елементарного обсягу металогідриду з умовно зосередженими параметрами, які є функцією координати і часу.

Вирішення задачі полягало в знаходженні залежності

$$\lambda_{\text{еф}} = f(x, y, z, \tau).$$

На рис. 2.12 показано елементарний об'єм в шарі металогідриду і позначено точки з необхідними значеннями температури, і закон зміни в часі для визначення ефективної теплопровідності при вирішенні задачі в тривимірній постановці.

Прирівнявши алгебраїчну суму теплових потоків, що проходять через межі виділеного елемента, з урахуванням змін потужності внутрішніх джерел тепла, зумовлених термодесорбційними процесами, до показника зміни внутрішньої енергії елемента за розрахунковий проміжок часу і вирішивши рівняння відносно шуканої величини $\lambda_{\text{еф}}$, отримаємо

$$\lambda_{\text{еф}} = \frac{c \cdot \rho \cdot (T_1' - T_1) + Q_s \cdot \Delta\tau}{\Delta\tau \left(\frac{T_6 + T_7 + 2T_1}{\Delta x^2} + \frac{T_4 + T_5 - 2T_1}{\Delta y^2} + \frac{T_3 + T_2 - 2T_1}{\Delta z^2} \right)}, \quad (2.15)$$

де T_1 і T_1' - температура в вузловій точці в момент часу τ і $\tau + \Delta\tau$; T_2 , T_3 , ... T_7 - температура в точках 2, 3, ..., 7.

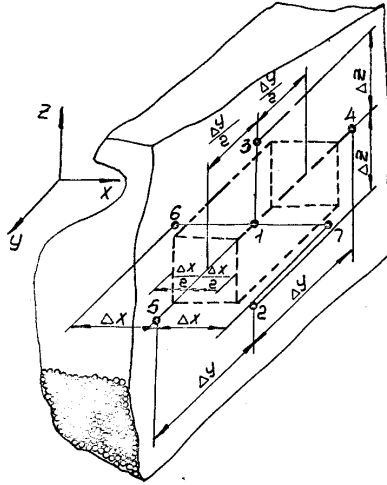


Рис. 2.12. Розрахункова модель для визначення теплофізичних характеристик металогідридів методом вирішення внутрішньої ОЗТ

Якщо координати точок виміру температури рівновіддалені від вузлової точки елемента ($(\Delta x = \Delta y = \Delta z)$), то рівняння (2.15) після відповідних перетворень набуває вигляду

$$\Delta F_o = \frac{T_1' - T_1 + \xi_s \cdot \Delta \tau}{T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6 + T_7 - 6T_1},$$

де $\Delta F_o = \frac{a_{\text{еф}} \cdot \Delta \tau}{\Delta x^2}$; $a_e = \frac{\lambda_{\text{еф}}}{c \cdot \rho}$; $\xi_s = \frac{Q_s}{c \cdot \rho}$.

Рівняння (2.15) дозволяє визначити локальні значення ефективної теплопровідності для будь-якого моменту часу за умов наявності температурних потенціалів в системі точок в металогідридному елементі і наявній інтенсивності внутрішніх джерел теплоти.

Аналогічним способом отримано рівняння для визначення ефективної теплопровідності при вирішенні задач в двовимірній та

одновимірній постановці.

Інтервал часу, що входить в кінцево-різницеve рівняння для визначення λ_{ef} , обирається, виходячи з умови максимально можливої часової локалізації, в межах якої приріст температури істотно (не менше ніж на порядок) перевищував похибку її вимірювання в експерименті. Теплоємність металогідриду розраховувалася для кожного моменту часу з урахуванням середньої масовмісності водню в межах обраного кроку за часом.

Отримана в результаті наближеного рішення залежність $\lambda_{\text{ef}} = f(x)$ апроксимувалась рівнянням

$$\lambda_{\text{ef}}(x) = A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3 \quad (2.16)$$

Поліноміальні коефіцієнти A в рівнянні (2.16) уточнювались в процесі рішення серії прямих задач. В результаті рішення прямих задач визначалися значення температури металогідриду в точках, відповідних координатах виміру температури в експерименті. На підставі цих даних для кожного варіанта зі своїми значеннями розраховувалася функція мети E , за величиною якої визначали напрямок подальшого пошуку оптимального набору значень поліноміальних коефіцієнтів в рівнянні (2.16). Логіка стратегії їх пошуку базується на використанні процедури нелінійного програмування, за якою визначається мінімум функції $E(A_0, A_1, A_2, A_3)$ при виконанні обмеження $\lambda_{\text{ef}}(x) > 0$. Пошук мінімуму цільової функції здійснювався шляхом комбінації методики Нелдера і Міда (метод деформованого багатогранника) з методом штрафних функцій [18]. Для цього проводилися обчислення $E^{(0)}$ при завданні коефіцієнтів, отриманих в результаті обробки даних наближеного рішення.

Таким чином формується необхідний банк значень E для різних температурних градієнтів. Геометрично такий набір значень може бути інтерпретовано як n -мірний правильний багатогранник. Шляхом визначення максимальних і мінімальних значень E і обчислення координат центру його ваги, розраховувались найбільш доцільні (з точки

зору досягнення мінімуму) зміни складових вектора \vec{A} . Процес руху до мінімуму в цьому випадку можна уявити як зісковзування матеріальних точок різної ваги по поверхні функції в сторону її мінімального значення. У процесі обчислення при порушенні умови позитивності функції $\lambda_{\text{ef}}(x) > 0$ відповідно до вимог методу штрафних функцій величина невязки E збільшувалася. В результаті порівняння максимального і мінімального значень цільової функції симплекса в кожному циклі здійснювався пошук значення невязки, який завершувався при виконанні умови

$$\frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max}} < \varepsilon.$$

Кінцеве значення обиралось за умов її рівності з похибкою вхідних даних, які було отримано за результатами термометрування при дослідженні теплового стану металогідридного шару в процесі термосорбційної взаємодії з воднем. Ефективна теплопровідність металогідриду є багатофакторною функцією, причому до числа аргументів функціональної залежності входять: щільність, розмір частинок, теплопровідність газу, масовий вміст водню. У процесі експериментального дослідження тепломасопереносу в металогідриді було отримано необхідну інформацію для оцінки кількісного впливу кожного з вказаних факторів [19].

Оцінка результатів рішення внутрішньої оберненої задачі теплопровідності, яку виконано за методикою, що викладено в попередньому розділі, засвідчила, що відносна похибка визначення λ_{ef} для основного періоду дослідів становить на рівні 24–45 %

Для підтвердження достовірності результатів, отриманих за розробленою методикою розв'язання оберненої задачі теплопровідності, було виконано два варіанти розрахунково-порівняльного експерименту. Спочатку було проведено тестові розрахунки ефективної теплопровідності металогідридів в процесах без фазового переходу, для яких відомі теплофізичні характеристики. Запропонованим методом були визначені значення коефіцієнтів ефективної теплопровідності для

плоского шару металогідриду LaNi_5H_x (при $x \rightarrow 0$) в присутності аргону ($p = 0,4$ МПа), а також під динамічним вакуумом ($p = 2,0$ Па). В результаті обробки результатів експериментів було отримано наступні значення: $\lambda_{\text{еф}} = (0,26-0,27)$ Вт/(м·К) для системи «металогідрид-аргон» і $\lambda_{\text{еф}} = (0,12-0,13)$ Вт/(м·К) в разі отвакуумованого шару металогідриду. Отримані дані задовільно узгоджуються зі значеннями $\lambda_{\text{еф}}$, яке визначено за результатами, експерименту [20]: з використанням аргону $\lambda_{\text{еф}} = (0,21-0,23)$ Вт/(м·К) та під динамічним вакуумом $\lambda_{\text{еф}} = (0,11-0,13)$ Вт/(м·К). Ці результати відображено на рис. 2.4, крива 2. Порівняння отриманих даних з результатами розрахунку методом фільтрації свідчить про задовільну для практичного використання точність запропонованого методу для основної стадії процесу ($\tau < 800$ с, рис. 2.13)

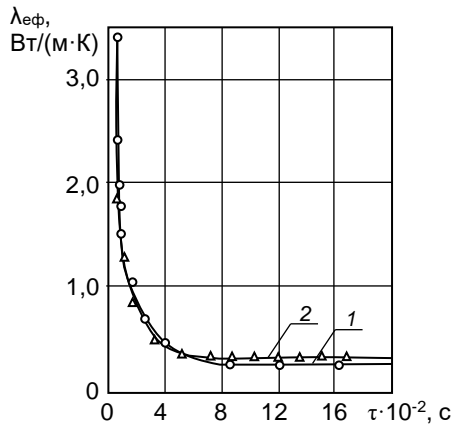


Рис. 2.13. Результати рішення внутрішньої оберненої задачі теплопровідності для плоского шару LaNi_5H_x при десорбції водню:

1 – запропонований метод;
2 – метод оптимальної фільтрації [5]

Розбіжність в результатах, які зафіксовано за термін часу процесу, що перевищує 800 с, пов'язано з тим, що на точність розв'язання оберненої задачі запропонованим методом в зазначеному часовому

інтервалі більш сильний вплив має похибка вимірювання температури, що пов'язано з її порівняно малими змінами в цей період експерименту, в той час як використання методу оптимальної фільтрації зводить подібний вплив до мінімуму. Наведені дані свідчать про можливість використання розробленої методики для визначення ефективної теплопровідності металогідридів в термосорбційних процесах.

Окрім традиційних функціональних зв'язків теплопровідності, необхідно з'ясувати особливості, що формують теплоперенос в металогідриді при термосорбційній взаємодії з воднем. Величина ефективної теплопровідності є інтегральною характеристикою переносних властивостей металогідриду. З огляду на те, що невід'ємною частиною термосорбційних процесів є масообмін з воднем, доцільно розглядати ефективну теплопровідність у вигляді двох складових $\lambda_{\text{конд}}$ і $\lambda_{\text{конв}}$, що відображають відповідно перенесення тепла в дисперсній системі шляхом кондукції та конвекції, що зумовлено рухом водню через шар металогідриду [21].

У свою чергу кожна складова є наслідком сукупності процесів перенесення теплоти в дисперсній системі. Так, перенесення теплоти кондукцією в металогідриді здійснюється через тверду фазу по зонам зіткнення частинок металогідриду і шляхом теплопровідності в газових порах заповнених воднем. Поширення теплоти за рахунок фільтрації водню в газових порожнинах підпорядковується законам конвективного перенесення теплоти з урахуванням особливостей газодинаміки, обумовленої дрібнодисперсною структурою і наявністю масообмінних процесів між твердою і газоподібною фазами.

Залежно від стадії процесу (нагрівання, охолодження, сорбція, десорбція) і способу підведення-відведення водню кондуктивна і конвективна складові у різну ступінь доповнюють одна одну.

Як зазначалося, внаслідок зміни параметрів кристалічних ґрат металогідриду в термосорбційних процесах змінюється пористість шару. Це не може не позначитися на величині кондуктивної складової теплопровідності у відповідні періоди термосорбційних процесів.

За результатами розв'язання оберненої задачі теплопровідності для шарів з різною насипною щільністю металогідриду LaNi_5H_x ($\rho_r = 2250$ –

4410 кг/м³), а також експериментальними даними, опублікованими в роботах [22–28] для $\rho_r = 4980$ кг/м³ і $\rho_r = 5100$ кг/м³ було встановлено залежність ефективної теплопровідності від пористості системи (при фіксованому тиску водню). Діапазон значень пористості, відповідний використаним даними, становив $\Pi = 0,210 \div 0,728$. Отримана залежність $\lambda_{\text{еф}} = f(\Pi)$ має наступний вигляд (для $p = 0,26$ МПа)

$$\lambda_{\text{еф}} = \lambda_{\text{H}_2}(T) + 1,17 \cdot (1 - \Pi)^2 . \quad (2.17)$$

В роботі [29] наводиться співвідношення, яке встановлює зв'язок між $\lambda_{\text{еф}}$ металогідридом LaNi_5H_x і тиском водню в системі. Спільне використання співвідношення, рекомендованого в [28], і залежності (2.17) дозволяє розрахувати ефективну теплопровідність металогідриду в діапазоні тисків $p = 65\text{--}39700$ Па і пористості $\Pi = 0,2\text{--}1,0$. Дані розрахунків за цими співвідношеннями задовільно узгоджуються один з одним. Так, за даними [28] для $p = 0,26$ МПа $\lambda_{\text{еф}} = 0,73\text{--}0,98$ Вт/м·К, а за рівнянням (1.37) для пористості, що відповідає умовам експериментів, які мали місце в роботі [28], величина ефективного коефіцієнта теплопровідності складає $0,76\text{--}0,93$ Вт/м·К. Розбіжність значень $\lambda_{\text{еф}}$ не перевищує 5 %.

Аналіз зміни ефективної теплопровідності показує, що характер і величина її зміни в дослідженому діапазоні режимних параметрів визначається стадією термосорбційного процесу. Так, максимальне значення ефективної теплопровідності зафіксовано в початковий період експерименту $0 \leq \tau \leq 200$ с, який характеризується найбільш інтенсивним характером теплових і масообмінних процесів між твердою і газоподібною фазами. При десорбції водню з металогідриду конвекція водню сприяє переносу теплоти в периферійні зони і, отже, інтенсифікує процес теплопереносу в цілому. На рис. 2.4 результати вирішення внутрішньої оберненої задачі теплопровідності представлено в координатах $\lg \varepsilon - \lg(\text{Re}_0)$, де $\varepsilon = \frac{\lambda_{\text{еф}}}{\lambda_{\text{конд}}}$, що характеризують інтенсивність

фільтраційного переносу теплоти через шар металогідриду. Критерій

Рейнольдса Re_0 було розраховано по швидкості в поперечному перерізі шару з використанням середнього еквівалентного діаметру металогідридних частинок, як характерного розміру системи

$$d_e = \frac{2}{3} \frac{\Pi}{1-\Pi} \cdot d_{сеп} \cdot$$

Шляхом обробки експериментальних даних за методом найменших квадратів було отримано апроксимаційну залежність функції $\varepsilon = \varepsilon(Re_0)$ для режимів, що відповідають критерію Рейнольдса $Re_0 > 0,31 \cdot 10^{-3}$

$$\varepsilon = \lambda_{эф} / \lambda_{конд} = 4,94 \cdot 10^5 Re_0^{1,62},$$

де значення $\lambda_{конд}$ розраховувалися по залежності (2.17). З даних, що наведено на рис. 2.14, при $Re < 0,31 \cdot 10^{-3}$ перенесення тепла по шару металогідриду відбувається переважно способом кондукції.

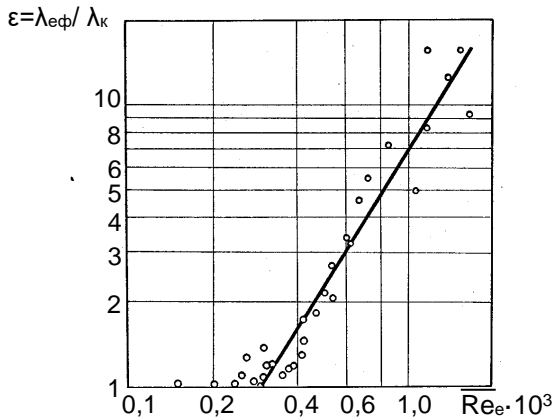


Рис. 2.14. Залежність інтенсивності фільтраційного перенесення тепла від швидкості руху водню в шарі металогідриду

Аналіз отриманих результатів свідчать про те, що на певних стадіях термосорбційного процесу фільтраційна складова відіграє помітну, а іноді й визначну роль в розповсюдженні теплоти [25] в металогідридному шарі.

Встановлені залежності дозволяють отримати данні, щодо оцінки показників теплопереносу на різних стадіях термосорбційних процесів в металогідридних елементах, які можуть бути використані як вхідні дані для розрахунку термосорбційних процесів в енергетичних і технологічних установках, що використовують металогідридні системи.

2.4. Аналіз впливу температурного гістерезису на термодинамічні характеристики взаємодії металогідридів з воднем

Виявлена в процесі експериментальних досліджень невідповідність тиску газової фази в процесах сорбції і десорбції за однакових температур є наслідком температурного гістерезису, який має місце при зміні напрямку масообмінної взаємодії кристалічних ґрат гідридоутворюючого матеріала з воднем.

Гістерезис у системах «метал–водень» – явище цікаве як з теоретичної, так і з практичної точок зору, оскільки істотно впливає на експлуатаційні характеристики металогідридів пристроїв.

Температурний гістерезис в нестационарних процесах призводить до внутрішньої необерненості термодинамічних циклів, що обумовлено невідповідністю рівнів тиску в процесах поглинання та виділення водню при певному температурному рівні процесу [30].

Експериментальні результати показують, що гістерезис є досить складним явищем та у різних системах за умови варіації одного параметра проявляється різним чином.

Причини, що викликають гістерезис, можна розділити на наступні категорії [31, 32]:

- зміна механічних в кристалічній структурі металогідриду в термосорбційних процесах;
- перенасиченість фази на етапі поглинання водню та

недонасиченість фази на етапі десорбції;

– нерівність хімічних потенціалів металу в α - і β - фазах через недостатню мобільність атомів металу в металогідридах;

– зміна об'єму, що супроводжує $\alpha \rightarrow \beta$ перехід;

– деформація при формуванні та розкладанні гідриду;

– генерація дислокацій при формуванні та розкладанні гідриду;

– дисипація енергії в процесі фазової трансформації.

Причини, що викликають гістерезис, пов'язані із привнесенням у кристалічні ґрати напруг і деформацій (пластичних і пружних) у процесі поглинання або видалення водню. Немає сумнівів у тім, що однією з причин гістерезису дійсно є пластична деформація в процесі формування та розкладання гідриду. Проте, теорії, які засновані тільки на наслідках пластичної деформації, є неповними, так само як і теорії, засновані тільки на ефектах пружної деформації ґрат. Пружна енергія, що запасена у твердій фазі, впливає на процеси формування або розкладання гідриду, оскільки ця енергія обумовлена зміною хімічної вільної енергії водню. Необхідно також приймати до уваги ефекти впливу напруг у ґратах на процеси утворення зародку, що потребує додаткової енергії. Ця енергія буде розсіюватися у вигляді тепла й, отже, сприяти виникненню гістерезису.

Таким чином, явище температурного гістерезису призводить при термосорбційній взаємодії до таких змін в системі «металогідрид-водень», які потребують додаткових витрат енергії для повернення її до початкового стану. Тому результати дослідження фізико-хімічної природи даного фактору та його вплив на характеристики нестационарних процесів, що проходять при термохімічній взаємодії водню з гідридоутворюючими матеріалами, є важливою інформацією для розробки теоретичних аспектів і впливають на вибір раціональних конструктивних та режимних параметрів металогідридних енерготехнологічних систем для інфраструктури водневої енергетики.

Гістерезис технологічно важливий для багатьох металогідридних систем, що використовуються на практиці, оскільки незворотність процесів обов'язково супроводжується втратою енергії. У металогідридних електричних батареях наявність гістерезису призводить

до того, що напруги зарядки, виявляються більшими, ніж напруги розрядки. У більшому або меншому ступені гістерезис супроводжує всі фазові переходи першого роду у твердому тілі, що мають місце при досить низьких температурах, для яких характерна мала мобільність грат. Фазовий перехід першого роду характеризується розривом першої похідної вільної енергії в точці переходу і, як наслідок, різкою зміною термодинамічних параметрів.

Розглянемо перехід системи зі стану α у стан β (рис. 2.15). Термодинамічна система характеризується певним набором змінних (y нашому випадку x, y). Коли система переходить зі стану D у стан B , тобто незалежна змінна (x) змінюється від x_d до x_f , то залежна змінна (y) набуває певну послідовність значень. Якщо незалежна змінна (x) змінюється зворотним чином при переході від точки B до точки D , тобто від x_f до x_d , то залежна змінна (y) для систем з гістерезисом приймає іншу послідовність значень.

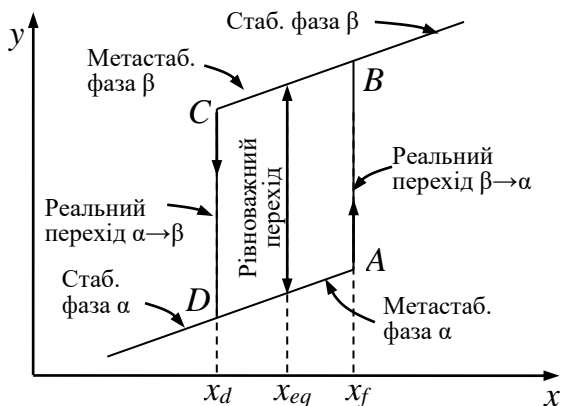


Рис. 2.15. Термосорбційний цикл для $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходу при наявності гістерезису

Для цього необхідне виконання умови квазістатичності, що відповідає нескінченно повільному перебігу процесу.

Явища, що виникають у результаті термосорбційної взаємодії водню з гідридоутворюючими матеріалами, не підпадають під це визначення,

оскільки вони реалізуються у реальному часі і не відтворюються при повторенні циклів, а також тому, що термодинамічний стан у ході сорбційних процесів не зберігається при поверненні системи до рівноважного стану.

На рис. 2.16 представлено характер зміни функції Гіббса, в ході хімічної реакції протягом повного циклу гістерезису, яку побудовано з застосуванням незалежної змінної x , яка відповідає значенню газостатичного тиску водню.

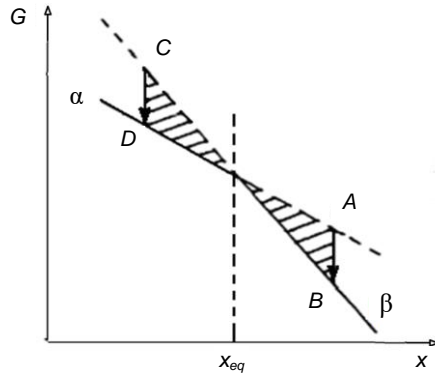


Рис. 2.16. Залежність вільної енергії Гіббса від тиску в процесі фазового перетворення в метало гідридній системі

На рис. 2.15 показано петлю гістерезису $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ для прямого й зворотного процесів, де точку рівноважного переходу позначено як x_{eq} . Внаслідок наявності гістерезису фактичні переходи $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \alpha$ в реальних умовах відбуваються при більш високих або більш низьких значеннях x , що показано вертикальними стрілками. Загальною властивістю гістерезису є те, що при здійсненні повного циклу в системі має місце зміна ентропії, яка розраховується за наступним рівнянням [33]:

$$d_i S = dS - d_e S,$$

де dS та $d_e S$ – відповідно зміна ентропії системи в процесі гідрування та ентропії, що зумовлена обміном теплоти з зовнішнім середовищем, який здійснюється при кінцевій різниці температурі.

З точки зору другого закону термодинаміки можна визначити, що для зворотних процесів $d_i S = 0$, в той час як для незворотних, зокрема і таких, що мають гістерезис, $d_i S > 0$.

На рис. 2.17 представлено залежність швидкості хімічної реакції поблизу стану рівноваги від термодинамічної рушійної сили, яка дорівнює вільній енергії зі зворотним знаком.

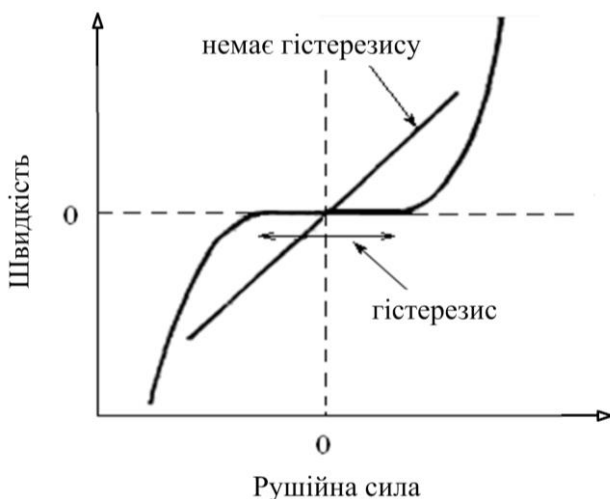


Рис. 2.17. Залежність швидкості реакції поблизу рівноваги від рушійних сил

Наведені дані свідчать, що система з гістерезисом не реагує на рушійні сили до деякого певного значення, у той час як система без гістерезису реагує навіть на нескінченно малі рушійні сили.

Як визначалося вище, в реальних металогідридних системах цикли гідрування – дегідрування призводять до руйнування монолітного зразку гідридоутворюючого металу і утворенню дрібнодисперсної структури. Встановлено, що гістерезисна відтворюваність в експериментах

досягається тільки для металогідридів після достатнього числа циклів гідрування – дегідрування, що залежить від типу гідридоутворюючого металу та технології гідрування.

Слід зазначити, що вимірювання температурного гістерезису для систем «тверде тіло – газ» досить складне для експериментального виконання, оскільки при зміні вмісту водню в зразку необхідно підтримувати постійний тиск, у той час, як при вимірюванні гістерезису тиску температура повинна підтримуватися на заданому рівні. Внаслідок експериментальних труднощів інформації щодо температурного гістерезису для металогідридних систем вкрай замало, особливо з огляду на те, що параметри гістерезису можуть суттєво відрізнятись в залежності не тільки від рецептури, а й технології виготовлення гідридоутворюючого матеріалу.

2.5. Математичне моделювання тепломасопереносу в металогідриді

Останнім часом стрімко зростає роль математичного моделювання як ефективного методу дослідження фізичних процесів. Воно в ряді випадків може замінити трудомісткий експеримент, але частіше доповнює його або допомагає правильно інтерпретувати отримані результати. Сказане повною мірою відноситься до дослідження фізичних полів, зокрема теплового стану об'єктів, коли за наявною інформацією про умови однозначності (геометрія об'єкта, його теплофізичні властивості, крайові умови взаємодії з оточенням) визначається просторовий розподіл температурних потенціалів в них та концентраційних потенціалів в системі, що досліджується.

Складні розрахункові дослідження явища теплопровідності неможливо виконати без сучасної обчислювальної техніки, яка дозволяє з достатнім ступенем точності отримати інформацію в зручній формі та надати додаткові відомості про об'єкт досліджень.

Металогідридний елемент являє собою складний фізичний об'єкт, в якому відбуваються наступні процеси: перенос теплоти, фазовий перехід водню з хімічно зв'язаного стану у вільномолекулярний й фільтрація

водню через пористу матрицю гідриду. Врахування фазових і хімічних перетворень у металогідридному елементі суттєво ускладнює задачу (рис. 2.18).

При побудові математичної моделі, що враховує всі ці процеси, виходили з міркувань, які визначаються з законів збереження маси, збереження енергії й рівняння хімічної кінетики реакції десорбції водню. При цьому було зроблено наступні припущення:

- режим фільтрації водню – в'язкісний;
- тепло поширюється за рахунок теплопровідності гідриду й конвекції при фільтрації вільного водню в порах гідриду. Враховуючи рівень температури системи не більше, ніж 500 К, променисту складову теплообміну було виключено з розгляду. Фільтраційна складова враховувалася введенням у рівняння енергії конвективного члена з поправковим коефіцієнтом β , який визначається експериментально й характеризує інтенсивність теплообміну між частинками МГ та воднем, що рухається в порах металогідриду.

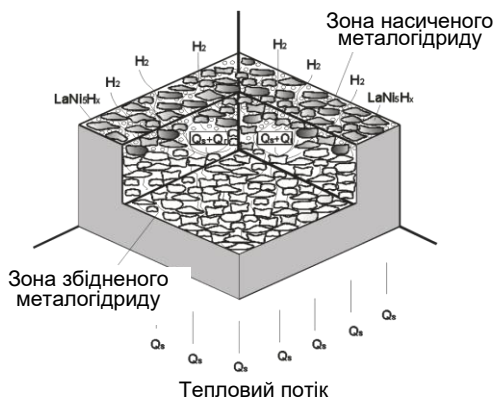


Рис. 2.18. Схема взаємодії металогідрида з воднем

Прийнято, що масоперенос відбувається по нормалі до теплопередаючої поверхні, а коефіцієнт стисливості газу дорівнює $\xi=1,0$.

Система диференціальних рівнянь тепло- і масопереноса в газовій суміші, що рухається, виводиться на основі законів збереження маси й

енергії.

Загальний вигляд рівняння нерозривності згідно [34] записано у такий спосіб:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \rho \omega + I,$$

де ρ – об'ємна концентрація речовини; ω – швидкість руху речовини; I – джерело маси, обумовлене фазовими й хімічними перетвореннями.

Щільність водню в середовищі металогідриду ρ визначається добутком $\rho_{\text{H}_2} \cdot \Pi$, де ρ_{H_2} – щільність водню; Π – пористість, а добуток $\rho \cdot \omega$ не що інше, як щільність водню в сорбційному процесі J .

Зробивши належну заміну, отримано рівняння, яке відповідає фізичному змісту балансового рівняння для вільномолекулярного водню

$$\frac{\partial(\rho_{\text{H}_2} \Pi)}{\partial \tau} = -\operatorname{div} J + I, \quad (2.18)$$

де J – щільність потоку водню, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; I – потужність об'ємного джерела водню, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; τ – час, с.

Рух водню через шар МГ відіграє важливу роль у переносі тепла й маси в сорбційному процесі. Малий характерний розмір (середній діаметр частинок МГ) і незначна швидкість руху водню, зумовив режими течії, при яких $\text{Re} < 1$. В такому разі силами інерції можна знехтувати, враховуючи їх незначний вплив в порівнянні з в'язкісними характеристиками течії газу в капілярно-пористій системі, що суттєво спрощує задачу, проте її розв'язання можливо тільки для впорядкованих структур, сформованих з частинок правильної форми. У нашому випадку структурі властива невпорядкованість, яка зумовлена різноманітною формою й розмірами частинок, що унеможлиблює визначення меж локацій, для яких виконується «умова прилипання» (нульова швидкість руху газу на поверхні частинки). Для таких систем зазвичай використовують статистичний підхід, що базується на використанні осереднених значеннях швидкості і характерного розміру часток. Таким

чином, усереднення параметрів потоку при в'язкісному стаціонарному режимі течії водню дозволяє використання рівняння руху у формі закону Дарсі. Щільність потоку водню визначається градієнтом тиску

$$J = -h \frac{\Pi^3}{\mu} \rho_{H_2} \left(\frac{d_{\text{сер}}}{1 - \Pi} \right)^2 \text{grad} p,$$

де h – емпіричний коефіцієнт фільтрації, для LaNi_5 $h = 2,37 \cdot 10^{-3}$; μ – коефіцієнт динамічної в'язкості водню, Па·с; $d_{\text{сер}}$ – середній діаметр частинки гідриду, м; p – тиск, Па.

Потенційне джерело маси водню з урахуванням дифузії буде виглядати таким чином:

$$I = \rho_r \left(\frac{\partial \chi}{\partial \tau} - \text{div}(D \text{grad} \chi) \right),$$

де ρ_r – щільність металогідриду, кг/м^3 ; χ – питомий масовміст водню в металогідриді, кг/кг ; D – коефіцієнт дифузії хімічно зв'язаного водню, $\text{м}^2/\text{с}$.

Щільність водню у вільномолекулярному стані визначається за рівнянням

$$\rho_{H_2} = \frac{p}{\xi \cdot R_{H_2} \cdot T}. \quad (2.19)$$

Враховуючи (2.19) з (2.18), отримуємо

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi \cdot R_{H_2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\Pi p}{T} \right) = \\ & = h \frac{d_{\text{сер}}^2}{\xi \cdot R_{H_2}} \text{div} \left(\frac{\Pi^3}{(1 - \Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \cdot \text{grad} p \right) - \rho_r \left(\frac{\partial \chi}{\partial \tau} - \text{div}(D \text{grad} \chi) \right). \quad (2.20) \end{aligned}$$

За припущень, як зазначено вище, рівняння (2.20) набуває такого вигляду:

$$\frac{1}{\xi \cdot R_{H_2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\Pi p}{T} \right) = h \frac{d_{\text{cep}}^2}{\xi \cdot R_{H_2}} \operatorname{div} \left(\frac{\Pi^3}{(1-\Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \cdot \operatorname{grad} p \right) - \rho_r \frac{\partial \chi}{\partial \tau}. \quad (2.21)$$

Рівняння (2.21) дозволяє визначати поле тиску вільномолекулярного водню для будь-якого періоду часу τ .

Загальний вигляд рівняння теплопровідності з внутрішніми джерелами тепла можна записати у такий спосіб [60]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) + \frac{I \cdot q_s}{c_p}, \quad (2.22)$$

де $a = \lambda / c \cdot \rho$ – коефіцієнт температуропровідності, $\text{m}^2/\text{с}$; c – теплоємність, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; λ – коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; q_s – тепловий ефект реакції гідрування, $\text{Дж}/\text{кг}$.

Зміна енергії у формі теплоти в мікрооб'ємі відбувається за рахунок передачі теплоти теплопровідністю в твердій фазі, виділенню теплотии за рахунок фазового переходу в реакції сорбції та конвективному теплообміні при фільтрації водню в порах гідриду. Тепловий ефект реакції утворення гідриду або його дисоціації є важливою складовою, тому що в підсумку визначає економічні показники металогідридних енергоустановок. Значення теплоти реакції гідрування інтерметаліда LaNi_5 , за даними [84], знаходиться в межах $15,12 \cdot 10^6 - 15,5 \cdot 10^6$ $\text{Дж}/\text{кг}$. Зробивши відповідну заміну, згідно рівнянню (2.22) одержимо

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_r \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) + \frac{q_s}{c_r \cdot \rho_r} \cdot I + \frac{J_{c_{H_2}} \cdot \operatorname{grad} T}{c_r \rho_r}, \quad (2.23)$$

Це рівняння описує зміну енергії у формі теплоти за рахунок взаємодії основних складових процесу.

Підставляючи вирази для I, J і ρ_{H_2} у рівняння (2.23), отримаємо

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_r \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) + \frac{q_s}{c_r} \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial \tau} - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} \chi) \right) + \beta h \frac{d_{\text{cep}}^2}{c_r \rho_r \xi R_{H_2}} c_{H_2} \frac{\Pi^3}{(1 - \Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \langle \operatorname{grad} p, \operatorname{grad} T \rangle \quad (2.24)$$

Як і в разі отримання (2.20), після відповідних перетворень рівняння (2.24) набуває вигляду

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_r \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) + \frac{q_s}{c_r} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + \beta h \frac{d_{\text{cep}}^2}{c_r \rho_r \xi R_{H_2}} c_{H_2} \frac{\Pi^3}{(1 - \Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \langle \operatorname{grad} p, \operatorname{grad} T \rangle, \quad (2.25)$$

де перший доданок правої частини рівняння $a_r \operatorname{div}(\operatorname{grad} T)$ характеризує

кондуктивний перенос теплоти; другий доданок $\frac{q_s}{c_r} \frac{\partial \chi}{\partial \tau}$ визначає кількість

теплоти фазового переходу при зміні питомого масовмісту водню в металогідриді; останній доданок

$\beta h \frac{d^2}{c_r \rho_r \xi R_{H_2}} c_{H_2} \frac{\Pi^3}{(1 - \Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \langle \operatorname{grad} p, \operatorname{grad} T \rangle$ відтворює конвективний

перенос теплоти при русі водню в порах шару металогідриду.

Фазовий перехід являє собою одне з найскладніших явищ, яке спостерігається в термосорбційних процесах і охоплює зони збідненого й насиченого воднем МГ. Вивчення такої системи дозволяє глибше зрозуміти динаміку теплового стану шару металогідрида, а також масообмінних процесів на поверхні розподілу фаз [35]. На межі розділу фаз використовувалося балансове рівняння теплопереноса для металогідридного елемента

$$\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \beta J c_{\text{H}_2} \operatorname{grad} T = q_s \rho_\Gamma \frac{\partial \chi}{\partial \tau}. \quad (2.26)$$

Підставляючи вирази для визначення J і ρ_{H_2} у рівняння (2.26), одержимо

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \beta h \frac{d_{\text{cep}}^2}{c_\Gamma \rho_\Gamma \xi R_{\text{H}_2}} c_{\text{H}_2} \frac{\Pi^3}{(1-\Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \langle \operatorname{grad} p, \operatorname{grad} T \rangle = \\ = q_s \rho_\Gamma \frac{\partial \chi}{\partial \tau}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Таким чином, рівняння енергії (2.25) буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_\Gamma \operatorname{div}(\operatorname{grad} T) + \beta h \frac{d_{\text{cep}}^2}{c_\Gamma \rho_\Gamma \xi R_{\text{H}_2}} c_{\text{H}_2} \frac{\Pi^3}{(1-\Pi)^2} \frac{p}{\mu T} \langle \operatorname{grad} p, \operatorname{grad} T \rangle$$

У математичній моделі пропонується питомий масовміст водню визначати відповідно до рівняння балансу тепла на межі розділу фаз (2.27). У лівій частині рівняння (2.27) відтворено теплоту, що витрачається на виділення водню з металогідрида, а у правій – теплоту, що виділяється в процесі сорбції водню. На початку процесу реакція гідрування інтерметаліда проходить при температурі, що відповідає рівноважному тиску. При досягненні досить високої температури рівновага реакції зміщується в бік розкладання гідриду. Тому, при гідруванні для підтримки високих швидкостей слід відводити тепло, що виділяється при поглинанні водню. Додатковою умовою рівності температур обох фаз є умова зберігання рівноваги фазового переходу $T = T_s$. Для визначення температури фазового переходу T_s при заданому тиску на вільній межі використовується дані з розрахунку PCT -діаграми (рис. 2.19).

Розрахунки металогідридних тепловикористовуючих установок передбачають наявність вхідних даних з фазових рівноваг. Раніш в якості цих даних використовували тільки температурні залежності тиску плато

й концентраційні межі його існування [36]. Такий підхід суттєво знижує точність розрахунків робочих параметрів металогідридних пристроїв. Тому в ряді робіт робились спроби моделювання *PCT*-діаграм, причому головним чином таке моделювання здійснювалося на основі формально-емпіричного підходу, коли експериментальні дані по ізотермах «тиск – склад» апроксимувались довільно обраними функціональними залежностями [37, 38]. Наслідком такого підходу, є низька адекватність моделі поза межами тієї області параметрів, для якої було отримано вхідні експериментальні дані. Крім цього, одержувані в результаті апроксимації значення коефіцієнтів моделі здебільшого виявляються позбавленими фізичного сенсу, що утрудняє аналіз при виборі гідридоутворюючого матеріалу для розв'язання тієї чи іншої прикладної задачі.

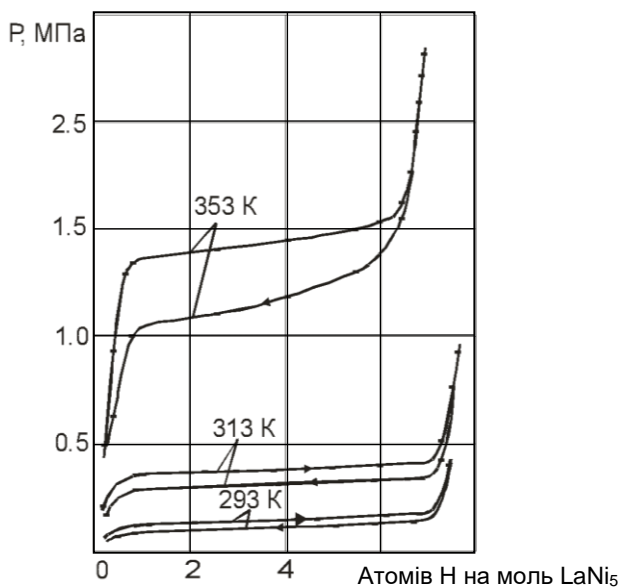


Рис. 2.19. Ізотерми рівноваги для системи LaNi_5H_2 :
 \rightarrow ізотерми сорбції водню; \leftarrow ізотерми десорбції водню

Більш інформативним з визначення параметрів гідрування є метод,

що базується на можливостях термодинамічної теорії збурень, згідно з якою встановлено наступний взаємозв'язок між параметрами гідрування

$$\chi(\Theta) = 2 \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) + \frac{H_1(\Theta)}{RT}, \quad (2.28)$$

де Θ – ступінь заповнення міжвузля металевої матриці атомами водню; $H_1(\Theta)$ – залежність парціальної мольної ентальпії взаємодії між прониклими атомами водню.

Рівняння (2.28) представляє загальний вигляд рівняння *PCT*-діаграми й визначає зв'язок між тиском, температурою і енергією фазового переходу при взаємодії водню з металогідридом.

2.6. Кінетика термосорбційних процесів в системах «металогідрид-водень»

Однією з важливих складових процесу гідрування є швидкість перебігу процесу тепломасопереноса, яка включає такий фактор, як кінетика термохімічної реакції. Кінетика сорбційних процесів містить у собі фізичну сорбцію на поверхні, дифузійні процеси в кристалічній структурі й макрокінетику взаємодії одиничних атомів і молекул водню із кристалічною структурою.

Таким чином, процес взаємодії твердого тіла з газом (сорбція – десорбція) включає кілька стадій різної фізико-хімічної природи, кінцевим підсумком реалізації яких є утворення нової хімічної сполуки – металогідріда. Перебіг хімічної реакції з фазовим перетворенням супроводжується процесами поглинання чи виділення теплоти. Внаслідок цього відбувається охолодження (розігрів) елементів системи. В зонах локалізації реакції виникає градієнт температур і формуються потоки теплоти між металогідридом та іншими частинами системи.

В результаті, швидкість хімічної реакції істотно залежить від умов обміну речовиною та теплом між реакційною зоною й навколишнім середовищем [39, 40].

Характерною рисою реакцій за участю твердих і газоподібних речовин є локалізація реакційної зони на поверхні розподілу фаз. Така поверхня утворюється та змінюється в результаті самого хімічного процесу гідрування. Ці зміни визначають залежність швидкості реакції від часу і зумовлюють характер макрокінетики процесу. Кількісна характеристика процесів переносу речовини та тепла є надзвичайно істотною, тому що поряд з хімічною реакцією саме вони визначають розподіл концентрацій компонентів у реакційній зоні.

Протягом тривалого часу дослідження кінетики та механізму реакцій із твердим тілом концентрувалися навколо особливостей їхньої локалізації, утворення та переміщення реакційного фронту. У результаті було розроблено різні моделі розвитку реакції та запропоновано відповідний математичний апарат. Разом з тим, поза полем зору теорії залишалися питання кінетичного аналізу як самого хімічного процесу, так і ролі супутніх йому стадій, зокрема поверхневих явищ та дифузії. У результаті намітився певний розрив між теорією та методами кінетичного аналізу реакцій газу із твердим тілом.

Основою для кінетичного аналізу є, насамперед, визначення питомої швидкості реакції відносно одиниці поверхні розподілу фаз, де, в основному, локалізовано реакції, і фактори, що визначають хід, з подальшим аналізом залежності цієї величини від концентрації газоподібних реагентів, твердих продуктів, температури та тиску. Саме такий підхід викладено у роботах [41–43].

Реакції газової фази із твердим тілом поширюються в часі досить своєрідно. Типові кінетичні криві таких реакцій наведено на рис. 2.20.

Аналіз динаміки цього процесу свідчить, що незначна його швидкість на початку реакції (індукційний період), потім вона зростає, проходить через максимум і у подальшому зменшується поступово (див. рис. 2.20, а). Разом з тим інтегральна кінетична крива, що відтворює залежність ступеня перетворення твердого реагенту від часу, має *S*-подібну форму (див. рис. 2.20, б). Таку картину розвитку процесу, зумовленого локалізацією реакції в області поверхні розподілу твердих фаз, вперше обґрунтував Ленгмюр. Це пояснюється підвищеною реакційною здатністю твердого реагенту в зоні розподілу фаз порівняно з

малою дифузійною проникністю газу в тверду субстанцію.

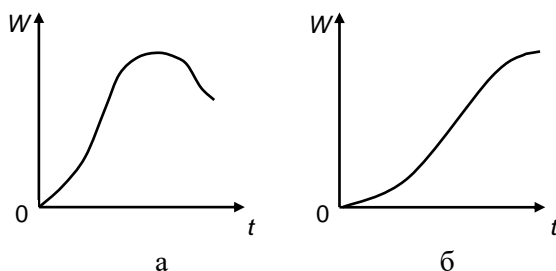


Рис. 2.20. Типові кінетичні криві топохімічних реакцій:
а – диференційна; б – інтегральна

Як відзначалось, при контакті газу з поверхнею твердого реагенту швидкість реакції замала, що зумовлює наявність індукційного періоду. З плином часу утворюються ядра фази нового твердого продукту, що містить елементи його власної кристалічної структури, відмінної від структури початкового твердого реагенту. З появою ядер виникає сама поверхня розподілу фаз. Швидкість реакції збільшується в часі, що пояснюється як виникненням ядер, так й їхнім зростанням, що призводить до поширення поверхні розподілу твердих фаз. Площина розподілу фаз збільшується доти, поки зростаючі ядра не починають торкатись один одного, що відповідає при цьому локальній швидкості реакції. В результаті цього утворюється суцільний шар нового твердого продукту. При цьому реакційна поверхня зменшується, що впливає на падіння швидкості реакції у зв'язку з появою повільної стадії дифузії газу через шар твердого продукту реакції.

При зіставленні характеру кривої, що представлена на рис. 2.20, б, з ізотермічними залежностями рівноважного тиску водню від складу, наприклад, для металогідриду LaNi_5H_x , можна зробити висновок про їх певну подібність. Зокрема, останні також мають два перегини та область плато для широкого інтервалу гідридних фаз. Такий хід ізотермічної залежності рівноважного тиску водню від складу пояснюється тим, що при насиченні LaNi_5 воднем послідовно утворюються три модифікації

гідридів – α , $\alpha+\beta$, β . В α -фазі найбільша міцність зв'язку метал – водень, і відповідно до цього рівноважний тиск водню над цією фазою найнижчий. В області плато α -фаза переходить в β -фазу, що супроводжується плавним підвищенням рівноважного тиску, що характерно для реакцій топохімічної природи.

Таким чином, відповідно до викладеного вище, швидкість топохімічної реакції змінюється в часі і визначається особливостями, що пов'язані з процесом утворення ядер фази твердого продукту реакції, зміною в часі розмірів реакційного простору – поверхні розподілу твердих фаз, впливом дифузійного гальмування та рядом інших фізико-хімічних факторів.

Спостережувана кінетична крива топохімічної реакції містить інформацію про сукупності процесів різного типу, для опису яких потрібні різні моделі. Ряд таких моделей обговорювався в роботах з теорії кінетики топохімічних реакцій, зокрема в тих, що описують закономірності утворення ядер фази твердого продукту реакції.

Разом з тим слід зазначити, що експериментальні дані кінетики взаємодії ІМС із воднем носять скоріше якісний характер, ніж кількісний, тому що швидкості гідрування та дисоціації гідридів залежать від багатьох контрольованих факторів: стану поверхні ІМС, домішок у водні, негомогенності матеріалу, розмірів частинок металогідриду, зовнішніх механічних та внутрішніх напружень, що виникають при сорбції – десорбції водню. До того ж реакції на окремих стадіях сорбції – десорбції водню іноді займають долі секунди, тому реєстрація перебігу настільки швидких процесів пов'язана зі значними експериментальними труднощами.

Таким чином, чим більше різниця між дійсним тиском в системі та його рівноважним значенням для обраної температури, тим більше швидкість реакцій, що проходять при взаємодії ІМС із воднем.

У роботі [3] виділяються наступні фактори, які зумовлюють кінетичні характеристики процесу гідрування:

- а) транспорт маси водню до поверхні частинки;
- б) дисоціативна хемосорбція на поверхні;
- в) поверхнева міграція атомів водню;

- г) перехід з хемосорбованого в абсорбований стан;
- д) дифузія в гідридній фазі;
- е) дифузія в зоні твердого розчину.

Автори роботи [44] визнали за необхідне розглянути співвідношення між хемосорбцією водню, зародкоутворенням і механізмом росту гідридної фази (рис. 2.21).

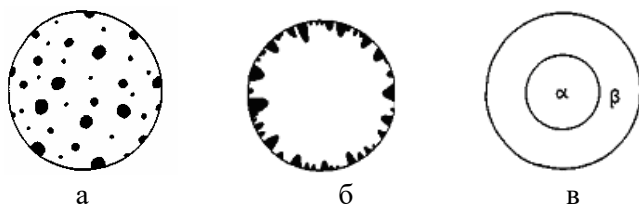


Рис. 2.21. Схема зародкоутворення та росту гідридної фази:

- а – виникнення зародкоутворення в металевій матриці;
- б – виникнення зародків на поверхні металу;
- в – зростаюча гідридна фаза, яка оточена частками LaNi_5 , що не прореагували

Якщо гідридну фазу утворено відповідно до схеми, яку показано на рис. 2.21, а, то реакція проходить в наступній послідовності: хемосорбція водню, дифузія водню, зародкоутворення та ріст гідридної фази. У цьому випадку хемосорбція контролює швидкість процесу, а стадія зародкоутворення та ріст гідридної фази не є лімітуючими факторами.

В разі, якщо зародкоутворення відбувається на поверхні металу (рис. 2.21, б), то швидкість процесу контролюють хемосорбція водню, зародкоутворення та ріст гідридної фази. За даними роботи [44] процес хемосорбції водню не є однорідним на усій поверхні, що зумовлено наявністю різних компонентів в складі ІМС і зародкоутворення відбувається згідно механізму, що показано на рис. 2.21, б. В цьому разі на більш пізніх стадіях процесу швидкість гідрування зменшується, що означає суттєвий вплив дифузії водню на сорбційний процес.

При низьких тисках гідрид буде формуватися від зовнішньої поверхні до центру, згідно рис. 2.21, в, в результаті чого буде відбуватися збільшення товщини шару, що призведе до подовження дифузійного

інтервалу, в результаті чого швидкість реакції буде контролюватись саме дифузійними процесами.

Таким чином, на початковій стадії гідрування LaNi_5 при тисках до 0,6–0,8 МПа швидкість процесу контролює хемосорбція. При більш високих тисках стадія зародкоутворення та ріст гідридної фази можуть контролювати процес взаємодії ІМС з воднем. З розвитком процесу швидкість більш пізньої стадії гідрування контролюється дифузією водню.

Для бінарних гідридів (експерименти проводилися з Pd) залежно від зовнішніх умов як поверхневі, так і дифузійні процеси, можуть бути такими, що визначають інтенсивність гідрування. Деякою мірою це стосується й неактивованих гідридів ІМС, особливо, якщо їх поверхня забруднена домішками, а розмір частинок завеликий. Проте при вивченні кінетичних характеристик сорбційних процесів навіть для неактивованих систем виникають труднощі, що зумовлюються високими швидкостями процесу сорбції й пов'язаним з цим тепловиділенням, що потребує додаткових заходів щодо забезпечення ізотермічності зразка. Виходячи з цих обмежень експерименти проводилися з мікронавіскою гідриду (кільцевий шар товщиною 1 мм [45] або навіска масою 5 мг [46]), у які водень подавався малими порціями при незначному перевищенні робочого тиску порівняно з рівноважним. Це дозволяло в максимально можливій мірі зменшити вплив теплових процесів на локальну неізотермічність в навісках. Методом виключення авторами [46] було визначено фактор, що лімітує швидкість сорбційного процесу для активованого гідриду у двофазній області («твердий розчин – гідрид»). На підставі отриманого експериментального матеріалу встановлено, що внаслідок тотожності швидкостей, процесів, отриманих при сорбції й десорбції, такі фактори, як дисоціативна хемосорбція на поверхні, дифузія в гідридній фазі та дифузія в зоні твердого розчину не є лімітуючими за зазначених умов.

В експериментах з добавками гелію до водню зафіксовано різке падіння швидкості реакції, що дозволило робити висновок про те, що процеси в) – е) не є контролюючими для швидкості реакції, в той час, як фактор транспорту маси водню до поверхні частинки є визначальним для

процесу гідрування.

У реальних системах з'являється ще один фактор – перенос у зону реакції теплоти, необхідної для перебігу сорбційних процесів.

При розгляді кінетики сорбції водню сполукою LaNi_5 крім стадій, пов'язаних із взаємодією водню з металеву поверхню й переносом його в об'єм твердої фази, необхідно враховувати процеси переносу тепла, що виділяється в ході швидкої екзотермічної реакції. Теплопередача в шарі сорбенту може виявити визначальну загальну швидкість процесу. Саме цей фактор називається у всіх відомих роботах як основний, що лімітує швидкість процесу на практиці.

При вивченні залежності швидкості гідрування зразків ІМС рідкоземельних елементів (La, Ce, Sm, Er, Nd, Sc) з d-металами (Mn, Fe, Co, Ni, Ru) від їх хімічного й фазового складу, виявлено, що найбільш повільно гідруються однорідні зразки з модифікованою структурою, в той час як добавки Ru та Mn збільшують швидкість процесу [47].

В [48] запропоновано метод поліпшення рівноважних і кінетичних характеристик ІМС у процесі сорбції – десорбції водню шляхом з'єднання з більш активними сполуками. Зроблено висновок про те, що додаванням невеликої кількості більш активної сполуки до базового інтерметаліду можна ефективно впливати на кінетичні характеристики ІМС.

Реальні процеси у термосорбційних пристроях відносяться до макрокінетики, яка вивчає закономірності хімічних реакцій та супроводжується одночасно процесами фазових перетворень дифузії та тепломасопереносу, що проходять в системі.

Кінетична схема складної реакції включає досить велику кількість елементарних стадій. Кожна стадія впливає на відповідну константу швидкості й залежить від особливостей властивостей реагуючих речовин, а також зовнішніх і внутрішніх режимних умов, що визначають перебіг реакції.

Хімічне перетворення відбувається у сукупності молекул, що перебувають у тепловому русі й несуть різні енергетичні заряди. Взаємні зіткнення, безумовно, впливають на розподіл енергії в загальній масі речовини за законом Максвелла-Больцмана. Енергія зіткнень відіграє

визначальну роль у виникненні та швидкості перебігу хімічної реакції.

Швидкість утворення нової речовини на будь-якій стадії виражається звичайною кінетичною залежністю

$$\frac{dc}{dt} = \pm k \cdot c,$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості реакції, що пов'язує швидкість реакції dc/dt з концентраціями реагуючих речовин c .

Константа швидкості k у загальному вигляді виражається законом Арреніуса, що є окремим виразом більш загального статистичного закону Максвелла-Больцмана

$$k = k_0 \left| p / p_e - 1 \right| \exp(-E / R_{H_2} T),$$

де k_0 – передекспоненційний множник, що трактується статистичною фізикою як характеристика повного числа зіткнень реагентів; R_{H_2} – газова стала для водню; p_e – рівноважний тиск у системі «металогідрид–водень»; E – енергія активації.

Константа швидкості різних хімічних реакцій визначається за довідковими даними у літературі або експериментальним шляхом.

При дослідженні та розробці можливості використання інтерметалідних сполук у різного роду акумуляторах водню, теплових машинах, термосорбційних компресорах необхідно проводити дослідження у двох напрямках – вивчення хімічної кінетики та динаміки сорбції – десорбції в макросистемах, які об'єднують великі маси металогідриду і конструкційну оболонку.

Раніше при формуванні математичних моделей вважалося, що розвинена активна поверхня та відносно високі швидкості взаємодії водню з поверхнею металогідридних частинок не лімітують швидкість термохімічної реакції. Однак це припущення правочинне лише для процесів, близьких до рівноважних [49].

Кінетика сорбції та десорбції водню для ІМС найбільш вивчена для LaNi_5 і його сполук [39, 40]. Теоретичний розгляд залежності швидкостей стадій процесів сорбції та десорбції від температури та тиску водню і порівняння їх з експериментальними даними показують, що процес утворення β -фази гідриду з насиченого твердого розчину підкоряється механізму Джонсона-Мела. Швидкість процесу сорбції водню LaNi_5 і його заміщеними сполуками досягає максимального значення вже після 6–10 циклів сорбції – десорбції. Кінетичні залежності, що отримані об'ємним методом при постійних температурі та тиску, описуються рівнянням Джонсона-Мела або Авраама

$$1 - \chi / \chi_{\infty} = (e^{-A'\tau})^{\psi},$$

де A' , ψ – константи; $\chi_{\infty} = \chi$ при $\tau = \infty$.

Як свідчать експериментальні дані [50], в процесі взаємодії МГ і H_2 має місце зміна значення константи швидкості реакції протягом перших декількох циклів процесу. При цьому значення константи швидкості збільшується з кожним наступним циклом за лінійним законом. Далі константа наближається до постійного значення. Кількість необхідних циклів для досягнення постійного значення константи швидкості залежить від виду інтерметалідної сполуки та умов, при яких відбувається процес гідрування. Так, для сполук LaNi_5 та $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ сталість значень швидкості реакції досягається після 29 циклу.

Рівняння, що описує кінетику процесу, має вигляд

$$1 - (1 - \chi / \chi_{\infty})^{1/3} = k_i \tau / a_i,$$

де величина $a_i = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\chi}{\chi_{\infty}} \right)$; k_i – константа швидкості реакції i -го циклу.

У тому випадку, коли константа швидкості реакції досягає постійного значення, криві десорбції можуть бути описані рівнянням

$$-\lg(1 - \chi/\chi_\infty)^{1/3} = k\tau.$$

Слід зазначити, що включення рівняння хімічної кінетики в математичну модель, в якій використовуються рівняння нерозривності, теплопровідності, стану газу, *PCT*-діаграми (тобто діаграми, що описує взаємозв'язок між тиском, концентрацією та тиском), більш повно відтворює фізико-хімічну природу взаємодії металогідриду з воднем.

Таким чином, створення більш точних математичних моделей процесів тепломасопереносу в металогідридах (стосовно повноти їхнього опису) залишається, як і раніше, актуальною проблемою, і рівень складності обраної моделі розрахунку доцільно обирати в залежності від конкретної мети її застосування.

Оскільки наразі немає єдиної думки із приводу дійсного механізму реакції взаємодії МГ з воднем і вигляду рівняння для її швидкості, задіяно рівняння, яке якісно передає основні закономірності, відомі з експериментальних робіт [41–43].

Рівняння швидкості реакції взаємодії МГ з воднем

$$\frac{d\chi}{d\tau} = k \exp\left(-\frac{E}{R_{H_2} T}\right) \left[\frac{p - p_e(T, \chi)}{p_e(T, \chi)} \right] (\chi_{\max} - \chi), \quad (2.29)$$

де k – константа швидкості, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагуючих речовин, с^{-1} ; p_e – рівноважний тиск у системі «металогідрид-водень», Па; E – енергія активації, Дж/кг.

Рівняння (2.29) дозволяє визначати термін, який необхідний для досягнення заданої величини χ , що надає кількісну характеристику маси водню, яка задіяна в процесі термосорбційної його взаємодії з металогідридом.

Згідно [44], константа швидкості реакції для розглянутого класу гідридів визначалася зі співвідношення, яке виражає залежність швидкості реакції від тиску й температури

$$k = k_0 \left| p / p_e - 1 \right| \exp(-E / R_{H_2} T),$$

де k_0 – передекспоненціальний множник, c^{-1} .

2.7. Динамічні характеристики металогідридних систем

Моделювання процесу тепломасопереносу можливо лише за відомих теплофізичних характеристик λ і c , а також щільності, пористості й динамічної в'язкості водню, завдання визначення яких досить складне. Виходячи з теорії тепломасопереносу [51], на основі аналізу чисельних теоретичних і експериментальних досліджень [52, 53–61] встановлено наступні якісні особливості переносу теплоти в дисперсних середовищах і капілярно-пористих тілах:

- ефективна теплопровідність дисперсних і капілярно-пористих матеріалів суттєво залежить від теплопровідності газу наповнювача;
- контактна теплопровідність між частинками відіграє більшу роль і є визначальною при невисоких температурах і низькому тиску газу.

Беручи до уваги вищесказане, а також ґрунтуючись на теоретичних і експериментальних дослідженнях, результати яких опубліковані в роботах [62–66], обрано наступну залежність для ефективної теплопровідності металогідриду

$$\lambda_{\text{еф}} = 0.183 + 1.17 \cdot (1 - \Pi)^2,$$

де Π – пористість системи, яка визначається відповідно до виразу

$$\Pi = 1 - \rho / 8260 - 145400 \cdot \chi.$$

При десорбції водню тепло, підведене до шару металогідриду, поширюється за рахунок кондукції й конвекції при фільтрації водню в порах металогідриду. Зі зменшенням вмісту водню в металогідриді внаслідок зміни об'єму кристалічних ґрат знижується щільність контакту між частинками, що може відбитися на величині $\lambda_{\text{еф}}$. Однак, за

результатами досліджень встановлено, що на зміну величини ефективної теплопровідності зменшення вмісту водню суттєво не впливає.

За результатами досліджень рекомендовано наступне співвідношення для ефективної теплоємності

$$c_r = c_{\text{IMC}} + 6680 \cdot \chi,$$

де $c_{\text{IMC}} = 3,56 \cdot T^{0,8}$ – теплоємність інтерметалічної сполуки.

За даними робіт [103,104] для моделювання обрано наступний вираз для динамічної в'язкості водню в діапазоні температури від 250 до 500 К)

$$\mu = 1,856 \cdot 108 \cdot T + 33600.$$

Таким чином, з урахуванням викладеного було сформовано математичну модель, яка надає опис процесу тепломасопереносу в металогідриді з урахуванням хімічної кінетики взаємодії гідридоутворюючого матеріала з воднем

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\beta c_{\text{H}_2}}{c_p} J \frac{\partial T}{\partial r},$$

$$q_{s,p_z} \frac{\partial \chi}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \beta c_{\text{H}_2} J \frac{\partial T}{\partial r},$$

$$\chi(\Theta) = 2 \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) + \frac{H_1(\Theta)}{RT},$$

$$\frac{1}{\xi R_{\text{H}_2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\Pi p}{T} \right) = \frac{J p}{r} + p \frac{\partial J}{\partial r} + J \frac{\partial p}{\partial r} - \rho_r \frac{\partial \chi}{\partial \tau},$$

$$J = h \frac{\Pi^3}{\mu} \frac{p}{\xi R_{\text{H}_2} T} \frac{d_{\text{cep}}^2}{(1 - \Pi)^2} \frac{\partial p}{\partial r},$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = k \exp\left(-\frac{E}{R_{H_2} T}\right) \left[\frac{p - p_e(T, \chi)}{p_e(T, \chi)} \right] (\chi_{\max} - \chi),$$

$$\rho_{H_2} = \frac{p}{\xi \cdot R_{H_2} \cdot T}.$$

Вказані рівняння доповнюються умовами однозначності, що охоплюють:

– крайові умови

$$r_1 \leq \Delta r \leq r_2, 0 \leq \Delta z_1 \leq z_1, z_1 \leq \Delta z_2 \leq z_2;$$

– початкові умови

$$\tau=0, T=T_0(r, z, 0), p=p_0(r, z, 0), \chi = \chi(T_0, p_0), \rho_{H_2} = \rho(T_0, p_0);$$

– граничні умови

$$T(\tau) = f(\tau), p(\tau) = f(\tau).$$

Математичну модель тепломасопереносу в МГ можна охарактеризувати як нестационарну й нелінійну. Її нелінійність зумовлено залежністю теплофізичних коефіцієнтів від температури, залежністю внутрішніх джерел теплоти, що від часу відбивають процеси фазового переходу водню зі зв'язаного стану до вільномолекулярного.

Для верифікації моделі та вірогідності результатів, отриманих з використанням розробленої моделі термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем було проведено їх порівняння з експериментальними даними. Початкові й граничні умови для розрахунків обрано відповідно до умов експерименту з досліджень Т-36 динаміки процесу десорбції водню із плоского шару МГ LaNi_5H_x , проведеного на установці ТМОГ-1 [69]. Шар металогідриду має наступні характеристики: товщина шару металогідриду становить $13 \cdot 10^{-3}$ м, з середнім діаметром частинок $d_{\text{сеп}} \approx 8.7 \cdot 10^{-6}$ м та насипній щільності шару $\rho = 2250$ кг/м³. Експеримент проводився за наступних умов: початкова

температура $T_0=298$ К, тепла гранична умова $T=T(\tau)$, тиск на вільній межі $p=0,265$ МПа. Опис експериментальної залежності зміни температури нагрівача у часі зроблено шляхом апроксимації експериментальних даних експоненційною залежністю.

На рис. 2.22 представлено розрахункові й експериментальні залежності температури T від часу τ в локальних зонах, просторові координати яких вказано в характеристиці рисунка.

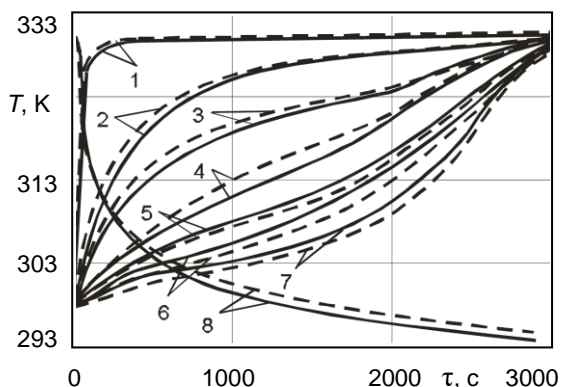


Рис. 2.22. Результати експерименту й розрахунків тепломасопереноса в плоскому шарі металогідриду LaNi_5H_x у процесі десорбції водню:

2–7 – зміна в часі температури точок шару, віддалених від поверхні, що гріє, на різні відстані (2 – 1 мм, 3 – 3 мм, 4 – 5 мм, 5 – 7 мм, 6 – 11 мм, 7 – 13 мм); 1 – температура поверхні, що гріє; 8 – зміна в часі об'ємної витрати десорбованого водню;

— — — — розрахунок, — — — — експеримент

Аналіз даних свідчить, що залежно періоду процесу, відхилення локальних значень температури, які отримано в результаті розрахунків, від експериментальних значень, не перевищує 3 %. Найбільші відхилення мали місце в зонах з фазовим переходом. Також показано зміну в часі об'ємної витрати десорбованого водню за результатами експериментів та розрахунків. Найбільш інтенсивне протікання реакції з виділення водню

спостерігається на ділянці 0–400 с, що пов'язано з властивістю гідридів поглинати й виділяти початкові порції водню з підвищеними швидкостями. Зниження експериментальної кривої в цей період також пояснюється зменшенням температурного градієнта на межі зони реакції в результаті віддалення її від поверхні, що гріє. Десорбція водню до терміну $\tau = 2000$ с відбувається на стадії, що відповідає ділянці $(\alpha+\beta)$ -фази для LaNi_5H_x . У подальшому зафіксовано спад витрати G_v , що супроводжується більш високою швидкістю зростання температури всіх точок шару. Відхилення значень об'ємної витрати десорбованого водню, які отримано в результаті розрахунків і експерименту, не перевищували 2 %.

На рис. 2.23 представлено еволюцію розкладання металогідриду LaNi_5H_x .

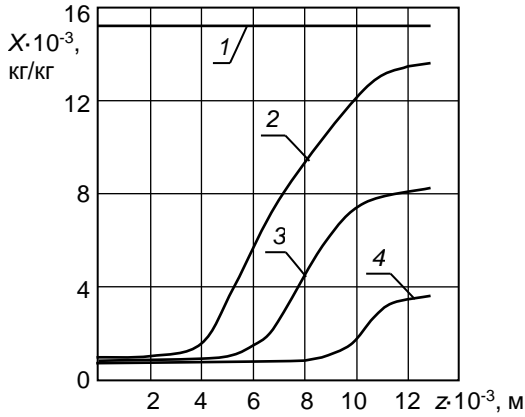


Рис. 2.23. Еволюція розкладання металогідриду LaNi_5H_x :

$1 - \tau = 0$ с; $2 - \tau = 700$ с; $3 - \tau = 1700$ с; $4 - \tau = 2200$ с

Як і очікувалось, у початковий період часу інтенсивне розкладання МГ LaNi_5H_x відбувається в зоні шару, найбільш наближеного до поверхні, що гріє. Високий градієнт χ між зонами шару, що є прилеглими до гріючої поверхні, та тими, що віддалені від неї ($\tau = 700$ с), вказує на суттєву залежність процесу розкладання LaNi_5H_x від різниці між

температурою десорбції, що відповідає рівноважному тиску, і температурою гріючої поверхні. З просуванням теплового фронту ($\tau = 1700$ с) десорбція водню зміщується в зону шару, що віддалений від гріючої поверхні, і реакція розкладання МГ практично повністю завершується по досягненню терміну $\tau = 2200$ с.

Рис. 2.24 демонструє розподіл масової витрати водню в шарі металогідриду LaNi_5H_x , а на рис. 2.25 показано порівняння розрахункового температурного поля з даними експерименту для різних моментів часу.

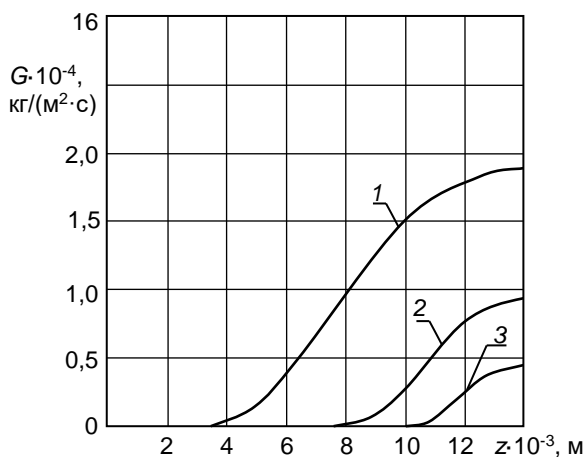


Рис. 2.24. Розподіл масової витрати водню в шарі металогідриду LaNi_5H_x :

1 – $\tau = 700$ с; 2 – $\tau = 1700$ с; 3 – $\tau = 2200$ с

В період часу, що відповідає $\tau = 200$ с градієнт температури між зонами шару МГ, найбільш прилягаючими до гріючої поверхні і віддаленими від неї досить значний, що обумовлено високою інтенсивністю підведення теплоти на межі шару й низькою теплопровідністю металогідриду. При $\tau = 1800$ с температурі в центральній зоні сягає максимальних значень з подальшим поступовим зниженням у віддалених зонах шару і при досягненні періоду $\tau = 2400$ с

реакція розкладання металогідрида LaNi_5H_x практично завершується.

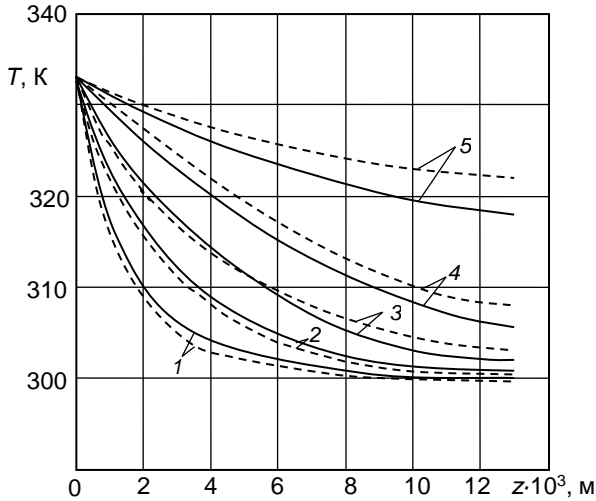


Рис. 2.25. Порівняння розрахункового температурного поля з даними експерименту: 1 – $\tau = 200 \text{ с}$, 2 – $\tau = 600 \text{ с}$, 3 – $\tau = 1200 \text{ с}$, 4 – $\tau = 1800 \text{ с}$, 5 – $\tau = 2400 \text{ с}$;
 ————— — розрахунки; — — — — експеримент

Рис. 2.26 ілюструє зміну в часі показника, що відтворює кількість десорбованого водню відносно його вхідного вмісту в металогідриді десорбованого водню.

Для дослідження впливу кінетичного фактору на генерацію водню з МГ було проведено моделювання процесу тепломасопереносу для металогідриду LaNi_5H_x при різній товщині шару, що становила від $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Для цього обрано п'ять варіантів вхідних даних, які наведені в табл. 2.1.

У першому циклі проведені за варіантами I–V досліди виконувалися за умови сталості температури гріючої поверхні, тобто $T_{\text{гр}} = 373 \text{ К}$. У другому циклі досліджень розподіл температури поверхні, що гріє, задано змінною відповідно умовам експерименту.

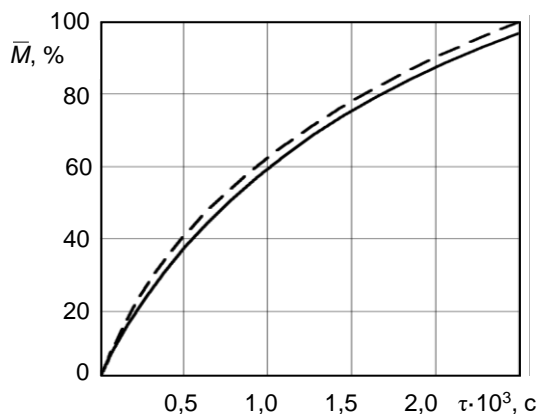


Рис. 2.26. Зміна в часі відносної частки десорбованого водню $\bar{M}_{\text{ср}}$ із шару МГ за результатами розрахунків і експерименту

———— розрахунок; - - - - експеримент

Таблиця 2.1

Початкові умови для розрахунку процесу тепломасопереносу в металогідриді LaNi_5H_x

Найменування параметра	Одиниця вимірювання	Значення
Товщина шару металогідриду:		
варіант I		$1,0 \cdot 10^{-4}$
варіант II		$2,5 \cdot 10^{-4}$
варіант III	м	$5,0 \cdot 10^{-4}$
варіант IV		$7,5 \cdot 10^{-4}$
варіант V		$10,0 \cdot 10^{-4}$
Середній діаметр частинки порошку металогідриду $d_{\text{ср}}$	м	$\approx 8,7 \cdot 10^{-6}$
Насипна густина шару ρ	кг/м ³	2250
Початкова температура T_0	К	293
Тиск на вільній границі шару металогідриду p	МПа	0,265

У табл. 2.2 наведені значення часу виділення водню за умови сталості температури поверхні, а в табл. 2.3 – ці ж величини, отримані за умови зміни температури цієї поверхні.

Таблиця 2.2

Розрахункове значення часу десорбції водню за умови сталості температури нагрівача

Варіант	Час десорбції водню, с	
	без урахування кінетичного фактору τ	з урахуванням кінетичного фактору $\tau_{\text{кін}}$
I	52	55
II	65	71
III	84	96
IV	103	122
V	120	148

Таблиця 2.3

Розрахункове значення часу десорбції водню за умови зміни температури поверхні нагрівача

Варіант	Час десорбції водню, с	
	без урахування кінетичного фактору τ	з урахуванням кінетичного фактору $\tau_{\text{кін}}$
I	112	120
II	147	170
III	206	246
IV	260	312
V	306	373

Аналіз отриманих результатів свідчить, що при зменшенні товщини шару МГ спостерігається скорочення часового інтервалу десорбції водню, що відбувається за лінійним законом. Так, за умови сталості температури поверхні, що гріє, при мінімальній товщині шару $\delta = 1,0 \cdot 10^{-4}$ м різниця в часі виділення водню склала $\Delta\tau = 3$ с, а при максимальній $\delta = 10,0 \cdot 10^{-4}$ м – $\Delta\tau = 28$ с. При змінній температурі поверхні нагрівача у першому випадку $\Delta\tau = 8$ с, у другому $\Delta\tau = 67$ с.

Основним фактором, що лімітує швидкість процесу, є фазовий перехід «твердий розчин – гідрид», який необхідний для перебігу сорбційного процесу. У силу того, що такий перехід є відносно енергоємним, а в реальних металогідридних системах товщина шару металогідриду не може бути досить малою, сорбційна взаємодія контролюється процесом переносу теплоти в зону реакції. Зважаючи на значний термічний опір дрібнодисперсного металогідриду, саме процес переносу тепла має найбільшу тривалість.

Ще одним фактором, що стримує динаміку тепломасообміну в шарі гідриду, є транспорт водню крізь дрібнодисперсний шар, який має значний гідравлічний опір, у зоні реакції.

Таким чином, при створенні реальних металогідридних систем важливим фактором підвищення ефективності є вибір оптимальної товщини гідридного шару. Тому при виборі конструктивних параметрів таких систем необхідно враховувати можливий вплив кінетичного фактору на первісній стадії процесу, що підтверджується результатами проведених досліджень.

На підставі розрахунково-теоретичного дослідження процесів тепломасопереносу в шарі металогідриду було визначено фактори, які впливають, головним чином, на показники інтенсифікації цього процесу [70, 57].

Таким чином, розроблена математична модель термосорбційної взаємодії МГ із воднем дозволяє розрахунковим шляхом визначити потенціали переносу (температуру, тиск, питомий масовміст водню) в процесі сорбційної взаємодії МГ з воднем, які складно, а іноді й неможливо, одержати експериментальним шляхом. Задовільний збіг результатів математичного моделювання і експериментальних даних дозволяє рекомендувати модель для розрахунку термосорбційних процесів у металогідридних пристроях і розглядати її як дієвий інструмент для аналізу впливу кінетичних і термосорбційних характеристик на конструктивні і режимні показники енерготехнологічного обладнання при його створенні та експлуатації.

2.8. Інтенсифікація процесу переносу тепла в металогідрідах

Однією з перешкод на шляху створення високоефективної металогідридної техніки є властивий усім відомим гідридуотворюючим матеріалам, що перебувають у дрібнодисперсному стані, низький коефіцієнт теплопровідності ($0,5\text{--}1,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) [60]. У зв'язку з цим у [71] відмічається, що нагальною необхідністю є інтенсифікація процесів переносу тепла й маси в металогідрідах для забезпечення необхідної динаміки процесу взаємодії з воднем.

У роботах [72, 73] збільшити коефіцієнт теплопровідності дисперсного шару МГ пропонується шляхом створення зв'язаних металевих матриць (МГМ), що включають частинки активованого металогідриду. Структуру матриці отримано шляхом пресуванням під високим тиском (20–25 кбар) суміші дрібнодисперсного металогідриду (попередньо активованого) з алюмінієвою або нікелевою пудрою. Частинки Al або Ni після пресування утворюють металеві перемички, що зв'язують частинки МГ. Після виготовлення МГМ газові домішки видаляються при нагріванні в динамічному вакуумі. Наявність пор у системі забезпечує доступ водню в зону реакції, у той же час наявність в системи високотеплопровідних металів забезпечує підвищення теплопровідності більш ніж у 10 разів порівняно з дисперсним металогідридом. Перевагою МГМ є відсутність вільного переміщення частинок МГ, зв'язаних матрицею, що виключає попадання механічних домішок в десорбований водень та забруднення газових трактів та фільтрів.

Проте умови переносу маси водню в таких системах погіршуються через значний гідравлічний опір МГМ. Масогабаритні показники МГМ не можуть бути високими: від 10 до 30 % маси припадає на метали, інертні до водню. Крім того, викликає сумнів довговічність запропонованих структур, тому що зміна розмірів кристалічних ґрат МГ у сорбційних процесах призводить до виникнення знакозмінного динамічного навантаження в матриці, яке призводило до її руйнування. При щільному контакті МГМ із теплообмінними поверхнями подібні напруги можуть передаватись до стінок корпусу. Це спричиняє

необхідність збільшення товщини стінки й подальше погіршення масогабаритних характеристик. Вочевидь, ці недоліки МГМ обмежують їх застосування.

Розвитком ідеї створення металевих матриць є застосування технологій порошкової металургії. Матеріали виготовляються спіканням порошків – тільки компонентів ІМС (Mg і Ni) [74], або порошків-компонентів ІМС і порошків міді, алюмінію, свинцю [75]. Отримані результати експериментів свідчать про збільшення швидкості сорбційних процесів більш ніж в 3 рази. Проте довговічність утворених таким методом структур змушує бажати кращого.

Авторами робіт [2, 76] викладено метод, який дозволяє збільшити ефективний коефіцієнт теплопровідності дрібнодисперсного металогідрида у 8–10 разів. Для цього в дисперсний шар додають двох- або тривимірні металеві структури з високим значенням коефіцієнта теплопровідності. У якості структур запропоновані мідні сітки, алюмінієвий або нікелевий пінометали та ін. При цьому, поліпшення теплопереносних властивостей металогідридного шару не призводить до істотного погіршення його гідравлічних властивостей.

Оригінальний спосіб підвищення теплопровідності гідридоутворюючих матеріалів запропоновано в [77]. Показано, що ряд інтерметалідів зберігають сорбційні властивості при знаходженні в оточенні органічної рідини (ундекан, триодекан, диметилсилоксин). При цьому ефективна теплопровідність суспензії приблизно в 10 раз вище теплопровідності дисперсного металогідриду. Автори стверджують, що такі матеріали не викликають проблем з розподілом газ – тверда фаза й відзначають захисну роль рідин-суспензій для металогідриду. Разом з тим слід враховувати, що застосування суспензій вимагає вживання додаткових заходів очищення водню від твердих частинок та від пари рідкого компоненту.

Ефективним способом вирішення проблеми виносу дрібнодисперсної фракції з потоком водню є пресування металогідрида в робочому об'ємі генератора-сорбера. Із цією метою було розроблено відповідну технологію, яка полягає в тому, що до загальної маси активованого металогідрида в процесі засипання в генератори-сорбери

додавався первинний інтерметалід з розміром фракції 1–2 мм у кількості 10–12% за масою. Як вказувалося раніше, процес взаємодії інтерметаліда з воднем супроводжується збільшенням об'єму кристалічних грат сорбенту. Зусилля, що виникає за рахунок збільшення решітки, дозволило здійснити запресовування металогідриду в системі з фіксованими жорсткими границями. Насипна щільність металогідріда при такому засипанні становила $(3,8-4,2) \cdot 10^3$ кг/м³. При виконуванні запресовки металогідріда за такою технологією необхідно додержуватися вимог до дозування та фракційного складу інтерметаліда з метою запобігання механічному пошкодженню конструкції корпусу генератора-сорбера.

Під дією механічного навантаження, обумовленого запресовуванням в процесі циклічного гідрування, відбувається «холодне» зварювання окремих частинок металогідріда. Сформована таким чином металогідрідна структура здатна протистояти механічному руйнуванню, що запобігає віднесенню твердої фракції з потоком водню. Описаний підхід до формування шару металогідріда дозволив розв'язати одну з вузлових проблем забезпечення надійної роботи фільтрів протягом тривалого періоду експлуатації металогідрідних систем.

Металогідрідні системи з розташуванням гідриду в корпусі, які використовуються для прийому й видачі водню, отримали назву генератора-сорбера (ГС).

Загальним недоліком конструкцій ГС із розвиненими трубчастими теплообмінними поверхнями є збільшення металоємності їх конструкцій та їх нетехнологічність при виготовленні. Авторами роботи [78, 79] пропонується інший шлях інтенсифікації сорбційних процесів – оснащення генераторів-сорберів внутрішніми пластинами оребрення, що мають гарантований контакт з поверхнею, що передає тепло. Проте, внаслідок променевого розходження пластин (у поперековому перерізі), щільність такого оребрення нерівномірна й обмежена радіусом їх зіткнення коло осі ГС, що обумовлює граничні можливості підвищення ефективної теплопровідності шару МГ цим способом.

Такого недоліку позбавлені генератори-сорбери із внутрішнім пакетом оребрення з тонких поперечно встановлених пластин, виконаних

з матеріалу високої теплопровідності. Така конструкція дозволяє, варіюючи товщиною пластин і частотою їх установки, впливати на динаміку сорбційних процесів у широкому діапазоні. Крім того, окрім рівномірного розподілу елементів, що проводять тепло, при вертикальному розташуванні ГС виключається ущільнення металогідрита в їхній нижній частині, що відзначалося в конструкціях без поперечного поділу внутрішнього об'єму [80].

На підставі огляду опублікованих матеріалів можна зробити висновок про те, що загальним для запропонованих методів інтенсифікації переносних процесів є те, що поліпшення одних характеристик незмінно спричиняє погіршення інших (гідравлічних, теплопереносних, масогабаритних тощо). При цьому вирішальною обставиною є відсутність об'єктивної можливості оцінити позитивний ефект кожного з методів інтенсифікації за сукупністю ознак. У зв'язку із цим застосування того або іншого методу інтенсифікації процесів переносу тепла й маси в МГ при створенні металогідридної техніки потребує проведення цільових розрахунково-теоретичних досліджень для визначення динамічних характеристик генерації водню, що відповідають вимогам споживача.

За допомогою розробленої математичної моделі взаємодії МГ з воднем було здійснено пошук найбільш раціонального способу інтенсифікації термосорбційних процесів. Для цього розглянуто наступні варіанти компоновки металогідридного шару в генераторі-сорбері (рис. 2.27а):

а) оснащення шару МГ мідними пластинами оребріння завтовшки $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м з зазором між ними $l = 2 \cdot 10^{-3}$ м;

б) внесення в шар МГ дискретних частинок міді (розмір частинок 30–40 мкм);

в) шар МГ без елементів інтенсифікації.

Однакові маси (0,87 кг) досліджуваних об'єктів дозволили зіп'явставити отримані розрахункові дані за часом закінчення процесу десорбції (рис. 2.27б).

Початкові й граничні умови приймаються наступними: початкова температура шару $T_0 = 298$ К, температура поверхні, що гріє

$T_{\text{гр.пов.}} = 333 \text{ К}$, тиск нагнітання $p_2 = 0,36 \text{ МПа}$. Насипна щільність шару LaNi_5H_x становила 3810 кг/м^3 .

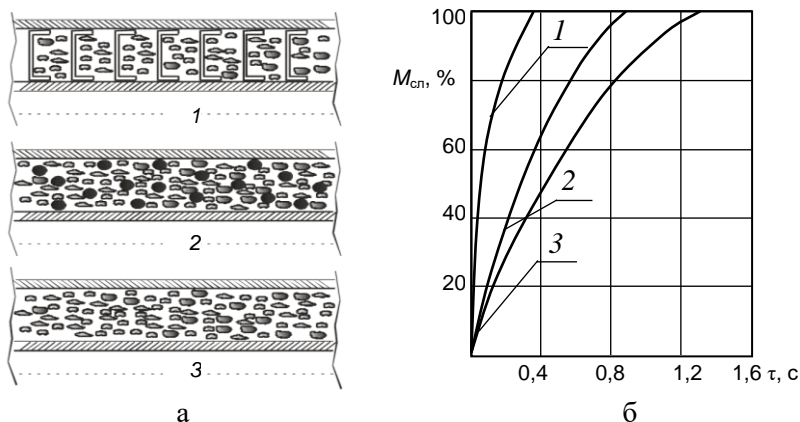


Рис. 2.27. Залежність динаміки виділення водню від конструкції інтенсифікатора теплообміну:

1 – шар МГ із пластинами оребрення завтовшки $\delta_{\text{пл}} = 0,0001 \text{ м}$ і кроком $l = 0,002 \text{ м}$; 2 – шар МГ із порошковою сумішшю міді δ від 30 до 40 мкм; 3 – шар МГ без елементів інтенсифікації

Отримані результати свідчать про істотну ефективність реалізованих методів інтенсифікації для процесу десорбції водню. У ході розрахункового дослідження показано, що метод інтенсифікації сорбційного процесу шляхом оснащення МГ пластинами оребрення дає наступну перевагу: динаміка десорбції водню із шару МГ, оснащеного мідними пластинами оребрення, в 2,5 рази вище, ніж із шару МГ з додаванням порошкової суміші, й в 3,7 рази вище, ніж із шару МГ без елементів інтенсифікації.

Поліпшення динаміки вилучення водню у випадку застосування порошкової суміші є наслідком тільки високої теплопровідності частинок міді й може бути відчутним лише при значному вмісті їх у суміші. Ефективна теплопровідність порошкового шару лімітується контактними опорами між частками компонентів, що не дозволяє досягти значного

ефекту.

При виборі конструкцій теплопередаючої матриці необхідно враховувати наступні умови:

а) температура пластини оребреньня, що інтенсифікує теплопередачу у будь-якій точці шару, повинна бути не менше температури, що забезпечує технологічний процес;

б) параметри пластини оребреньня мають відповідати умові передачі максимальної кількості теплоти з одиниці поверхні;

в) при створенні пластин оребреньня важливо забезпечити такі її конструктивні параметри, які б при заданому ступені інтенсифікації теплообміну мали мінімальну масу, зручні для технології виготовлення розміри, достатню міцність, простоту монтажу й мінімальну вартість матеріалу.

Переваги методу інтенсифікації сорбційного процесу шляхом розміщення в генераторах-сорберах пластин оребреньня є відправним пунктом для спрямування подальших досліджень, що забезпечують вирішення проблем підвищення ефективності металогідридних елементів тепловикористовуючих установок.

З цією метою було розглянуто можливості інтенсифікації процесу тепломасопереноса в МГ за рахунок зміни геометрії внутрішнього оребреньня генератора-сорбера і встановлено її вплив на динаміку процесу залежно від товщини та висоти пластин оребреньня й відстані між ними.

На першому етапі досліджень за допомогою математичної моделі взаємодії МГ із воднем було визначено вплив товщини пластини оребреньня на динаміку вилучення водню. Об'єктом дослідження обрано елемент генератора-сорбера, розрахункову схему якого наведено на (рис. 2.28).

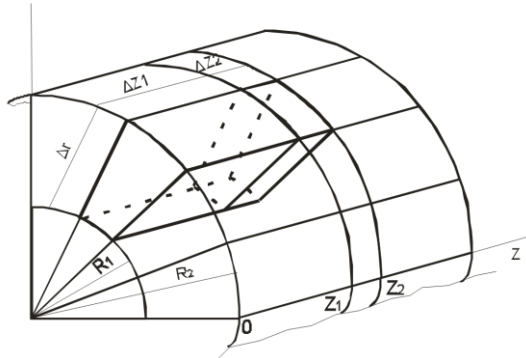


Рис. 2.28. Схема розрахункового елемента:
 Δz_1 – товщина металогідриду; Δz_2 – товщина мідної пластини оребрення; Δr – висота оребрення

Прийнявши значення товщини пластини оребрення ГС в умовах чисельного експерименту такою, що дорівнює одиниці, було досліджено зміну тривалості процесу десорбції при незмінному розмірі висоти й відстані між пластинами залежно від зміни параметрів процесу (рис. 2.29).

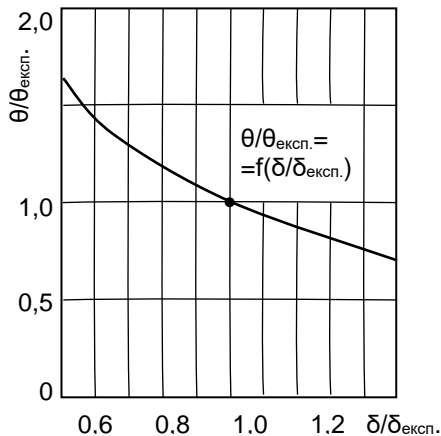


Рис. 2.29. Вплив товщини мідної пластини оребрення на тривалість процесу десорбції

При дослідженні впливу товщини пластини оребрення на процес десорбції встановлено, що збільшення товщини пластини від 20 % до 50 % термін процесу десорбції водню зменшується до 20 %. Стоншення пластини у тому ж діапазоні призводить до збільшення терміну десорбції до 32 %. Разом з тим слід зауважити, що виготовлення надтонкої пластини проблематично, оскільки це лімітовано можливостями технологічного характеру, які зумовлено деформацією пластин в процесі набору пакету оребрення та засипки гідридоутворюючого матеріалу в генератор-сорбер. Виходячи з теплової інерційності шару МГ, збільшення часу циклу десорбції призведе до зменшення продуктивності та зниження економічності, зумовлених непродуктивними втратами теплоти, викликаними перегрівом шарів МГ, розташованих поблизу гріючої поверхні, до більш високих температур. Таким чином, встановлено, що для розробленої конструкції ГС найбільш прийнятний діапазон зміни товщини пластини оребрення $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м знаходиться в межах 20 %.

На наступному етапі розрахунково-теоретичних досліджень було визначено вплив висоти мідної пластини оребрення на динаміку процесу десорбції водню.

Задля цього розглянуто порівняння інтенсивності вилучення водню із двох моделей ГС з товщиною пластини оребрення $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м. У першій моделі співвідношення $h/l = 5,3$, у другій – $h/l = 8,0$. Відстань між пластинами обрано, виходячи з забезпечення однакової маси МГ у зазорах між пластинами.

Результат розрахунків свідчить, що у термін $\tau = 200$ с (рис. 2.30) в першій моделі інтенсивне розкладання МГ відбувається тільки в зоні, найбільш наближеній до поверхні, що гріє. У другій моделі процес сорбції поширюється на більш значну відстань від нагрівача, що відповідає 75 % об'єму МГ. Це пояснюється тим, що при однаковій масі МГ у зазорах між пластинами щільність установки пластин у другій моделі більш висока. Тому градієнт між температурою десорбції й температурою гріючої поверхні для зон шару, віддалених від поверхні підводу теплоти, менше, ніж у першій моделі. В результаті чого просування теплового фронту десорбції водню в зонах шару МГ,

металоконструкції до маси гідриду.

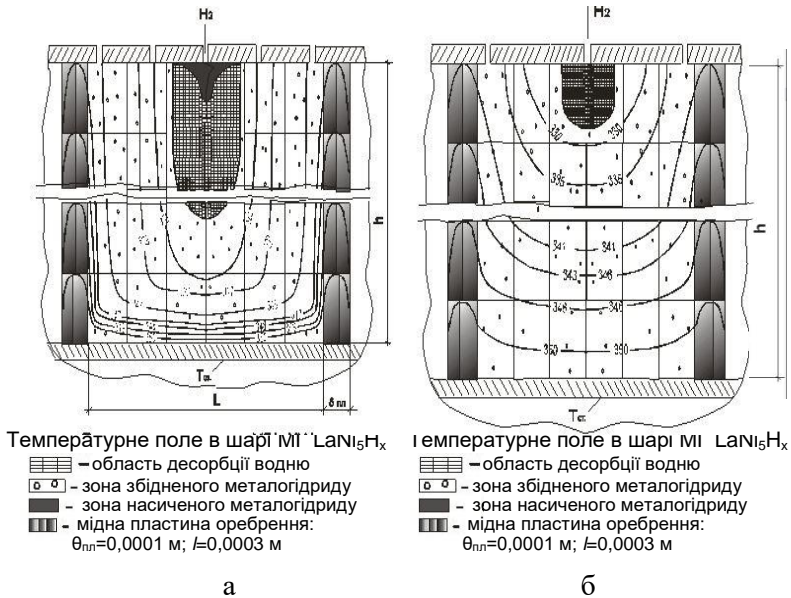


Рис. 2.31. Розподіл температурного потенціалу в ГС для інтервалу $\tau = 400 \text{ с}$:

$a - h/l = 5,3, \delta_{пл} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}; b - h/l = 8,0, \delta_{пл} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$

Для визначення впливу просторового інтервалу між пластинами оребрення на тривалість процесу було використано п'ять моделей ГС, з наступними характеристиками: товщина пластини оребрення $\delta = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, крок між пластинами дорівнював відповідно $l_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $l_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $l_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $l_4 = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $l_5 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

Встановлено, що при більш щільній установці пластин оребрення процес десорбції суттєво інтенсифікується. Проте, збільшення кількості пластин оребрення на одиницю довжини ГС веде до зменшення об'єму МГ і, як наслідок, до зменшення вмісту в ньому водню (до 13 %). У зв'язку із цим необхідно обирати відстань між пластинами оребрення та їх товщину з урахуванням цього фактору з огляду на забезпечення прийнятних показників ГС при заданих геометричних параметрах.

За результатами розрахунків визначено, що в області малої щільності установки пластин $l_5 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ м тривалість процесу десорбції в 1,7 рази вище в порівнянні з варіантом, для якого $l_3 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ м. При $l_5 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ м динаміка десорбції водню відрізняється від ГС без елементів оребрення не більше, ніж на 25 %, отже, подальше збільшення кроку між пластинами недоцільне.

Разом з тим тривалість процесу десорбції водню в області більш частій установки пластин $l_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м в 2,6 рази менше в порівнянні з $l_3 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ м. Подальше зменшення кроку між пластинами оребрення призводить до суттєвого збільшення співвідношення показників маси металоконструкції з урахуванням металу матриці й маси гідриду.

Результати досліджень представлені на рис. 2.32, 2.33.

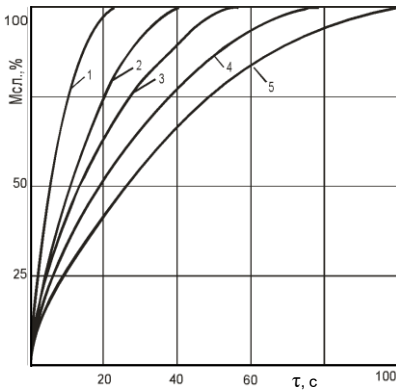


Рис. 2.32. Динаміка десорбції залежно від відстані між пластинами оребрення:

$\delta_{пл} = 1 \cdot 10^{-4}$ м; 1 – $l = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м;
 2 – $l = 3,0 \cdot 10^{-3}$ м; 3 – $l = 5,0 \cdot 10^{-3}$ м;
 4 – $l = 7,0 \cdot 10^{-3}$ м; 5 – $l = 1,0 \cdot 10^{-2}$ м

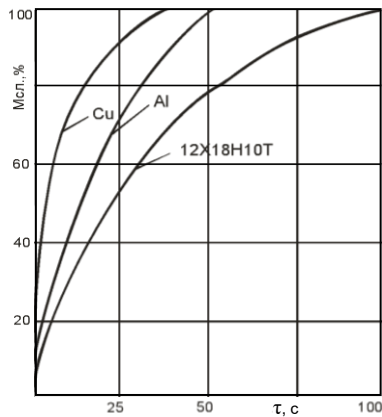


Рис. 2.33. Вплив матеріалу пластини оребрення на тривалість процесу десорбції:
 $h/l = 5,3$; $\delta_{пл} = 1 \cdot 10^{-4}$ м

Таким чином, на підставі проведених розрахунків можна зробити висновок про те, що для конструкції ГС з тепло-передаючою матрицею зазор між пластинами оребрення не має перевищувати $5 \cdot 10^{-3}$ м.

Аналіз ефективності процесу тепломасопереноса в МГ при оснащенні ГС мідним, алюмінієвим і сталевим пакетом оребрення засвідчив, що застосування міді для виготовлення пластин оребрення скорочує тривалість процесу в 2,5 рази в порівнянні із тривалістю десорбції водню в ГС з ребрами, виготовленими зі сталі. Безумовна перевага мідного пакета оребрення над іншими більш ніж очевидна. Проте, можливість широкого застосування мідних пластин оребрення стримується відносно високою вартістю цього матеріалу. При розробці режиму експлуатації ГС вирішальне значення має витрата водню на виході із пристрою.

Тому вибір матеріалу й геометрії внутрішнього оребрення, що забезпечують заданий споживачем закон зміни подачі водню в часі з необхідним рівнем тиску, є визначальним для забезпечення надійної й економічної роботи генератора-сорбера.

Отримані в результаті розрахунково-теоретичного дослідження дані стосовно раціональної геометрії внутрішнього оребрення для конкретної моделі ГС є базовою інформацією, яка є необхідною для створення зразків металогідридної техніки цільового призначення на науковій основі.

Розглянемо використання вищенаведеної методики розрахунку тепломасообмінних характеристик металогідридних елементів для створення високоефективних конструкцій генераторів-сорберів технологічних систем водневої енергетики.

З цією метою результати комплексних досліджень процесів взаємодії водню з металогідридами було використано для створення універсального елемента генератора-сорбера, який конструктивно виконано за схемою «труба в трубі», схему якого наведено на рис. 2.34.

Простір для розміщення інтерметаліда утворено трубою 1 ($\text{Ø } 50 \times 2$ мм), денцями 2 і 6 і трубою 3 ($\text{Ø } 22 \times 2$ мм), у якому розташовано трубчатий електронагрівач 4 патронного типу потужністю 1,6 кВт (ТЕНП 30.16.1,6 Н220). Довжина генератора-сорбера становить 280 мм. Подача й відбір водню здійснюється по колектору 7, який виготовлено зі сталевий труби $\text{Ø } 6 \times 1$ мм, яку перфоровано отворами $\text{Ø } 1,1$ мм. Перфорацію виконано у вигляді чотирьох рівновіддалених один від

одного рядів отворів, розташованих вздовж трубки із кроком 10 мм. Перфорована ділянка колектора покрита фільтруючим елементом з листової пористої нержавіючої сталі (ФНС-2.3), що забезпечує фільтрацію на рівні 2 мкм, для запобігання попаданню частинок інтерметаліда в газову лінію. Загальна площа прохідного перетину для водню становить 107 мм². Для підведення й відбору водню ГС має штуцер 8 для сполучення з колекторами через порожнину, що утворена денцями 6 і 14. На трубі 1 розташовано оболонку для охолодження 9, яку виконано з труби Ø 63×1 мм. Подача води здійснюється через патрубки 10 і 11. Генератор-сорбер містить пакет внутрішнього поперечного оребрення з мідних пластин 12 товщиною 0,1 мм, які встановлено з натягом по поверхні труб 1 і 3.

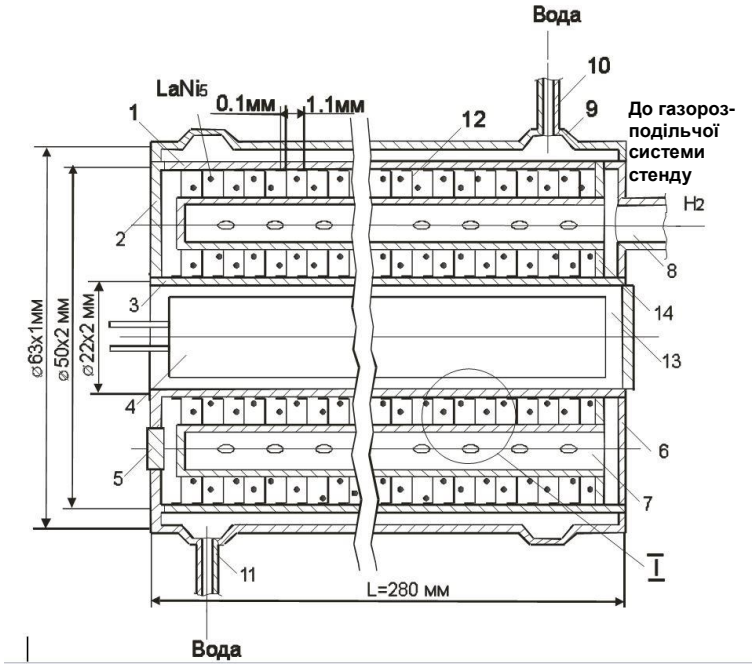


Рис. 2.34. Схема генератора-сорбера

Крок між пластинами оребрення становить 1,1 мм. Для зменшення термічного опору простір між трубою 3 і електронагрівачем заповнено мідним порошком 13. Маса генератора-сорбера без інтерметаліда й електронагрівача становить 2,15 кг (рис. 2.35).



Рис. 2.35. Генератор-сорбер з електронагрівачем та теплопередаючою матрицею

Попередньо активований гідридоутворюючий матеріал на основі інтерметаліду LaNi_5 в кількості 1,140 кг засипано у ГС через отвір 5.

Випробування розробленого зразка ГС проведено при тисках нагнітання 5,0 і 6,0 МПа. Для цього на поверхні електронагрівача підтримувалася температура на рівні 573 К. Результати експериментального дослідження представлено на рис. 2.36.

На рис. 2.37 представлені розрахункові й експериментальні видаткові характеристики розробленої конструкції ГС.

Відхилення значень масової витрати водню, що отримано за результатами розрахунку та в експерименті, не перевищували 4 %.

Отримані дані представляють не тільки значний інтерес для з'ясування механізму досліджуваного явища, але й служать базою для визначення теплових втрат у сорбційному процесі.

Результати комплексних експериментальних та розрахункових досліджень термосорбційної взаємодії МГ із воднем дозволяють визначити потенціали переносу (температуру, тиск, питомий масовміст водню) сорбційного процесу в ГС у фіксований момент часу, що на етапі

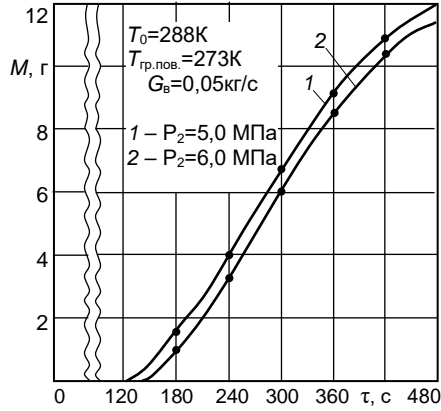


Рис. 2.36. Видаткові характеристики універсального зразка генератора-сорбера

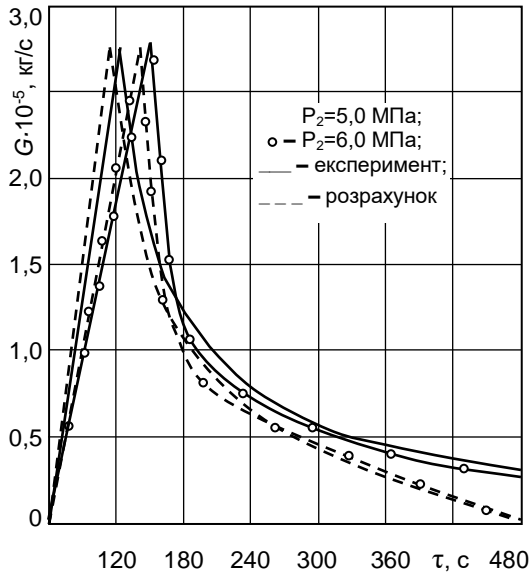


Рис. 2.37. Зміна витрати водню в часі в ГС з теплопередаючою матрицею

проектування конструкцій ГС забезпечують вибір оптимальних, геометричних й експлуатаційних параметрів шляхом визначення кількісної оцінки втрат ексергії в основних елементах системи.

Ключовим питанням при розробці конструкції й виборі режимів роботи ГС є забезпечення високої термодинамічної ефективності термохімічного процесу для одержання заданого ефекту. На основі цього можуть бути визначені резерви подальшого вдосконалювання окремих процесів і всього циклу.

У ГС до зовнішніх втрат слід віднести втрати, пов'язані з умовами взаємодії системи з навколишнім середовищем, до внутрішніх – втрати, пов'язані з недосконалістю перехідного процесу циклу при нагріванні металогідріда, з гідравлічним опором шару металогідріда, фільтрів, газорозподільних клапанів, наявністю шкідливого простору.

Визначимо втрати ексергії для запропонованої конструкції ГС із внутрішнім діаметром 0,046 м, довжиною 0,15 м з пакетом оребрення з мідних пластин завтовшки $\delta_{\text{пл.}} = 1 \cdot 10^{-4}$ м і зазором між ними $l = 1,1 \cdot 10^{-3}$ м.

Зовнішня необоротність в МГ елементах зумовлена наявністю кінцевої різниці температур в процесах передачі тепла між робочим тілом і джерелом та скидом теплоти, що призводить до втрат ексергії в системі, тобто недовикористанню температурного потенціалу теплоти, який у випадку більш термодинамічно досконалої організації процесу підведення тепла дозволив би одержувати більшу роботу.

Максимальну корисну роботу буде отримано в системі «гаряче джерело – робоче тіло – холодне джерело» в разі, якщо температура робочого тіла в процесах підводу й відводу теплоти дорівнюватиме температурі зовнішніх джерел. Наявність кінцевої різниці температур призводить до втрат ексергії системою, зниження яких можна досягти за рахунок зменшення різниці температур між робочим тілом і джерелами теплоти в процесі термосорбційної взаємодії МГ з воднем (рис. 2.38).

Аналіз втрат ексергії свідчить, що при одній і тій же різниці температур втрати ексергії в процесі відводу тепла в 1,3 рази більше, ніж у процесі підводу теплоти. Тому для зниження втрат ексергії в процесі сорбції доцільно зменшення різниці температур між робочим тілом і холодним джерелом. Як правило, температура скидання тепла

визначається параметрами навколишнього середовища й коливається в обмеженому діапазоні, який визначається кліматичними факторами і знаходиться у межах: 263 К взимку й 303 К влітку.

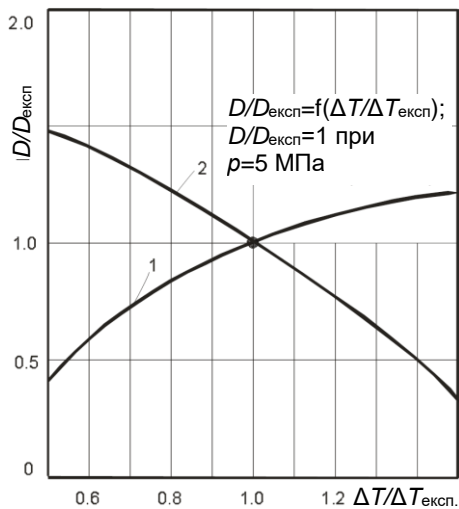


Рис. 2.38. Залежність втрат ексергії від різниці температур в процесах теплообміну: 1 – між гарячим джерелом і робочим тілом; 2 – між холодним джерелом і робочим тілом

Зміна температури гарячого джерела має більш широкий діапазон і визначається конкретними умовами одержання або утилізації теплоти. Для реальних термохімічних систем, що використовують як сорбенти гідридоутворюючі оборотні металогідриди, верхній температурний діапазон не перевищує 673 К. Збільшення верхнього температурного рівня призводить до інтенсивного зростання тиску, Тому у реальних термохімічних системах максимальний тиск, як правило, обмежено значеннями $p \approx 26,0\text{--}30,0$ МПа.

Згідно з отриманими даними, втрати ексергії в термосорбційних процесах, проведених при різниці температур, необхідній для забезпечення заданого рівня інтенсивності теплообміну МГ із

теплоносієм і хладоагентом, сягають 43 %. Термодинамічна недосконалість нестационарного тепломасопереноса в МГ зумовлена збільшенням його термічного опору в процесі десорбції водню, пов'язаного з виникненням баластного гідридоутворюючого матеріалу на шляху поширення теплового потоку, що погіршує теплотехнічні показники системи. Тому, для зменшення термічного опору й, отже, інтенсифікації процесу теплообміну, в шарі металогідриду розташовують пластини оребрення з високотеплопровідного металу.

Зміну втрат ексергії в процесі десорбції за умови фіксованої товщини пластини оребрення й змінної товщини шару МГ наведено (рис.2.39).

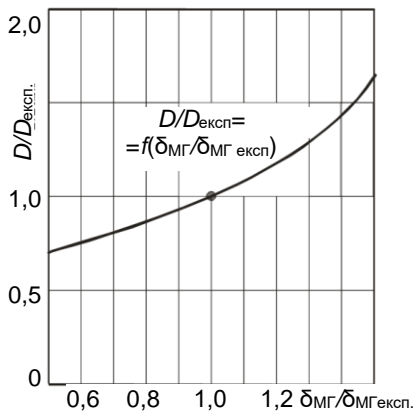


Рис. 2.39. Вплив товщини шару МГ на зміну втрат ексергії

Аналіз результатів свідчить, що збільшення розміру шару МГ призводить до зростання його термічного опору і пов'язаного із цим градієнтом температури вздовж товщині шару, що призводить до росту витрат теплоти, зумовлених додатковим перегрівом зон шару МГ поблизу гріючої поверхні, і, отже, до збільшення втрат ексергії.

Зміну втрат ексергії в процесі десорбції, для фіксованої товщини шару МГ і змінної товщини пластини оребрення наведено на рис. 2.40. Результати досліджень дозволяють зробити висновок про те, що

стовщення пластини оребрення призводить як до інтенсифікації сорбційного процесу, так і до мінімізації втрат ексергії.

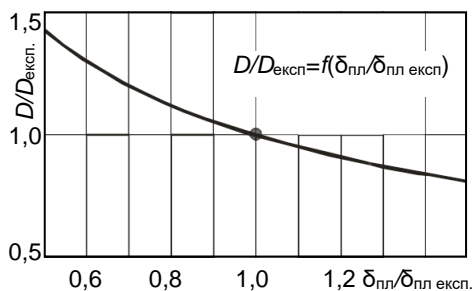


Рис. 2.40. Вплив товщини пластини оребрення на змінювані втрати ексергії

Циклічна робота установки пов'язана зі знакозмінними тепловими навантаженнями, обумовленими періодичним нагріванням і охолодженням. Це призводить до додаткових витрат теплоти на нагрівання металогідріда й металоконструкції й, отже, до додаткових витрат ексергії.

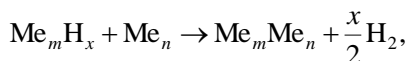
Для підвищення ефективності процесу генерації водню необхідне здійснення додаткових технічних заходів, спрямованих на повернення в цикл теплоти, яка втрачається в процесі охолодження при сорбції водню.

Так, втрати ексергії через недосконалість перехідного процесу циклу при нагріванні металогідріда від 293 К до 473 К становлять 44 %.

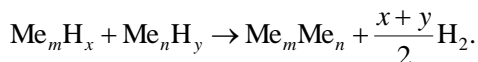
На підставі результатів розрахунково-теоретичних досліджень можна визначити конструктивні характеристики ГС, виходячи з мінімізації ексергетичних втрат і оптимізації співвідношення показників маси гідріду й маси металоконструкції.

3.1. Автономна автотермічна система зберігання та генерації водню

Окремий клас генераторів водню являють металогідридні системи, принцип дії яких базується на використанні хімічної взаємодії між спорідненими сполуками та мають у своєму складі водень. У таких системах одержання водню з металогідридів з застосуванням автотермічних процесів термохімічної взаємодії гідридоутворюючих речовин базується на використанні внутрішньої енергії первинних реагентів [1–7]. Сутність методу полягає в наступному. Водневовмісну сполуку формують з гідриду металу й металу, або із двох різних гідридів, метали яких мають значну хімічну спорідненість і характеризуються однотипними кристалічними ґратами із близькими за величинами атомними радіусами, що здатні утворювати між собою хімічні сполуки – інтерметаліди. В результаті термохімічної реакції виділяється кількість теплоти, якої достатньо для розриву зв'язку метал–водень і виділення останнього з гідриду [8]. При цьому інтерметалічні сполуки, що утворюються, не повинні за даних умов взаємодіяти з воднем. Процес генерації водню у разі використання системи метал – металогідрид реалізується у такий спосіб:



або



при взаємодії двох металогідридів.

Залежно від початкових компонентів і їх властивостей реакції синтезу інтерметалічних сполук можуть проходити як у режимі теплового вибуху, так і в режимі пошарового горіння, відповідно й процес виділення водню з гідридів може проходити з відповідними швидкостями. Проте, як для першого, так і для другого випадків існують обмеження: висока екзотермічність реакції й висока залежність швидкості реакції від температури. У результаті реакції виділяється водень в головній фазі, а продукти реакції являють собою пористі зливки інтерметалічних сполук.

Таким чином, з енергетичної точки зору виділення водню з гідридів з використанням процесу АСГВ є різновидом термохімічного способу генерації водню, за яким процес типової взаємодії водневомісного металогідриду з зовнішнім джерелом енергії в формі теплоти замінюється екзотермічною хімічною реакцією.

Для практичного застосування цього методу необхідно з'ясувати, які ж початкові компоненти повинні використовуватися для формування водневомісної суміші з метою організації найбільш прийняттого процесу одержання водню як за критерієм мінімуму споживаної енергії, так і за критерієм мінімальних масогабаритних характеристик усієї системи зберігання і подачі автотермічної системи генерації водню (АСГВ).

Задля оцінки доцільності використання методу АСГВ з метою виділення водню з гідридів необхідне проведення термодинамічного аналізу. В літературі є інформація з термодинамічних характеристик реакцій утворення карбідів, боридів, нітридів і інших сполук [9–12]. Публікацій щодо реакцій утворення інтерметалідів значно менше, що обумовлено відсутністю в довідковій літературі даних щодо їх теплофізичних характеристик (наприклад, дані про теплоємності й ентропії). Проте, є різні емпіричні й напівемпіричні дані, що дозволяють із достатнім ступенем достовірності оцінювати необхідні для аналізу параметри [13, 14].

Умовою перебігу будь-яких процесів є негативне значення зміни як енергії Гіббса G (для ізобарно-ізотермічних процесів), так і енергії Гельмгольца F (для ізохорно-ізотермічних процесів), тобто повинна

виконуватися умова: $dg < 0$ або $df < 0$ [15]. Слід зазначити, що в результаті перебігу в системі незворотних спонтанних процесів при досягненні в ній рівноваги обидві ці функції досягають мінімальних значень. Оскільки реакції утворення інтерметалідів від тиску практично не залежать [16], а швидкості газогенерації високі, вважається, що процес виділення водню відбувається при постійних значеннях температури й тиску. У цьому випадку процес генерації буде визначатися зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу, тобто енергії Гіббза, згідно з рівнянням

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

де T – температура процесу, К; S – ентропія системи, Дж/К; H – ентальпія системи, Дж; $\Delta H = Q_p$; у свою чергу зміна ентропії визначається за формулою $\Delta S = \mu C_p \ln(T_2/T_1)$, де Q_p – тепловий ефект реакції, Дж; C_p – ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К); μ – маса 1 кмоль речовини, кг; T_1 і T_2 – початкова й кінцева температури процесу, К.

У випадку перебігу реакції за нормальних початкових умов ентальпія й ентропія системи визначаються наступним чином:

$$\Delta H_0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4;$$

$$\Delta S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 - \Delta S_3 - \Delta S_4,$$

де індекси 1 і 2 ставляться до першої й другої початкових речовин, а 3 і 4 відповідно до першого й другого продуктів реакції.

Таким чином, щоб оцінити можливість перебігу реакції необхідно визначити відповідне значення енергії Гіббза. У випадку, якщо зміна енергії Гіббза за конкретних умов проведення процесу має від'ємне значення, ($dG < 0$), то має місце процес автотермічного синтезу.

У роботі [16] наведені результати розрахунків адіабатичної температури реакцій утворення деяких інтерметалічних сполук, яка має переважаче значення для оцінки можливості виділення водню з гідридів методом автотермічного синтезу (АС) на борті енергоустановки.

Результати термодинамічних розрахунків реакцій одержання водню за цією методикою представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні властивості процесів виділення водню з гідридів з використанням реакції автотермічного синтезу

№ реакції	Тип реакції	Молек. маса суміші, кг	Масова частка водню, %	Термодинамічні властивості реакції			$T_{\text{нач}}, \text{K}$	$T_{\text{алт}}, \text{K}$
				$\Delta H_{298}, \text{кДж}$	$\Delta S_{298}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$\Delta G_{298}, \text{кДж}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$2\text{AlH}_3 + 2\text{Fe} \rightarrow 2\text{FeAl} + 3\text{H}_2$	171,66	3,5	-171,66	328,68	-175,7	293	1173
2	$2\text{AlH}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeAl}_2 + 3\text{H}_2$	115,8	5,2	-56,39	385,5	-171,3	293	1221
3	$6\text{AlH}_3 + 2\text{Fe} \rightarrow 2\text{FeAl}_3 + 9\text{H}_2$	291,6	6,2	-156,18	991,6	-451,67	293	1277
4	$10\text{AlH}_3 + 4\text{Fe} \rightarrow 2\text{FeAl} + 3\text{H}_2$	523,22	5,7	-261,42	1596,6	-737,03	293	1438
5	$2\text{AlH}_3 + 2\text{Cu} \rightarrow 2\text{CuAl} + 3\text{H}_2$	187,04	3,21	-56,82	330,48	-155,3	293	899
6	$2\text{AlH}_3 + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{NiAl} + 3\text{H}_2$	177,34	3,4	-211,68	314,72	-305,5	293	3606
7	$6\text{AlH}_3 + 4\text{Ni} \rightarrow 2\text{Ni}_2\text{Al}_3 + 9\text{H}_2$	414,6	4,3	-273,5	928,9	-605,3	293	1961
8	$6\text{AlH}_3 + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{NiAl}_3 + 9\text{H}_2$	297,1	6,1	-160,38	986,6	-454,39	293	1901

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	$2\text{AlH}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaAl}_2 + 3\text{H}_2$	100,03	5,9	-195,08	316,82	-289,5	293	1352
10	$2\text{AlH}_3 + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{LiAl} + 3\text{H}_2$	73,8	8,1	-92,14	316,54	-104,47	293	1835
11	$4\text{AlH}_3 + \text{Li} \rightarrow \text{LiAl} + 3\text{Al} + 6\text{H}_2$	115	10,4	-12,27	740,54	-232,9	293	1835
12	$2\text{TiH}_2 + 2\text{AlH}_3 \rightarrow 2\text{TiAl} + 5\text{H}_2$	159,7	6,9	127,22	580,02	-45,6	293	1654
13	$\text{AlH}_3 + \text{LiH} \rightarrow \text{LiAl} + 2\text{H}_2$	37,92	10,5	44,63	230,96	-24,2	293	1835
14	$\text{TiH}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl} + \text{H}_2$	76,86	2,56	52,21	95,92	23,62	544	1654
15	$2\text{TiH}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl} + \text{Ti} + 2\text{H}_2$	127	3,15	179,8	227,4	112,04	791	1654
16	$\text{TiH}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{TiFe} + \text{H}_2$	105,73	1,89	86,98	100,04	57,17	869	1110
17	$\text{TiH}_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{TiNi} + \text{H}_2$	108,57	1,84	60,4	101,02	30,3	598	1110
18	$\text{LiH} + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{LiAl} + \text{H}_2$	69,84	2,86	66,46	212,2	3,16	901	1835
19	$2\text{LiH} + \text{Al} \rightarrow \text{LiAl} + \text{Li} + \text{H}_2$	43	4,65	123,93	109,56	91,28	1137	1835

Як впливає з даних таблиці, використовуючи ті самі компоненти, що вступають у реакцію, процес виділення водню можна організувати по-різному. Наприклад, при взаємодії гідриду титану й алюмінію при початковій температурі 544 К по реакції 1 виділиться 2,56 % масових водню. При взаємодії тих же компонентів за реакцією 2 кількість водню, що виділяється, у порівнянні з реакцією 1 збільшиться до 3,15 % масових, але при цьому температура попереднього нагрівання компонентів повинна бути не нижче 790 К. Теоретично вигідним є процес виділення водню, що проходить за реакцією 13, тому що в цьому випадку при кімнатній температурі виділиться більш 10 % масових водню. Проте, на практиці сформувати водневомісний зразок з рівномірним об'ємним розподілом літію досить складно в силу особливостей його фізико-хімічних властивостей [17–19]. При цьому очевидно, що максимальна температура процесу може бути отримана в тому випадку, якщо початкові реагенти вибираються в оптимальному співвідношенні, й після завершення реакції синтезу в системі не залишається речовин, які не прореагували. В протилежному випадку вони будуть виступати в ролі баласту й понизять температуру горіння системи. Особливий інтерес представляє процес виділення водню із суміші, яка містить гідрид алюмінію. Енергія утворення гідриду алюмінію в порівнянні з іншими речовинами незначна ($\Delta H_{298} = 11,4$ кДж/моль), у зв'язку з чим енергетичні витрати, необхідні на його розкладання, також незначні. Тому використання гідриду алюмінію характеризується найбільш високою адиабатичною температурою й значною продуктивністю генерації водню в процесі автотермічного синтезу.

Тож, при оцінці можливості одержання водню за технологією АС інтерметалідів у першу чергу доцільно розглянути можливість використання гідриду алюмінію, а відповідно, і можливість утворення в результаті даного процесу алюмінідів [20], тобто інтерметалічних сполук на його основі.

Як впливає з роботи [14], існує ряд алюмінідів, що мають різні термодинамічні властивості. Визначено, що всі алюмініди можна розділити на три групи. Для одержання алюмінідів, що належать до першої групи (наприклад, $Ti+Al$, $U+2Al$), необхідний попередній підігрів.

Наприклад, для синтезу $TiAl$ необхідний підігрів до ≈ 600 К (для таких систем $T_{Ад} < T_{Пл}$). Синтез алюмінідів, які належать до другої групи ($Ni+Al$, $Co+Al$ і ін.), можливий за кімнатних температур. Для цих систем $T_{Ад} = T_{Пл}$. Компоненти третьої групи починають випаровуватися за $T < 1000$ К, у зв'язку із чим при визначенні можливості їх синтезу необхідно враховувати ці процеси ($Ca+2Al$, $Pr+2Al$, $Pt+Al$), які мають місце, і для таких систем $T_{Ад} > T_{Пл}$. Необхідно відзначити, що такий розподіл досить умовний, адже перебіг процесу автотермічного синтезу у значній мірі залежить від організації й умов перебігу реакції.

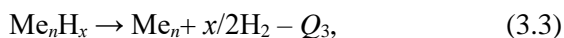
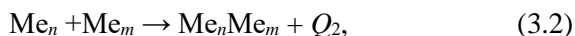
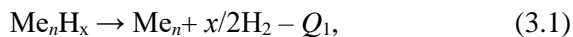
Для математичного моделювання процесу генерації водню методом АС було використано методику, в основу алгоритму розрахунку якої покладено універсальний термодинамічний підхід для визначення характеристик рівноваги довільних гетерогенних систем, заснований на принципі максимуму ентропії [21]. Цей метод дозволяє узагальнено описати будь-який високотемпературний стан за допомогою фундаментальних законів термодинаміки незалежно від умов і способів досягнення рівноваги в системі.

Для формулювання завдання термодинамічного моделювання необхідно визначити показники досягнення рівноваги досліджуваної системи з навколишнім середовищем. Це можуть бути або чисельні значення термодинамічних характеристик, або функціональні співвідношення між ними.

Для опису досліджуваної системи як матеріального об'єкта необхідно знати хімічний вміст утворюючих її хімічних елементів. Внутрішні й міжфазні взаємодії описуються модельними термодинамічними співвідношеннями, для замикання яких використовуються термодинамічні властивості індивідуальних речовин, що є компонентами реакції.

Для одержання аналітичних залежностей, що описують, зокрема, температуру процесу генерування й кількість водню, від фізико-хімічних властивостей компонентів реакції, доцільно залучення методів теорії планування експерименту [22–25], що дозволяє варіювати декількома факторами одночасно й оцінювати їх комплексний вплив на характер перебігу процесу взаємодії.

Результати матеріального і енергетичного балансів свідчать, що кількість використаного в реакції гідриду обмежується кількістю теплоти, яка виділяється в результаті утворення інтерметаліда і є достатньою для організації процесу розкладання гідриду. Схематично цей процес можна представити в такий спосіб:

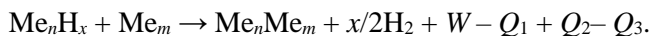


де Q_1 – кількість теплоти, необхідної для початку реакції розкладання гідриду. Ця кількість теплоти, як і кількість теплоти, необхідна для ініціювання реакції АСГВ інтерметалідів Q_1^* , забезпечується за рахунок енергії зовнішнього джерела W , тобто $W \geq Q_1 + Q_1^*$.

Реакція (3.1) характеризує первісну стадію процесу розкладання гідриду в локальному місці підведення теплоти від зовнішнього джерела. Реакція (3.2) характеризує процес утворення інтерметаліда методом АСГВ, одним з компонентів якого є метал, отриманий у результаті розкладання гідриду.

Реакція (3.3) характеризує подальший процес розкладання гідриду з використанням теплоти, що виділилася в результаті реакції АСГВ.

Сумарну реакцію можна представити у вигляді



Перебіг цієї реакції можливе, якщо дотримуються умови:

$$W \geq Q_1 + Q_1^*; \quad Q_2 \geq Q_1 + Q_3.$$

Як свідчать результати термодинамічного аналізу процесу генерації водню, одержати хімічний склад кінцевих продуктів реакції досить важко. Так, наприклад, при утворенні алюмінідів нікелю температура

процесу, а відповідно і швидкість реакції й хімічний склад продуктів реакції, залежать від дисперсності початкової сполуки, підведеної теплоти й початкової температури зразка. Процес генерації водню буде визначатися реакцією утворення кінцевого інтерметаліду, тобто ефективністю організації процесу синтезу. У зв'язку із цим скористуємось рівнянням теплового балансу для водневовмісного зразка, реакція якого ініціюється зовнішнім джерелом теплоти, яке можна записати наступним чином:

$$c_v V \frac{dT}{dt} = NVW_1 - NVW_2 + WS - aS(T - T_0) - \sigma S(T^4 - T_0^4),$$

де V – об'єм зразка, м^3 ; S – площа вільної поверхні зразка, м^2 ; t – час процесу, s ; T_0 , T – початкова температура й температура процесу відповідно, К ; N – кількість елементарних комірок порошкової водневовмісної системи в одиниці об'єму, м^{-3} ; W_1 , W_2 – екзотермічна швидкість реакції утворення інтерметалічної сполуки й ендотермічна швидкість розкладання гідриду відповідно, м/с ; c_v – об'ємна теплоємність зразка $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; a – коефіцієнт теплообміну зразка з навколишнім середовищем, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; σ – коефіцієнт випромінювання зразка в навколишнє середовище, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; W – питома потужність ініціюючого зовнішнього джерела, $\text{Вт}/\text{м}^2$.

Кількість елементарних комірок N в одиниці об'єму визначається як

$$N = \frac{1}{4/(3\pi R_N^3)},$$

де R_N – радіус комірки, пов'язаний з радіусом гідридного компонента R_r та який визначається за аналогією із процесом утворення інтерметаліда в такий спосіб:

$$R_N = R_r^3 \left(1 + \frac{\mu_M v_M \rho_r}{\mu_r v_r \rho_M} \right) (1 - \Pi)^{-1},$$

де μ_m , μ_r – атомні маси металу й гідриду відповідно, кг; v_m , v_r – стехіометричні коефіцієнти при металевій і гідридній складових суміші; ρ_m , ρ_r – щільність металу й гідриду відповідно, кг/м³.

Інтенсивність тепловиділення при реакції утворення інтерметалідів W_1 можна визначити, виходячи зі швидкості тепловиділення при нагріванні початкової порошкової суміші й розчиненні твердих фаз у рідких фазах, а також із сумарної швидкості плавлення твердих фаз у системі [26, 27], а швидкість теплопоглинання W_2 буде визначатися швидкістю розкладання вхідного гідриду.

Теплофізичні характеристики процесу генерації водню методом автотермічного синтезу залежать від макрокінетики процесів утворення інтерметалічної сполуки й процесів виділення водню з фільтрацією його крізь початкову суміш вхідних металогідридів і продукти реакції.

Процес виділення водню в результаті АСГВ інтерметалідів із твердої водневовмісної речовини в контексті теорії горіння можна віднести до процесів АСГВ інтерметалідів з дегазацією домішок [28, 29] або зі штучно введеним гарячим компонентом [30–32]. Процесу одержання водню з таких сполук властиві особливості безгазового [33], фільтраційного горіння [34], а також горіння летючих речовин [35]. Для таких систем тепломасообмін залежить не тільки від кондуктивного теплообміну, але й від конвективного (фільтраційного) тепломасопереноса. Теплофізичні характеристики процесу генерації водню в цьому випадку залежать від макрокінетики процесів утворення інтерметалічної сполуки й процесів виділення водню з фільтрацією його через початкову суміш і продукти реакції.

Як відмічалось, процеси перетворення компонентів водневовмісної сполуки залежать від її пористості й газопроникності, що впливають на теплофізичні параметри продуктів реакції. У зв'язку з цим дослідження механізму й встановлення закономірностей процесу генерації водню методом автотермічного синтезу є досить складним теоретичним завданням.

Фізичну модель з реалізації метода АС можна описати в такий спосіб. Вхідна водневовмісна сполука являє собою пресований пористий циліндричний зразок, що складається з суміші гідриду металу

(наприклад, гідриду алюмінію) і металу (наприклад, нікелю). В результаті локального нагрівання до температури, яка перевищує температуру розкладання гідриду, утворюються метал і водень. Отриманий метал (наприклад, Al) у результаті ініціювання екзотермічної реакції АСГВ утворює інтерметалічну сполуку (наприклад, NiAl, Ni₂Al₃ або NiAl₃), в результаті чого виділяється кількість теплоти, достатня для подальшого розкладання гідриду з виділенням водню. Виділений з гідриду водень внаслідок пористості зразка фільтрується під впливом перепаду тиску з зони реакції до периферійних зон. Водень, який фільтрується скрізь пори, виконує роль теплоносія, що прогріває водневовмісну сполуку і прискорює швидкість виділення водню.

Розглянемо одномірну математичну модель подібної системи з наступними основними припущеннями:

- процес генерування водню супроводжується утворенням конденсованого залишку, що має форму й розміри початкового заряду;

- у процесі генерації кінетичні характеристики перетворення безгазового й летучого компонентів залишаються постійними й не залежать від тиску;

- водень, що виділився, в умовах перебігу процесу генерації з задіяними металами не взаємодіє;

- температура водню, що виділився, та конденсованих продуктів реакції в одиниці елементарного об'єму однакові.

Макрокінетику процесів перетворення, що проходять у конденсованій та леткій системах, за аналогією з математичною моделлю горіння пористих малогазових сполук [36, 37] можна описати в такий спосіб:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} &= (1-\beta)k_1 \exp(-E_1 / RT); \\ \frac{d\alpha}{dt} &= (1-\alpha)k_2 \exp(-E_2 / RT), \end{aligned} \tag{3.4}$$

де β – ступінь перетворення конденсованої речовини (інтерметаліда); α – ступінь перетворення конденсованої складової з газоподібними

продуктами реакції (гидрида металу); k_1, k_2 – передекспоненціальний множник для конденсованих продуктів реакції та для летких відповідно; E_1, E_2 – енергія активації реакції для конденсованої фази та для фази з летким компонентом відповідно; t – час перебігу процесу; R – газова стала; T – поточне значення температури.

Швидкість фільтрації водню, який виділився в наслідок реакцій, визначається згідно з законом Дарсі:

$$V = -k_{\phi} \frac{dP}{dx}, \quad (3.5)$$

де k_{ϕ} – коефіцієнт фільтрації; x – значення координати; P – поточне значення тиску в системі, обумовлене рівнянням стану

$$P = \rho_3 RT / \mu_3, \quad (3.6)$$

де ρ_3 – щільність водню; μ_3 – молекулярна маса водню.

Пористість водневомісної сполуки i , відповідно, щільності, визначається залежно від кількості водню, що виділився:

$$\Pi \approx \Pi_0 + (1 - \Pi_0)(1 - \nu)\alpha; \quad (3.7)$$

$$\rho_4 = \rho_3 \Pi + \rho_1(1 - \Pi_0)\nu + \rho_2(1 - \Pi_0)(1 - \nu)(1 - \alpha), \quad (3.8)$$

де $\nu, (1-\nu)$ – частка безгазового й летучого компонентів відповідно; ρ_1, ρ_2, ρ_3 – щільність безгазового, летучого й газоподібного компонентів відповідно; Π_0 – початкова пористість; Π – поточна пористість.

Закон збереження відповідно до усереднення параметрів за поперечним перерізом водневомісного зразка має вигляд

$$\frac{d\rho_4}{dt} + \frac{d}{dx}(\rho_3 \Pi V) = -b_0 \rho_3 \Pi k_{\phi} (P - P_{\text{нв}}), \quad (3.9)$$

де b_0 – коефіцієнт пропорційності масообміну зразка з навколишнім

середовищем (у випадку бронювання бічної поверхні зразка $b_0 = 0$); $P_{\text{нв}}$ – тиск навколишнього середовища.

З урахуванням припущення, що температура всіх компонентів зразка в процесі генерації водню набуває однакового значення, закон збереження енергії буде мати вигляд:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_4 \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (c_3 \rho_3 P V T) - b_0 c_3 \rho_3 P k_{\phi} (P - P_{\text{нв}}) T^*, \quad (3.10)$$

де λ_4 – коефіцієнт теплопровідності водневовмісної суміші; c_{H_2} – теплоємність водню; T^* – функція, що задає значення температури водню на внутрішній стороні стінки зразка (при витіканні зі зразка за умови $P > P_{\text{нв}}$) і на зовнішній стороні стінки (при $P < P_{\text{нв}}$), тобто

$$T^* = \begin{cases} T \text{ при } P > P_{\text{нв}}; \\ T_{\text{нв}} \text{ при } P < P_{\text{нв}}. \end{cases}, \quad (3.11)$$

Тут $T_{\text{нв}}$, $P_{\text{нв}}$ – температура й тиск навколишнього середовища відповідно.

Тепломісткість системи визначається згідно з виразом

$$H = [c_3 \rho_3 \Pi + c_1 \rho_1 (1 - \Pi_0) v + c_2 \rho_2 (1 - \Pi_0) (1 - v) (1 - \alpha)] T + Q_1 \rho_1 (1 - \Pi_0) v (1 - \beta) + Q_2 \rho_2 (1 - \Pi_0) (1 - v) (1 - \alpha), \quad (3.12)$$

де Q_1 і Q_2 – теплота реакції перетворення безгазового й легкого компонентів відповідно.

Замикається система рівнянь початковими й граничними умовами, що характеризують процес генерації водню:

$$\text{при } t = 0, 0 \leq x \leq L: \Pi(x, 0) = \Pi_0; \beta(x, 0) = \beta_0; \alpha(x, 0) = \alpha_0;$$

$$T(x, 0) = T_0; P(x, 0) = P_0,$$

де L – довжина зразка вхідної пресованої суміші.

Граничні умови при ініціюванні реакції генерації водню шляхом підведення теплоти до торця зразку будуть визначатися таким чином:

$$\text{при } x = 0, T(0,t) = T, \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_0 = 0 \text{ або } P|_0 = P_{\text{нв}};$$

$$\text{при } x = L, \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ або } T = T_{\text{нв}}; \frac{\partial P}{\partial x} = 0; \text{ або } P = P_{\text{нв}}.$$

Чисельний розв'язок системи рівнянь (3.4–3.12) з урахуванням початкових і граничних умов дозволяє встановити вплив режимних факторів на процес генерації водню. Встановлено, що кількість водню, що виділився, залежить від теплового балансу процесу генерування, а ступінь його впливу на процес АСГВ залежить від ступеня екзо- і ендотермічності процесів утворення інтерметалічної сполуки й процесу розкладання гідриду, а також від умов фільтрації водню.

На рис. 3.1 показано вплив кількості водню, що генерується, на швидкість реакції. У цьому випадку величина V^* являє собою стаціонарну швидкість генерації водню броньованим зразком в адіабатних умовах.

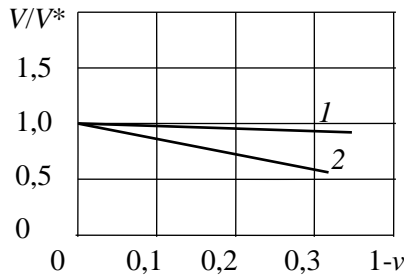


Рис. 3.1. Залежність відносної швидкості генерації водню V/V^* від кількості водню, що виділився:

$$c_2/c_1 = 1,4; \rho_2/\rho_1 = 0,5; k_{\phi} = 1 \cdot 10^4; \lambda_2/\lambda_1 = 0,75; E_2/E_1 = 2;$$

$$v_1 = 0,66; Q_2/Q_1 = 0,3; \beta_1 = 0,16; \Pi_0 = 0,25; b_0 = 1,44 \cdot 10^{-4};$$

$$1 - c_2/c_1 = 0,5; 2 - c_2/c_1 = 1$$

Оскільки процес розкладання гідриду проходить з поглинанням тепла, загальний тепловий ефект процесу знизиться, внаслідок чого швидкість реакції також уповільниться. Крім того, наявність газоподібного водню буде змінювати структуру металогібридного зразка в процесі генерації, тим самим впливаючи на його поточну пористість, а відповідно й на параметри фільтрації газу. Впродовж перебігу реакції виділення водню пористість сполуки буде зростати, відповідно й імовірність фільтрації отриманого водню скрізь сполуку, що прореагувала, також буде збільшуватися. Внаслідок цього підвищується ефективність газоутворення.

Враховуючи вартісні показники, автотермічні металогібридні системи генерації водню мають досить обмежені сфери застосування, серед яких в першу чергу слід відзначити водневі установки космічної техніки.

3.2. Металогібридні системи зберігання й подачі водню транспортного та стаціонарного призначення

Встановлені закономірності термосорбційних процесів, що проходять при взаємодії металогібридів з воднем, створений математичний апарат для моделювання тепломасопереносу, отримані дані щодо теплофізичних властивостей металогібридів, а також результати дослідження поведінки металогібридних елементів в екстремальних умовах дозволили розпочати розробку зразків металогібридних систем зберігання й подачі водню.

3.2.1. Металогібридний акумулятор для водневого стандарту частоти

Серед всіх видів вимірювань найбільш розповсюдженим є визначення часу. Ці вимірювання використовуються практично у всіх сферах життя і діяльності людини. Забезпечують єдність вимірювань часу, і частоти еталони одиниць часу і частоти. Стандарти частоти на атомах водню є приладами з високою короткочасною і довготривалою стабільністю частоти вихідного сигналу. В останні роки провідні центри

багатьох країн світу, які займаються проблемами виміру часу, стали включати їх до складу еталонів часу і частоти. Так, в обсерваторії ВМС США (The United States Naval Observatory, USNO) в системі атомного годинника використовується більше 20 водневих стандартів частоти. Сьогодні водневі стандарти застосовуються в системах глобального позиціонування (GPS, ГЛОНАСС і Galileo) [38]. Великі розміри активного водневого мазера – одна з причин його обмеженого застосування. Прагнення поліпшити масогабаритні показники приладу призвело до появи пасивного водневого стандарту частоти. Стабільність пасивного мазера гірша, ніж активного але його розміри і маса суттєво менше. Наразі створено зразки водневих стандартів частоти і часу наступного покоління, в яких використано технічні рішення, які реалізовано в приладах автономною системою генерації водню, для чого було розроблено компактний металогідридний акумулятор (МА), призначений для використання як джерело молекулярного водню у квантовому водневому стандарті частоти типу Ч1-46. Металогідридний акумулятор має генерувати водень із витратою не менш, ніж $2,5 \cdot 10^{15}$ молекул в секунду (біля $1 \cdot 10^{-10}$ м³/с). Спеціальне джерело теплової енергії для нагрівання МА у приладі не передбачено, тому підвід теплоти для десорбції водню здійснювався з оточуючого середовища. Стабільність параметрів приладу Ч1-46 забезпечувалася термостатуванням на рівні $T = 288$ К з допуском на зміну температури в межах ± 1 К. Тиск водню на виході з МА задавався в діапазоні $(1,0-1,4) \cdot 10^5$ Па, а його відхилення протягом терміну експлуатації не повинно було перевищувати 20 %.

До компактності акумулятора було висунуто жорсткі вимоги: його об'єм не мав бути більше за 65 см³ при ємності $5 \cdot 10^{-3}$ кг водню (газобалонний акумулятор з такими габаритами та водневою ємністю мав би тиск на рівні 57 МПа, що потребує додаткового оснащення редукційною системою). Кількість газових домішок у водні, який подавався до вимірювальної частини приладу, не має перевищувати $1 \cdot 10^{-4}$ % об.

Виходячи з необхідності забезпечення сталості витрати водню протягом тривалого періоду часу було обрано металогідрид з найбільш широким «плато» тисків в області робочих значень температури.

Оскільки система зберігання й подачі водню для квантового генератора частоти належить до систем разового користування, було застосовано металогідрид, що пройшов попередню електрохімічну обробку в період активації за розробленою технологією. Це дозволило підвищити сорбційну ємність металогідриду до 1,66 % за масою й задовольнити вимоги до заданих габаритних показників.

Враховуючи особливі вимоги до чистоти водню, що генерується, було вжито заходи для виключення контакту дрібнодисперсного металогідриду з домішковими газами. Попередньо оброблений за запропонованою технологією сплав LaNi_5 з розміром частинок (10–15) мм містився в контейнер, де й здійснювалося його насичення воднем.

Заправлення металогідридного акумулятора воднем проводилося наступним чином. Водень марки подавався в лабораторне сховище, що містить активований металогідрид. Після завершення сорбції здійснювалося скидання тиску зі сховища й продувка його внутрішнього об'єму воднем технічної чистоти. Потім у МА подавався водень підвищеної чистоти, десорбований з лабораторного металогідридного сховища. Контроль чистоти водню, який було виділено зі створеного джерела, проводився за допомогою хроматографу ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю. Апаратура дозволяла визначати наявність газоподібних домішок у водні з похибкою не вище $1 \cdot 10^{-4}$ %. Проведений хроматографічний аналіз наявності домішок не зафіксував. Тож, їхня кількість знаходилася за межами чутливості апаратури.

Конструктивно акумулятор виконано у вигляді циліндричної ємності з нержавіючої сталі X18H10T діаметром 20 мм і довжиною 200 мм. З одного торця МА обмежувався пласким днищем, з іншого – кришкою зі штуцером для приєднання до газової системи приладу. Днище й кришка приварювалися до корпусу аргоно-дуговим зварюванням. У корпусі штуцера встановлено фільтр для очищення потоку водню від частинок металогідриду. Фільтр виготовлено з азбесту, розміщеного між пластинами пористого нікелю. Пластини підтискалися до азбестової таблетки шайбами, у яких був ряд отворів діаметром 1 мм для проходу газу.

Для досягнення максимальної компактності пристрою насипну щільність дисперсного металогідриду було доведено до $4,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, що відповідало шпаруватості 0,448. Ефективний коефіцієнт теплопровідності металогідриду в цьому випадку складав $0,539 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Необхідність стабілізації тиску на виході з МА визначила ізобарний режим десорбції водню. Аналіз лінійних розмірів і умов теплообміну в МА показав, що температурне поле в металогідриді наближається до однорізного. Оцінка числа Біо для металогідриду в акумуляторі ($Bi_{MG} = \alpha r / \lambda_{\text{эф}}$) дала значення $Bi_{MG} = 0,15$ при $\alpha = 10 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Час десорбції для розрахунку складав один рік ($3,15 \cdot 10^7 \text{ с}$). Масовміст водню в металогідриді змінювався в діапазоні $K_s = (13,0 - 0,5) \cdot 10^{-3}$; при цьому $\chi = 0,5/13 = 3,85 \cdot 10^{-2}$. Теплоємність для середнього за часом масовмісту водню складала $410 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$, що було використано для визначення мінімального перепада температури $\Delta T \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$, який забезпечив необхідну витрату водню, для подачі його до системи вимірювання часу.

На рис. 3.2 показано залежність відносного масовмісту водню у металогідриді від часу τ для різних значень ΔT . Там же представлені результати порівняння розрахункових і експериментальних даних, отриманих при випробуванні МА з $\Delta T = 1 \text{ К}$. Задовільна відповідність експериментальних даних результатам розрахунків (розбіжність не перевищує 13,5 %) свідчить про можливість використання запропонованої наближеної оцінки в інженерній практиці. Обмеження на зміну тиску водню ($\pm 10 \%$) на виході з МА забезпечується при зміні температури металогідриду в акумуляторі $\Delta T = \pm 2 \text{ К}$. Проведений вище аналіз показав, що розроблена конструкція забезпечує перебіг десорбції водню із заданою інтенсивністю при підведенні теплоти з навколишнього середовища за температури (285–290) К.

Розроблені металогідридні акумулятори водню випущені малою серією і передані замовникові. Подальша експлуатація МА показала відповідність параметрів технічному завданню і забезпечувала час роботи приладу без дозаправлення протягом року. Аналогічні пристрої було створено для забезпечення воднем підвищеної чистоти спеціалізованого обладнання підприємства Укрстандарт.

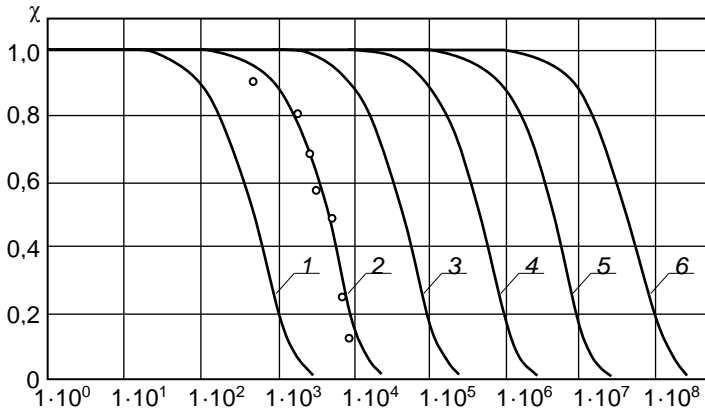


Рис. 3.2. Залежність відносного масовмісту водню в МГ від часу для різних перепадів температури ΔT :
 1 – 10 К; 2 – 1 К; 3 – 0,1 К; 4 – $1 \cdot 10^{-2}$ К; 5 – $1 \cdot 10^{-3}$ К; 6 – $1 \cdot 10^{-4}$ К

3.2.2. Металогібридна система для технологічних випробувань водневих енергетичних установок

Призначення металогібридної системи зберігання й подачі водню (МГС) – генерація водню під заданим тиском при технологічних випробуваннях виробів електротехнічного призначення.

Доцільність розробки було зумовлено тим, що застосування МГС дозволяло використовувати для випробувань водень низького тиску ($4,9 \cdot 10^5$ Па), який продукувався наявною воднево-кисневою станцією. Застосування МГС забезпечило зменшення габаритів газової системи, її спрощення та підвищення безпеки за рахунок виключення транспортування балонів з воднем на значну відстань. При цьому відпадала необхідність переміщення балонів високого тиску з воднем на значні відстані. Окрім цього, використання МГС дозволяло зменшити кількість газових домішок у водні, що споживається, й виключити зі схеми додаткові блоки очищення.

Споживання водню в ході технологічних випробувань сягало $120 \text{ м}^3/\text{доб}$ (у середньому близько $1,11 \cdot 10^{-4}$ кг/с). Витрата газу,

генерованого МГС, не повинна бути нижче за $0,7 \text{ м}^3/\text{год}$ ($0,17 \cdot 10^{-4} \text{ кг/с}$) з робочим тиском $(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. Кількість газових домішок у водні, що десорбується, не перевищувала $0,01 \%$ об. В якості теплоносія було використано воду з температурою $283\text{--}343 \text{ К}$, що надходила від станції термостатування з витратою $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$ ($1,39 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$).

У зв'язку з тим, що водень протягом випробувань необхідно було подавати безупинно, розглядався варіант системи, яка складатися з двох однотипних акумуляторів, які генерують газ по черзі. Цикл десорбції було обрано на рівні $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, при цьому під час роботи першого акумулятора другий заправлявся воднем. Окрім безперервності надходження водню, використання двох акумуляторів, працюючих циклічно, забезпечило поліпшення габаритних показників МТС та зниження необхідної кількості металогідриду. Ємність одного акумулятора складала 20 м^3 водню при масі металогідриду 148 кг .

Схему конструкції акумулятора МГС показано на рис. 3.3. У циліндричному корпусі 1 укладено набір патронів із днищами по торцях 2, заповнених металогідридом. З патронів через фільтруючі елементи водень надходить у колектор 4, потім у газову систему.

Для забезпечення заданої витрати водню протягом десорбційного циклу було виконано розрахункові дослідження з визначення діаметрів МГ елементів циліндричної форми.

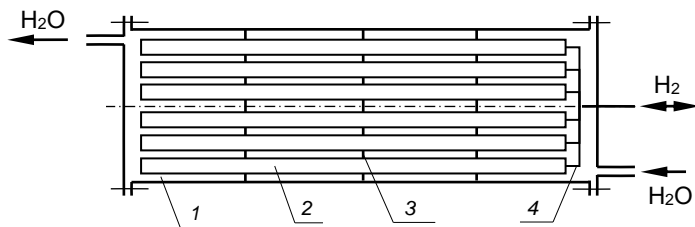


Рис.3.3. Схема акумулятора водню для МГС: 1 – корпус; 2 – патрон із МГ; 3 – трубна дошка; 4 – газовий колектор

Розрахунок здійснювався за допомогою розробленої математичної моделі. Розрахункова просторова сітка, накладена на поперечний переріз

патрона, показана на рис. 3.4. Для цієї схеми теплообмін з теплоносієм здійснювався по поверхні $r \approx r_1$, відвід водню – по осі патрона $r = 0$.

Середній коефіцієнт тепловіддачі розраховувався за допомогою безрозмірних співвідношень, рекомендованих для шахових пучків труб, які омиваються теплоносієм [39]

$$\text{Re}_{dp} < 1 \cdot 10^3 - \text{Nu}_{dp} = 0,56 \cdot \text{Re}_{dp}^{0,5} \cdot \text{Pr}_p^{0,36} (\text{Pr}_p / \text{Pr}_{cr})^{0,25};$$

$$\text{Re}_{dp} > 1 \cdot 10^3 - \text{Nu}_{dp} = 0,40 \cdot \text{Re}_{dp}^{0,6} \cdot \text{Pr}_p^{0,36} (\text{Pr}_p / \text{Pr}_{cr})^{0,25}. \quad (3.13)$$

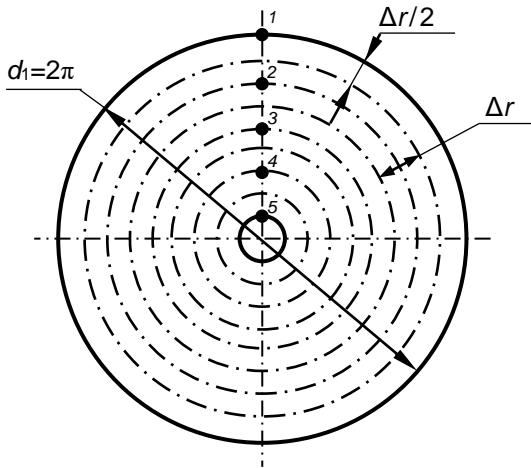


Рис. 3.4. Просторова сітка, використана в розрахунках МГС

Фізичні властивості рідини (λ_p , ρ_p , μ_p , Pr_p) вибиралися згідно з рекомендацією [39]. У якості характерного розміру при розрахунках критеріїв подоби прийнято діаметр патрона d_1 . Через вузький розглянутий діапазон температури $\text{Pr}_p \approx \text{Pr}_{cr}$ останній співмножник в (3.13) покладался таким, що дорівнює одиниці. Для визначення середньої швидкості обтікання патронів задана витрата рідини відносилася до середньоарифметичного прохідного перетину міжтрубного простору, розрахованого за результатами 60 вимірів на кресленні поперечного розрізу акумулятора для кожного зі значень d_1 , прийнятих у розрахунках.

Середня температура зовнішньої межі патрона визначалася з рівняння теплового балансу для теплоносія в момент часу j

$$G_p \cdot \rho_p \cdot c_p \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{вих}}^j) = \bar{\alpha}(\bar{T}_p^j - \bar{T}_1^j) \cdot S_d, \quad (3.14)$$

де G_p – об'ємна витрата рідини; $T_{\text{вих}}^j$, \bar{T}_p^j , \bar{T}_1^j – температура на виході з МГС, середні по координаті температура рідини й температура поверхні патрона в момент j відповідно; α – середній коефіцієнт тепловіддачі, S_d – сумарна площа поверхні патронів.

З (3.14) випливає

$$\bar{T}_1^j = \bar{T}_p^j - \frac{G_p \cdot \rho_p \cdot c_p}{\bar{\alpha} \cdot S_d} (T_{\text{вх}} - T_{\text{вих}}^j). \quad (3.15)$$

Середня за потоком температура теплоносія визначалась відповідно до температури на вході й виході

$$\bar{T}_p^j = \bar{k}_j \cdot T_{\text{вх}} + (1 - \bar{k}_j) \cdot T_{\text{вих}}^j, \quad (3.16)$$

де \bar{k}_j – осереднений по ходу рідини ваговий коефіцієнт у момент j . Для з'ясування його значення, а також для визначення закону зміни $T_{\text{вих}}^j$ згодом було поставлено модельний фізичний експеримент для окремого патрона діаметром 0,03 м і довжиною $l = 1$ м. Модель розміщувалася в тонкостінному циліндричному кожусі діаметром 0,04 м, де встановлювалася на трьох трубних дошках, що організують, як і в акумуляторі, який розроблявся, повздовжньо-поперечне обтікання патронів рідиною. Температура теплоносія вимірялася мідь-константановими термопарами на вході в кожух і виході з нього, а також у чотирьох точках, розміщених з однаковим кроком Δz вздовж патрона поблизу його поверхні. Отримані температурні профілі показано на рис. 3.5. За результатами дослідження було знайдено середню

температуру теплоносія. Характер її зміни в часі відображає крива 2 на рис. 3.6.

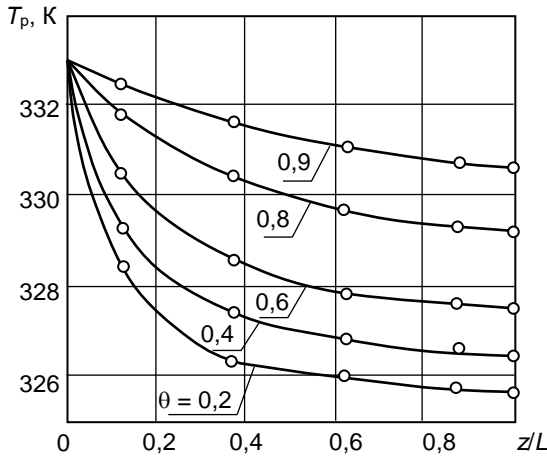


Рис. 3.5. Розподілення температури теплоносія вздовж потоку: $\theta = \tau_j/\tau_k$, τ_j – поточний час, τ_k – кінцевий час процесу

Там же наведено залежність від часу температури рідини на виході з моделі. Апроксимація цієї залежності проводилася з використанням рівняння

$$\bar{T}_{\text{вих}}^j = T_l + (T_{\text{вх}} - T_l) \cdot \theta_j^n, \quad (3.17)$$

де $\theta = \tau_j/\tau_k$, τ_k – кінцевий час процесу, визначений моментом, коли встановлювався стаціонарний розподіл температури вздовж моделі.

На рис. 3.6 пунктирна крива відповідає залежності (3.17) при значенні $n = 2$, що було покладено в розрахунок.

Отримані з експерименту значення температури дозволили знайти величину \bar{k}_j в (3.16), змінення якої в досліджуваному процесі показано на рис. 3.6 (крива 3). Осереднення за часом дало значення $\bar{\bar{k}} = 0,298$. У розрахунках у формулі (3.16) використовувалася округлена величина $\bar{\bar{k}} = 0,30$.

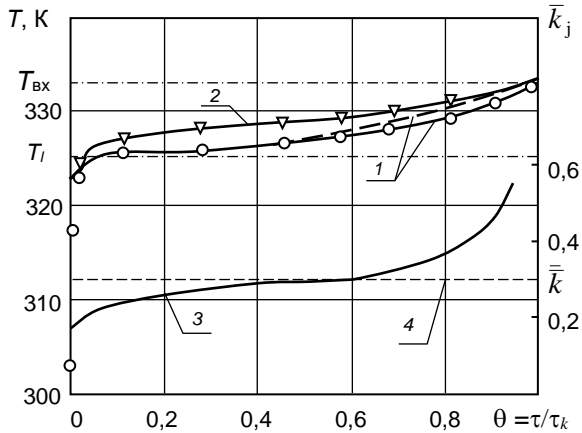


Рис. 3.6. Експериментальні дані щодо тепловіддачі в МГС:

- 1 – температура теплоносія на виході, $T_{\text{вих}}^j$;
- — експериментальні дані; 2 – осереднена за координатами температура теплоносія в міжтрубному просторі;
- 3 – осереднений за координатами ваговий коефіцієнт \bar{k}_j ;
- 4 – \bar{k} – середнє за часом значення коефіцієнту \bar{k}_j

Граничну умову для $r \approx r_1$ отримано шляхом підстановки (3.16) і (3.17) в (3.15) при $\bar{k} = 0,30$ і $n = 2$.

$$\bar{T}_1^j = T_l + (T_{\text{вх}} - T_l) \cdot [\theta_j^2 - (\gamma_d - 0,3) \cdot (1 - \theta_j^2)],$$

де $\gamma_d = \frac{G_m \cdot \rho_m \cdot c_m}{\bar{\alpha} \cdot S_d}$.

У підсумку граничні умови, відповідні до різницевої сітки, наведеної на рис. 3.4, мали наступний вигляд

а) для зовнішньої границі

$$r = r_1, T_1^j = T_l + (T_{\text{вх}} - T_l) \cdot [\theta_j^2 - (\gamma_d - 0,3) \cdot (1 - \theta_j^2)];$$

б) на осі патрона $r = r_s, T_5 = T_6, p_5 = p_l$.

Варіанти розрахунків виконано для діаметра, який мав наступні значення: 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 м.

Насипна щільність металогідриду задавалася на рівні 3200 кг/м^3 . Об'єм патрона для заданої маси сорбенту становив $V_{\text{п}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. За цим значенням для кожного з варіантів розраховано довжину патрона l . Пористість на початку десорбції ($\chi = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$) складала $\Pi_0 = 0,514$. За цього показника було визначено початкові значення ефективного коефіцієнту теплопровідності $\lambda_{\text{еф}} = 0,46 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ та питомої теплоємності $C_{r0} = 442 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Отримані результати ілюструє рисунок 3.7, де показано зміну в часі виділеного водню. Відповідність заданому терміну часу генерації водню при мінімальній кількості металогідридних елементів забезпечує варіант акумулятора з $d_1 = 0,04 \text{ м}$. Цей розмір було використано для проектування і створення МГС.

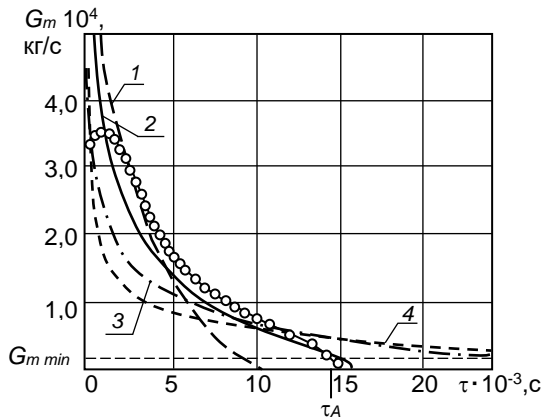


Рис. 3.7. Зміна у часі масової витрати водню акумулятором

МГС: — — результати розрахунків

(1 – $d_1 = 0,03 \text{ м}$; 2 – $d_1 = 0,04 \text{ м}$; 3 – $d_1 = 0,05 \text{ м}$; 4 – $d_1 = 0,06 \text{ м}$);

—○— результати випробувань акумулятору, $d_1 = 0,04 \text{ м}$;

$G_{m \text{ min}} = 0,17 \cdot 10^{-4} \text{ кг/с}$, $\tau_A = 1,44 \cdot 10^{-4}, \text{ с}$ – задані значення мінімально допустимої витрати й часу десорбції

На рис. 3.8 наведено загальний вигляд металогібридної системи, конструкція якої складалася з 37 патронів діаметром 0,04 м, з товщиною стінки 1 мм і довжиною 1,2 м. Вздовж осі кожного патрона розміщено фільтр для очищення десорбуємого газу від дрібнодисперсних частинок металогібрида. Фільтр містив у собі трубку діаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м, яку перфоровано отворами ($d = 1 \cdot 10^{-3}$ м) з кроком $4 \cdot 10^{-3}$ м. На трубку наносився шар азбесту, на який ззовні щільно намотувалася сітка з розміром комірки 50 мкм. Після намотки сітки відбувалася сушка азбесту в муфельній печі при температурі 650 К. Діаметр фільтра складав 0,01 м. Патрони на торцях мали штуцери, один з яких підключався до колектора газової системи, інший слугував для засипання металогібриду.

Створена металогібридна система мала наступні габаритні розміри: діаметр 0,329 м, довжина 1,550 м.



Рис. 3.8. Загальний вигляд металогібридної системи для акумулювання водню

Ємність акумулятору за кількістю збереженого газу відповідає 3,5 балонам високого тиску (15 МПа).

3.2.3. Металогібридний акумулятор водню для транспортних засобів

Застосування водню як палива для двигунів внутрішнього згоряння [40–45] потребує створення бортових акумуляторів водню для транспортних засобів.

При аналізі теплового балансу систем «двигун–метало-гідридний акумулятор» необхідно розглядати не повну теплоту відпрацьованих газів, а лише ту її частину, температурний рівень якої достатній для дисоціації металогідрида при заданому тиску. У зв'язку із цим аналіз придатності металогідридів для автомобільних акумуляторів водню має проводитися на основі енергобалансу системи на режимах їздового циклу з урахуванням реальних витрат і температури відпрацьованих газів [46].

На підставі даних випробування автомобільного двигуна при роботі на водні й суміші бензину з воднем було проаналізовано тепловий баланс автомобільного акумулятора при використанні різних металогідридів [47]. Аналіз засвідчив, що для низькотемпературних металогідридів LaNi_5H_x і FeTiH_x теплоти відпрацьованих газів цілком достатньо для десорбції необхідної кількості водню на всіх режимах їздового циклу, включаючи холостий хід. Для високотемпературних металогідридів на основі магнію енергобаланс є негативним на більшості режимів, що дозволяє їх використовувати лише в комбінації з металогідридами, які мають низьку термічну стабільність [41, 48–50].

Мобільність об'єктів накладає жорсткі вимоги до динамічних і масогабаритних показників металогідридних акумуляторів водню. Тому при створенні металогідридних систем зберігання водню було використано розроблений математичний апарат для моделювання процесів термосорбційної взаємодії металогідридів з воднем, що дозволило суттєво скоротити обсяг трудомісткого фізичного експерименту. Конструкція металогідридного акумулятора для транспортного засобу подібна до розглянутої вище металогідридної системи для технологічних випробувань водневих енергоустановок. Тому при аналізі характеристик акумулятора використовувався підхід, описаний у попередньому розділі, що базується на розробленій математичній моделі тепломасопереноса.

За допомогою цієї методики було досліджено вплив граничних умов теплообміну та щільності засипання на інтенсивність десорбції водню з металогідридних елементів різних розмірів. Встановлено, що продуктивність металогідридного елемента залежить від значення температури теплоносія, рівня коефіцієнта теплообміну й геометричних

розмірів шару металогідриду. Причому, найбільш суттєвим є зв'язок між геометричними розмірами шару й продуктивністю, що свідчить про визначальний вплив внутрішнього термічного опору на інтенсивність процесу генерації водню в діапазоні зміни параметрів конвективного теплообміну, характерного для роботи автомобільних акумуляторів водню [51].

Виходячи з максимальної витрати водню (1,5 кг/год) для автомобіля з двигуном робочим об'ємом 2 л в умовах міської експлуатації, за розробленою методикою були визначені розміри уніфікованого металогідридного елемента. При інтенсивності теплового впливу, обумовленого режимом роботи двигуна, необхідні динаміка та видаткові характеристики забезпечуються при значенні діаметра металогідридного елемента на рівні 0,03 м [52].

З метою оцінки ефективності металогідридного акумулятора водню в процесі періодичної роботи було проведено розрахунки динамічних характеристик металогідридних елементів зазначеного діаметра при прогріві з початкового стану, який характеризується збідненим вмістом водню поблизу поверхні теплообміну. Такі режими роботи характерні для акумуляторів при прогріві після стоянки.

Розрахунки показали, що при зменшенні початкового ступеня заповнення металогідриду воднем час виходу на заданий режим генерації зростає більш інтенсивно при більших витратах. Це призводить до необхідності збільшення тривалості попереднього прогріву акумулятора. Встановлено, що шляхом зміни витрати відпрацьованих газів є можливість підтримувати тиск водню на рівні (0,3–0,5) МПа протягом 90 % часу розрядки акумулятора. Температура на поверхні металогідридного елемента наприкінці зневоднення не перевищує 373 К, чим гарантується достатня безпека експлуатації акумулятора.

У процесі зарядки акумулятора необхідне охолодження металогідриду. У цьому випадку повне насичення металогідриду воднем при тиску 2,0 МПа здійснюється за (900–1020) с, а 80 % – за (240–300) с при використанні охолоджуючої рідини з температурою $T = 288$ К.

Дорожньо-лабораторні й експлуатаційні випробування експериментальних зразків автомобілів підтвердили правильність

конструктивного рішення металогідридних акумуляторів водню й показали їхню високу функціональну надійність.

При розробці гідридної системи зберігання водню зазвичай ставиться завдання вибору гідриду, що забезпечує мінімальну масу системи при задовільних її експлуатаційних характеристиках. Вибір гідридів має здійснюватися у відповідності до наступних основних вимог: висока сорбційна здатність; висока щільність; мала теплота десорбції; сприятлива характеристика зміни тиску в діапазоні температур від 20 до 200 °С; вибухо- і пожежобезпека; низька вартість.

Виходячи з термодинамічних характеристик металогідриду на основі FeTi та його суттєво меншої вартості порівняно з інтерметалідами, що мають рідкоземельні метали (LaNi₅) доцільне його використання для акумуляування водню на борту транспортного засобу.

Для низькотемпературного гідриду FeTi–H₂ може бути використано як енергію, що виноситься з двигуна автомобіля в систему охолодження, так і енергію відпрацьованих газів. У загальному вигляді енергобаланс автомобільної енергоустановки з гідридним акумулятором водню може бути представлений у вигляді, зображеному на рис. 3.9.

Незалежно від типу гідриду й способу підведення енергії для будь-якого режиму роботи двигуна повинна виконуватися наступна умова:

$$\Delta Q = Q_d - Q_s \geq 0,$$

де Q_d – енергія, що виноситься із ДВЗ у систему охолодження або з ВГ; Q_s – енергія, що підводиться до гідриду для виділення необхідної кількості водню.

Проведено аналіз для системи з низькотемпературним гідридом FeTi–H₂ і підведенням енергії з системи охолодження двигуна. Витрата енергії у водневому двигуні на одиницю потужності становить у середньому 125 кДж/кВт·год, або 104 г H₂/кВт·год. За експериментальними даними система охолодження передає в навколишнє середовище в середньому 20 % введеної з паливом енергії, тобто приблизно 25 кДж/кВт·год.

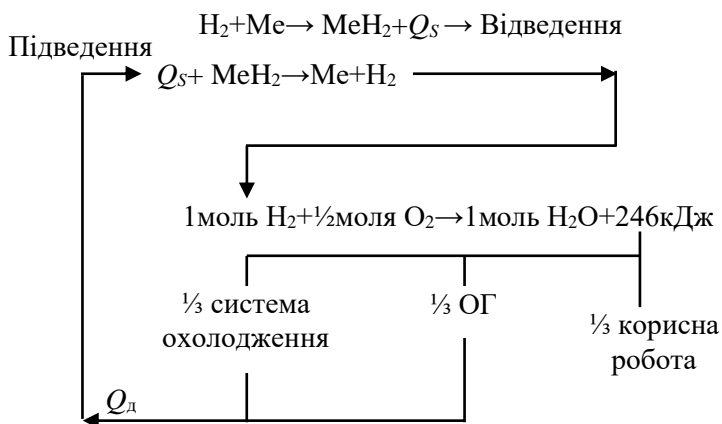


Рис. 3.9. Зображення енергобалансу автомобільної енергоустановки з гідридним акумулятором водню

У той же час для виділення необхідної кількості водню, припускаючи, що $q_s = 14920$ кДж/кг H_2 , треба підвести 15 кДж/кВт·год, що становить приблизно 60 % енергії, яку віддає двигун у систему охолодження. Таким чином, низькотемпературний гідрид $FeTi-H_2$ може ефективно працювати в теплообмінному контурі із системою охолодження двигуна, забезпечуючи виділення водню в необхідних кількостях за тисків до 1,0–15 МПа. Крім цього, подібна система в результаті відбору енергії із системи охолодження гідридом дозволяє зменшити площу радіатора охолодження на 60 %.

Уточнена оцінка можливості застосування того або іншого гідриду для транспортної енергетичної установки може бути проведена за методикою, наведеною в роботі [53, 51]. Суть методики полягає в порівнянні наявної енергії ВГ, підрахованої за температурою й витратою на режимах їздового циклу, з енергією, необхідною для десорбції водню на тих же режимах. Ця методика може бути використана як для випадку роботи двигуна тільки на водні, так і для випадку роботи двигуна на суміші бензину з воднем.

Розрахунок наявної енергії проводиться за наступним виразом:

$$Q_p = Q_{ог} C_p (t_{1ог} - t_{2ог}) \frac{\tau_p}{3600},$$

де $Q_{ог}$ – кількість ВГ, кг; C_p – теплоємність ВГ, кДж/кг·К; $t_{1ог}$ і $t_{2ог}$ – температура ВГ на вході в акумулятор і на виході з нього; τ_p – час режиму їздового циклу, с.

Енергія десорбції необхідної кількості водню з гідриду визначається згідно з виразом

$$Q_s = G_{H_2} q_s \frac{\tau_p}{3600},$$

де G_{H_2} – годинна витрата водню, кг; q_s – енергія десорбції, кДж/кг H_2 .

Нижче на прикладі автомобіля із двигуном, що працює на суміші бензину з воднем, показано аналіз енергетичного балансу системи ДВЗ – гідридний акумулятор водню при випробуваннях автомобіля у їздовому циклі згідно ОСТ 37.001.54–74. Їздовий цикл складається з найбільш характерних режимів роботи автомобільного двигуна в умовах міської експлуатації з високою інтенсивністю руху.

Наявне тепло ВГ підраховувалося на кожному режимі їздового циклу для різних температур ВГ на виході з гідридного акумулятора (0; 50; 100; 140; 200; 260; 320 °С). На рис. 3.10 показані співвідношення наявної енергії ВГ і необхідної для десорбції водню по режимах їздового циклу для гідридного акумулятора на сплавах FeTi і Mg₂Ni. Для низькотемпературного гідриду ($t_{2ог} = 50$ °С) наявної енергії цілком достатньо для десорбції необхідної кількості водню на всіх режимах їздового циклу, включаючи холостий хід, причому на більшості режимів має місце значний надлишок тепла. Для високотемпературного гідриду Mg₂Ni–H₄ ($t_{2ог} = 260$ °С) наявної енергії достатньо лише на режимах руху з постійною швидкістю.

Забезпечити постійну температуру на виході з теплообмінника – гідридного бака – неможливо, тому що температура

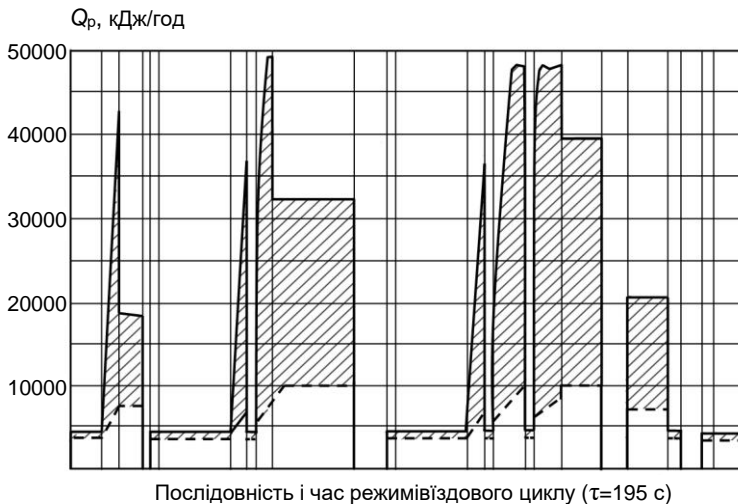


Рис. 3.10. Діаграма тепла по режимах їдового циклу.

— — наявне тепло; - - - - тепло, необхідне для десорбції водню

продуктів згоряння змінюється в широких межах – 120–480 °С залежно від режиму їдового циклу. При постійній поверхні теплообміну в гідридній ємності з ростом температури продуктів згоряння на вході в теплообмінник також підвищується температура на виході, що призводить до зниження наявного тепла в циклі. Таку залежність наведено на рис. 3.11, де показана необхідна кількість тепла для десорбції водню за цикл для ряду гідридів в інтервалі рівноважних температур за тисків 0,15–1,0 МПа. Як можна побачити з рисунка, для низькотемпературних гідридів наявна кількість тепла в 2-3 рази перевищує необхідну. Надлишок тепла, щоб уникнути перегріву гідридного баку й збільшення тиску водню в ньому вище за розраховане зачення необхідно скидати, що досягається встановленням розподільника ВГ, який здійснює кількісне регулювання витрати продуктів згоряння через теплообмінник гідридного баку й тим самим забезпечує його безпечну експлуатацію.

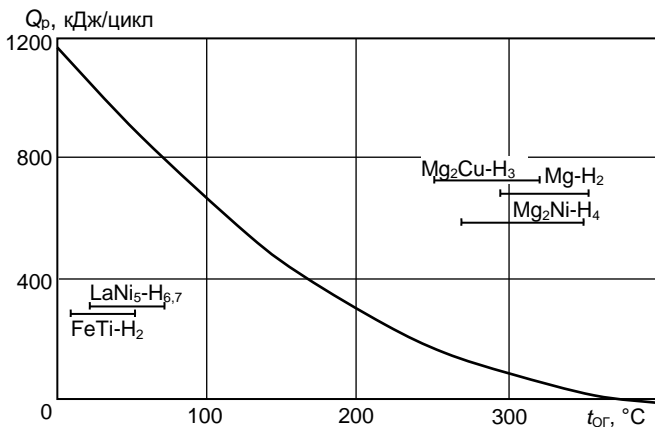


Рис. 3.11. Залежність наявного тепла за цикл від температури ВГ

Завдяки високим екологічним показникам водню особливу актуальність має питання його застосування як палива для двигунів, що працюють у закритих приміщеннях. Так, переведення автотранспорту, які експлуатуються в умовах обмеженої вентиляції, на живлення воднем дозволить значно поліпшити умови роботи персоналу, збільшити час безперервної роботи транспортного засобу, відмовитися від використання палива нафтового походження, яке постійно дорожчає.

Використання водню як палива для двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) має явні переваги в порівнянні з вуглеводнями не тільки в плані екологічної чистоти відпрацьованих газів, але й за рахунок значного поліпшення паливної економічності, особливо на малих навантаженнях. Однак деякі фізичні властивості водню, що визначають його моторні якості, ставлять ряд серйозних науково-технічних проблем, які вимагають рішення при переведенні ДВЗ на живлення воднем.

Основні складові концепції використання водню як палива пройшли експериментальну перевірку на різних моделях поршневих двигунів, що створило передумови для створення екологічно чистої транспортної силової установки. Розроблену концепцію конвертування ДВЗ

автотранспортного засобу на живлення воднем було реалізовано при створенні експериментального зразка водневого автонавантажувача на базі моделі 4092 із двигуном УМЗ-451 МП, що має робочий об'єм $V_h = 2,445$ л і ступінь стиску $\epsilon = 6,7$ [54–57].

Для водневого варіанта автонавантажувача найбільш прийнятним способом зберігання палива на борті є акумулювання водню в оборотних металогідрідах, що вирізняється від інших способів низькими енерговитратами при зарядці, найкращими об'ємними показниками й найбільшою безпекою, оскільки навіть при механічному руйнуванні гідридного акумулятора можливість вибуху виключається. Недоліком металогідридних акумуляторів вважається їх відносно велика маса. Однак, у випадку використання гідридного акумулятора водню для забезпечення урівноваженості автонавантажувача цей недолік повністю усувається. Система зберігання водню базується на використанні гідридоутворюючих інтерметалічних сплавів (50 % FeTi + 50 % LaNi₅) з системою підводу необхідного для десорбції тепла за рахунок використання відпрацьованих газів. Гідридний акумулятор масою 498 кг і місткістю 2,7 кг водню встановлено на місце верхньої частини противаги, в результаті загальна маса автонавантажувача й розподіл навантаження по осях не змінилися, що важливо для забезпечення надійності і безпечності експлуатації. Створений зразок автонавантажувача пройшов комплексні випробування в умовах реальної експлуатації в складських приміщеннях одеського порту. У процесі випробувань підтверджено працездатність і екологічну чистоту водневого автонавантажувача

Подальші роботи з використання водню як палива для ДВЗ, що проведено в Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, дозволили усунути відзначені недоліки та створити більш досконалу конструкцію автонавантажувача на базі моделі 4092-01 з МГ системою акумулювання водню. Конвертуванню на живлення воднем було піддано двигун УМЗ-417, що має ступінь стиску $\epsilon = 7,2$ і робочий об'єм $V_h = 2,445$ л.

При конвертуванні двигуна УМЗ-417 застосовано описаний вище спосіб регулювання потужності, розроблено новий спеціальний впускний колектор, внесено зміни в конструкцію паливоподаючої апаратури. За

рахунок оптимізації шляхом фрезерування геометрії об'єму головки блоку циліндрів підвищено ступінь стиску до величини $\varepsilon = 8,8$ і для запобігання калильного запалювання використано «холодні» свічі.

На рис. 3.12 наведено навантажувальну характеристику конвертованого двигуна, при роботі за якою оптимальний кут випередження запалювання змінювався від $\theta = 2$ град.п.к.в. на режимі максимальної потужності до $\theta = 66$ град.п.к.в. на холостому ході, а коефіцієнт надлишку повітря – відповідно від $\alpha = 1$ до $\alpha = 6,1$.

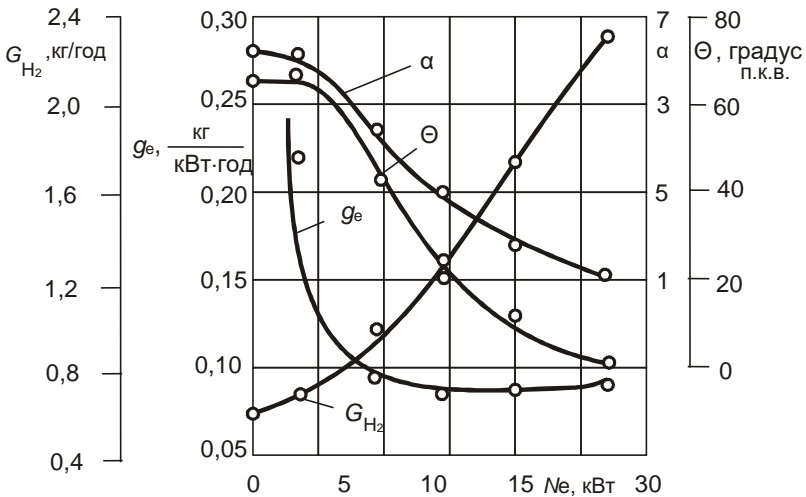


Рис. 3.12. Навантажувальна характеристика водневого варіанта двигуна УМЗ-417 ($n = 2000$ хв⁻¹)

Характер кривих, що відображають залежність питомої ефективної витрати палива (g_e) від навантаження, підтверджує високу якість процесів робочого циклу водневого ДВЗ. Так, у діапазоні від 30 до 100 % навантаження величина g_e є нижчою за 0,1 кг/кВт·год, що відповідає значенню ефективного ККД $\eta_e > 0,3$. Максимальне значення $\eta_e = 0,35$ зафіксовано при 70-процентному навантаженні.

Після виготовлення й випробувань системи паливopодачі й регулювання кута випередження запалювання, аналогічної описаній

раніше [57], було знято порівняльні характеристики водневого варіанта двигуна УМЗ-417 та його бензинового прототипу.

Як демонструє рис. 3.13, на якому наведено зовнішні характеристики, бензиновий двигун досяг потужності $N_e = 39,8$ кВт при $n = 2800$ хв⁻¹, тоді як потужність водневого варіанта при тій же частоті обертання була 38,1 кВт, тобто відмінність у максимальній ефективній потужності склала лише біля 4 %.

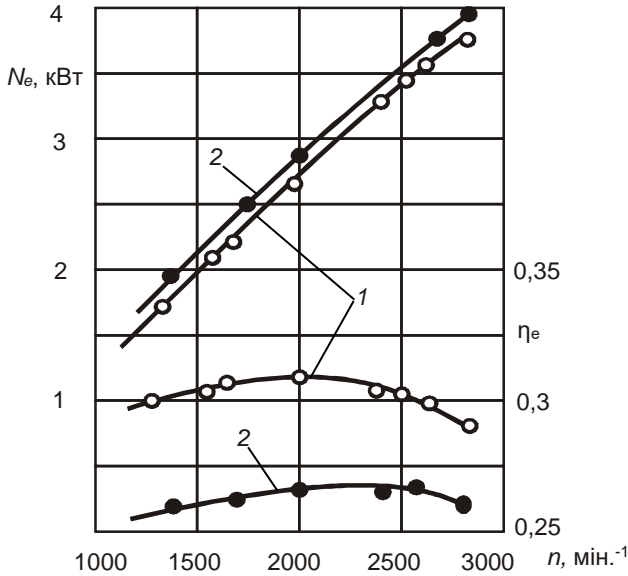


Рис. 3.13. Зовнішні швидкісні характеристики двигуна УМЗ-417: 1 – водень; 2 – бензин

Порівняльні випробування показали також, що водневий двигун відрізняє більш високий ефективний ККД. Так, при роботі за зовнішньою швидкісною характеристикою приріст η_e становить у середньому 13 % (рис. 3.13). Ще вагомішою є перевага в ефективності робочого циклу водневого ДВЗ у порівнянні з бензиновим при роботі на часткових режимах. Тут відмінність в ефективному ККД досягає 50 % (рис. 3.14).

При знятті характеристик двигуна УМЗ-417 на моторному стенді проводився відбір проб відпрацьованих газів для аналізу на присутність у

них оксидів азоту (NO_x) і залишкового водню (H_2). Визначення концентрації залишкового водню у відпрацьованих газах мало на меті визначити ступінь повноти згоряння водневоповітряної суміші, а також можливість утворення в системі випуску вибухонебезпечної концентрації водню. Проведені дослідження показали, що об'ємна частка водню у відпрацьованих газах становить при стехіометричному складі суміші біля 0,02 %, а при α_{max} – 0,6 %. Зазначені концентрації свідчать про високу якість перебігу процесу згоряння й не є вибухонебезпечними, перебуваючи за межами запалення водневоповітряних сумішей.

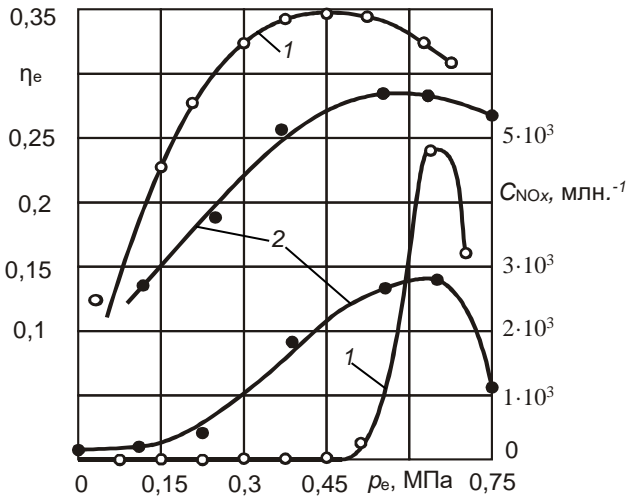


Рис. 3.14. Навантажувальні характеристики двигуна УМЗ-417 ($n = 2000 \text{ хв}^{-1}$): 1 – водень; 2 – бензин

Як і очікувалося, аналіз відпрацьованих газів дав досить високі значення емісії оксидів азоту, особливо при роботі з сумішами, близькими до стехіометричних співвідношень паливо-окислювач. На рис. 3.14 графічно зображено характер зміни викидів оксидів азоту залежно від навантаження на двигун для водню й бензину. Максимальний вихід оксидів азоту з відпрацьованими газами водневого двигуна спостерігається, як і в бензинового двигуна, на режимі 85–90 % від максимального навантаження. Однак, при збідненні водневоповітряної

суміші емісія оксидів азоту різко падає й при $\alpha > 1,9-2,0$, тобто при навантаженні меншому, ніж 65 %, утворення оксидів азоту практично припиняється. Виявлений характер зміни емісії оксидів азоту за навантажувальною характеристикою дає підстави вважати, що інтегральні викиди цього токсичного компонента при роботі автонавантажувача з водневим двигуном на реальних експлуатаційних режимах будуть в межах допустимих показників.

Гібридний акумулятор конвертованої машини, встановлений на місце противаги (в автонавантажувачі моделі 4092 акумулятор заміщав частину противаги), призначений для тривалого зберігання водню на борті автонавантажувача й виділення цього палива з гібридних елементів при роботі двигуна. Акумулятор складається з каркаса, у якому горизонтально встановлено чотирнадцять гібридних елементів, послідовно з'єднаних між собою патрубками підведення й відведення теплоносія. Гібридні елементи мають загальний колектор для підведення й відведення водню. Технічну характеристику гібридного акумулятора водню наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Технічна характеристика гібридного акумулятора водню

Параметр	Значення
Гібридоутворюючий сплав	ЦЛАН-1
Маса гібридоутворюючого сплаву, кг	562,8
Маса акумуляованого водню, кг	6,83
Маса акумулятора (з гібридом), кг	986
Тиск водню при заправці, МПа	1,5÷2,0
Робочий тиск водню, МПа	0,2÷0,5
Час заправлення (активний), хв	15÷20
Теплоносій	Вода

На рис. 3.15 представлено схему системи подачі теплоносія в гібридний акумулятор. Заправлення акумулятора здійснюється газоподібним воднем під тиском 1,5÷2,0 МПа від джерела водню через заправний вентиль 5, (див. рис. 3.15). З метою охолодження гібридних

елементів 8, необхідного для їхнього заправлення воднем, до штуцера 10 підводиться вода з водопровідної мережі, зі штуцера 11 вода відводиться на злив, а вентиля 9 і 12 переводяться у положення відповідно на наповнення й злив. При заправленні водневий вентиль 3 повинен бути закритий.

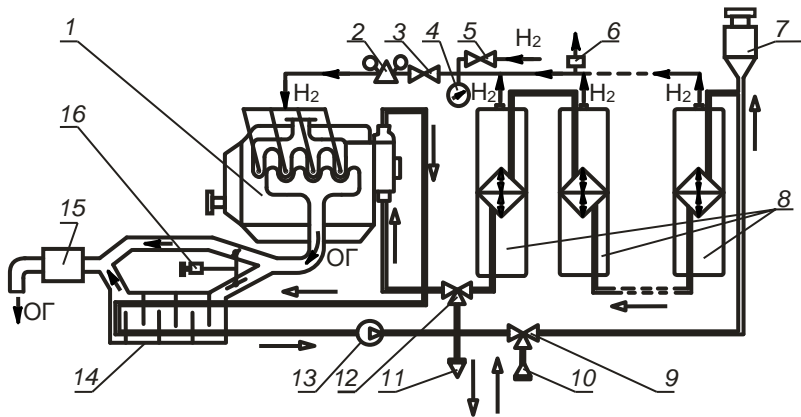


Рис. 3.15. Схема системи подачі теплоносія в гідридний акумулятор водню

Заправлення проводиться протягом 15÷20 хв до насичення гідридоутворюючого сплаву воднем. Закінчення заправлення визначається за температурою вихідної зі штуцера 11 води, яка в міру насичення акумулятора стає такою, що дорівнює температурі води на вході. Після закінчення заправлення необхідно від'єднати арматуру, що подає та відводить воду, повернути вентиля 9 і 12 у початкове положення, закрити водневий вентиль 5 і від'єднати заправний трубопровід.

Для переходу на робочий режим необхідно відкрити витратний водневий вентиль 3, з якого паливо через редуктор 2 надходить до системи живлення двигуна 1. При цьому для нормальної роботи двигуна надлишковий тиск водню в гідридному акумуляторі, який контролюється за манометром 4, повинен бути не менш, ніж 0,12 МПа. Після запуску двигуна вода, що підігрівається в його системі охолодження, надходить у теплообмінник 14, отримуючи певну кількість тепла й від відпрацьованих

газів. Додатковим водяним насосом 13 розігріта вода подається в гідридні елементи, передаючи ним необхідне для десорбції водню тепло, і потім повертається у двигун. При досягненні температурою води на виході із двигуна значення 80 °С розподільник відпрацьованих газів 16 автоматично переводиться в положення, за якого відпрацьовані гази з двигуна, минаючи теплообмінник 14, попадають у глушник 15. Теплообмінник значно скорочує час прогріву двигуна й у комплексі з розподільником відпрацьованих газів забезпечує сталість температури охолоджуючої рідини. При цьому інтенсивний відбір тепла гідридними елементами дозволив відмовитися від радіатора системи охолодження двигуна. Для запобігання аварійному підвищенню тиску у водневій магістралі її оснащено запобіжним клапаном 6, відрегульованим на тиск 2,5 МПа. Дозаправлення системи водою здійснюється через розширювальний бачок 7.

Виконання стендових досліджень водневого варіанта двигуна УМЗ-417, розробка паливоподаючої апаратури, а також системи акумулювання водню, дозволили створити експериментальний зразок водневого автовантажувача, загальний вигляд якого наведено на рис. 3.16.



Рис. 3.16. Загальний вигляд водневого варіанта автовантажувача моделі 4092-01 (знімок зроблено узимку при працюючому двигуні)

Випробування водневого варіанта автонавантажувача моделі 4092-01 проводилися за методикою ГСКБ по автонавантажувачах, що припускає переміщення номінального вантажу (2 т) по умовному циклу з довжиною плеча 25 м. Результати випробувань наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Результати випробувань водневого варіанта автонавантажувача моделі 4092-01

Найменування показників	Значення
Контрольна продуктивність, т/год	71,9
Контрольна витрата палива, кг/год	1,51
Середній час одного циклу, с	88
Максимальна швидкість руху, км/год	19,8
Тривалість роботи без дозаправлення воднем, год	4,52

Для випробувань автонавантажувача на токсичність було застосовано методику, згідно з якою відбір відпрацьованих газів проводився в герметичну сміть. Результати випробувань наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Токсичність відпрацьованих газів двигуна автонавантажувача моделі 4092-01

Параметри	Бензин	Водень
<u>На холостому ході:</u>		
оксид вуглецю, %	1,8	0
оксиди азоту, ч.н.м.	150	0
<u>По циклу:</u>		
оксид вуглецю, %	2,6	сліди
оксиди азоту, ч.н.м.	870	565
вуглеводні, %	0,11	сліди

Проведені випробування показали, що експериментальний зразок водневого автонавантажувача на базі моделі 4092-01 має надійну

експлуатацію і досить високу продуктивність для класу машин 2 т. У порівнянні з бензиновим прототипом викиди оксидів азоту у водневого автонавантажувача в 1,5 рази нижче, а оксид вуглецю, неспалені вуглеводні й інші токсичні компоненти відпрацьованих газів практично відсутні.

У результаті роботи зі створення водневого варіанта автонавантажувача моделі 4092-01, що використовує основні положення розробленої концепції застосування цього екологічно чистого палива для поршневих ДВЗ та спирається на досвід розробки водневого варіанта автонавантажувача моделі 4092, виготовлено і випробувано працездатний експериментальний зразок малотоксичного транспортно-навантажувального засобу з поліпшеними характеристиками. Максимальна ефективна потужність двигуна конвертованої машини усього на 4 % нижче потужності бензинового прототипу. Переведення двигуна на живлення воднем дало можливість збільшати ефективний ККД при роботі за зовнішньою швидкісною характеристикою в середньому на 13 %, а на режимах часткових навантажень – більше, ніж на 50 %. Система зберігання водню, заснована на застосуванні оборотного металогідриду та має місткість близько 7 кг, забезпечує безперервну роботу водневого автонавантажувача за умовним циклом протягом 4,5 годин. Зниження викидів оксидів азоту з відпрацьованими газами водневого автонавантажувача в порівнянні з бензиновим становить 1,5 рази, а оксид вуглецю, вуглеводні й інші токсичні компоненти практично не виділяються.

Сказане вище дає підстави припускати, що екологічно чистий, економічний і досить безпечний водневий автонавантажувач може зайняти належне йому місце в ряді засобів механізації, які використовуються у слабовентильованих приміщеннях.

Серію стаціонарних і мобільних металогідридних систем зберігання й дозованої подачі водню, виготовлених в ППМаш ім. А.М. Підгорного НАН України, представлено на рисунках 3.17 – 3.21.



Рис.3.17. Система зберігання, очищення і програмованого напуску водню для газового забезпечення джерел іонів водню в прискорювальній техніці



Рис. 3.18. Генератор водню для зберігання, очищення і напуску водню в фізико-енергетичні установки



Рис. 3.19. Лабораторний акумулятор-нагнітач водню Омега-10 для зберігання та очищення водню



Рис. 3.20. Акумулятор для джерела іонів водню



Рис. 3.21. Джерело водню для мобільних фізико-енергетичних установок з блоком заправки

Вони використовуються в різних областях, де застосовується водень або його ізопаи як робоче тіло або високочистої відбудовної атмосфери, серед яких:

- хімічна промисловість;
- металургія;
- загальне машинобудування й металообробка;
- енергетика й транспорт;

- харчова промисловість;
- мікроелектроніка;
- технічна фізика;
- лабораторна практика.

Зразки цієї металогідридної техніки характеризуються технологічною й експлуатаційною простотою, відсутністю частин, що рухаються, безшумністю в роботі, відсутністю функціональних джерел забруднення водню, а також можливістю утилізації теплоти низького температурного потенціалу (від кімнатної температури до 450 К). Вона суттєво спрощує схеми традиційних альтернативних систем переробки водню, виключаючи з них газові балони, компресори, очисні колони, регулятори тиску.

В табл. 3.5 наведено технічні характеристики МГ систем, які створено в ІПМаш ім. А.М. Підгорного НАН України, а на рис. 3.22–3.25 – деякі зразки автомобільної техніки з використанням металогідридних акумуляторів водню.

Таблиця 3.5

Основні характеристики акумуляторів-нагнітачів водню, створених в ІПМаш ім. А.М. Підгорного НАН України

Найменування пристрою	Запас водню, кг (дм ³)	Тиск, МПа		Об'ємна частка домішок у водні, що видається, %	Габарити, мм	Маса, кг
		всмоктування	нагнітання			
1	2	3	4	5	6	7
Лабораторний акумулятор-нагнітач Омега-10	0,18 (2·10 ³)	0,1	10,0	10 ⁻²	490× ×530×120	40
Сорбційна камера для подачі дейтерію у фізико-енергетичні установки	1,95 (1,1·10 ⁴)	0,1	10,0	10 ⁻²	∅400×600	110

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7
Водневий акумулятор для автомобіля ГАЗ-24	2,1 (2,3·10 ⁴)	0,1	0,5	10 ⁻²	∅390×1430	250
Водневий акумулятор для автомобіля РАФ-2203	2,2 (2,5·10 ⁴)	0,1	0,5	10 ⁻²	332× ×375× 1165	245
Водневий акумулятор для автовантажувача 4091	2,4 (2,7·10 ⁴)	0,1	0,3	10 ⁻²	460× ×640× 1060	490
Система зберігання й подачі водню для фізико-енергетичних установок і електростанцій	1,7 (1,9·10 ⁴)	0,2	2,0	10 ⁻²	∅390×1550	260
Акумулятор-нагнітач водню загального призначення	0,8 (9,0·10 ³)	0,15	0,7	10 ⁻²	∅280×1250	115
Технологічний акумулятор-нагнітач водню	1,8 (2,0·10 ⁴)	0,15	0,2	10 ⁻²	∅360×1490	290
Акумулятор водню для мазерів	0,0026 (29,0)	0,12	0,12	10 ⁻⁴	∅40×100	0,3
Джерело водню для фізико-енергетичних установок, що транспортується	0,0015 (17,0)	0,15	0,5	10 ⁻⁴	180× ×80× 100	1,5
Акумулятор водню А-1,5	0,0018 (20,0)	0,15	0,2	10 ⁻³	∅80×138	1,2



Рис. 3.22. Перший у СРСР вантажний автомобіль ЗІЛ-130 на бензоводневому паливі



Рис. 3.23. Загальний вигляд експериментального зразка водневого автомобіля на базі моделі ГАЗ-2705.

В теперішній час як перспективні розглядаються два напрямки. У першому джерелом енергії служать нікель-металгідридні батареї з електродами, що використовують ІМС типу АВ₅. У другому застосовуються паливні елементи, що дозволяють одержувати необхідну для руху електроенергію, за рахунок реакції водню з киснем, накопиченими на борту автомобіля.

З відомих великих металогідридних систем зберігання водню найбільшу побудовано компанією GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (зараз – відділення HERA Hydrogen Storage Systems, GmbH [58]) для підводного човна U-212 (Німеччина). Вона забезпечувала живлення енергоустановки з паливними елементами протягом 30 днів підводного плавання (рис. 3.26 і 3.27). Згодом ВМФ Німеччини передав цю систему Мюнхенському аеропорту для роботи в складі водневої заправної станції.



Рис. 3.24. Загальний вигляд експериментального зразка водневого автомобіля на базі мікроавтобуса



Рис. 3.25. Зразки автомобільної техніки з використанням МГ акумуляторів водню біля ІПМаш НАНУ

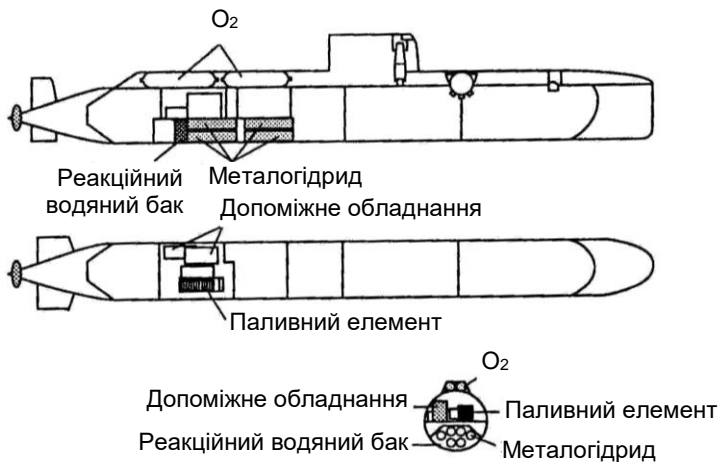


Рис. 3.26. Схема енергоустановки з металогідридним акумулятором водню на базі паливного елемента для підводного човна

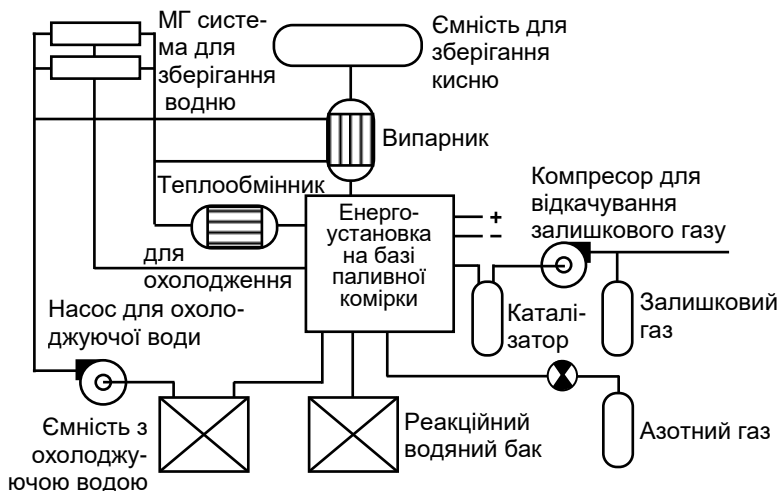


Рис. 3.27 Структурна схема паливного елемента головної енергетичної установки для підводного човна

Стационарні системи зберігання водню у формі гідридів не мають жорстких обмежень по масі й об'єму, тому лімітуючим фактором вибору того або іншого гідриду є, у першу чергу, його вартість. Наразі ціни на гідридоутворюючі сплави, що випускаються промисловістю, мало залежать від їхнього типу й варіюються в досить широких межах: від \$40–60 США за 1 кг сплаву (виробники – Китай, країни СНД і Східної Європи) та до \$300–400 за 1 кг (виробники – США, Японія, країни Західної Європи). Це відповідає первинним витратам на зберігання водню від 50 центів до \$2–4 за 1 м³ водню. Ці витрати, пов'язані тільки із придбанням гідридоутворюючого матеріалу, здаються нам штучно завищеними із причин, більш пов'язаних з кон'юнктурою ще не сформованого ринку, ніж з реальними витратами на виробництво гідридів.

На користь цього говорить той факт, що частка вартості вхідної сировини в загальній ціні матеріалу (ціни на компоненти металогідридних матеріалів не перевищує 2,5–3 %. За нашими оцінками, при стабільному попиті на металогідридні матеріали їх ціна може впасти до \$10–15 за 1 кг.

3.2.4. Контроль наявності водню в металогідридних акумуляторах

Експлуатація металогідридних систем зберігання водню висуває задачу безперервної індикації наявності водню в системі. Знання фактичного вмісту водню в металогідриді необхідно як у стартовий період, так і в процесі експлуатації з метою мати можливість у потрібний момент поповнити запаси водню. Для стаціонарних систем, що перебувають у режимі генерації водню, датчик виконує функцію витратоміра, а при зберіганні водню показання датчика концентрації водню в гідриді слугують характеристикою герметичності контейнера.

Остання обставина має самостійне значення для експлуатації пристроїв з металогідридами, які мають плато тиску, тому що в цьому випадку неприйнятні традиційні методи контролю, засновані на зміні тиску при наявності витоків робочої речовини, викликаних розгерметизацією системи.

Відправним моментом при розробці датчика наявності водню послужила інформація про залежність магнітних властивостей металогідридів від кількості водню, що утримується [59, 60]. Для визначення зміни магнітної сприйнятливості металогідриду в процесі термосорбційної взаємодії з воднем було розроблено високочутливу електронну апаратуру, оснащену оригінальною конструкцією індикатору водню [61]. Чутливим елементом був датчик, виконаний у вигляді котушки індуктивності, у якій досліджуваний металогідрид виконував роль магнітопроводу.

Індуктивність котушки з магнітопроводом змінюється пропорційно магнітній сприйнятливості сердечника. Оскільки існує зв'язок між магнітною сприйнятливістю металогідрида й кількістю водню, що втримується в ньому, можна за зміною магнітних властивостей судити про концентрацію водню.

Для визначення вигляду функціонального зв'язку між вмістом водню в металогідриді LaNi_5H_x і магнітною сприйнятливістю були проведені тарувальні дослідження. Дослідження проводилися з використанням протія, дейтерію й аргону. У результаті виконаних робіт було отримано тарувальну залежність вихідного сигналу від концентрації поглиненого

газу (рис. 3.28). Зміну індуктивності датчика в дослідях зафіксовано в межах 0–0,6 мкГн при робочій частоті 2 МГц. На рис. 3.28 наведено дані про вплив протію й дейтерію на магнітні властивості досліджуваного металогідриду практично однаково. Тому в подальших експериментах використовувався протій.

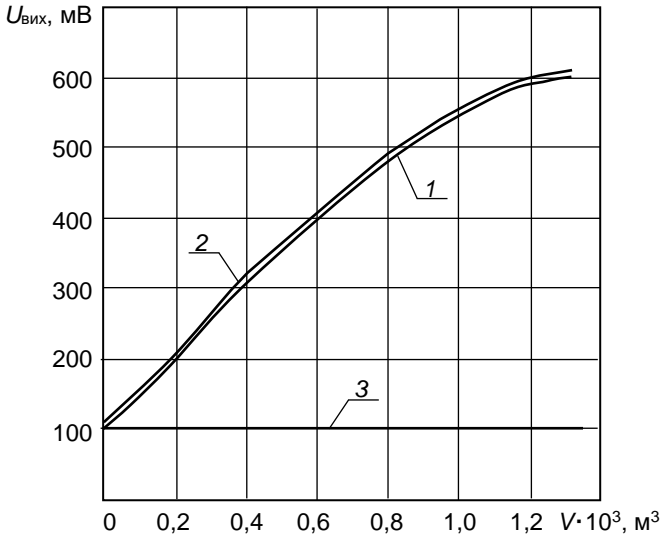


Рис. 3.28. Тарувальна залежність вихідного сигналу від концентрації поглиненого газу: 1-протій; 2-дейтерій; 3-аргон

Досліди з подачею аргону на металогідрид мали на меті виявити вплив зміни щільності засипання на покази датчика. У діапазоні зміни тиску ($0,1 \leq p \leq 0,6$) МПа вплив аргону на магнітні властивості металогідриду LaNi_5H_x не встановлено, отже, зміна магнітної сприйнятливості металогідриду, що зафіксована в дослідях, обумовлена наявністю поглиненого водню.

Важливим питанням при розробці системи вимірювання виявився вибір місця установки первинних датчиків. При цьому за мету слугувало отримання об'єктивної інформації щодо вмісту водню в об'ємі металогідриду мінімальною кількістю датчиків.

З метою вибору зон установки датчиків було проведено дослідження впливу координати установки датчика і його конструкції на інформативність даних про стан гідриду у всій системі зберігання.

Прагнення спростити конструкцію датчика наявності водню привело до варіанта установки датчика поза ємністю контейнера. При такому виконанні відпадала також необхідність у розробці спеціальної конструкції герметичних виводів проводів, що з'єднують датчик із демонстраційним приладом.

Датчик являє собою неелектропровідний порожній циліндр, на зовнішній поверхні якого розміщено котушку індуктивності. За допомогою нарізного сполучення датчик приєднується до контейнера, утворюючи з ним загальну газову порожнину. Під час віброзасипки металогідрид рівномірно розподіляється в усьому об'ємі контейнера й заповнює внутрішню порожнину неелектропровідного циліндра, маючи безпосередній контакт із основною масою металогідриду. Зміна магнітної сприйнятливості металогідрида фіксується демонстраційним приладом, шкалу якого відградувано у відсотках від максимальної кількості водню в металогідриді.

Через те, що металогідрид, який перебуває в неелектропровідному циліндрі, піддається тепловому впливу лише з боку поверхні, що контактує з основною масою металогідриду, було визначено час релаксації концентрації водню в металогідридних елементах.

Зміна концентрації в локальних зонах металогідридного елемента здійснювалася електричним нагрівачем. Дослідження були спрямовані на визначення відхилення показів датчика від дійсного значення концентрації водню в робочій зоні металогідридного елемента. За допомогою електричного нагрівача, встановленого з боку виходу водню з металогідридного елемента, здійснювалася десорбція водню. Маючи дані про вхідний вміст водню в металогідридному елементі й знаючи кількість виділеного водню для кожного моменту часу в процесі досліду, визначалася кількість водню, що залишився в системі. Отримане значення порівнювалося з показами датчика наявності водню у відповідні моменти часу. При проведенні експериментів змінювалися не тільки геометричні розміри датчика, але й інтенсивність нагрівання й відстань

від зони нагрівання до місця установки датчика. Аналіз результатів експериментів показав, що датчики, геометричні розміри яких характеризуються величинами $d_d < d_{ел}$ при будь-якому значенні d_d/l_d , придатні лише для використання в якості індикатора герметичності конструкції при тривалих термінах зберігання водню. Тому в подальшому використовувалися датчики, що мають внутрішній діаметр неелектропровідного циліндра, який дорівнює внутрішньому діаметру металогібридного модуля ($d_d = d_{ел}$).

Такими датчиками було оснащено металогібридні системи для технологічних випробувань водневих енергетичних установок, а також зразки лабораторних акумуляторів водню. Розроблена конструкція металогібридного акумулятора водню, оснащеного системою індикації водню, захищена авторським свідоцтвом [62].

Як відзначалося вище, процес сорбційної взаємодії інтерметалічних сполук з воднем супроводжується зміною геометричних розмірів кристалічних ґрат частинок сорбенту. При цьому збільшення їх об'єму в процесі поглинання водню досягає 18–25 % від початкового. Природнім результатом зміни об'єму частинок і, отже, об'єму всієї маси дрібнодисперсного інтерметаліда є механічний вплив на стінки генератора-сорбера. Цей ефект належить до небажаних явищ, оскільки при достатній щільності засипання ІМС механічний вплив на конструкцію ГС у сукупності з баротермічними навантаженнями може перевищити межу міцності матеріалу. У зв'язку із цим при розробці ГС у конструкцію вводять елементи, що нівелюють виникаючі додаткові напруги. Однак, цей вторинний ефект сорбційної взаємодії ІМС із воднем може бути використано для визначення ступеня насиченості сорбенту.

Найбільш простим рішенням задачі є тензометрування корпусу генератора-сорбера або елементів його конструкції. На ГС закріплюється один або кілька тензодатчиків, з'єднаних із контрольно-вимірювальною апаратурою. Попередньо повинна бути отримана тензохарактеристика ГС, яка надалі буде робочою залежністю «деформація – вміст водню в ГС». Однак, при всій своїй гаданій простоті метод тензометрування має істотні недоліки. Як уже було сказано раніше, при конструюванні ГС докладається маса зусиль для того, щоб «розвантажити» його корпус за

допомогою вбудованих елементів, що демпфірують. Тому пружні деформації корпусу можуть або зовсім біти відсутніми, або з'являтися з моменту певного ступеня насиченості гідриду й бути незначними. Тензодатчики можуть бути встановлені також усередині ГС, наприклад, на елементи конструкції, що демпфірують. Однак при цьому повинен бути виключений механічний контакт датчиків з металогідридом. Крім того, у цьому випадку необхідні струмоводи через корпус ГС, що, по-перше, вимагає надійної герметизації, а по-друге, послабляє й ускладнює конструкцію. Іншим способом визначення вмісту водню, заснованому на ефекті зміни об'єму сорбенту, є вимірювання частоти власних коливань (ЧВК) генератора-сорбера. Передумовою проведення досліджень у даному напрямку є відомий факт – вплив на ЧВК ємностей зміни в них тиску газу.

Недоцільність визначення величини тиску газу по ЧВК ємності очевидна в порівнянні із традиційним методом прямого вимірювання тиску манометрами. Однак, щодо металогідридних генераторів-сорберів, цей метод не позбавлений змісту. Підставою для цього твердження є припущення, що, по-перше, інформація про вміст водню може бути отримана внаслідок пружних деформацій ГС від «розпираючого» впливу металогідрида, по-друге, навіть при відсутності деформацій змінення ЧВК буде наявним через прояв ефекту «приєднаної маси», обумовленого змінням стану сорбенту.

З метою з'ясування застосовності пропонованого методу визначення вмісту водню за ЧВК генератора-сорбера було проведено серію експериментальних досліджень. У якості об'єкта досліджень було взято ГС, виконаний із труби діаметром 40×1 мм довжиною 150 мм. Генератор-сорбер був заповнений інтерметалідом ЦІАН із щільністю засипання $3,7 \cdot 10^3$ кг/м³. Повний вміст водню в сорбенті становив $80 \cdot 10^{-3}$ м³. На ГС було встановлено тензодатчики (фольгові тензорезистори КФ5-100А), які було приєднано до вимірювально-перетворюючої апаратури, що включала тензостанцію ШТС-8 ПМаш і запам'ятовувуючий двопробеневий осцилограф 38-17.

Експерименти проводилися в наступній послідовності. Попередньо активований металогідрид проходив кілька циклів «сорбція-десорбція»

для стабілізації в ньому водневої ємності. Потім металогідрид повністю обезводнювався. У цьому його стані вимірялася ЧВК генератора-сорбера. Наступним етапом було повне насичення металогідрида й вимірювання ЧВК заправленого воднем ГС. Далі здійснювалося поетапне скидання водню з вимірюванням ЧВК після кожного акту скидання. Оскільки десорбція водню здійснювалася при підведенні теплоти, то з метою виключення впливу температурного фактора на датчики виміри ЧВК проводилися після охолодження ГС. Цикл вимірів закінчувався при повністю обезводненому сорбенті.

Коливання генератора-сорбера ініціювалися ударним механізмом, виконаним у вигляді встановленої на корпусі ГС підпружиненої кульки. При цьому перед ударом кулька відводилася до обмежника для того, щоб сила удару була постійною.

За результатами експериментів було побудовано залежність частоти власних коливань ГС (f , кГц) від вмісту водню (V , м³). Слід зазначити, що отримані в трьох експериментах дані характеризуються дуже малим розходженням. Графік залежності $f = f(V)$ представлено на рис. 3.29 лінією 2.

З наведених результатів наявна принципова можливість визначення вмісту водню в ГС за ЧВК. Однак, у цьому конкретному випадку має місце неоднозначність результатів у діапазоні $(15 \div 80) \cdot 10^{-3}$ м³. Тому використання методу для даного ГС неприйнятне. Разом із тим отримані результати становлять певний інтерес, оскільки відрізняються від «очікуваної» залежності, зображеної лінією 1. Характер «очікуваної» залежності прийнято, виходячи із припущення, що металогідрид, «розбухаючи» при насиченні, впливає на корпус ГС як твердий розпираючий елемент. Природно було очікувати, що при цьому буде проявлятися аналогія зі струною, що розтягується, що має призвести до безперервного збільшення ЧВК. Отримані ж результати дозволяють зробити два припущення для їхнього пояснення. Перше – розпираючі зусилля викликають пружно-пластичну деформацію конструкції, що знижує її твердість. Однак, це сумнівно, оскільки має місце повторюваність результатів. Другою причиною може бути поява пластичності частинок металогідрида в міру насичення воднем. У цьому

випадку металогідрид починає відігравати роль в'язкого елемента, що й знижує ЧВК генератора-сорбера.

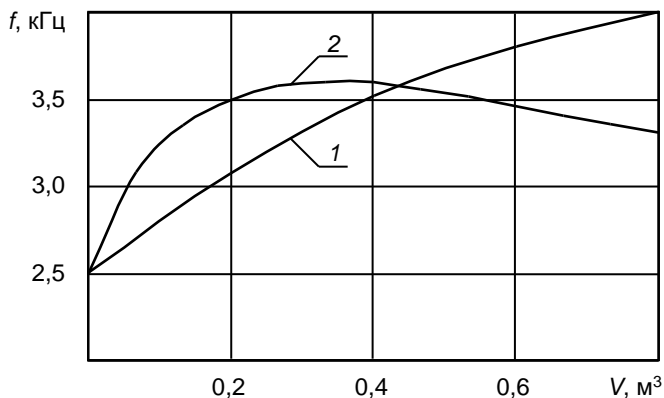


Рис. 3.29. Залежність ЧВК від вмісту водню в ГС 1

Для отримання додаткової інформації було проведено цикл досліджень із генератором-сорбером № 2, який відрізнявся від попереднього габаритами й, крім того, експерименти проводилися при різній щільності засипання сорбенту. Генератор-сорбер був виконаний із труби діаметром 30×1 мм довжиною 360 мм і заповнений LaNi₅ у кількості 800 г. Насипна щільність становила $3,7 \cdot 10^3$ кг/м³.

Експерименти проводилися за вищеописаною методикою у два етапи: спочатку з початковою щільністю засипання, а потім, після відбору 45 г сорбенту, зі щільністю засипання $3,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

Результати експериментів представлено на рис. 3.30 (лінії 1 і 2). Як видно з наведених даних, залежності «ЧВК – вміст Н₂» відрізняються одна від одної зі зміною щільності, зберігаючи ідентичний характер. Як і в попередніх експериментах, також має місце неоднозначність одержуваних даних про вміст водню.

Звертає на себе увагу в цьому випадку, що зниження ЧВК у міру насичення сорбенту до рівня нижчого, ніж ЧВК без водню. Вимірювання генератора-сорбера не виявили будь-яких змін у його геометрії. Тому, враховуючи повторюваність результатів, можна вважати, що

металогідрид при насиченні впливає на ЧВК генератора-сорбера як елемент з в'язкістю, що збільшується в міру насичення.

Отримані результати не заперечують можливості визначення вмісту водню із ГС частотним методом, однак, при цьому слід виключити їх неоднозначність. Оскільки це неможливо й недоцільно досягати за рахунок конструкції ГС, то єдиним способом є одержання видозміненої інформації про ЧВК.

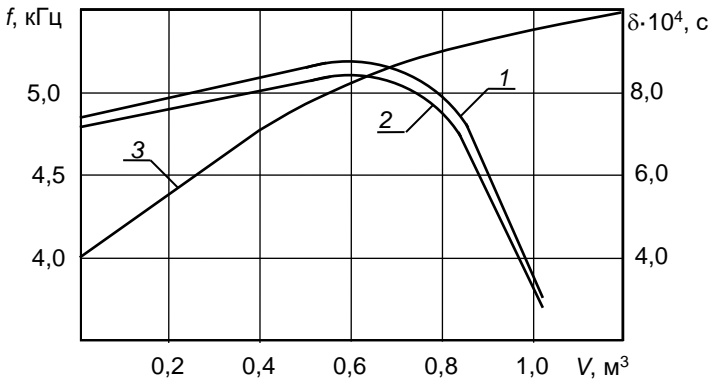


Рис. 3.30. Залежність ЧВК і відносного декременту загасання від вмісту водню в ГС 2

Результати експериментів реєструвалися у вигляді загасаючої синусоїди на екрані осцилографа. Це дозволило також обчислювати декремент загасання. Але, оскільки співвідношення амплітуд подекуди давало той самий результат при різних станах генератора-сорбера, було запропоновано користуватися декрементом загасання, віднесеним до частоти коливань:

$$\delta = \frac{d}{f}.$$

На рис. 3.30 представлено результати обчислень δ генератора-сорбера № 2 (лінія 3). Характер залежності відносного декременту

загасання δ від вмісту водню значно відрізняється від частотної. Змінення величини δ дає однозначний результат на ділянці від 0 до 90 % вмісту водню. Лише при більш високій насиченості металогідрида отримано майже горизонтальну ділянку. Однак, з огляду експлуатації металогідридної техніки, в більшості випадків важлива саме перша ділянка. Наприклад, це має велике значення для акумуляторів водню, призначених для зберігання, заправлення або живлення об'єктів, коли дуже важливо знати ступінь збіднення акумуляторів.

4.1. Аналіз термодинамічної ефективності термохімічної технології стиснення водню в ТСК

Здатність оборотних гідридів інтерметалічних сполук багаторазово сорбувати і десорбувати водень при суттєво різних тисках, рівень яких визначається температурним потенціалом теплового впливу, може бути використано для термохімічного компримування водню. Цю властивість металогідридів покладено в основу термохімічної технології стиснення водню, що здійснюється за допомогою термосорбційного компресора, у якому екзотермічні й ендотермічні процеси сорбції й десорбції виконують функції, аналогічні процесам всмоктування й нагнітання, у механічному компресорі [1–4].

Стиснення водню в ТСК є наслідком наступної сукупності теплових і термохімічних процесів. Водень, термодинамічний стан якого характеризується параметрами точки 1 на рис. 4.1 (p_1, T_1), вступаючи в контакт із гідридоутворюючим матеріалом, сорбується в ізобарно-ізотерічному процесі 1–2 з виділенням теплоти фазового переходу водню зі свobodномолекулярного стану в псевдоконденсований в металогідридній матриці. У точці 2 процес сорбції припиняється і до металогідриду підводиться теплота. Шляхом нагрівання в політропному процесі 2–3 до температури T_2 металогідрид переводиться до стану, при якому він здатен десорбувати водень з тиском $p_2 > p_1$. Підведення теплоти в ізобарно-ізотерічному процесі 3–4 викликає дисоціацію металогідриду й виділення водню з параметрами p_2 і T_2 . Для стиснення нової порції водню в ТСК металогідрид охолоджується в процесі 4–1 до вхідної температури T_1 .

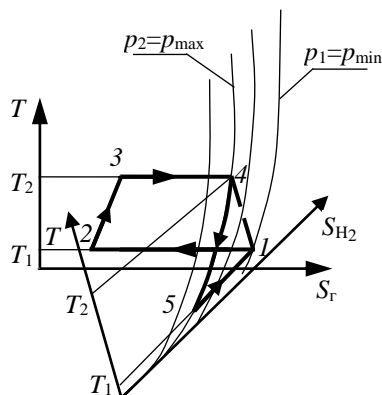


Рис. 4.1. Зображення циклу термохімічного стиснення водню в металогідридному ТСК:

- 1–2* – ізобарно-ізотермічний процес сорбції водню при p_{\min} ;
- 2–3* – політропний процес нагрівання металогірида;
- 3–4* – ізобарно-ізотермічний процес десорбції водню при p_{\max} ;
- 4–5* – ізобарне відведення теплоти від компримованого водню;
- 4–1* – політропний процес відводу теплоти від гідриду;
- 5–1* – ізотермічне розширення водню при T_1 до вхідного тиску p_1

Таким чином, за допомогою металогідридного ТСК здійснюється пряме перетворення теплоти в потенційну енергію стиснутого водню, оминаючи проміжні стадії перетворення енергії в ланцюзі «тепло – стиснутий водень», що мають місце в існуючій технології механічного компримування газу.

Для оцінки ефективності термохімічного стиснення водню проведено термодинамічний аналіз теоретичного циклу металогідридного термосорбційного компресору. За еталон для порівняння вибрано ізотермічний процес стиснення, як найбільш економічний.

Розглянемо термодинамічну систему, що має джерела теплоти нескінченної ємності з температурою T_1 і T_2 . Для ізотермічного стиснення одиниці маси водню в механічному компресорі необхідно витратити роботу в кількості

$$l_{13} = Rf \ln \frac{p_2}{p_1},$$

яку можна отримати в тепловій машині, що працює за циклом Карно із ККД $\eta_t^k = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$. У цьому випадку для виробництва механічної енергії, необхідної для стиснення водню, потрібна наступна кількість теплоти:

$$q = \frac{l_{13}}{\eta_t^k} \quad (4.1)$$

Маючи градієнт температури $T_1 = T_{\min}$ і $T_2 = T_{\max}$, можна здійснити замкнений цикл, у якому стиснення робочого тіла проводиться термохімічним шляхом за допомогою оборотних металогідридів. Для цього необхідно до раніш розглянутих процесів додати ізобарне охолодження водню (процес 4–5) з наступним його ізотермічним розширенням при температурі T_1 до вхідного тиску p_1 (процес 5–1). Процеси, в яких водень перебуває у вільномолекулярному стані, зображено на рис. 4.1 в іншій площині. Сполучення діаграм T – S для систем «металогідрид–водень» і «вільномолекулярний водень» зроблено за температурою точок 1 і 2, що є загальною як для металогідрида, так і для водню. У результаті здійснення зазначеної послідовності процесів робоче тіло повертається у початковий термодинамічний стан.

Для замкнених термодинамічних циклів слушне співвідношення

$$\oint dQ = \oint dL,$$

яке, стосовно до розглянутого випадку, можна записати у вигляді

$$\begin{aligned}
 & -Q_c(T_1) + M_r \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + Q_{\text{дес}}(T_2) - \\
 & -M_{\text{H}_2} \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{H}_2} dT - M_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT + Q_{\text{із}} - L_{\text{із}} = 0. \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Робота ізотермічного розширення водню від тиску p_2 до тиску p_1 у процесі 5–1 дорівнює за модулем роботі стиснення водню, яку виконано в результаті реалізації циклу термохімічного стиснення.

Оскільки $Q_{\text{із}} = L_{\text{із}}$, вираз 4.2 набуває наступного вигляду:

$$-Q_c(T_1) + M_r \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + Q_{\text{дес}}(T_2) - M_{\text{H}_2} \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{H}_2} dT - M_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT = 0. \quad (4.3)$$

Для циклу з одиничною кількістю циркулюючого робочого тіла співвідношення (4.3) можна записати

$$-q_c(T_1) + (m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + q_{\text{дес}}(T_2) - \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{H}_2} dT - m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT = 0. \quad (4.4)$$

За умови здійснення повної регенерації теплоти процесів 2–3, 4–1 і 4–5, отримаємо

$$(m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT = \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{H}_2} dT + m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT. \quad (4.5)$$

У цьому випадку з (4.4) випливає, що

$$q_c = q_{\text{дес}} = \text{const}. \quad (4.6)$$

Перехід водню зі вільномолекулярного стану у

псевдоконденсований супроводжується тепловим ефектом, що характерно для фазових переходів першого роду. У цьому разі, згідно з рівнянням Клапейрона-Клаузіуса залежність рівноважного тиску газоподібної фази від температури має вигляд

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (4.7)$$

де $\Delta H = q_s$ – тепловий ефект фазового переходу, чисельно дорівнює питомому значенню енергії утворення й дисоціації металогідрида; ΔV – зміна об’єму термодинамічної системи в процесі фазового переходу.

У процесі десорбції водню через значну сорбційну ємність металогідрида збільшення об’єму системи можна прийняти таким, що дорівнює об’єму водню у вільномолекулярному стані.

$$\Delta V_{H_2} = R \frac{T}{p}. \quad (4.8)$$

З урахуванням (4.8) рівняння (4.7) набуває вигляду

$$\frac{dp}{dt} = \frac{q_s p}{RT^2}. \quad (4.9)$$

Інтегруючи (4.9) при (4.6), маємо

$$\ln p = \frac{q_s}{RT} + c. \quad (4.10)$$

За умови $p = 1$

$$c = \frac{q_s}{RT_{(1)}}, \quad (4.11)$$

де $T_{(1)}$ – значення температури, що відповідає рівноважному тиску в системі, що дорівнює одиниці.

Оскільки процес десорбції водню з металогідриду в області плато тиску відбувається ізотермічно, зміна ентропії визначається рівнянням

$$\Delta S_{(1)} = \frac{q_S}{T_{(1)}}. \quad (4.12)$$

де $\Delta S_{(1)}$ – зміна ентропії системи в процесі фазового переходу при $p = 1$.

Беручи до уваги (4.11) і (4.12), рівняння (4.10) набуває вигляду

$$\ln p = \frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \frac{q_S}{RT_{(1)}}. \quad (4.13)$$

Співвідношення (4.13) для значень температури T_1 і T_2 записується наступним чином:

$$\ln p_1 = \frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \frac{q_S}{RT_1};$$

$$\ln p_2 = \frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \frac{q_S}{RT_2}.$$

В цьому разі маємо наступне співвідношення тиску в термосорбційних процесах отримаємо

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{q_S}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (4.14)$$

або

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \frac{q_{S1}}{RT_1} \right]. \quad (4.15)$$

З (4.15) випливає, що в термосорбційному компресорі співвідношення тисків нагнітання й всмоктування визначається експонентною залежністю і є функцією температури процесів сорбції, десорбції й енергії утворення металогідриду.

Максимальний тиск, що досягається при термохімічному стисненні, може бути оцінено на підставі розгляду взаємозв'язку між термодинамічними параметрами при фазових переходах першого роду стосовно до термосорбційних процесів у метало гідридних елементах ТСК. Аналізуючи термодинамічний стан системи «металогідрид–водень» у критичній точці, у якій має місце рівність питомих об'ємів водню, що перебуває в псевдоконденсованому і газоподібному станах $v_{H_2}^r = v_{H_2}^g$, з урахуванням коефіцієнта стисливості газу γ отримаємо

$$p_{\max} = \frac{R \cdot T_k}{v_{H_2}^r \cdot \gamma}. \quad (4.16)$$

Значення $v_{H_2}^r$ визначається на підставі інформації про щільність розміщення водню в кристалічних ґратах металогідриду. Маючи кількість атомів N в одиниці об'єму й масу атома водню m_H , можна визначити величину

$$v_{H_2}^r = \frac{V_{H_2}^r}{N \cdot m_H \cdot V_r}. \quad (4.17)$$

Тоді (4.16) з урахуванням (4.17) за умови $V_{H_2}^r = V_r$ отримає вигляд

$$p_{\max} = \frac{R \cdot T_k \cdot N \cdot m_H}{\gamma}.$$

Звідси випливає, що найбільш високий тиск при термохімічному стисненні забезпечується при використанні металогідридів, що мають

якнайбільше значення питомої щільності водню в кристалічних ґратах.

Підставляючи (4.14) у співвідношення для визначення роботи стиснення в ізотермічному процесі, маємо

$$l_{13} = q_S \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad (4.18)$$

що й було потрібно одержати, тому що q_S є не що інше, як q у рівнянні (4.1), тобто теплота, яку відібрано від зовнішнього джерела на верхньому температурному рівні $T_2 = T_{\max}$.

На підставі проведеного аналізу можна зробити висновок про те, що процес стиснення водню в ідеальному термосорбційному компресорі здійснюється з термодинамічної точки зору оптимальним чином, тобто енергія, що підводиться у формі теплоти в ТСК, перетворюється в роботу стиснення водню з ефективністю, яка дорівнює ефективності перетворення теплоти в механічну енергію в циклі Карно в тому ж інтервалі температури.

Розглянемо вплив зміни початкового й кінцевого тиску на ефективність стиснення водню в ТСК. Із цією метою, скориставшись співвідношенням (4.18), визначимо температури термосорбційних процесів у ТСК через відповідні їм значення рівноважного тиску водню (4.13). У цьому випадку рівняння для ККД теоретичного циклу ТСК матиме вигляд

$$\eta_{\text{тск}} = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \ln p_1}. \quad (4.19)$$

Аналіз даних, що відтворюють залежність $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, свідчить, що при $T \rightarrow \infty$ ізостери сходяться в одній точці. Особливо наочно це проявляється в металогідридів, що мають споріднену основу [5]. На рис. 4.2 представлена залежність рівноважного тиску водню від температури

процесу для металогідридів $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{H}_x$, де $1,5 \leq y \leq 0$. Це свідчить про рівність для цих металогідридів збільшення ентропії в термосорбційних процесах. Отже,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \ln p = \Delta S = \text{const.} \quad (4.20)$$

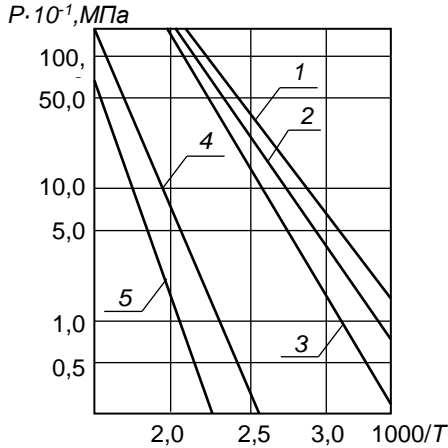


Рис. 4.2. Залежність рівноважного тиску від температури для металогідридів $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{H}_x$ при різних значеннях y :
 1 – $y = 0$; 2 – $y = 0,2$; 3 – $y = 0,4$; 4 – $y = 1,0$; 5 – $y = 1,5$

Беручи до уваги (4.20), зі співвідношення (4.19) можна визначити залежність, що відбиває вплив граничних тисків на ефективність компримування водню при забезпеченні сталості ступеня підвищення тиску в ТСК. Виконавши необхідні перетворення, маємо

$$\Delta \eta_{\text{тск}}^{p_1} = \frac{1}{p_1 \left(\frac{\Delta S}{R} - \ln p_2 \right)} \Delta p_1, \quad (4.21)$$

$$\Delta\eta_{\text{тск}}^{p_2} = \frac{\frac{\Delta S}{R} - \ln p_1}{p_2 \left(\frac{\Delta S}{R} - \ln p_2 \right)^2} \Delta p_2$$

З (4.21) випливає, що у всьому діапазоні зміни тиску $0 < p < \infty$, при $p_1 > p_2$ $\left| \Delta\eta_{\text{тск}}^{p_1} \right| < \left| \Delta\eta_{\text{тск}}^{p_2} \right|$. На рис. 4.3 представлено вплив зміни тиску всмоктування й нагнітання на ефективність стиснення водню в ТСК при використанні гідридоутворюючого матеріалу, для якого $\frac{\Delta S}{R} = 12,9$.

Оцінка зміни величин $\left| \Delta\eta_{\text{тск}}^{p_1} \right| / \left| \Delta\eta_{\text{тск}}^{p_2} \right|$ проводилася при значеннях $\Delta p_1 = \Delta p_2$.

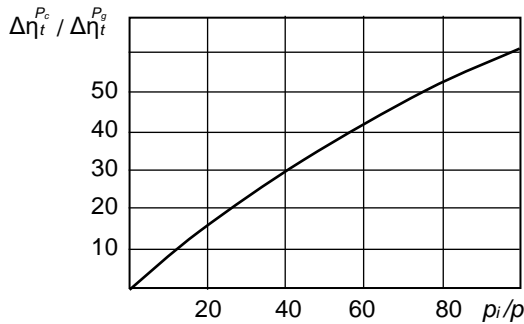


Рис. 4.3. Вплив зміни тиску на ефективність стиснення водню

Аналіз даних показує, що при фіксованому значенні температури стоку тепла навіть невелика зміна тиску сорбції водню впливає на термодинамічну ефективність стиснення, причому зі збільшенням співвідношення $\frac{p_2}{p_1}$ вплив тиску сорбції проявляється в усе більшій мірі [6].

На підставі отриманої інформації можна зробити висновок про те, що при розробці елементів ТСК необхідно звести до мінімуму відхилення

тиску всмоктування від рівноважного значення, відповідного до температури сорбції водню металогідридом.

Наведені вище міркування стосуються оборотного циклу термохімічного стиснення, проте наявність гістерезису між процесами сорбції – десорбції призводить до внутрішньої необоротності циклу. Гістерезис, тобто невідповідність рівнів тиску в процесах поглинання й виділення водню при тому самому значенні температури, пояснюється внутрішніми напруженнями в кристалічних ґратах металогідріда. Ці явища викликані змінами її розмірів при взаємодії з воднем, що призводить до утворення й поширення дислокацій, які обумовлюють дисипацію енергії в процесі сорбції [7].

З погляду термодинаміки гістерезис може бути інтерпретований як якась величина, що призводить при термосорбційній взаємодії до таких змін у системі «металогідрид–водень», які вимагають додаткових витрат енергії на повернення її до початкового стану. У розглянутому випадку цей фактор призводить до втрати роботи стиснення водню в термохімічному циклі.

Експериментальним шляхом встановлено, що величина, яка характеризує температурний гістерезис

$$\delta = \frac{1}{T^d} - \frac{1}{T^c}, \quad (4.22)$$

практично постійна в широкому інтервалі зміни режимних параметрів і визначається фізичними властивостями гідридоутворюючого матеріалу і його фракційним складом. З графіків, зображених на рис. 4.4, випливає, що для забезпечення тих же рівнів тиску всмоктування й нагнітання при наявності гістерезису в реальному циклі необхідний більш широкий інтервал температури. У випадку, якщо вхідними даними для термодинамічного аналізу термохімічного циклу стиснення водню є результати, що відбивають взаємозв'язок між рівноважними значеннями температури й тиску при десорбції водню з металогідріда $p^d = f(T_d)$, вплив гістерезису повинний враховуватися на нижньому температурному рівні. При цьому, згідно з рис. 4.4 (пряма 1), робочим діапазоном

температури є $(T_1^d - \Delta T_1) < T < T_2^d$, де

$$\Delta T_1 = T_1^d - T_1^c.$$

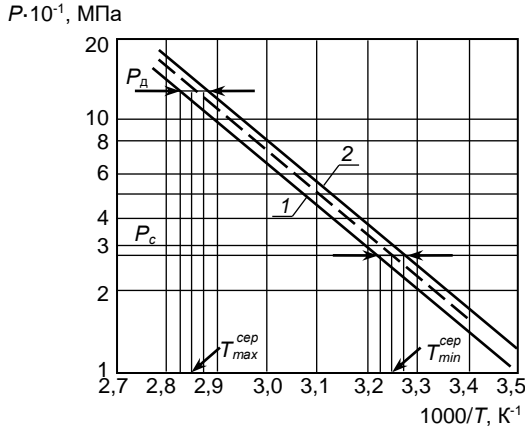


Рис. 4.4. Залежність тиску від температури для $LaNi_{5-y}Al_yH_x$ при $5,5 \geq x \geq 1,05$: 1 – десорбція; 2 – сорбція

При використанні залежності $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, отриманої в процесі сорбції водню металогідридом (пряма 2 на рис. 4.4), поправка на гістерезис вводиться на верхньому температурному рівні. Тоді інтервал температури в циклі обмежений наступними значеннями:

$$T_{min} = T_1^c; \quad T_{max} = T_2^c + \Delta T_2,$$

де $\Delta T_2 = T_2^d - T_2^c$.

Якщо є усереднена залежність між параметрами термодинамічного стану в процесах термосорбційної взаємодії водню з металогідридом $p^{cep} = f(T^{cep})$, необхідно враховувати вплив гістерезисних явищ на нижньому й верхньому температурних рівнях. У цьому випадку температурний діапазон в циклі змінюється від

$$T_{\min} = T_1^{\text{порівн}} - \Delta T/2 \quad \text{до} \quad T_{\max} = T_2^{\text{сеп}} + \Delta T/2,$$

$$\text{де } T_1^{\text{сеп}} = \frac{T_1^{\text{д}} + T_1^{\text{с}}}{2}, \quad T_2^{\text{сеп}} = \frac{T_2^{\text{д}} + T_2^{\text{с}}}{2}.$$

Якщо $\delta \rightarrow 0$, ефективність термодімічного процесу стиснення водню наближається до ефективності перетворення тепла в механічну енергію в циклі Карно:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} l_{\text{тск}} = q_s \cdot \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (4.23)$$

У реальних умовах вплив гістерезису призводить до падіння ефективності стиснення водню в ТСК. Коефіцієнт корисної дії ТСК при наявності гістерезису дорівнює

$$\eta_{\text{тск}}^{\delta} = \frac{l_{\text{тск}} - \Delta l^{\delta}}{q_s}, \quad (4.24)$$

де Δl^{δ} – втрати роботи стиснення водню через наявність гістерезису.

Визначимо втрату роботи стиснення, обумовлену наявністю гістерезису. Виразимо значення Δl^{δ} за допомогою відповідних рівнів температури термосорбційних процесів, скориставшись для цього рівнянням (4.13).

$$\Delta l^{\delta} = q_s \cdot T_1 \left(\frac{1}{T_1^{\text{с}}} - \frac{1}{T_1^{\text{д}}} \right). \quad (4.25)$$

Розкривши аналогічним образом значення $l_{\text{тск}}$ і підставивши в (4.24), одержимо рівняння для визначення ККД ТСК із граничною регенерацією тепла при наявності гістерезису

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1. \quad (4.26)$$

Ступінь стиснення в ТСК із урахуванням впливу гістерезису визначається співвідношенням

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1\right) \cdot \frac{q_s}{R \cdot T_1}. \quad (4.27)$$

Втрати тиску, обумовлені наявністю гістерезису при стиснення водню термохімічним способом, підраховуються за формулою

$$\Delta p^\delta = \exp\frac{p_d q_s}{R} \cdot \delta - p_d. \quad (4.28)$$

Оскільки найбільш повна інформація про функціональний зв'язок «тиск – температура» у металогідрідах є, як правило, для десорбційних процесів, надалі при записі формул індекс «д» буде опущено.

Рівняння для визначення ККД ТСК при використанні даних у залежності $p = f(T)$, отриманих при вивченні процесу сорбції водню металогідрідом, буде мати вигляд

$$\eta_{\text{тск}}^{\delta_c} = \frac{T_3 - T_0}{T_3} - \delta T_0. \quad (4.29)$$

Іноді в практичних розрахунках зручно використовувати усереднені значення параметрів фазових рівноваг у процесах сорбції й десорбції водню металогідрідами. У цьому випадку формула для визначення ККД ТСК із урахуванням гістерезису має наступний вигляд:

$$\eta_{\text{тск}}^{\delta_{\text{сєє}}} = \frac{T_{\text{макс}}^{\text{сєє}} - T_{\text{мін}}^{\text{сєє}}}{T_{\text{макс}}^{\text{сєє}}} - \frac{\delta T_{\text{макс}}^{\text{сєє}}}{2} - \frac{\delta T_{\text{мін}}^{\text{сєє}}}{2}, \quad (4.30)$$

$$\text{де } T_{\max}^{\text{ср}} = \frac{T_2 + T_3}{2}, \quad T_{\min}^{\text{ср}} = \frac{T_0 + T_1}{2}.$$

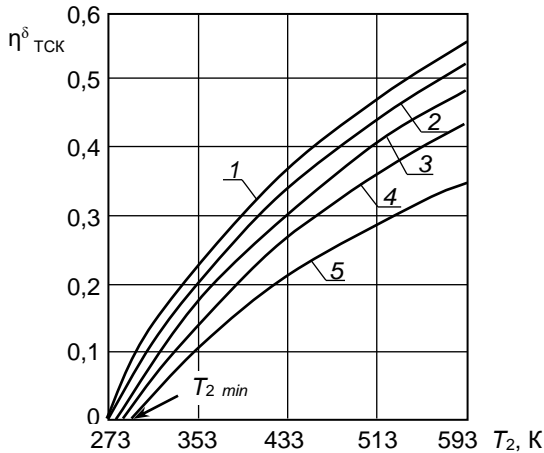


Рис. 4.5. Залежність ККД від верхньої температури циклу ТСК при різних значеннях гістерезису:

1 – $\delta = 0$; 2 – $\delta = 5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $\delta = 10 \cdot 10^{-5}$; 4 – $\delta = 20 \cdot 10^{-5}$; 5 – $\delta = 40 \cdot 10^{-5}$

Графік залежності $\eta_{\text{ТСК}}^{\delta}$ від верхньої температури циклу при фіксованому значенні температури нижнього джерела $T_1 = 273 \text{ К}$ з урахуванням поправки на гістерезис наведено на рис. 4.5.

Із проведеного аналізу випливає, що існує деяка мінімальна різниця температур між верхнім і нижнім джерелами теплоти, при якій неможливо одержати корисну роботу в циклі $l_{\text{ТСК}} = \Delta l^{\delta}$, тому що температурний потенціал, який є в наявності, буде спрацьовуватися на створення додаткового тиску, необхідного для подолання гістерезису.

Отже, для всієї області існування металогідриду, якому притаманний гістерезис, справедливе виконання нерівності

$$\delta < \frac{1}{T_{\min}} - \frac{1}{T_{\max}}, \quad (4.31)$$

яка визначає принципову можливість одержання корисної роботи у вигляді потенційної енергії стисненого газу.

Мінімальне значення верхньої температури циклу, за якої можливий стиск водню при наявності гістерезису, може бути знайдене за рівнянням

$$T_2^{\min} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4\delta_p \cdot p \cdot T_1}}{2\delta_p}, \quad (4.32)$$

де $\delta_p = \frac{\Delta S_1^c - \Delta S_1^d}{q_s}$ – гістерезисна характеристика конкретного

металогідриду, що визначає зміну ентропії при переході від процесу сорбції до десорбції водню.

Дисперсна структура металогідриду, газові порожнини в конструкції генераторів-сорберів і в системі газорозподілу визначають наявність шкідливого простору, що негативно впливає на техніко-економічні показники роботи ТСК [3].

Вплив шкідливого простору при оцінці ефективності термохімічного стиснення можна врахувати шляхом введення коефіцієнта, який дорівнює відношенню різниці мас водню в шкідливому просторі при параметрах нагнітання й всмоктування до маси водню, що міститься в металогідриді

$$k_v = \frac{M_{H_2}^{\text{шП}_d} - M_{H_2}^{\text{шП}_c}}{M_{H_2}^r}.$$

Значення коефіцієнта k_v , що залежить від структури шару металогідриду, конструктивних і режимних факторів, визначається за рівнянням

$$k_v = \frac{\left(\frac{1}{p_r} - \frac{1}{p} \right)}{k_s \cdot R} \left[\frac{1}{T_2} \exp\left(\frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \frac{q_s}{RT_2} \right) - \frac{1}{T_1} \exp\left(\frac{\Delta S_{(1)}}{R} - \frac{q_s}{RT_1} \right) \right],$$

де ρ_r і ρ – щільність насипного й компактного металогідриду відповідно;
 k_s – сорбційна ємність металогідриду.

За умови $p_d \gg p_c$ отриманий вираз можна спростити

$$k_v = \frac{p_2 \left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho} \right)}{T_2 \cdot k_s \cdot R}. \quad (4.33)$$

Графіки залежності k_v від температури T_2 для різного вхідного ступеня насиченості воднем для металогідридів LaNi_5H_x і FeTiH_x представлено на рис. 4.6 і 4.7.

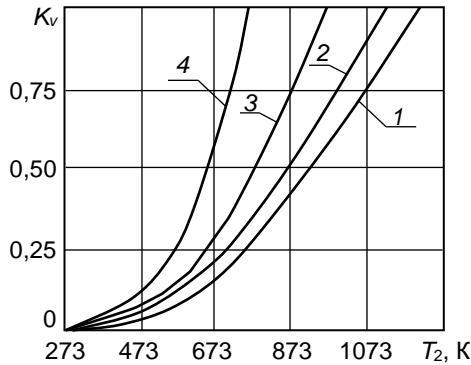


Рис. 4.6. Залежність значення коефіцієнта k_v від верхньої температури циклу при різній початковій сорбційній ємності k_s металогідриду LaNi_5H_x :

$$1 - k_s = 1,5 \cdot 10^{-2}; 2 - k_s = 1,2 \cdot 10^{-2}; 3 - k_s = 9 \cdot 10^{-3}; 4 - k_s = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

З наведених даних випливає, що для цих металогідридів існують граничні значення температури десорбції, при якій не відбувається нагнітання водню споживачеві, тому що увесь водень залишається в шкідливому просторі генератора-сорбера. Це лімітує не тільки верхній рівень тиску, але й накладає обмеження на мінімальний вміст водню в металогідриді на початку процесу десорбції. Таким чином,

металогідридна система спроможна виконувати функції компресора тільки при дотриманні умови

$$M_{H_2 \min}^r = M_{H_2}^{BP_g} - M_{H_2}^{BP_c}.$$

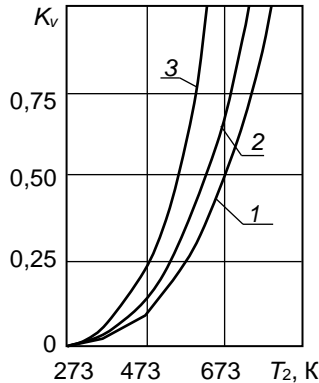


Рис. 4.7. Залежність значення коефіцієнта k_v від верхньої температури циклу при різній початковій сорбційній ємності k_s металогідрида $FeTiH_x$:

$$1 - k_s = 1,4 \cdot 10^{-2}; 2 - k_s = 1 \cdot 10^{-2}; 3 - k_s = 5 \cdot 10^{-3}$$

Рівняння для визначення ККД ТСК, що враховує вплив гістерезису й шкідливого простору, має вигляд

$$\eta_{\text{ТСК}}^{\delta, k_v} = \frac{Q_s \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1 \right) \cdot (1 - k_v)}{Q_s + c_r \cdot M_r \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (4.34)$$

де в чисельнику представлено роботу термохімічного стиснення водню, а в знаменнику – теплоту, яку підведено в циклі.

При повній регенерації теплоти в перехідних процесах циклу рівняння для визначення ККД ТСК спрощується

$$\eta_{\text{ТСК}}^{\delta, k_v, \tau} = \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1 \right) \cdot (1 - k_v). \quad (4.35)$$

Залежність ККД ТСК від T_2 для різних значень представлена на рис. 4.8. Із графіків випливає, що ефективність роботи ТСК суттєво залежить від k_v особливо в області високих тисків.

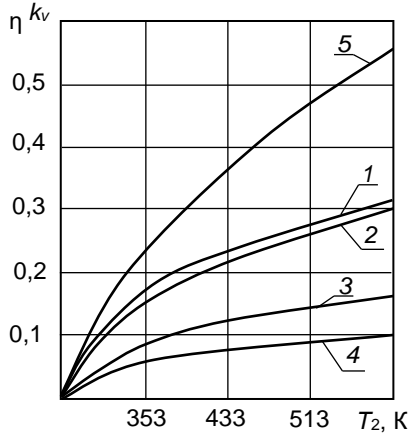


Рис. 4.8. Залежність ККД від верхньої температури циклу

ТСК: 1 – $k_v = 0,05$; 2 – $k_v = 0,1$; 3 – $k_v = 0,5$; 4 – $k_v = 0,7$;

5 – ККД циклу Карно

Прагнення зменшити шкідливий простір за рахунок більш щільного формування дисперсного шару металогідриду заважає подачі водню до зони реакції, що може лімітувати інтенсивність перебігу термосорбційних процесів. Взаємозв'язок цих факторів необхідно враховувати при розробці конструкції металогідридних елементів ТСК.

В ідеалізованій постановці масу основного елемента ТСК – генератора-сорбера – становить металогідрид. Проте, у реальних умовах неминуче збільшення металоємності вузла за рахунок газощільної оболонки, у якій розміщено металогідрид, а також теплопередаючих елементів, що забезпечують перебіг теплових процесів при термохімічному стисненні [4, 8].

Отже, маса генератора-сорбера ТСК дорівнює

$$M_{г.с.} = M_{г} + M_{к},$$

де $M_{г}$ – маса металогідріда в генераторі-сорбері; $M_{к}$ – маса конструкції генератора-сорбера.

Маса металогідріда пов'язана з масою водню в генераторі-сорбері наступним співвідношенням

$$M_{г} = \frac{M_{H_2}}{k_s}.$$

Якщо позначити відношення маси конструкції генератора-сорбера до маси металогідріда, що втримується в ньому, за допомогою

коефіцієнта $k_m = \frac{M_{к}}{M_{г}}$, одержимо

$$M_{к} = \frac{k_m}{k_s} \cdot M_{H_2}. \quad (2.36)$$

Тоді сумарна маса генератора-сорбера, яку виражено через масу водню, що втримується в металогідріді, буде дорівнювати

$$M_{г.с.} = M_{H_2} \left(\frac{1 + k_m}{k_s} \right). \quad (4.37)$$

Кількість теплоти, яку необхідно підвести до генератора-сорбера в процесі його нагрівання від температури сорбції до температури десорбції, з урахуванням (4.37) складе

$$Q_{г.с.} = c_{эф.} \cdot M_{H_2} \left(\frac{1 + k_m}{k_s} \right) \cdot (T_2 - T_1),$$

де $c_{\text{эф}}$ – ефективне значення теплоємності, що враховує внесок в інтегральну теплоємність конструкції й металогідріда.

Значення ККД ТСК з урахуванням впливу гістерезису, шкідливого простору й металоємності конструкції при відсутності регенерації теплоти між процесами 2–3 і 4–1, 4–5 (рис.4.1), розраховується за формулою

$$\eta_{\text{ТСК}}^{\delta, k_v, k_m, \tau} = \frac{q_s \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1 \right) \cdot (1 - k_v)}{q_s + c_{\text{эф}} \cdot \left(\frac{1 + k_m}{k_s} \right) \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (4.38)$$

Результати аналізу рівняння (4.38) для циклу ТСК з LaNi_5H_x , проведеного при значеннях $T_1 = 293 \text{ K}$; $\delta_p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $k_v = 0,1$, представлено на рис. 4.9.

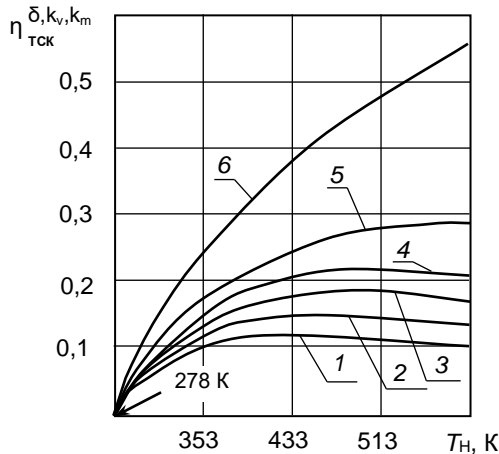


Рис. 4.9. Залежність ККД від верхньої температури циклу ТСК: 1 – $k_m = 3,0$; 2 – $k_m = 2,0$; 3 – $k_m = 1,0$; 4 – $k_m = 0,5$; 5 – $k_m = 0$; 6 – ККД циклу Карно

З отриманих даних випливає, що з розширенням діапазону температури вплив маси конструкційного матеріалу на ККД зростає. Тому для циклу ТСК без регенерації теплоти існує порівняно вузький інтервал температури, що забезпечує максимальну ефективність термодинамічного стиснення. При цьому нижня межа температури визначається гістерезисом, а верхня – властивостями металогідриду й матеріалу елементів конструкцій ГС.

У розглянутих варіантах термодинамічну ефективність циклу визначено для діапазону $330 < T_2 < 430$ К. При температурі вище 430 К ККД ТСК становить не більше, ніж 10–50 % від ефективності циклу Карно через непродуктивні витрати теплоти на нагрівання конструкційного матеріалу, частка якого в порівнянні з енергією фазового переходу зростає з підвищенням верхньої температури циклу.

Отже, циклічна робота ТСК, що пов'язана зі знакозмінними тепловими навантаженнями, зумовленими періодичними процесами нагрівання і охолодження конструкції генераторів-сорберів, призводить до додаткових витрат теплоти на нагрівання металогідриду й металу конструкції. Тому для підвищення ефективності термодинамічного стиснення водню доцільне введення регенерації теплоти.

Не зупиняючись на принципах здійснення регенерації теплоти в ТСК запишемо рівняння для визначення ККД із урахуванням факторів, наведених вище:

$$\eta_{\text{тск}}^{\delta, k_v, k_m, \tau} = \frac{q_s \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \delta T_1 \right) \cdot (1 - k_v)}{q_s \cdot (1 - k_v) + \left[C_{\text{эф}} \cdot \left(\frac{1 + k_m}{k_s} \right) (T_2 - T_1) + q_s k_v \right] (1 - \sigma)}, \quad (4.39)$$

де σ – ступінь регенерації теплоти.

Аналіз залежності ККД ТСК від режимних факторів показує, що при певних конструктивних характеристиках, наприклад, при $k_s = 0,1$, $k_s = 0,014$, $k_m = 1,0$, $\sigma = 0,8$ ступінь термодинамічної досконалості термодинамічного стиснення водню в ТСК сягає 70 %. На рис. 4.10 надані

найбільш характерні залежності ККД ТСК від режимних і конструктивних факторів. Із графіків випливає, що зі збільшенням ступеня стиснення доцільне введення підвищеного ступеня регенерації теплоти. Користуючись цією інформацією, можна підібрати такі значення конструктивних і режимних параметрів, які можуть забезпечити бажаний рівень термодинамічної досконалості термохімічного стиснення водню.

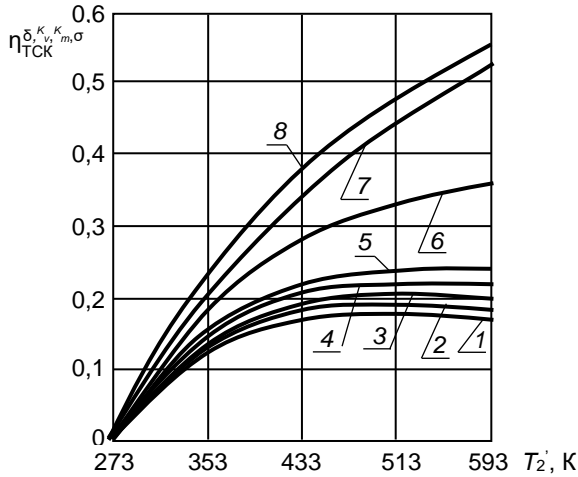


Рис. 4.10. Залежність ККД від верхньої температури циклу ТСК при різних значеннях σ : 1 – $\sigma = 0,1$; 2 – $\sigma = 0,2$; 3 – $\sigma = 0,3$; 4 – $\sigma = 0,4$; 5 – $\sigma = 0,5$; 6 – $\sigma = 0,8$; 7 – $\sigma = 1,0$; 8 – ККД циклу Карно

4.2. Металогідридні трансформатори теплоти

Особливість термодинамічних властивостей металогідридів, що полягає в значних питомих величинах енергії фазового переходу й детермінованому співвідношенні між температурою й тиском, дозволяє здійснити термосорбційний метод трансформації теплоти [9–11].

Розглянемо сукупність процесів, у результаті яких можна здійснити термосорбційний цикл із метою трансформації теплоти з низького температурного рівня T_n на більш високий T_c за рахунок споживання

енергії у формі теплоти на температурному рівні T_B , де $T_H < T_C < T_B$. Для здійснення циклу необхідно використовувати, як мінімум, дві пари генераторів-сорберів, що містять два типи металогідридів – металогідрид I і металогідрид II. При цьому генератори-сорбери, які містять однотипний металогідрид, з'єднані між собою системою регенерації теплоти для підвищення термодинамічної ефективності.

На рис. 4.11 представлено схему металогідридного термосорбційного трансформатора теплоти, а на рис.4.12 і 4.13 умовно зображені процеси, що відбуваються в ньому.

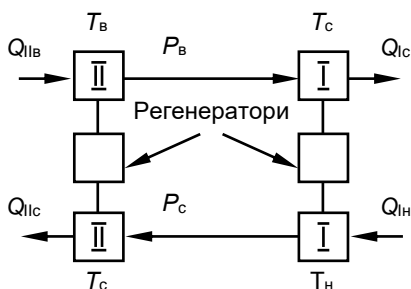


Рис. 4.11. Схема термосорбційного трансформатора теплоти

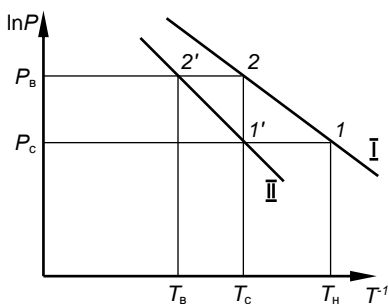


Рис. 4.12. Зображення процесів у термосорбційному трансформаторі теплоти

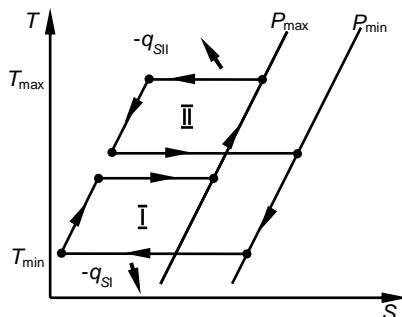


Рис. 4.13. Зображення циклу термосорбційного трансформатора теплоти

При підведенні до збагаченого металогідриду II на температурному рівні T_b теплоти в кількості $Q_{IIb}=q_{s,II}$ (де $q_{s,II}$ – енергія дисоціації металогідриду II), з металогідриду виділяється водень при рівноважному тиску p_b . У результаті взаємодії водню при тиску p_b із сорбентом утворюється металогідрид I. При цьому для забезпечення процесу сорбції від металогідриду I на рівні T_c відводиться теплота $Q_{Ic} = q_{s,I}$.

По закінченню процесу сорбції водню здійснюється процес регенерації теплоти, у результаті якого збагачений металогідрид I здобуває температуру T_h , а збіднений металогідрид I нагрівається до T_c . При температурі T_c , здійснюється підведення теплоти Q_{IIc} до збагаченого металогідриду I. У результаті ендотермічної реакції дисоціації металогідриду виділяється водень при тиску p_0 , який, вступаючи в контакт із сорбентом II, утворює збагачений металогідрид II, з виділенням теплоти Q_{IIc} на рівні T_c .

Система регенерації тепла підвищує температуру збагаченого металогідриду II до рівня T_b і одночасно знижує температуру збідненого металогідриду II до T_c , після чого цикл повторюється. У результаті здійснення термохімічного циклу відбувається перенос теплоти з температурного рівня T_h на температурний рівень T_c .

Якщо металогідридний трансформатор теплоти призначений для переносу теплоти з температурного рівня навколишнього середовища на більш високий температурний рівень, становить інтерес питома витрата теплоти високого потенціалу, віднесена до одиниці теплоти середнього потенціалу.

Оскільки $Q_b = Q_{IIb}$ та $Q_c = Q_{IIc} + Q_{Ic} = q_{s,II} + q_{s,I}$,

$$E_c^B = \frac{Q_b}{Q_c} = \frac{q_{s,II}}{q_{s,II} + q_{s,I}} \quad (4.43)$$

Знайдемо залежність E_c^B від температурних рівнів. Виходячи з рівняння $l_{np} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{q_s}{RT}$, маємо

$$\ln \frac{p_B}{p_0} = \frac{q_{s,I}}{R} \cdot \frac{T_c - T_H}{T_c \cdot T_H} = \frac{q_{s,II}}{R} \cdot \frac{T_B - T_c}{T_B \cdot T_c}, \quad (4.44)$$

$$q_{s,I} = q_{s,II} \cdot \frac{(T_B - T_c) \cdot T_H}{(T_c - T_H) \cdot T_B}.$$

Підставляючи (4.44) у (4.43), одержимо

$$E_c^B = \frac{\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_c}}{\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_B}} \quad (4.45)$$

Рівняння (4.45) показує, що питомі витрати теплоти в ідеальному циклі металогібридного трансформатора теплоти залежать тільки від температурних рівнів, при яких здійснюється цикл, і будуть тим менші, чим вище температурний рівень.

При наявності гістерезису рівняння (4.45) набуває вигляду

$$E_c^B = \frac{Q_B}{Q_C} = \frac{\frac{T_c - T_H}{T_c} - \frac{T_H - T_H^\delta}{T_H^\delta}}{\frac{T_B - T_H}{T_B} - \frac{T_H - T_H^\delta}{T_H^\delta}} \quad (4.46)$$

де $T_H^\delta = T_H - \Delta T$ – значення дійсної температури сорбції водню з урахуванням впливу гістерезису.

Із графіків, зображених на рис. 4.12, випливає, що температурний рівень T_B і вибір металогібрида II однозначно пов'язані з температурними рівнями T_c , T_H і типом металогібрида I:

$$\ln p_0 = \frac{\Delta S_{I(I)}}{R} - \frac{q_{s,I}}{RT_H} = \frac{\Delta S_{II(I)}}{R} - \frac{q_{s,II}}{RT_C}.$$

Оскільки $\Delta S_{I(I)} = \Delta S_{II(I)}$, то $\frac{q_{s,I}}{T_H} = \frac{q_{s,II}}{T_C}$.

Аналогічно знаходимо $\frac{q_{s,I}}{T_C} = \frac{q_{s,II}}{T_B}$, або

$$\frac{q_{s,II}}{q_{s,I}} = \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_B}{T_C}, \quad T_B = T_C \cdot \frac{T_C}{T_H} \quad (4.47)$$

Схему установки, що працює за цим принципом, захищено А.с. № 1019188 [12].

Щоб підвищити ефективність циклу шляхом використання тепла більш високого температурного потенціалу, необхідно застосувати багатоступінчасту схему металогібридного трансформатора теплоти. Принципову схему багатоступінчастого трансформатора теплоти й процеси, які в ньому проходять, зображено на рис 4.14 і рис.4.15.

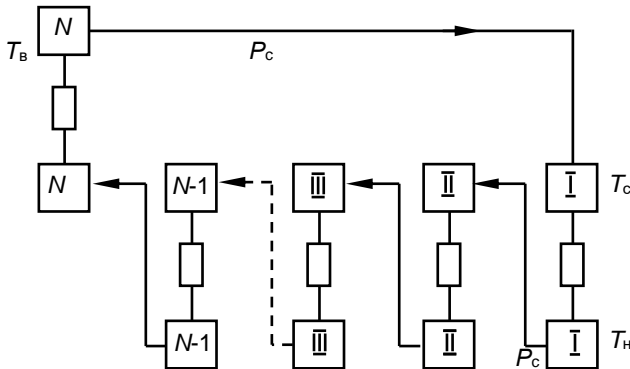


Рис. 4.14. Схема багатоступінчастого трансформатора теплоти

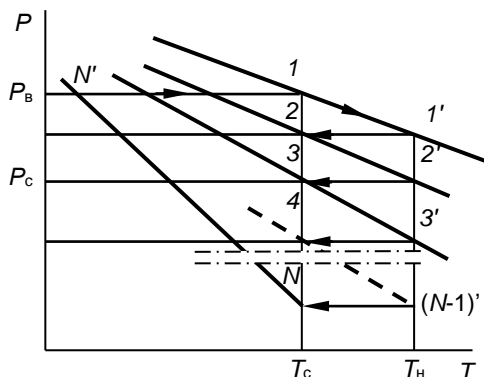


Рис. 4.15. Зображення процесів у багаступінчастому трансформаторі теплоти

При роботі термосорбційного металогідридного трансформатора теплоти за схемою з N пар генераторів-сорберів на температурному рівні T_c буде виділятися теплота утворення металогідридів $q_{s,I}, q_{s,II}, q_{s,N}$, а на температурному рівні T_h буде поглинатися теплота дисоціації металогідридів $q_{s,I}, q_{s,II}, q_{s,N-1}$.

Взаємозв'язок між енергетичними характеристиками металогідридів і температурними рівнями визначається наступними співвідношеннями:

$$\frac{q_{s,II}}{T_c} = \frac{q_{s,I}}{T_h}, \frac{q_{s,III}}{T_c} = \frac{q_{s,II}}{T_h}, \dots, \frac{q_{s,N}}{T_c} = \frac{q_{s,N-1}}{T_h},$$

або

$$q_{s,III} = q_{s,II} \cdot \frac{T_c}{T_h} = q_{s,I} \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^2, \dots, q_{s,N} = q_{s,I} \cdot \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{N-1} \quad (4.48)$$

При побудові багаступінчастої схеми термосорбційного металогідридного трансформатора теплоти кількість ступенів і значення рівноважного тиску для кожного із процесів можна знайти, виходячи з рівнянь (4.13) і (4.48):

$$N = \frac{\ln \frac{T_B}{T_c}}{\ln \frac{T_c}{T_H}} + 1;$$

$$\ln p_{2-3} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{q_{s,I} \cdot T_c}{R \cdot T_H^2} \dots; \ln p_{(N-1)-N} = \frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{q_{s,I} \cdot T_c^{N-2}}{R \cdot T_H^{N-1}}. \quad (4.49)$$

Кількість теплоти Q_B , відібраної від нижнього температурного рівня T_H , з урахуванням (4.48) дорівнює

$$Q_H = q_{s,I} + q_{s,II} + \dots + q_{s,N-1} = \sum_{k=0}^{k=N-2} \left(\frac{T_c}{T_H} \right)^k, \quad (4.50)$$

а теплоти Q_B , споживаної багатоступінчастим трансформатором теплоти на верхньому температурному рівні T_c , становить

$$Q_B = q_{s,N} = q_{s,I} \cdot \left(\frac{T_c}{T_H} \right)^{N-1}. \quad (4.51)$$

Теплова продуктивність багатоступінчастого трансформатора теплоти на температурному рівні T_c визначається наступним чином:

$$Q_c = q_{s,I} + q_{s,II} + \dots + q_{s,N} = q_{s,I} \sum_{k=0}^{k=N-1} \left(\frac{T_c}{T_H} \right)^k \quad (4.52)$$

Питомі витрати теплоти високого температурного потенціалу, віднесені до одиниці теплоти середнього потенціалу для багатоступінчастого трансформатора будуть дорівнювати

$$E_c^B = \frac{Q_B}{Q_c} = \frac{\left(\frac{T_c}{T_H}\right)^{N-1}}{\sum_{k=0}^{k=N-1} \left(\frac{T_c}{T_H}\right)^k} \quad (4.53)$$

При введенні багатоступінчастого металогібридного трансформатора теплоти, який працює в режимі теплового насоса, у схему енергетичної установки із ТСК її ефективність може бути знайдена за формулою

$$\eta_t = \frac{l}{q_{\text{підв.}} - q_s \cdot \frac{\left(\frac{T_c}{T_H}\right)^{N-1}}{\sum_{k=0}^{k=N-1} \left(\frac{T_c}{T_H}\right)^k}} \quad (4.54)$$

Введення термосорбційного трансформатора теплоти в схеми енергоустановок із ТСК дозволяє суттєво підвищити ККД енергетичних установок. Залежність ККД енергоустановки з ТСК від верхньої температури циклу наведено на рис. 4.16.

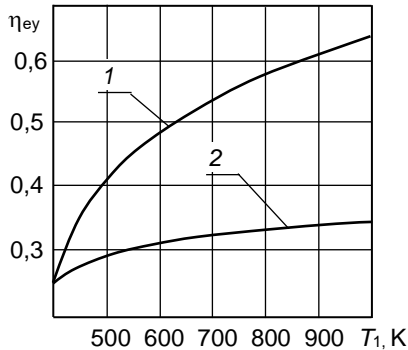


Рис. 4.16. Залежність ККД енергоустановки з ТСК від верхньої температури циклу: 1 – з термосорбційним трансформатором теплоти; 2 – без трансформації теплоти

4.3. Підвищення ефективності стиснення водню в ТСК шляхом регенерації тепла перехідних процесів

Результати теоретичного аналізу термохімічного стиснення водню й дані, отримані при випробуванні експериментальних зразків ГС, показують, що для підвищення ефективності використання теплоти, яку споживає ТСК, необхідне здійснення додаткових технічних заходів, спрямованих на повернення в цикл теплоти металогідриду й металу конструкції генератора-сорбера, що губиться в процесі охолодження від температури десорбції до температури сорбції.

Проведемо аналіз роботи ТСК з регенерацією теплоти й визначимо взаємозв'язок між ступенем регенерації й техніко-економічними показниками. Для цього розглянемо в загальному вигляді принцип дії ТСК, що складається із трьох груп генераторів-сорберів, дві з яких знаходяться у зонах сорбції й десорбції, а за допомогою третьої здійснюється процес регенерації теплоти перехідних процесів.

Блок-схему такого ТСК представлено на рис. 4.17. У зонах десорбції I і сорбції III генератори-сорбери перебувають при температурах T_n і T_0 , відповідних до температури нагрівача й охолоджувача. У зоні регенерації II здійснюється процес передачі теплоти між генераторами-сорберами, що зустрічно рухаються, одні з яких надходять із зони десорбції («гарячі»), другі із зони сорбції («холодні»). У такий спосіб реалізується принцип протivotочного теплообміну.

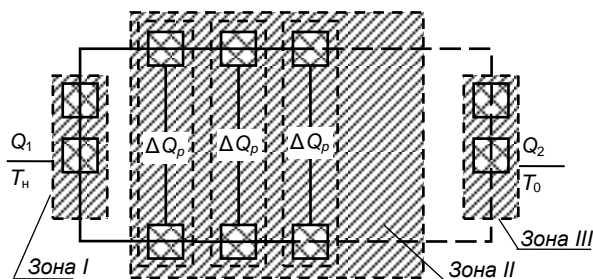


Рис. 4.17. Блок-схема ТСК із регенерацією тепла

Ступінь регенерації теплоти можна записати у вигляді:

$$\sigma = \frac{Q_{ГС} - \Delta Q_{ГС}}{Q_{ГС}}, \quad (4.55)$$

де $Q_{ГС}$ – теплота, акумульована генератором-сорбером на виході із зони десорбції; $\Delta Q_{ГС}$ – теплота, необхідна для нагрівання генератора-сорбера, що виходить із зони регенерації, до температури, підтримуваної в зоні десорбції.

Розкривши значення $Q_{ГС}$ та $\Delta Q_{ГС}$ будемо мати

$$\sigma = 1 - \left(\frac{2}{n_p} - \frac{\Delta T}{T_n - T_0} \right), \quad (4.56)$$

де $n_p = (2, 4, 6, \dots)$ – кількість генераторів-сорберів у зоні регенерації, ΔT – середній температурний напір між парами генераторів-сорберів у зоні регенерації, який у першому наближенні може бути підрахований за формулою

$$\Delta T = \frac{T_n - T_0}{n_p}. \quad (4.57)$$

Підставивши (4.57) в (4.56), будемо мати вираз для визначення ступеня регенерації в ТСК залежно від кількості генераторів-сорберів, які одночасно знаходяться у зоні регенерації:

$$\sigma = \frac{1}{n_p}. \quad (4.58)$$

Використання регенерації теплоти перехідних процесів призводить до збільшення тривалості циклу. Час перебування генераторів-сорберів у зоні регенерації може бути знайдений шляхом розв'язання сполученої задачі нестационарного теплообміну (при встановленні умов теплового

контакту між парами генераторів-сорберів) або визначений експериментально.

Умова синхронізації роботи генераторів-сорберів визначається у вигляді

$$\frac{\tau_{\sigma}}{n_p} = \frac{\tau_0 + \Delta\tau}{n_0}, \quad (4.59)$$

де τ_0 – тривалість термосорбційних процесів; $\Delta\tau$ – час прогріву генератора-сорбера від температури, характерної для закінчення процесу регенерації, до температури десорбції водню; n_0 – кількість генераторів-сорберів, які перебувають у зонах сорбції й десорбції.

У цьому випадку кількість генераторів-сорберів у ТСК дорівнює

$$n = 2n_0 + n_p. \quad (4.60)$$

Прикладом реалізації розглянутої схеми регенерації теплоти в ТОК є конструкція, захищена А.с. СРСР № 832270 [13], принцип роботи якої представлено на рис. 4.18.

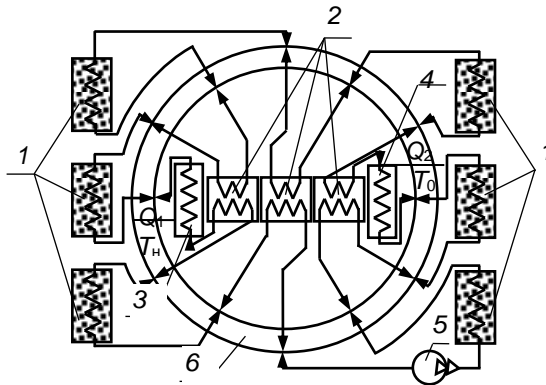


Рис. 4.18. Схема ТСК із зоною регенерації тепла, що обертається:

- 1 – генератори-сорбери; 2 – теплообмінники-регенератори;
- 3 – нагрівач; 4 – охолоджувач; 5 – насос контуру теплоносія;
- 6 – перемикаючий механізм

При такому способі роботи ТСК ступінь регенерації теплоти при наявності чотирьох генераторів-сорберів у зоні регенерації становить, згідно з формулою (4.59), $\sigma = 0,75$.

Простішою за технічним виконанням є схема регенерації теплоти перехідних процесів у додатковому контурі із проміжним теплоносієм (А.с. СРСР № 694748) [14]. Циркуляція проміжного теплоносія здійснюється до вирівнювання температур генераторів-сорберів, що відповідає ступеню регенерації теплоти $\sigma \leq 0,5$.

Прагнення підвищити ступінь регенерації теплоти розглянутими методами призводить до великого розміру конструкції й підвищує складність виготовлення. Тому з метою досягнення високого ступеня регенерації теплоти було запропоновано блокову конструкцію ТСК із використанням теплоакумулюючої насадки (А.с. СРСР № 1019907 [15]). Блок ТСК сформовано з генератора-сорбера, на вході й виході якого встановлені регенератори, які містять теплоємну масу у вигляді дрібнодисперсного кварцу, гранульованого металу або гофрованої металеві стрічки.

Схему ТСК, яка поєднує простоту конструкції з високим ступенем регенерації теплоти, представлено на рис. 4.19.

Для почергового нагрівання й охолодження генератори-сорбери 1 і 2 підключено до циркуляційного контуру 3 з насосом 4. При русі теплоносія, наприклад, проти годинникової стрілки, в теплообмінник 5 генератора-сорбера 1 надходить через регенератор 6 гарячий теплоносій з нагрівача 7, а в теплообмінник 5 генератора-сорбера 2 надходить холодний потік через регенератор 8 з охолоджувача 9. У насадці регенераторів відбувається акумулювання теплоти, яка відбирається від охолоджуваних генераторів-сорберів та при зворотному ході теплоносія повертається в цикл.

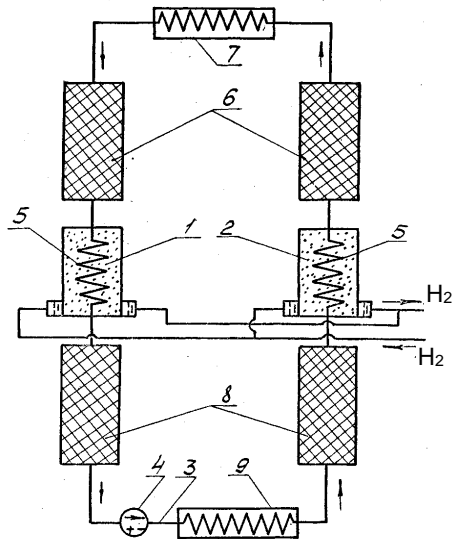


Рис. 4.19. Схема ТСК із теплоакumuлюючими регенерами теплоти

4.4. Термохімічний спосіб регенерації тепла в ТСК

Поряд із традиційними принципами організації регенерації теплоти в ТСК є можливість здійснити термохімічну регенерацію теплоти перехідних процесів. Сутність такого способу регенерації полягає в тому, що теплоперенос здійснюється за рахунок перерозподілу маси водню між генераторами-сорберами, які перебувають у зонах з різною температурою. Процес десорбції водню супроводжується зниженням температури металогідриду, тому що акумульована теплота витрачається на покриття енергії фазового переходу. Водень, що надійшов у зону з більш низькою температурою, сорбується металогідридом, температура якого в результаті термохімічної реакції підвищується. При циклічній роботі в момент перемикання генератора-сорбера з режиму десорбції водню на режим сорбції в шкідливому просторі залишається певна кількість водню під високим тиском. Якщо цей водень подати на

металогідрид, що знаходиться в другому генераторі-сорбері, то теплота фазового переходу водню зі свobodномолекулярного стану у зв'язане забезпечить нагрів металогідриду.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє використовувати потенційну енергію стиснутого водню, що залишається в шкідливому просторі в генераторі-сорбері після процесу десорбції для регенерації теплоти.

Кількість теплоти, що виділяється в процесі сорбції, пропорційна масі водню, який надійшов у генератор-сорбер. При ідентичних конструкціях генераторів-сорберів передана теплота підраховується за формулою

$$Q'_\sigma = \frac{\left(\frac{P_d + P_c}{2} - P_c\right) \cdot V_{\text{ВП}} \cdot q_s}{R_{\text{H}_2} \cdot T_d}.$$

Ступінь регенерації теплоти, що досягається при цьому, складає

$$\sigma' = \frac{Q'_\sigma}{Q_{\text{ГС}}}. \quad (4.61)$$

За допомогою коефіцієнтів, які відбивають конструктивні особливості генераторів-сорберів ТСК, відношення (4.61) може бути приведено до вигляду

$$\sigma' = \frac{k_s \cdot k_v \cdot q_s}{2k_m \cdot c_{\text{еф}}(T_d - T_c)}.$$

Аналіз показує, що за реальних умов ступінь регенерації теплоти шляхом зрівняння тиску в генераторах-сорберах у перехідних процесах становить від 7 до 12 %. Зважаючи на те, що результат досягається за рахунок зміни режиму роботи в рамках існуючих конструкцій ТСК,

термосорбційних процесів надходження теплоти в генератор-сорбер 2 і відведення теплоти з генератора-сорбера 4 припиняється. Відкривається вентиль 13, і водень надходить із ємності 11 у ємність 12. При цьому теплота від металогідриду 5 у генераторі-сорбері 2 передається до металогідриду 8 у генераторі-сорбері 4. Коли температури в обох генераторах-сорберах стають однаковими, закривається вентиль 13 і включаються нагрівач 14 і охолоджувач 15. У результаті цього водень під високим тиском проходить через клапан 16 у лінію 7 з генератора-сорбера 4, а водень низького тиску з лінії 9 надходить через клапан 17 у генератор-сорбер 2, у якому поглинається металогідридом 5.

Кількість металогідриду, додатково розташованого в генераторах-сорберах, визначається зі співвідношення

$$\Delta m_T = m_T \left[\frac{k_m \cdot c_{\text{эф}} \left(\frac{T_d - T_c}{2} \right) - \delta T}{k_s \cdot q_s} - 1 \right].$$

Подальшим розвитком ідеї термохімічної регенерації теплоти у бік спрощення її технічної реалізації є відмова від установки додаткових ємностей у генераторах-сорберах. При цьому маса металогідриду збільшується, та у певні періоди циклу термохімічного стиснення змінюється режим роботи генераторів-сорберів. Зокрема, з металогідриду наприкінці процесу десорбції виділяється не весь водень, що досягається шляхом синхронного відключення нагрівання й перекриття подачі водню в магістраль високого тиску ТСК. При з'єднанні газових ємностей генераторів-сорберів відбувається перерозподіл водню, що супроводжується відповідними ендотермічними й екзотермічними реакціями, які приводять до формування ідентичних температурних умов в обох генераторах-сорберах.

При такому режимі роботи ТСК проявляється сумарний ефект утилізації енергії водню високого тиску, яуй залишився в шкідливому просторі генератора-сорбера після десорбції, а також термохімічних реакцій виділення й поглинання водню металогідридом.

4.5. Теплогидравлічні характеристики генераторів-сорберів ТСК

Показником, що характеризує технічну досконалість ТСК, є питома теплонапруженість генераторів-сорберів, яка є показником раціональності конструкції металогідридних елементів. Цей показник представляє співвідношення теплової потужності, що реалізується в генераторі-сорбері, до його сумарної маси:

$$E_{H_2} = \frac{Q_s}{(M_r + M_k)\tau_{ц}}.$$

Очевидь, з теплотехнічної точки зору більш досконалою є конструкція, яка має більшу теплонапруженість. Максимальна величина питомої теплонапруженості конструкції обмежена наступним виразом:

$$\lim_{M_k \rightarrow 0} E_{H_2} < \frac{Q_s}{(M_r + M_k)\tau_{ц}}.$$

Величина $\frac{Q_s}{\tau_{ц}}$ прямо пропорційна питомій продуктивності ТСК, яка має бути виражена наступним чином:

$$g_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{(M_r + M_k)\tau_{ц}} = \frac{k_s}{\left(1 + \frac{M_k}{M_r}\right)\tau_{ц}}.$$

Зв'язок питомих значень теплонапруженості й продуктивності відповідає умові

$$g_{H_2} = \frac{E_{H_2} M_r k_s}{Q_s}. \quad (4.62)$$

Очевидь, доцільно з огляду підвищення питомої продуктивності застосування металогідридів з максимально високою сорбційною ємністю.

При конструюванні ТСК із заданим типом металогідриду, вибір якого обумовлений термосорбційними характеристиками, необхідно прагнути до скорочення тривалості циклу термохімічного стиснення. Скорочення тривалості циклу ТСК можна здійснювати шляхом підвищення теплових навантажень, реалізованих у металогідридних елементах. Це досягається за рахунок збільшення питомої площі поверхні теплообміну, віднесеної до одиниці маси металогідриду.

На подолання гідравлічного опору шару металогідриду витрачається частина роботи стиснення водню в ТСК. Тому гідравлічний опір шару треба зводити до мінімуму. Малий гідравлічний опір забезпечує тонкий шар, але таке рішення веде до збільшення ваги конструкції й збільшення шкідливого простору. Отже, товщина шару металогідриду повинна вибиратися на основі комплексної оцінки ефективності пристрою.

Мірою гідравлічної досконалості генератора-сорбера є величина Ω , яка дорівнює відношенню втрат механічної енергії, обумовленої гідравлічним опором, виражених через первинну енергію ΔQ_{ξ} , до теплоти, переданої генератору-сорберу

$$\Omega = \frac{\Delta Q_{\xi}}{\sum Q} = \frac{\Delta L_{\xi}}{\eta_{\text{тек}} \sum Q}, \quad (4.63)$$

де ΔL_{ξ} – втрати механічної енергії на подолання гідравлічного опору металогідридного шару й газорозподільної арматури.

У загальному випадку втрати енергії на поглинання й нагнітання в ТСК не є однаковими. Це пояснюється відмінністю втрат тиску при масопереносі водню в шарі металогідриду ($\Delta p_0 > \Delta p_{\xi}$), викликаних різними значеннями питомих об'ємів водню при параметрах сорбції й десорбції. Крім того, можливі варіанти конструктивного виконання генераторів-сорберів ТСК із роздільними теплообмінними поверхнями для нагрівання й охолодження, не однаковими за площею. Усе це призводить до різної

довготривалості процесів сорбції й десорбції, що є вкрай небажаним фактором, тому що збільшує тривалість циклу. Ефективним засобом компенсації такої диспропорції є вибір температурних напорів, реалізованих у термосорбційних процесах.

Розкривши значення ΔL_c у співвідношенні (4.63) і підставивши вирази для визначення втрат роботи на подолання гідравлічного опору для режимів сорбції й десорбції, одержимо

$$\Omega_c = \frac{R_{H_2} \cdot T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_1 - \Delta p_c}}{\eta_{TСК} \cdot \sum q}, \quad \Omega_d = \frac{R_{H_2} \cdot T_2 \cdot \ln \frac{p_2 + \Delta p_d}{p_2}}{\eta_{TСК} \cdot \sum q},$$

де $\sum q = \frac{\sum Q}{M_{H_2}}$ – теплота, підведена в циклі, віднесена до одиниці маси водню.

Сумарні втрати механічної енергії в ТСК на подолання гідравлічного опору при проходженні водню через шар металогідріда, газорозподільний механізм і фільтруючий пристрій визначаються за формулою

$$\sum \Omega_{TСК} = \frac{R_{H_2} \left(T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_1 - \Delta p_c} + T_2 \cdot \ln \frac{p_2 + \Delta p_d}{p_2} \right)}{\eta_{TСК} \cdot \sum q} \quad (4.64)$$

де Δp_c і Δp_d – втрати тиску на подолання гідравлічного опору шару металогідріда, клапанів і фільтрів. При визначенні складових величин Δp_c і Δp_d використовуються закономірності, встановлені при дослідженні гідравлічних характеристик металогідрідів.

Аналіз рівняння (4.64) показує, що можливі режими роботи ТСК, при яких теплота, що надходить, витрачається на подолання гідравлічного опору без здійснення корисної роботи, яка видається

споживачеві у вигляді потенційної енергії стисненого газу. Такому режиму роботи ТСК відповідає значення $\sum \Omega_{\text{ТСК}} = 1$. Очевидно, що при конструюванні генераторів-сорберів, фільтрів і газорозподільного механізму ТСК необхідно прагнути до мінімального значення $\sum \Omega_{\text{ТСК}}$, обмеженого граничним значенням

$$\lim_{\Delta p_c, \Delta p_a \rightarrow 0} \sum \Omega_{\text{ТСК}} = 0.$$

Використовуючи вирази (4.62) та (4.63) з урахуванням того, що кількість згенерованого водню пропорційна теплоті фазового переходу, можна встановити зв'язок питомої теплонапруженості генераторів-сорберів з питомою продуктивністю ТСК g_{H_2} . Беручи до уваги наявність шкідливого простору в ТСК, одержимо

$$g_{\text{H}_2} = \frac{1}{q_s} \cdot E_{\text{H}_2} \left(1 - \sum \Omega_{\text{ТСК}}\right) \cdot (1 - k_v). \quad (4.65)$$

З (4.65) випливає, що при $\sum \Omega_{\text{ТСК}} \rightarrow 0$ і $k_v \rightarrow 0$, тобто при малих значеннях гідравлічного опору шару металогідриду й незначній величині шкідливого простору значення g_{H_2} і E_{H_2} однаковою мірою відображають рівень технічної досконалості ТСК.

Отримані співвідношення розкривають залежність теплогідравлічних характеристик від конструктивних особливостей ТСК. Їхнє застосування на стадії розробки дозволяє визначити оптимальні значення теплових і гідравлічних показників, які є орієнтиром для створення ефективно функціонуючих конструкцій ТСК.

4.6. Експериментальні зразки ТСК і дослідження їх режимних характеристик

При створенні ТСК необхідний комплексний підхід до вибору конструкції й узгодженню режимів роботи окремих вузлів і агрегатів. Одним з етапів на шляху створення ТСК цільового призначення є дослідження конструкцій основних елементів, аналіз їх технічних показників і розроблення рекомендацій щодо їхнього застосування.

Виходячи з вимог організації термосорбційних процесів при термохімічному стисненні водню, розглянемо особливості конструкції генераторів-сорберів двох модифікацій, що відрізняються умовами теплообміну металогідриду з джерелами теплоти й холоду. По типу проведення термохімічної реакції обидві модифікації належать до сорберів з нерухливим шаром металогідриду. В одній модифікації ТСК генератори-сорбери містять дві теплообмінні поверхні з незмінним напрямком теплового потоку. В іншій – одну теплообмінну поверхню, яка у різні періоди циклу термохімічного стиску водню слугує для нагрівання або охолодження металогідриду.

Конструкцію генератора-сорбера з роздільними теплообмінними поверхнями представлено на рис. 4.21.

Генератор-сорбер має порожній циліндричний корпус 1, на зовнішній поверхні якого розміщено електричний нагрівач 2. Для охолодження служать внутрішня поверхня обичайки 3 генератора-сорбера й патрубки введення й виводу теплоносія 4. У порожнині 5 розміщено металогідрид LaNi_5H_x . Подача й відведення водню в генераторі-сорбері здійснюються через вільний простір над шаром металогідриду. На лінії подачі 6 і відведення 7 водню встановлені зворотні клапани 8 і фільтри 9.

Генератори-сорбери з роздільними теплообмінними поверхнями мали наступні технічні характеристики:

- а) кількість металогідриду в генераторі-сорбері 0,170 кг;
- б) маса конструкції генератора-сорбера 0,420 кг;
- в) поверхня нагрівання 0,0253 м²;
- г) поверхня охолодження 0,0243 м²;

- д) об'єм шкідливого простору $64 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$;
- е) матеріал генератора-сорбера сталь Х18Н10Т.

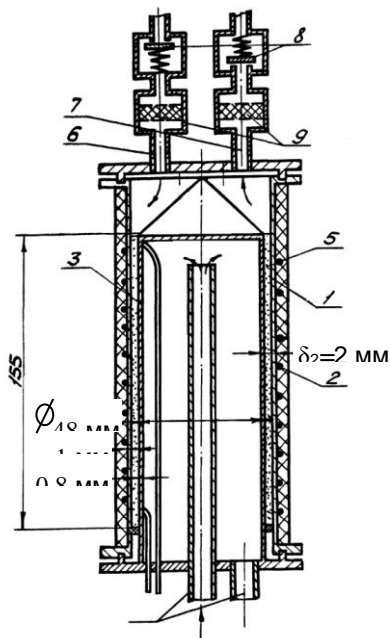


Рис. 4.21. Генератор-сорбер ТСК із роздільними теплообмінними поверхнями

Випробування режимів роботи ТСК із електричним нагріванням і водяним охолодженням у режимі безперервного генерування водню проводилося на стенді, схему якого представлено на рис.4.22, а загальний вигляд основних блоків – рис. 4.23. Стенд для дослідження характеристик ТСК складався з наступних блоків:

- досліджуваного зразка ТСК 1;
- системи газорозподілу, яка включала газобалонний пристрій, фільтри 2, зворотні клапани 3, укріплені на генераторах-сорберах ТСК 1, а також запірні вентиля 4, 5 і манометри 6, 7, встановлені на лініях низького й високого тиску водню;
- системи теплообміну, що складалася з нагрівача 8 із

блоком живлення 9 і лінії холодоагента, пов'язаної з теплообмінником генератора-сорбера 10, електромагнітними клапанами 11 і дренажними клапанами 12.

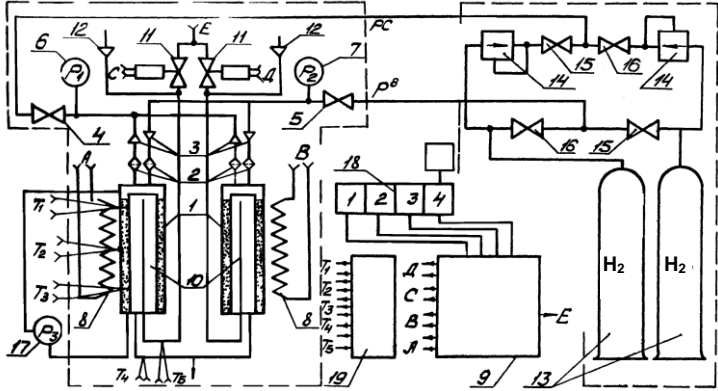


Рис. 4.22. Схема станда для дослідження характеристик ТСК

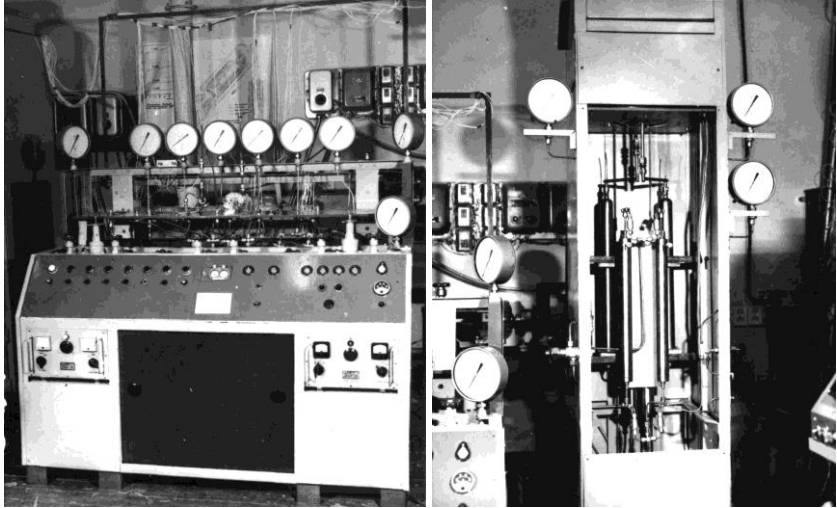


Рис. 4.23. Загальний вигляд станда для дослідження режимних характеристик ТСК:

а – пульт керування; б – випробувальний блок

Подача й відбір водню із заданим тиском здійснювалися за допомогою газобалонного пристрою, що складався із двох балонів 13 об'ємом по 0,04 м³, редукторів 14 і запірних вентилів 15, 16. Зазначений комплект арматури дозволяв за допомогою відповідних операцій робити перемикання балонів з режиму приймання водню на режим видачі без розгерметизації водневого тракту. Перепад тиску на шарі вимірювся диференційним манометром 17, тривалість циклу ТСК задавалася програмним реле 18, тепловий режим роботи генераторів-сорберів контролювався системою вимірювання температури 19.

Система вимірювання стенда забезпечувала одержання даних по температурі з похибкою до $\pm 0,5\%$, по тиску $\pm 0,6\%$, по витраті водню $\pm 1,5\%$, по витраті хладоагента $\pm 1,0\%$, по споживаній тепловій потужності $\pm 1,5\%$.

Загальний вигляд дослідного зразка ТСК представлено на рис. 4.24.

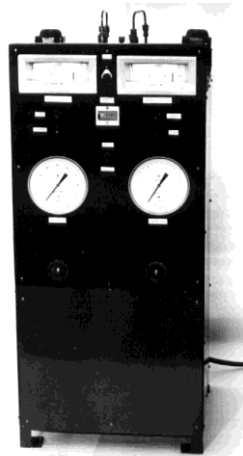


Рис. 4.24. Експериментальний зразок ТСК із двома теплобмінними поверхнями в генераторах-сорберах

ТСК оснащено манометрами, що показують тиск поглинання й нагнітання водню, світловими індикаторами, які сигналізують про характер процесів у генераторах-сорберах, вентилями й тумблерами для

завдання режимів роботи, а також пуску й останову ТСК. Кількість циклів «сорбція-десорбція» фіксувалося за допомогою лічильника імпульсів, за показниками якого можна було судити про напрацювання ресурсу в процесі випробування ТСК.

Метою випробувань було дослідження режимних характеристик і визначення ефективного ККД ТСК. Для забезпечення максимальної продуктивності ТСК питома циклова продуктивність генераторів-сорберів у режимі сорбції й десорбції повинна бути однаковою. Цю умову можна виконати шляхом регулювання різниці температур між металогідридом і джерелами теплоти й холоду. Оскільки розглянута конструкція має два ідентичні генератори-сорбери, що працюють по черзі, тривалість процесів сорбції й десорбції було обрано відповідно до співвідношення

$$\tau_n^c + \tau_o^c = \tau_n^d + \tau_o^d.$$

де τ_n^c , τ_o^c , τ_n^d , τ_o^d – тривалість перехідних і основних процесів.

Отримані за даними експериментів залежності ККД і питомої продуктивності ТСК із електричним нагріванням від ступеня стиснення водню представлено на рис. 4.25. Малий розмір теплообмінної поверхні охолодження викликав необхідність підвищення температури сорбції водню, що знизило ефективність циклу. Максимальний ефективний ККД ТСК склав 11 %. Підвищення ефективного ККД до 14,3 % було отримано за рахунок утилізації акумульованого тепла шляхом відсічення електроживлення нагрівального елемента за 35–40 с до закінчення процесу десорбції водню. Максимальну питому продуктивність $g_{H_2} = 6,3 \text{ с}^{-1}$ зафіксовано при ступені стиску $\pi = 2,5$. Падіння продуктивності при $\pi < 2,5$ пояснюється впливом гідравлічного опору фільтра й зворотних клапанів.

При роботі ТСК зі ступенем стиску $\pi > 2,5$ падіння продуктивності обумовлювалося необхідністю нагрівання металогідриду до більш високої температури, що призвело до збільшення тривалості циклу. Крім того, при підвищених тисках стиснення збільшився негативний вплив шкідливого простору.

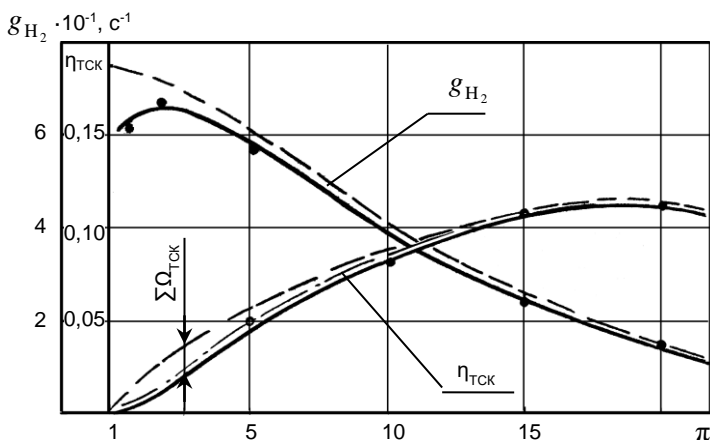


Рис. 4.25. Залежність питомої продуктивності й ККД від ступеня стиснення для ТСК із двома теплообмінними поверхнями:

----- розрахунки без урахування гідравлічного опору; - · - · - · -
 розрахунки з урахуванням гідравлічного опору;
 ————— експеримент

На рис. 4.25 нанесено розрахункові дані ефективного ККД дослідного зразку ТСК. Відхилення розрахункових значень від експериментальних не перевищує 21 % і свідчить про те, що рівняння, отримані в результаті теоретичного аналізу термохімічного стиснення водню, об'єктивно відображають існуючі в дійсності закономірності.

З метою аналізу процесів, реалізованих у ТСК при стисненні водню, скористаємося індикаторною діаграмою, представленою у вигляді залежності тиску в генераторі-сорбері від вмісту водню в металогідриді. Індикаторну діаграму ідеального циклу термохімічного стиснення водню при використанні металогідриду з горизонтальним «плато» тиску наведено на рис. 4.26. Для побудови реальної індикаторної діаграми необхідно оперувати дійсними значеннями тиску в генераторі-сорбері й вмістом водню в металогідриді, взятими з експерименту. На рис. 4.26 зображено побудовану за експериментальними даними індикаторну діаграму стиснення водню в ТСК із двома теплопередаючими

поверхнями. Відмінність реальних процесів від ідеалізованих обумовлена не тільки нахилом «плато» тиску, але й наявністю шкідливого простору й інерційністю газорозподільного механізму.

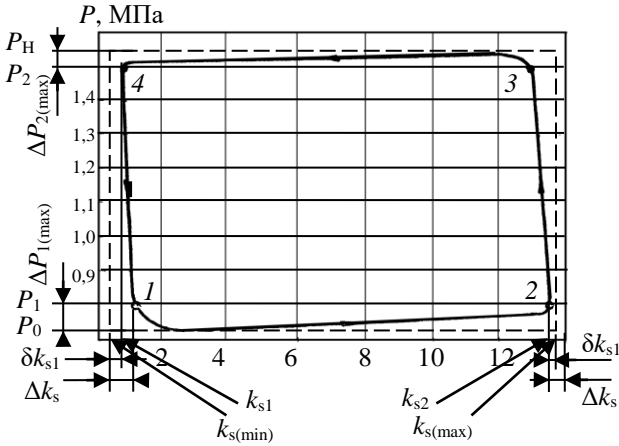


Рис. 4.26. Індикаторна діаграма ідеального й реального циклу термохімічного стиснення водню:

----- ідеальний цикл; ————— реальный цикл

Індикаторна діаграма відображає вплив конструктивного виконання основних вузлів ТСК на стиснення водню, але не дає оцінки термодинамічній досконалості процесів, реалізованих у циклі. Тому дані експериментів було використано для побудови діаграми, яка показує зміну потоку енергії в процесах, що складають цикл термохімічного стиснення. Згідно [17] втрати працездатності термодинамічною системою, у якій проходять необоротні процеси, визначаються співвідношенням

$$\sum_{n=1}^n \Delta L_i = T_o \sum_{n=1}^n \Delta S_i ,$$

де ΔS_i – зміна ентропії в окремих елементах системи.

На підставі отриманих даних було проведено кількісну оцінку теплових потоків, які мали місце у процесах циклу. Наявність поточних значень температурного потенціалу теплоти, реалізованої в процесах, дозволила визначити ексергетичну потужність теплових потоків у кожний момент часу.

За результатами розрахунків побудовано енергетичну діаграму термохімічного стиснення водню в ТСК із двома теплопередаючими поверхнями, представлену на рис. 4.27, де по осі ординат відкладено ексергетичну потужність теплових потоків, а по осі абсцис – час перебігу процесів.

Площі під кривими 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 і 8 відображають відповідно:

- ексергію теплоти при температурі спіралі нагрівача;
- ексергію теплоти, переданої нагрівачем генератору-сорберу;
- ексергію теплоти фазового переходу при параметрах десорбції водню;
- ексергію теплоти фазового переходу при тиску нагнітання;
- ексергію теплоти фазового переходу при параметрах сорбції водню;
- ексергію теплоти фазового переходу при тиску поглинання;
- ексергію теплоти перехідних процесів, відведеної від генератора-сорбера;
- ексергію теплоти, відведеної від генератора-сорбера при температурі рівноважного охолодження.

Під діаграмою представлено зміну витрати водню у відповідні періоди циклу (9 – десорбція, 10 – сорбція).

Згідно з отриманими даними, шкідливий простір скорочує циклову продуктивність ТСК на 3,5 %. Наявність гідравлічного опору шару металогідриду, фільтрів і газорозподільних клапанів призводить до втрат тиску при сорбції водню на 7 %, а при десорбції – на 0,5 %. Зазначені причини призводять до втрати ексергії на рівні 6 % від наявної ексергії теплоти нагрівача. Втрати через недосконалість перехідного процесу циклу при нагріванні металогідриду від 293 до 473 К становлять 44 %. Втрати ексергії в термосорбційних процесах, проведених при наявності різниці температури, необхідної для здійснення інтенсивного

теплообміну металогідриду з теплоносієм і хладагентом, лежать у межах 43 %.

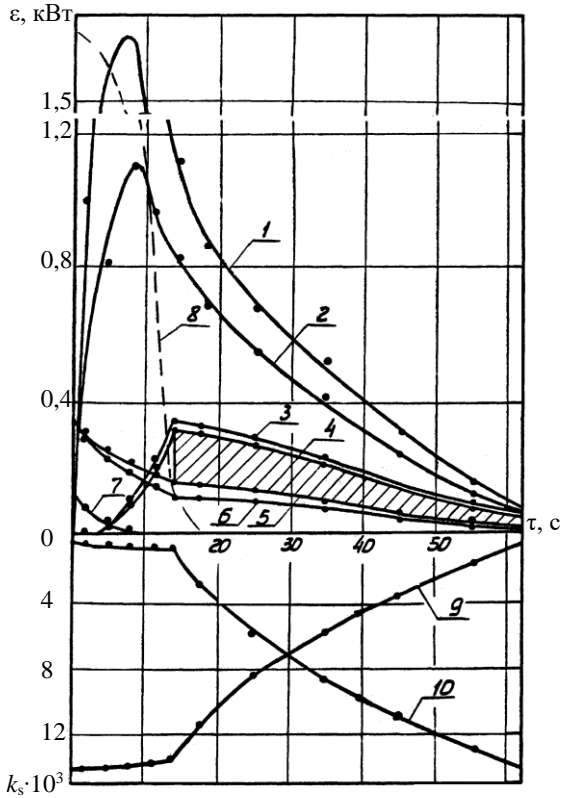


Рис. 4.27. Ексергетична діаграма термохімічного стиснення водню в генераторі-сорбери із двома теплопередаючими поверхнями ($T = 473 \text{ K}$; $T_0 = 293 \text{ K}$; $\pi = 10$)

З наведених даних можна зробити висновок, що для підвищення термодинамічної досконалості циклу необхідно, у першу чергу, здійснити регенерацію тепла перехідних процесів і зменшити температурні напори при реалізації термосорбційних процесів.

Ресурсні випробування ТСК показали, що після наробітку

50 годин при профілактичному огляді було виявлено сліди дрібнодисперсної фракції металогідриду на сідлах зворотних клапанів. Для запобігання відмов у роботі газорозподільних клапанів було модернізовано вузол фільтрації водню. Після установки додаткового шару металофетра, який забезпечив більш тонке очищення газу, випробування було продовжено, і сумарний ресурс роботи ТСК було доведено до 4860 циклів, що склало приблизно 500 годин безперервної роботи.

До основних недоліків, наявних у процесі експериментального дослідження техніко-економічних показників ТСК із електричним нагріванням, слід зазначити, насамперед, низьку термодинамічну ефективність і недостатню надійну роботу фільтрів. Крім того, внаслідок подачі хладагента в генератор-сорбер після процесу десорбції відбувалося скипання води на гарячій поверхні теплообмінника, що призводило до виникнення гідроударів. Для запобігання цьому явищу було підвищено тиск у контурі охолодження.

Прагнення поліпшити масогабаритні показники ТСК спонукало використовувати один теплообмінник як для нагрівання, так і для охолодження металогідриду.

При створенні експериментального зразка ТСК із однією теплообмінною поверхнею в генераторі-сорбері було вжито заходів, спрямованих на усунення недоліків, виявлених у процесі випробування ТСК із електричним нагріванням. Особливу увагу було приділено підвищенню надійності системи очищення газу від твердих частинок.

Радикальним способом рішення зазначеної проблеми є запресовування металогідриду в робочому об'ємі генератора-сорбера ТСК за технологією, що полягає в тому, що процес взаємодії інтерметаліда з воднем супроводжується збільшенням об'єму кристалічних ґрат сорбенту. Зусилля, що розвивається при цьому, забезпечує запресовування МГ. Сформована таким чином металогідридна структура здатна протистояти механічному руйнуванню, що запобігає віднесенню твердої фракції з потоком водню. При виконанні запресовування металогідриду за такою технологією необхідно дотримуватися вимог до дозування та фракційного складу інтерметаліда

для запобігання механічному пошкодженню конструкції генератора-сорбера.

Під дією механічного навантаження, обумовленого запресовуванням, відбувається «холодне» зварювання окремих частинок металогідриду. Описаний підхід до формування щільного шару металогідриду дозволив розв'язати одну з вузлових проблем забезпечення надійної роботи фільтрів ТСК протягом тривалого періоду експлуатації.

Конструкцію генератора-сорбера ТСК із однією теплообмінною поверхнею представлено на рис. 4.28 (позначення див. рис. 4.21).

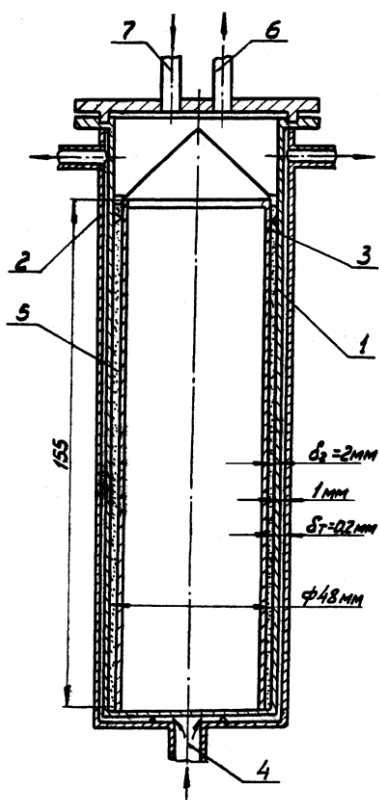


Рис. 4.28. Генератор-сорбер ТСК із однією теплообмінною поверхнею

Основні конструктивні характеристики генератора-сорбера наступні:

- а) маса металогідриду – 0,170 кг;
- б) маса конструкції генератора-сорбера – 0,31 кг;
- в) площа теплообмінної поверхні – 0,023 м²;
- г) об'єм «мертвого» простору – 64·10⁻⁶ м³;
- д) матеріал генератора-сорбера – ХІ8Н10Т.

Для випробування ТСК було використано експериментальне обладнання, в якому модернізації було піддано лише вузол підготовки й подачі теплоносія. Для цього на стенді було встановлено циркуляційний контур. У якості теплоносія застосовувалася вода з тиском до 2,0 МПа, що дозволило підняти температуру нагрівання до 450 К.

Побудовані за даними експерименту залежності питомої продуктивності й ККД від ступеня стиску водню в ТСК наведено на рис. 4.29. Там же нанесено результати розрахунків зазначених величин. Розбіжності розрахункових і експериментальних даних не перевищували для ККД 4 %, для питомої витрати 7 %.

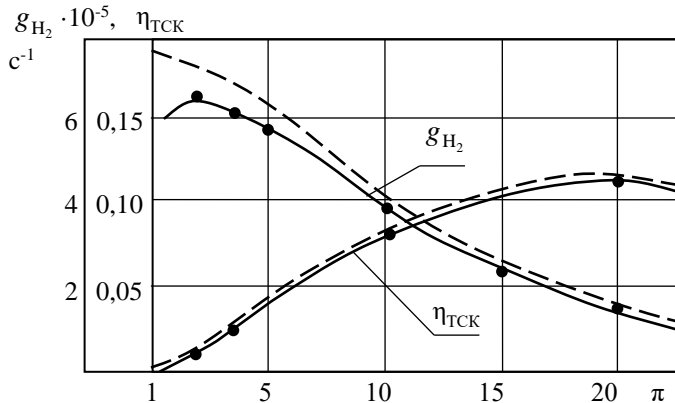


Рис. 4.29. Залежність питомої продуктивності й ККД від ступеня стиснення для ТСК із однією теплообмінною поверхнею: - - - - - розрахунки; ———— експеримент

За даними випробувань були побудовані індикаторна (рис. 4.30) і ексергетична (рис. 4.31) діаграми, які відбивають роботу ТСК при

наступних параметрах: $p_1 = 1,0$ МПа, $p_2 = 10,0$ МПа та $T_H = 473$ К.

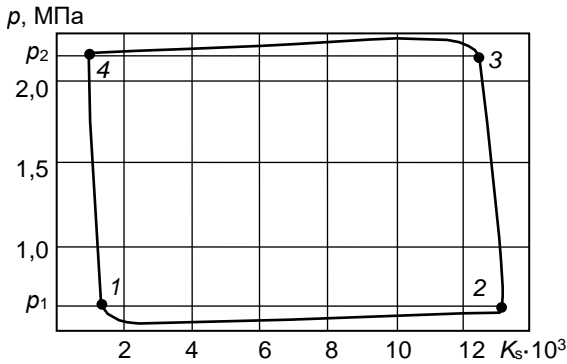


Рис. 4.30. Індикаторна діаграма генератора-сорбера з однією теплообмінною поверхнею

Слід зазначити, що на всіх режимах роботи ТСК найбільш значні втрати працездатності спостерігалися в перехідних процесах. Отже, підвищенню термодинамічної досконалості цієї стадії термохімічного циклу слід приділяти особливу увагу.

Зіставлення індикаторних діаграм ТСК із електричним і конвективним нагріванням не виявило переваги жодного зі зразків, оскільки теплогідрравлічні характеристики генераторів-сорберів і газорозподільних систем для них ідентичні. Більш повну інформацію для аналізу дали результати зіставлення ексергетичних діаграм зазначених типів ТСК. Так, втрати ексергії підведеної теплоти в ТСК із електричним нагріванням перевищують аналогічний показник ТСК із конвективним нагріванням майже в 1,5 рази. Це пояснюється більш сильним впливом зовнішньої необоротності при здійсненні процесів у ТСК із електричним обігрівом.

Враховуючи більш високу термодинамічну досконалість ТСК із конвективним нагріванням більшу увагу було приділено вдосконалюванню конструкції цього типу з метою поліпшення її теплогідрравлічних характеристик. Для підвищення теплонапруженості було розроблено пристрій з більш розвиненою питомою теплообмінною

поверхнею, що відноситься на одиницю маси металогідриду.

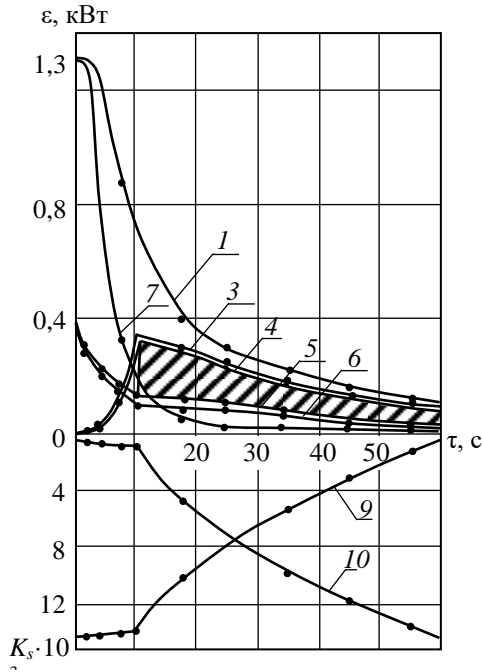


Рис. 4.31. Ексергетична діаграма термохімічного стиснення водню в генераторі-сорбері з однією теплопередаючою поверхнею

У цьому варіанті конструкції ТСК канал теплоносія в генераторах-сорберах сформований із прямих труб, рівномірно розташованих по перетину генератора-сорбера, а металогідрид розміщався в міжтрубному просторі (рис. 4.32).

Подача теплоносія й хладоагента здійснювалася через колектори, утворені трубними дошками й фланцями генератора-сорбера. Підведення й відбирання водню проводилися через роздавальний колектор, який виконував одночасно роль фільтра. Додавання роздавального колектора забезпечило рівномірний розподіл водню вздовж генератора-сорбера й понизило гідравлічний опір за рахунок більшої площі фільтру.

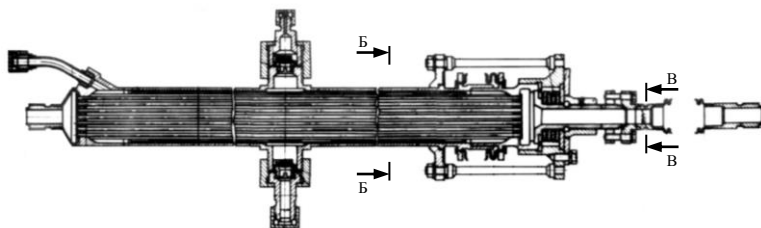


Рис. 4.32. Генератор-сорбер ТСК з каналом теплоносія, сформованим з прямих труб

Подальше вдосконалювання генераторів-сорберів рухалося шляхом створення конструкції з поверхнею теплообміну, утвореною крученими трубами у вигляді спіралі (рис. 4.33). Труба такої форми відігравала роль температурного компенсатора, що знижує механічні напруги в системі «труба – трубна дошка – корпус». Для підвищення надійності з'єднання труби із трубною дошкою теплообмінник генератора-сорбера виконано у вигляді многозаходної спіралі. Це дозволило скоротити кількість отворів у трубній дошці й спростити технологію її виготовлення.

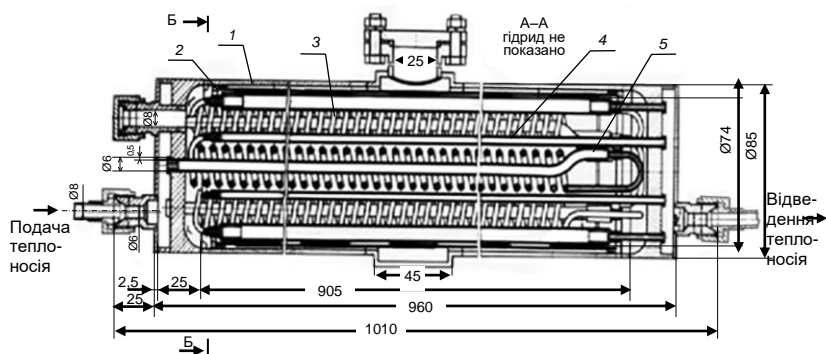


Рис. 4.33. Генератор-сорбер ТСК з поверхнею теплообміну, утвореною крученими трубами у вигляді спіралі

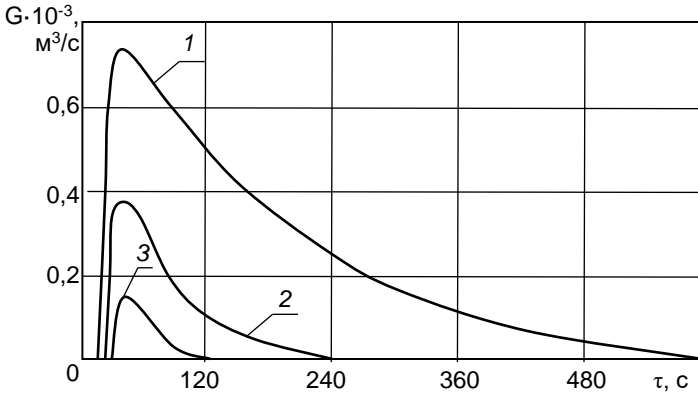
Вибір розмірів теплообмінної поверхні, віднесеної до одиниці маси металогідриду, для експериментального ТСК зроблено на підставі

результатів розрахунків тепломасопереноса, виходячи із тривалості сорбційних процесів 210 с. Оскільки теплоносієм і хладагентом була вода, розрахунки прохідних перетинів виконано, виходячи з рекомендованого для теплообмінних апаратів значення швидкості (1,5–2) м/с. Така швидкість забезпечувала необхідну інтенсивність конвективного теплообміну при незначних витратах потужності на прокачування рідини.

При розробці конструкції генератора-сорбера враховувалося те, що металогідрид повинен, за можливістю, мати однакову товщину шару. Інакше зони з більшою товщиною шару не встигнуть прогрітися до температури десорбції за відведений для цього процесу час і будуть баластом, який погіршує массогабаритні показники. Якщо ж піти шляхом збільшення часу циклу, виходячи з теплової інерційності шару максимальної товщини, то, крім зменшення продуктивності, це призведе до зниження економічності за рахунок непродуктивних втрат теплоти, викликаних перегрівом тонких шарів до більш високої температури. Форма елементів генератора-сорбера така, що витримати однакову товщину шару у всіх зонах було неможливо. Розрахунок показав, що час завершення сорбційних процесів у металогідридних шарах, що мають товщину 1,2 і 2,0 мм, відрізняється відповідно на -27 % і на +41 % у порівнянні з базовим шаром товщиною 1,5 мм. У розглянутій конструкції маса металогідриду в шарах підвищеної товщини становить не більше 1 % від загальної маси металогідриду в генераторі-сорбері. У шарах товщиною 1,2 мм розміщено близько 15 % металогідриду. Отже, основна маса металогідриду в розробленій конструкції генератора-сорбера сформована в шарах з розрахунковою товщиною 1,5 мм. Проведене уточнення тривалості сорбційних процесів у металогідридному шарі товщиною 1,5 мм показало, що час циклу сорбція-десорбція становить 250 с.

При дослідженні характеристик цього зразка ТСК особливу увагу було приділено динаміці виходу водню на режимах з тиском 0,95 МПа при подачі теплоносія з температурою 353 К, 338 К і 323 К. Слід зазначити, що значення рівноважної температури, відповідне до зазначеного тиску стиснення водню, становить 349 К. Тому в досліджах,

проведених при подачі теплоносія із $T_n \leq 349 \text{ K}$, реалізовані нерозраховані режими роботи ТСК. Це призвело до різкого падіння продуктивності, про що свідчать суттєво різні площі під кривими 1, 2 і 3 (рис. 4.34).



**Рис. 4.34. Зміна продуктивності генератора-сорбера від температури теплоносія при нагнітанні водню з $p_2 = 0,98 \text{ МПа}$:
1 – при $T_2 = 253 \text{ K}$; 2 – при $T_2 = 338 \text{ K}$; 3 – при $T_2 = 323 \text{ K}$**

Результати випробувань засвідчили, що в момент подачі теплоносія в ТСК має місце індуктивний період, протягом якого створюється необхідний тиск у шкідливому просторі без видачі водню в лінію нагнітання. Графік зміни тиску в шкідливому просторі ТСК залежно від температури теплоносія зображено на рис. 4.35. З наведених даних випливає, що тривалість виходу ТСК на режим генерації водню із заданим тиском пропорційна температурі теплоносія й змінюється в дослідженому діапазоні параметрів в 1,7 рази.

За даними результатів експериментів побудовано індикаторні діаграми стиснення водню в ТСК у дослідях з тиском нагнітання 0,96 МПа, 0,75 МПа й 0,55 МПа (рис. 4.36). Характерним для розглянутих режимів роботи ТСК є майже вертикальне розташування ліній, що відбивають перехідні процеси 2-3 і 4-1, що свідчить про малий вплив шкідливого простору в досліджуваному діапазоні тисків.

Відмінність зображених індикаторних діаграм обумовлена тим, що з ростом тиску нагнітання через нахил «плато» не весь водень виділяється з металогідриду. З отриманих даних випливає, що при виборі верхньої температури циклу необхідно орієнтуватися на значення рівноважної температури десорбції, характерної для максимального вмісту водню в металогідриді. Згідно із цією рекомендацією при проведенні наступної

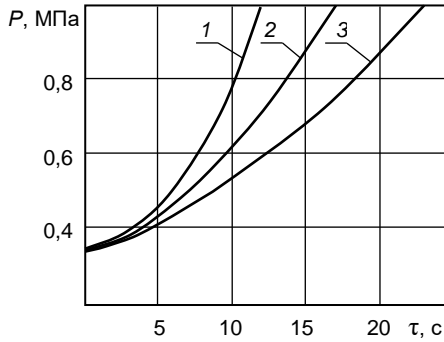


Рис. 4.35. Зміна тиску в шкідливому просторі генератора-сорбера в індукційному періоді циклу:

1 – $T_2 = 353$ К; 2 – $T_2 = 338$ К; 3 – $T_2 = 323$ К

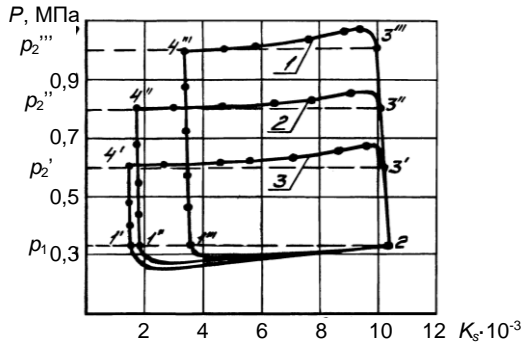


Рис. 4.36. Індикаторна діаграма роботи генератора-сорбера при $p_1 = 0,33$ МПа, $T_1 = 283$ К, $T_2 = 253$ К:

1 – $p_2''' = 1,0$ МПа; 2 – $p_2''' = 0,8$ МПа; 3 – $p_2' = 0,6$ МПа

серії експериментів температуру теплоносія було збільшено до 433 К, що дозволило підняти рівень тиску нагнітання водню до 5,7 МПа й розширити діапазон зміни вмісту водню в процесах термосорбційної взаємодії з металогідридом. За рахунок змінення режиму роботи ТСК на 27 % зросла питома продуктивність із одночасним підвищенням ККД на 8,5 %. Таким чином, на підставі результатів випробувань ТСК можна зробити висновок про те, що відхилення від номінального режиму роботи призводить до істотного погіршення його техніко-економічних показників. Тому при експлуатації необхідно прагнути до найбільш повної відповідності розрахункових і реальних режимів роботи ТСК.

Різновидом конструкції ТСК із однією теплообмінною поверхнею є запропонований варіант із обертовою теплообмінною матрицею (А.с. СРСР №706663 [13], патент США №4203711 [18] і патент Голандії №174386 [19]). При наявності газоподібного теплоносія й хладоагента таке конструктивне рішення має ряд переваг, основними з яких є компактність ТСК і можливість подачі водню в магістраль нагнітання зі стабілізованими параметрами без оснащення додатковими пристроями для згладжування пульсацій тиску.

У пропонованій конструкції ТСК мету досягнуто завдяки переміщенню генераторів-сорберів відносно джерел теплоти й холоду. Для цього генератори-сорбери змонтовані на поворотній платформі й об'єднані в секції колекторами. При обертанні платформи навколо осі генератори-сорбери потрапляють у камеру нагрівання, де відбувається виділення водню, а потім у камеру охолодження, де здійснюється поглинання водню.

На рис. 4.37, 4.38, 4.39 представлено компоновочне рішення конструкції ТСК із генераторами-сорберами, що обертаються, й показане виконання основних його вузлів.

При випробуванні ТСК із обертовою теплообмінною матрицею в якості теплоносія використані продукти згоряння водню в повітрі, що мали температуру 573 К. Хладоагентом слугувало повітря з температурою 300 К.

Результати випробувань показали, що обрана конструкція газорозподілу забезпечує надійну роботу ТСК із обертовою

теплообмінною матрицею при ступені стиснення не більше шести. При подальшому підвищенні ступеня стиснення спостерігалось перетікання водню з магістралі високого тиску в лінію поглинання, що призводило до різкого падіння продуктивності ТСК. У цілому ж випробування модельного зразка ТСК із обертовою теплообмінною матрицею підтвердили не тільки працездатність конструкції, але й достатню ефективність запропонованого способу згладжування пульсацій тиску в лінії нагнітання в дослідному діапазоні зміни режимних параметрів.

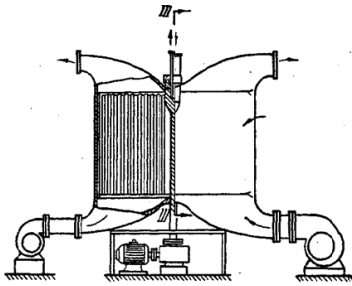


Рис. 4.37. ТСК із обертовою теплообмінною матрицею

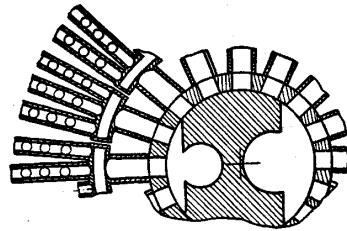


Рис. 4.38. Газорозподільний механізм ТСК із обертовою теплообмінною матрицею

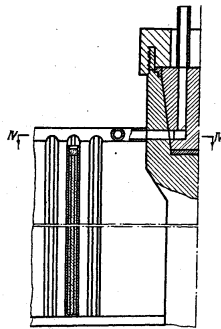
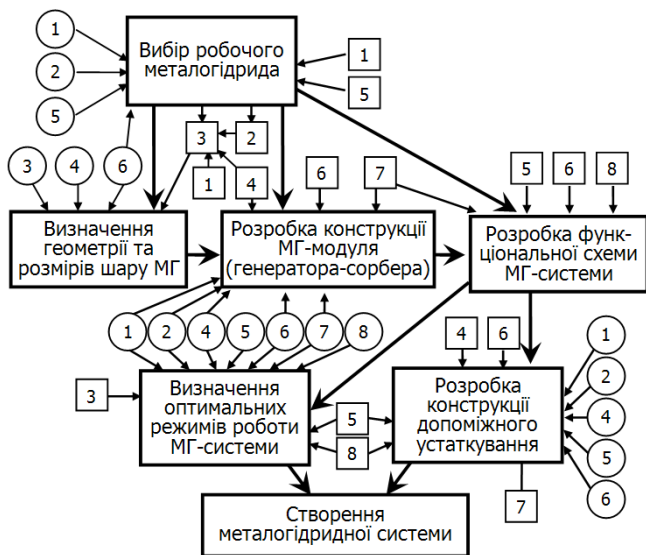


Рис. 4.39. Генератори-сорбери ТСК із обертовою теплообмінною матрицею

5.1. Технічні характеристики створених зразків ТСК

Наведені результати досліджень і розробок по цих проблемах засвідчили можливість максимально повного практичного використання комплексу унікальних властивостей систем «водень–металогідрид», створення на їхній основі якісно нових установок енергетичного й технологічного призначення. Ця обставина свідчить про технічну підготовленість переходу до широкомасштабного промислового впровадження металогідридної техніки й формування її комерційного ринку.

Конструктивні особливості і технічні характеристики створюваних металогідридних систем визначаються, у першу чергу, вимогами їх споживачів. Найчастіше виконання однієї з таких вимог ускладнює виконання іншої (наприклад, великий запас водню й високі динамічні характеристики його видачі). Тому в кожному конкретному випадку необхідно шукати сукупність оптимальних технічних рішень, які включають вибір робочого металогідриду, розробку конструкцій окремих вузлів і системи в цілому, а також визначення оптимальних режимів її роботи. Крім згаданих вимог споживача, вказані рішення будуть визначатися комплексом фізико-хімічних, теплофізичних, газодинамічних і механічних параметрів, що характеризують процеси термосорбційної взаємодії гідридоутворюючого матеріалу з воднем (рис. 5.1).



Вимоги споживача:

- 1 – діапазон робочих тисків водню
- 2 – діапазон робочих температур
- 3 – необхідний запас водню
- 4 – необхідні динамічні характеристики
- 5 – вимоги до чистоти водню, відомості про домішки
- 6 – необхідні масогабаритні показники
- 7 – вимоги до міцності
- 8 – вимоги до точності підтримування вхідних параметрів



Інформація про характер взаємодії МГ із воднем, довідкові дані:

- 1 – термодинаміка взаємодії («тиск – склад – температура»)
- 2 – макрокінетика сорбції-десорбції водню
- 3 – теплофізичні властивості і тепломасоперенос у МГ
- 4 – макроструктура МГ
- 5 – вплив домішок на сорбційні властивості МГ
- 6 – цикли термохімічного стиснення водню у МГ
- 7 – фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів
- 8 – інші властивості (умови гідрогенолізу, параметри електропереносу тощо)

Рис. 5.1. Структурна схема розробки металогідридних систем комплексної переробки водню

Для створення зразків металогідридної техніки на основі результатів комплексних досліджень розроблено структуру розрахунку їх конструктивних характеристик, яку представлено на рис. 5.2.



Рис. 5.2. Схема розрахунку конструкції металогідридних термосорбційних компресорів

Задля скорочення обсягу розрахункових робіт на стадії попереднього вибору конструктивних характеристик, що забезпечують задану ефективність стиснення водню в ТСК, було розроблено номограму (рис. 5.3), яку сформовано за результатами узагальнення даних, отриманих у процесі досліджень режимних характеристик

металогідридних елементів.

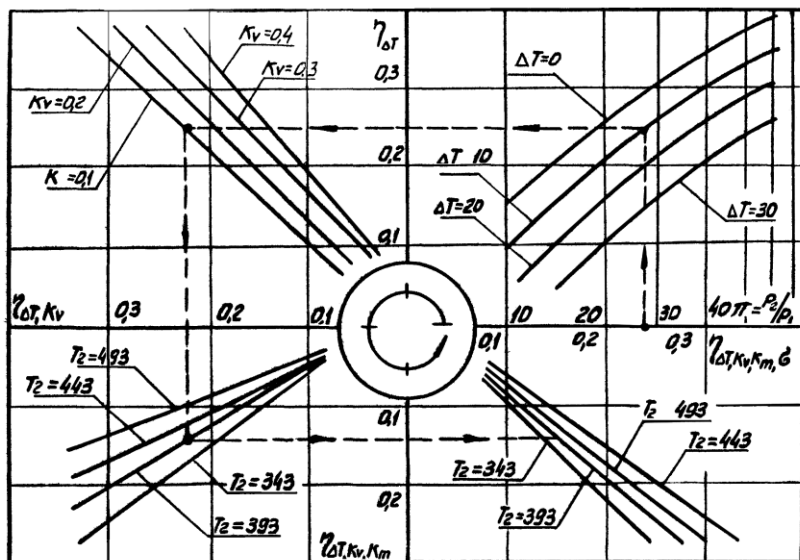


Рис. 5.3. Номограма для визначення термодинамічної ефективності термохімічного стиснення водню при використанні LaNi_5H_x

Добір гідридоутворюючих матеріалів і відповідного конструктивного оформлення дозволив розробити серію компресорів для стиску водню в діапазоні тиску від форвакууму до декількох десятків МПа.

Загальний вигляд стенда для дослідження режимних характеристик ТСК було показано на рис. 4.23.

При створенні розглянутих зразків ТСК було використано структуру розрахунку конструктивних характеристик генераторів-сорберів, яку представлено на рис. 5.2. Для зменшення обсягів розрахунків на стадії попереднього вибору конструктивних характеристик, які б забезпечували потрібну ефективність стиснення водню в ТСК, було використано номограму (рис. 5.3).

Загальний вигляд деяких металогідридних ТСК показано на рис. 5.4–5.6, а їх технічні характеристики наведено в табл. 5.1.



Рис. 5.4. Термосорбційний компресор ТСК-150-2,5

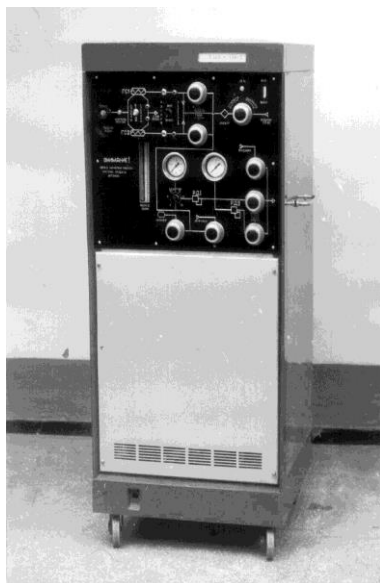


Рис. 5.5. ТСК для воднево-зріджуючої установки



Рис. 5.6. Термосорбційний компресор ТСК-300-2,5 з блоком керування

Таблиця 5.1

Технічні характеристики металогідридних ТСК

Параметри	Тип компресора						
	ТСК-6,0/0,4	ТСК-Х	ТСК-70	ТСК-150-2,5	ТСК-300-2,5	ТСК-80	КМ-15-10
Режим роботи	Безперервний	Безперервний	Безперервний	Періодичний	Періодичний	Безперервний	Безперервний
Тиск всмоктування, МПа	0,4	0,6–1,0	0,5–0,8	1,0	1,0	0,3–0,5	0,3–0,5
Тиск нагнітання, МПа	6,0	5–10	5–7	15	30	5–8	15
Продуктивність, м ³ /год	2,25	1–1,2	1,5–1,8	1,4	0,7	1,5–1,7	10
Кількість ступенів, що компримують	1	1	1	1	1	1	2
Кількість генераторів-сорберів	3	2	3	3	7	4	60
Гідридоутворюючий матеріал	TiFe	LaNi ₅	LaNi ₅	LaNi ₅	(La,Ce)(Ni, Al) ₅	LaNi ₅	La(Ni,Mn) ₅
Об'єм компресора, дм ³	20	90	85	106	170	98	2600
Маса, кг	18	72	64	46	142	47	750

Металогідридні ТСК ефективно вписуються в комплексні енерготехнологічні системи, зокрема, водневі системи для утилізації низькопотенційного тепла, зріджувачі водню, системи розподілу й подачі водню технологічного призначення, пристрої для створення надвисоких тисків водню тощо.

Одним з варіантів ТСК із генераторами-сорберами, оснащеними двома теплопередаючими поверхнями, є конструкція, призначена для зберігання й виділення під заданим тиском водню і його нерадіоактивного ізотопу – дейтерію. Кількість газів, що сорбуються: протію – 1,0 кг, дейтерію – 2,0 кг. Діапазон робочих тисків 0,1–10 МПа. Час досягнення максимального тиску в комірці високого тиску в споживача (3600±720) с. Закон зміни тиску в процесі стиснення повинен наближатися до лінійного (відхилення ±10 %). Для забезпечення десорбції пропонувалося використовувати електронагрівання ($N \leq 10$ кВт). Знімання теплоти при поглинанні водню повинно здійснюватися рідким теплоносієм. Габарити ТСК не повинні були перевищувати 400 мм по діаметру та 600 мм по висоті.

Враховуючи обмеження технічного завдання на об'єм основного робочого узла установки, генератор-сорбер було виконано з несучим корпусом, всередині якого розміщувався металогідрид та системи нагрівання й охолодження. Виходячи з заданої кількості водню, що запасається, необхідна маса металогідриду LaNi_5H_x склала 68 кг. Внутрішній діаметр генератора-сорбера було прийнято 0,25 м (с запасом у рамках потрібного габариту на товщину теплової ізоляції).

Розроблену феноменологічну модель розрахунків процесів тепло- і масопереносу було використано в розглянутому завданні для визначення потужності електричного нагрівача й розміщення теплообмінних поверхонь, що забезпечують зростання тиску за заданим законом протягом зазначеного часу. Кінцево-різницеві рівняння, що становлять математичну модель, для циліндричних координат мали такий вигляд

$$\begin{aligned}
 c_i^j \cdot \rho_a \cdot \frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\Delta\tau} = & \frac{1}{(\Delta r)^2} \cdot \left\{ T_{i-1}^{j+1} \left[\lambda_{i-1,i}^j \pm \frac{\Delta r}{4r_i} (\lambda_{i-1,i}^j + \lambda_{i,i+1}^j) \right] + \right. \\
 & \left. + T_{i+1}^{j+1} \left[\lambda_{i,i+1}^j \pm \frac{\Delta r}{4r_i} (\lambda_{i-1,i}^j + \lambda_{i,i+1}^j) \right] - T_i^{j+1} (\lambda_{i-1,i}^j + \lambda_{i,i+1}^j) \right\} + \\
 & + p q_s \cdot \frac{x_i^{j+1} - x_i^j}{\Delta\tau}; \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_i \cdot \frac{p_i^{j+1} - p_i}{\Delta\tau} = \frac{1}{(\Delta r)^2} \cdot \left\{ p_{i-1}^{j+1} \left[B_{i-1,i} \pm \frac{\Delta r}{4r_i} (B_{i-1,i}^j + B_{i,i+1}^j) \right] + \right. \\
p_{i+1}^{j+1} \left[B_{i,i+1}^j \mp \frac{\Delta r}{4r_i} (B_{i-1,i}^j + B_{i,i+1}^j) \right] - p_i^{j+1} (B_{i-1,i}^j + B_{i,i+1}^j) \left. \right\} - \rho_{\bar{a}} \cdot \frac{x_i^{j+1} - x_i^j}{\Delta\tau} \\
+ p_{i+1}^{j+1} \left[B_{i,i+1}^j \pm \frac{\Delta r}{4r_i} (B_{i-1,i}^j + B_{i,i+1}^j) \right] - p_i^{j+1} (B_{i-1,i}^j + B_{i,i+1}^j) \left. \right\} - \\
- \rho_{\bar{a}} \cdot \frac{x_i^{j+1} - x_i^j}{\Delta\tau}, \quad (5.2)
\end{aligned}$$

де верхній знак відповідає випадку $r_i < r_{i-1}$, нижній – $r_i > r_{i-1}$. Разом з виразом для ізотерм рівноваги наведені рівняння становлять замкнену систему рівнянь, у якій шуканими були $p_i^{j+1}, T_i^{j+1}, x_i^{j+1}$.

Спочатку було проведено розрахунки процесу десорбції для випадку розміщення електричного нагрівача на зовнішній поверхні циліндричного шару металогідриду. Рішення шукалося на різницевій сітці

$$\bar{\omega}_{\Delta r, \Delta\tau} = \{r_i = i \cdot \Delta r; i = 1, 2, 3, \dots, N; \tau_j = j \cdot \Delta\tau; j = 1, 2, 3, \dots\}.$$

Граничні умови задавалися наступними:

а) на зовнішній поверхні

$$r = r_1 \quad (T_1^j - T_2^j) / \Delta r = q / \lambda_{1,2}^j; \quad p_1^j = p_2^j.$$

Останнє рівняння – умова непроникності зовнішньої границі для газу;

б) на осі симетрії $r = r_N; T_N^j = T_{N+1}^j; p_N^j = p_{N+1}^j$. Точка (N+1) додаткова).

За результатами розрахунків визначалося середнє по радіусу значення тиску водню

$$\bar{p}_j = \frac{2\Delta r \cdot \sum p_i^j \cdot r_i}{R^2}, \quad (5.3)$$

закон зміни якого дорівнював заданому.

Було проведено серію розрахунків з метою вибору необхідних режимів нагрівання. Однак розрахунки показали, що застосування нагрівача, розташованого на зовнішній поверхні корпусу генератора-сорбера ТСК, не дозволило витримати лінійний закон зміни тиску нагнітання. Крім того, споживана потужність на нагрівання становила 17,5 кВт, що перевищувало норму енергоспоживання, вказану в технічному завданні. Із цієї причини було розглянуто інше розташування нагрівальних елементів.

На рис. 5.7 наведено розглянуту схему розміщення нагрівальних елементів у корпусі генератора-сорбера ТСК. У середині шару металогідриду паралельно осі розміщувалися три стакани радіусом r з електричними нагрівачами. Спіральні змійовики з радіусами спіралі R_1 і R_2 мають щільний контакт зі стаканами (радіус стаканів, обумовлений розміром нагрівальних елементів, становив $r_1 = 21$ мм).

Призначення змійовиків – транспорт теплоти вглиб шару металогідриду при десорбції та її відведення при сорбції. В останньому випадку по змійовиках прокачувалася вода.

При виборі розрахункової схеми враховувалися наступні особливості конструкції: а) у якості матеріалу змійовика й стаканів нагрівачів використовувалася нержавіюча сталь (ХІ8Н9Т), теплопровідність якої в 35 разів перевищує теплопровідність металогідриду; б) змійовик виконано з малим кроком для розвитку поверхні теплообміну. З урахуванням вищесказаного, подача теплоти в шар схематизовано розглядалося із циліндричних поверхонь R_1 і R_2 . На рис. 5.7 показано просторову сітку, використану в розрахунках, і нумерацію розрахункових вузлів.

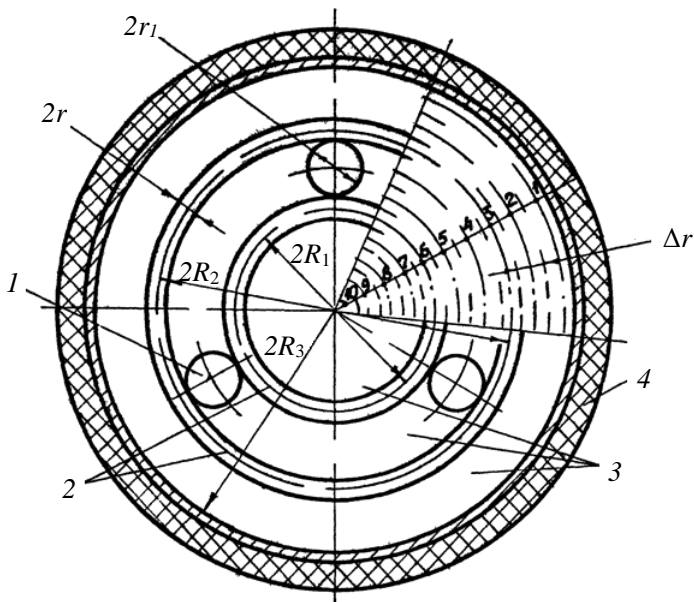


Рис. 5.7. Схема конструкцій ТСК (поперечний розріз) і відповідна просторова сітка, використана в розрахунках:
1 – стакан з електронагрівачем; **2** – змійовики; **3** – МГ;
4 – теплоізоляція

Для даної схеми записувалися наступні граничні умови:

а) на зовнішній поверхні

$$r = r_1; T_1^j = T_2^j; p_1^j = p_2^j;$$

б) на осі симетрії

$$r = r_{10}; T_{10}^j = T_{11}^j; p_{10}^j = p_{11}^j$$

де точка *11* є додатковою.

Крім того, для двох вузлів, відповідних до радіусів R_1 і R_2 , у рівняння переносу теплоти (5.1) вводився доданок $q/\Delta r$, пов'язаний з тепловиділенням нагрівальних елементів. При визначенні величини питомого теплового потоку q потужність нагрівачів W відносилася до суми подвоєних площ циліндричних поверхонь із радіусами R_1 і R_2 .

Чисельний експеримент полягав у пошуку W , за якого час процесу відповідав заданому, а також у виборі співвідношення R_1/R_3 , для якого закон підвищення тиску в часі відповідав лінійному у встановлених межах. Співвідношення R_1/R_3 повністю визначало й R_2/R_3 , тому що $R_2 = R_1 + 2r_1 + 2r_2$, r_1 і r_2 задані незмінними ($r_1 = 21$ мм, $r_2 = 5$ мм). Рис. 5.8 ілюструє результати розрахунків для трьох варіантів розташування нагрівальних елементів різної потужності. Варіант розрахунків з $R_1/R_3 = 0,36$ і $W = 6,3$ кВт найбільшою мірою задовольняв запропонованим умовам. Таким чином, для конструкторської розробки обрано наступні значення: $R_3 = 0,125$ м, $R_1 = 4,5 \cdot 10^{-2}$ м, $R_2 = 9,7 \cdot 10^{-2}$ м.

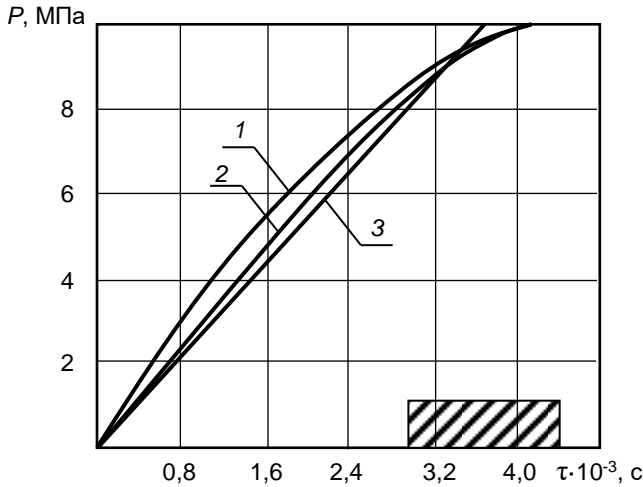


Рис. 5.8. Зміна тиску в ТСК за результатами розрахунків (штрихуванням показаний заданий діапазон часу досягнення $p = 10$ МПа):

- 1 – $W = 8,5$ кВт, $R_1/R_3 = 0,43$; 2 – $W = 7,0$ кВт, $R_1/R_3 = 0,22$;
- 3 – $W = 6,3$ кВт, $R_1/R_3 = 0,36$

Зовнішній вигляд ТСК із пультом керування показано на рис. 5.9. ТСК являв собою резервуар з нержавіючої сталі зі знімною кришкою. Корпусні елементи електричних нагрівачів вварені в днище резервуара.

Конструкція передбачала заміну нагрівальних елементів без розгерметизації камери. Нагрівачі виконано з ніхромової спіралі, покладеної в канавки керамічних трубок діаметром 36 мм. Виходи змійовика знаходилися на фланці резервуара, де встановлено штуцери для приєднання до магістралі холодоагента. У бічній стінці вмонтовано два зонди із хромель-копелівими термопарами. Такі ж термопари використовувалися для контролю температури нагрівальних елементів. За допомогою мілівольтметрів М333К регулювалася температура нагрівачів з метою обмеження максимального тиску в ТСК і запобігання перегріву грюночої спіралі. При перевищенні температури, заданої відмітчиком мілівольтметра, за допомогою системи виконавчих реле проводилося відключення нагрівачів від мережі.

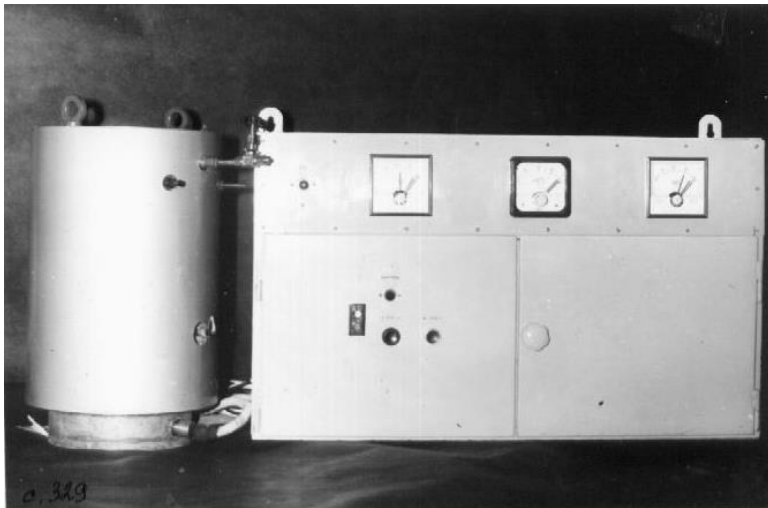


Рис. 5.9. Загальний вигляд ТСК із пультом керування

Порівняння результатів розрахунків з даними натурних випробувань наведено на рис. 5.10. Відмінність у результатах на початковій стадії процесу пов'язана з тим, що в розрахунках не враховувався прогрів металу стаканів, теплообмінника й електроізоляції спіралі. Крім того, розбіжність даних для $\tau \geq 2,8 \cdot 10^3$ с зумовлена тим, що в математичній

моделі процесу не враховано втрати теплоти крізь зовнішні стінки ТСК. В цілому, співпадіння результатів задовільне, їх різниця не перевищує 20 % на початку процесу та 5,5 % наприкінці нагрівання. Відмінність даних розрахунку та експеримента в визначенні досяжності заданого тиску не перевищувала 7,5 %.

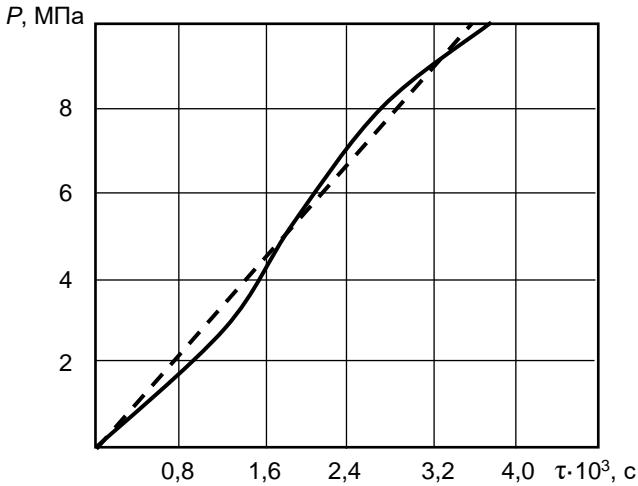


Рис. 5.10. Порівняння результатів розрахунків зміни тиску в лінії нагнітання ТСК (штрихова лінія) з даними натурних випробувань

Робота з дорогими ізотопами водню в лабораторних умовах вимагала створення пристрою, який би забезпечив не тільки відкачку водню з робочого об'єму з тиском 3,8 Па, але і його повернення в систему зберігання з тиском 0,25 МПа для повторного використання. Найбільш придатним для практичного використання в термосорбційному вакуумному насосі (ТСВН), що функціонує в зазначеному діапазоні тисків, є металогідрид $ZrNiH_x$. Рівноважне значення тиску водню над гідридом $ZrNiH_x$ дорівнює 0,25 МПа і досягається лише за температури 860 К. Враховуючи можливості експериментальної бази, а також беручи до уваги зручність обслуговування ТСВН при експлуатації, у якості джерела теплоти використано електронагрівник. Охолоджуючим

середовищем слугувала вода з температурою (290–293) К.

На підставі даних розрахунків тепломасопереноса в металогідриді при завданні граничних умов теплообміну, що відзеркалюють підвід теплоти від електронагрівника при температурі 873 К і охолодження водою з температурою 293 К при $\alpha = 3000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, було обрано геометричні розміри шару металогідриду й конструкція генератора-сорбера. Електронагрівник було розташовано у внутрішній трубі, а зовнішня поверхня омивалася водою. Розміщення нагрівача усередині циліндричного шару дозволило скоротити втрати теплоти в процесі нагрівання в порівнянні з варіантом зовнішнього розташування на 17 %. У металогідриді вздовж генератора-сорбера було розміщено металогідридні колектори для полегшення доступу водню в зони, найбільш віддалені від штуцерів підведення водню.

Основні технічні дані розробленого зразка водневого ТСВН представлено в табл. 5.2. Там же для порівняння наведено дані цеолітового адсорбційного насоса ЦВН-0,1-2, що випускається промисловістю.

З наведених даних випливає, що металогідридний тер-мосорбційний насос має більшу питому продуктивність при відкачці водню. Крім того, для роботи ТСВН не потрібен рідкий азот, одержання й зберігання якого створює певні труднощі. До недоліків, виявлених у процесі випробування й експлуатації ТСВН, слід віднести високу чутливість металогідриду ZrNiH_x до наявності домішок у водні. Так, вміст у газовій суміші 0,1 % O_2 призводить до втрати сорбційних властивостей, відновлення яких пов'язано зі значними труднощами. Остання обставина істотно обмежує сферу застосування ТСВН із металогідридом.

Важливою проблемою для двигунів із зовнішнім підведенням теплоти є регулювання потужності на перехідних режимах, що здійснюється шляхом зміни маси робочого тіла.

При використанні водню або суміші водню й інертного газу (наприклад, гелію) як робочого тіла з'являється можливість застосування металогідридних термосорбційних компресорів у системі регулювання потужності двигуна із зовнішнім підведенням тепла.

Таблиця 5.2

**Характеристики водневого термосорбційного вакуумного насоса
ТСВН і адсорбційного насоса ЦВН-0,1-2**

Технічна характеристика	Розмірність	Тип насоса ТСВН	ЦВН-0,1-2
Вид сорбенту			цеоліт 5А
Кількість сорбенту	кг	0,15	0,1
Об'єм, що відкачується	л	15	10
Граничний вакуум	Па	1,3	1,3
Час відкачки до граничного вакууму	год	0,32	1
Холодоагент	—	вода	рідкий азот
Витрата холодоагенту:			
максимальна	л/год	17,0	1,300
номінальна	л/год	17,0	1,300
Тиск нагнітання	МПа	0,1	—

Для експериментального двигуна Стірлінга із сумарним об'ємом циліндрів 2 л було розроблено металогідридний ТСК, що здійснює відбір і подачу водню в робочий циліндр у кількості, яка забезпечує регулювання в діапазоні від 30 % до 100 % потужності. У конструкцію двигуна закладено використання теплоти відпрацьованих газів з температурою (423–523) К для подачі в нього водню з тиском (5–15) МПа. При необхідності відбору водню з робочого об'єму двигуна металогідрид LaNi_5H_x охолоджувався повітрям з температурою 323 К. Генератори-сорбери з однією теплопередаючою поверхнею модульного типу виконані у вигляді циліндричних ампул ($\varnothing 7 \times 0,7$) мм, порожнини

яких об'єднані загальним колектором. Для інтенсифікації теплообміну з боку газового середовища застосовано орєбрення ампул. Час регулювання потужності двигуна Стірлінга за допомогою металогідридного ТСК, що має масу 3,5 кг і габарити (150×160×120) мм, становило 53,2 с. Крім того, ця система компенсувала витоки водню із двигуна, що виключало необхідність оснащення установки спеціальним воднесховищем.

Результати стендових випробувань ТСК для системи регулювання потужності двигуна Стірлінга представлено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Результати випробування металогідридної системи регулювання потужності двигуна із зовнішнім підведенням теплоти

Найменування характеристики	Розмірність	Температура газу на вході в ТСК		
		423	473	523
Маса металогідриду	кг	2,1	2,1	2,1
Швидкість газів у ґратах генератора-сорбера	м/с	9,2	9,3	9,3
Втрати напору хладоагента в ТСК	кПа	3,10	3,22	3,22
Час зміни тиску від 15,0 МПа до 5,0 МПа при $T_0 = 300$ К	с	114	74	58
Час зміни тиску від 5,0 МПа до 15,0 МПа при $T_n = 553$ К	с	101	70	52

Використання водню як додаткове профілактичне паливо в дизельних судових та тепловозних двигунах пов'язано зі значними труднощами, обумовленими необхідністю подачі водню в циліндр на такті стиснення з тиском не меншим, ніж (10,0–12,0) МПа. Застосування водню з балонів при тиску 15,0 МПа дозволяє використовувати не більше однієї третини збереженого продукту. Тому для повного використання водню з газобалонної системи зберігання було розроблено і створено

ТСК із тиском стиснення 12,0 МПа. У конструкції передбачено повну автоматизацію режимів керування ТСК.

Для проведення досліджень термосорбційних процесів в області високих тисків було розроблено конструкцію ТСК, що забезпечує стиснення водню до 75,0 МПа. Конструкція допускає короточасне підвищення тиску вище номінального до 90,0 МПа. Необхідний рівень тиску досягається завдяки каскадному компоюванню генераторів-сорберів, виконаних з однією теплообмінною поверхнею. Для виділення водню з металогідриду й створення необхідного рівня тиску використано електрообігрівання. Охолодження генераторів-сорберів здійснювалося за рахунок примусового обдува повітрям.

Перший каскад виконано у вигляді двох генераторів-сорберів, заповнених металогідридом LaNi_5H_x . Другий каскад містить один генератор-сорбер з металогідридом FeTi_3H_x . Передбачено послідовну роботу генераторів-сорберів. Водень, стиснутий у першому каскаді, подається в генератор-сорбер другого каскаду й заповнює шкідливий простір. Після того, як увесь водень із металогідриду першого каскаду буде виділено, каскади роз'єднуються за допомогою запірної арматури. Після цього включається обігрів другого каскаду й водень стискається до номінального тиску. Температура нагрівання металогідридів у першому й другому каскадах складає відповідно 573 К та 700 К. Для досягнення тиску на виході із ТСК в 90 МПа необхідні наступні температурні режими: у першому каскаді – 623 К, у другому каскаді – 760 К.

Ще одним прикладом практичної реалізації подібних систем є розроблений спільно з Національним науковим центром «Харківський фізико-технічний інститут» унікальний кріогібридний компресор надвисокого тиску водню (до 400 МПа). Компресор не має частин, що рухаються, а є комбінацією гібридного ступеня (аналог металогібридного модуля компресора ТСК-300-2,5) з трьома охолоджуваними рідким азотом кріогенними блоками.

Заслуговує на увагу розроблена конструкція промислового зразка тепловикористовуючого металогібридного двоступінчатого компресора КМ-15-10 для забезпечення стиснутим до 15 МПа воднем технологічної лінії глибокого очищення аргону на ПО «Львівський хімічний завод» [1].

Термосорбційний компресор КМ 15-10 був призначений для стиску водню від 0,3–0,5 МПа до 15,0 МПа. Він забезпечував наповнення воднем газобалонної системи хімзаводу із продуктивністю 8–10 м³/год.

Промисловий зразок ТСК, зображення якого представлено на рис. 5.11, мав наступні габарити: 2350×1150×1050 мм.

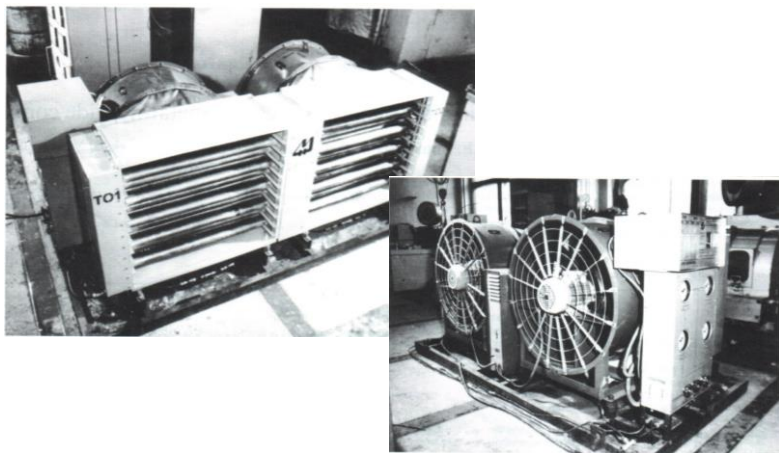


Рис. 5.11. Термосорбційний компресор КМ 15-10

Конструкція компресора складалась з двох блоків по 30 генераторів-сорберів (ГС), які у свою чергу підрозділялися на перший й другий ступіні (по 15 шт.) відповідно першого й другого модулів. Кожен ГС містив 2,6 кг металогідриду. У першому ступіні здійснювалося стиснення водню до 2,5–3,0 МПа, а другий забезпечував власне наповнення балонів до 15,0 МПа. При цьому модулі працювали у протифазі, забезпечуючи майже безперервну подачу стиснутого водню. Підведення теплоти надходило від вбудованих у ГС термоелектронагрівачів (ТЕН) потужністю по 0,8 кВт, а відбір теплоти здійснювався примусово за допомогою двох осьових вентиляторів ОС06300№8 з електродвигунами потужністю 3 кВт.

Компоновку вузлів термосорбційного компресора КМ-15-10 наведено на рис. 5.12.

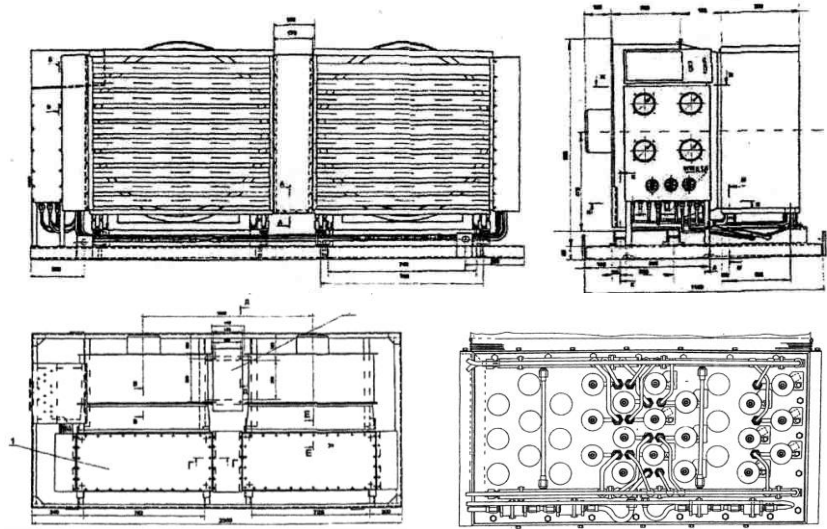


Рис. 5.12. Компоновка металогідридних модулів у блоці ТСК-15-10

Розглянемо відмінності в методиці розрахунку показників вибухонебезпечності металогідридних компресорів порівняно з механічними аналогами.

Загальний енергетичний потенціал вибухонебезпечності E вираховується як

$$E = A + G \cdot q, \quad (5.4)$$

де A – енергія адиабатичного розширення газової суміші, кДж; $G \cdot q$ – енергія повного згоряння газової суміші при аварійній розгерметизації компресорної установки.

Енергія адиабатичного розширення газової суміші

$$A = \frac{1}{k-1} \left[1 - \left(P_0 / P_{ABC} \right)^{(k-1)/k} \right] P_{ABC} \cdot V', \quad (5.5)$$

де k – показник адиабати газової суміші; P_{ABC} – абсолютний робочий тиск, Мпа; $P_0 = 0,1$ Мпа; V' – об'єм газової суміші, що виділилася в результаті розриву технологічного трубопроводу, м³

$$V' = V \cdot t + \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot e + V_{ANN}, \quad (5.6)$$

де V – продуктивність компресора, м³/хв; t – термін реакції відсікаючої арматури (ручне керування – 5 хв; ел. засувка – 2 хв; відсічний клапан – 1 хв); d – діаметр трубопроводу, м; e – довжина ділянки трубопроводу від апарата або компресора до запірного органу, м; V_{ANN} – об'єм апаратів між компресором і запірним органом, м³.

При $P_{ABC} \cdot V' < 0.02$ Мпа·м³ величина A не розраховується.

Маса газової суміші, яка наявна безпосередньо в блоці

$$G = V_0 \cdot g, \quad V_0 = \frac{P_{ABC} \cdot V' \cdot 293}{0,1 \cdot T}, \quad (5.7)$$

де G – маса суміші, кг; V_0 – об'єм суміші, м³; g – щільність газової суміші, кг/м³; T – температура газової суміші, К; q – питома теплота згоряння газової суміші, кДж/кг.

Відносний енергетичний потенціал вибухонебезпечності компресорної установки

$$Q_B = \frac{1}{16,534} E^{1/3}. \quad (5.8)$$

Загальна маса вибухонебезпечної хмари горючої газової суміші, наведена до єдиної питомої енергії згоряння, що дорівнює 46000 кДж/кг

$$M = E/46000. \quad (5.9)$$

На підставі одержаних результатів визначається клас вибухонебезпечності згідно таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Класифікація обладнання залежно від категорії вибухонебезпечності

Категорія вибухонебезпечності	Q_B	M , кг
I	>37	>5000
II	$27-37$	$2000-5000$
III	<27	<2000

Розглянемо ситуацію, коли відбувся розрив магістралі високого тиску або оболонки генератора-сорбера компресора ТСК.

У результаті розгерметизації системи ситуацію можливо охарактеризувати наступними факторами:

- між клапаном і компресором додаткових блоків немає;
- розрив відбувся в початковій стадії циклу нагнітання й воднева ємність ГС ще максимальна;
- генератори-сорбери вийшли на робочий тепловий режим;
- зворотний клапан між ТСК і споживачем водню закрився протитиском;
- водень низького тиску сорбується генераторами-сорберами, які працюють у режимі охолодження.

При аналогічній аварійній ситуації поршневий компресор, продовжуючи працювати, забезпечує викид стисненого газу із заданою продуктивністю. На відміну від поршневого, у металогібридного компресора цикл нагнітання триває хвилинами або десятками хвилин залежно від його розмірів і підведеної теплової потужності. У КМ-15-10 цикл нагнітання, тобто підведення теплової енергії, тривав 35 хв. Тому в даній ситуації відбувається втрата із всіх «гарячих» ГС тільки накопиченого при сорбції водню. Варто врахувати, що лише невелика його частина виходить при підвищеному тиску. Основна ж його маса виходить практично при тиску ледь більше атмосферного. Причому викид водню відбувається не миттєво, а протягом декількох хвилин, оскільки вповільнений темп витікання обумовлений гідравлічним опором металогібрида й інтенсивним зниженням температури металогібрида в результаті десорбції водню.

Для оцінки найбільш критичної ситуації приймемо припущення, що при аварії КМ-15-10 відбувся майже миттєвий викид усього накопиченого в генераторах-сорберах водню.

Оскільки основна маса водню виходить майже при атмосферному тиску, то енергія адиабатичного розширення A практично дорівнює нулю. Отже, загальний енергетичний потенціал вибухонебезпечності E дорівнює енергії повного згоряння водню.

Діаметр магістралі високого тиску в КМ-15-10 становив 4 мм і викид водню з такого трубопроводу мізерно малий. Тому його маса визначається не за допомогою рівнянь (5.6) і (5.7), а за формулою

$$G = \rho \cdot m \cdot n \cdot g, \quad (5.10)$$

де ρ – питома сорбційна ємність металогідріда, прийнята для LaNi_5H_x такою, що дорівнює $0,15 \text{ м}^3/\text{кг}$; m – маса металогідріда в одному генераторі-сорбері (2.6 кг); n – кількість ГС (30 шт.); g – щільність водню ($0,09 \text{ кг}/\text{м}^3$).

Значення вказаних величин дозволяють визначити, що для КМ-15-10 маса викинутого водню становить 1,05 кг. Питома теплотворна здатність водню становить $120000 \text{ кДж}/\text{кг}$ [2]. Отже, енергія повного згоряння, а також і загальний енергетичний потенціал вибухонебезпечності E згідно (5.4) дорівнює 126000 кДж . Відносний енергетичний потенціал вибухонебезпечності Q_B згідно з (5.8) становить 3,03. Загальна маса вибухонебезпечної хмари горючої газової суміші, наведена до єдиної питомої енергії згоряння $46000 \text{ кДж}/\text{кг}$, що визначається по (2.20), дорівнює 2,7 кг.

Згідно табл. 5.4 металогідрідний компресор КМ-15-10 належить до III категорії вибухонебезпечності. Для відключення компресора допускається установка запірної арматури з ручним приводом. Це зумовлює мінімальний час приведення їх у дію за рахунок раціонального розміщення з урахуванням максимально припустимого наближення до робочого місця оператора, не більше 300 с.

Викладені міркування являють собою необхідну технічну базу для створення нормативних документів, що регламентують заходи безпеки з експлуатації металогідрідних компресорів. У подальшому досвід

експлуатації їх у промисловому масштабі має дозволити внести корективи в базові Правила й розробити специфічний комплекс вимог щодо проектування й використання металогібридної техніки.

Подальшого розвитку металогібридна техніка набула в розробках М. В. Лотоцького, які забезпечили не тільки більш досконалі конструктивні рішення, а й виключили використання електроенергії для реалізації процесу десорбції водню, що дозволило залучити тепло відносно низького ($<473\text{ K}$) до практичного використання. В табл. 5.5 та на рисунках 5.13–5.17 представлено декілька зразків ТСК, створених останнім часом для водневої інфраструктури, яка створюється в Південно-Африканській Республіці, зокрема показано використання ТСК в складі водневої автозаправної станції.

Таблиця 5.5

Обзор промислових МГ водневих компресорів, створених за останні 5 років

Об'єкт (тип), країна	P_L , бар	P_H , бар	Продуктивність	Кількість ступенів (тип МГ)	T_L , °C	Тип охолоджувача	T_H , °C	Тип нагрівача
HYSTORSYS AS (HYMEHS-10), Норвегія	10	200	10	2(1:AB ₅ ; 2:AB ₂)	15	Масило	160	Масило
HYSTORSYS AS (HYMEHS-5), Норвегія *рис.	5	200	5	2(1:AB ₅ ; 2:AB ₂)	16	Масило	200	Масило
SAIAMC/UWC, Південна Африка	3	200	5	3(1,2:AB ₅ ; 3:AB ₂)	20	Вода	150	Пара
HySA Systems/UWC, Південна Африка	50	200	До 13	1(AB ₂)	20	Вода	130	Пара
HYSTORE Technologies Ltd./Kimp	7	220	До 2,5	6(1:AB ₅ ; 2-6:AB ₂)	10	Вода	80	Вода
Special Design Engineering Bureau in Electrochemistry with Experimental Factory/Росія	2-5	150-160	До 15	2(AB ₅)	15-20	Масило	150-160	Масило



Рис. 5.13. Лабораторний зразок двохступінчастого металогібридного ТСК (7-200 бар/60 нл/год). Розробник – Південноафриканський інститут хімії передових матеріалів (SAIAMC, ПАР) [3]



Рис. 5.14. Дослідно-промисловий зразок двохступінчастого металогібридного ТСК (3,5-150 бар/15 нм³/год). Розробники – ІПХФ РАН, ОАО СКТБЕ (Росія) [4]



Рис. 5.15. Дослідно-промисловий зразок одноступінчастого металогібридного ТСК (50-200 бар/13 нм³/год), інтегрованого у водневу заправну станцію на аффінажному заводі “Impala Platinum Refineries” (м. Спрінгс, ПАР). Компресор та заправна станція використовують заводську інфраструктуру, включаючи трубопровід подачі водню (50-60 бар), низькосортну пару (~140 °С), оборотну охолоджуючу воду (15-20 °С) і стиснуте повітря (5,5-7,5 бар). Споживана електрична потужність до 2 кВт [5, 6]

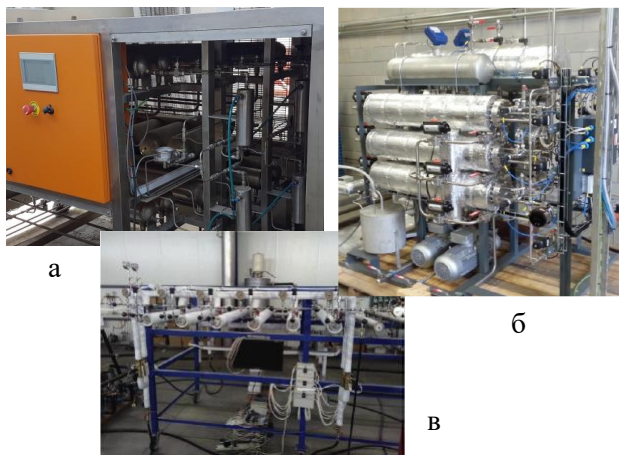


Рис. 5.16. Дослідно-промислові зразки багатоступінчастих металогідридних ТСК: а – трьохступінчастий (SAIAMS, ПА) [6, 7], б – двохступінчастий (HYSTORSYS, Норвегія) [8, 7], в – шестиступінчастий (HYSTORE, Кіпр) [9, 7]



Рис. 5.17. Одноступінчастий металогідридний ТСК (див. також рис. 5.15), що використовує 87 кг інтерметаліду $Ti_{0.65}Zr_{0.35}(Cr,Fe,Mn,Ni)_2$ в шести металогідридних контейнерах (генераторах-сорберах); час повного циклу компримування 60 мін. Компресор працює на аффінажному заводі “Impala Platinum Refineries” (м. Спрінгс, ПА) з жовтня 2015 р. [5, 6, 10, 11]

5.2. Застосування водневих термосорбційних компресорів в енергоохолодильних установках

Ефективність використання теплоти, споживаної від зовнішнього джерела кінцевої ємності в металогідридній тепловикористовуючій установці, залежить від вибору параметрів термосорбційних процесів. Визначимо умови, при яких забезпечується максимально корисна робота циклу металогідридної установки. Для цього розглянемо теплову взаємодію процесів з підведенням теплоти й зовнішнього джерела з фіксованими значеннями верхньої температури T_{\max} . Температура нижнього джерела нескінченної ємності дорівнює T_c . Як правило, у якості зовнішнього джерела теплоти використовується теплоносій з кінцевим значенням теплоємності, який у процесі ізобарного відбору теплоти знижує температурний потенціал (крива АД на рис. 5.18). Теплота, що відбирається від джерела, може в різних пропорціях розподілятися між процесами, що проходять саме в ТСК та в інших елементах енергетичної установки (теплообмінниках і розширювальній машині) [12].

На рис. 5.18а зображено цикл енергетичної установки на базі ТСК із адіабатним розширенням водню. Для наочності процеси, що відбуваються в системі «металогідрид–водень» зображені на діаграмі $T-S$ в одній площині. З рис. 5.18 випливає, що теплота зовнішнього джерела $Q_{\text{расм}}$ витрачається на генерацію водню в ТСК $Q_{\text{тск}}$ і нагрівання водню від температури процесу десорбції $T_{\text{дес}}$ до максимального значення температури в циклі T_{\max} . При фіксованій максимальній температурі джерела теплота робота, отримана в результаті реалізації розглянутого циклу, пропорційна масі робочого тіла, що циркулює у водневому контурі, і співвідношенню тисків всмоктування й нагнітання в ТСК:

$$L_{\text{ц}} = f(m_{\text{H}_2}, \pi_{\text{тск}}),$$

$$\text{де } \pi_{\text{тск}} = \frac{P_2}{P_1}.$$

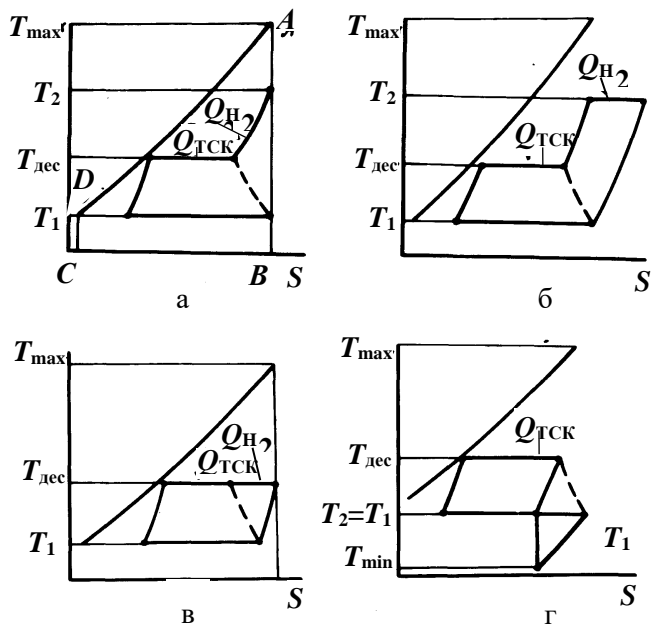


Рис. 5.18. Базові цикли енергетичних і тепловикористовуючих установок із ТСК

Ступінь стиску й маса водню, що компримується в ТСК, пов'язані між собою. Дійсно, чим нижче температура десорбції, тим більша кількість теплоти може бути використана для генерації водню. Прагнення наблизити температуру процесу десорбції до максимальної температури джерела для підвищення тиску водню призводить до скорочення корисно використовуваної теплоти й, як наслідок, до зменшення питомої роботи, віднесеної до одиниці маси теплоносія.

Зниження температури десорбції зменшує перепад тиску водню й викликає падіння роботи циклу. Але при цьому збільшується частка теплоти, яку сприймає ТСК, що дозволяє генерувати більшу масу водню. Взаємний вплив маси циркулюючого водню й ступеня його стиску на роботу циклу вимагає вибору параметрів ТСК, що забезпечують виробництво максимальної роботи.

Встановимо закономірності вибору температури десорбції водню в

ТСК, які забезпечують бажаний результат. Згідно рис. 5.18а, маса робочого тіла, що циркулює в циклі, дорівнює

$$m_{H_2} = \frac{(T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot c'_p}{q_s + (T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot c_{p_{H_2}}},$$

де c'_p – теплоємність теплоносія.

Маючи значення температури наприкінці адіабатного процесу розширення водню, яке в циклі, що аналізується, дорівнює температурі навколишнього середовища, і знаючи перепад тисків, створюваний ТСК, можна вирахувати значення температури перед розширювальною машиною

$$T_2 = T_1 \left[\exp \frac{(T_{\text{дес}} - T_1) \cdot q_s}{R_{H_2} \cdot T_{\text{дес}} \cdot T_1} \right]^{\frac{k-1}{k}}. \quad (5.11)$$

Підставляючи (5.11) у рівняння для роботи циклу теплоенергетичної установки із ТСК при адіабатному розширенні водню, одержимо

$$L_{\text{ад}} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{c'_p (T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot R \cdot T_1 \left[\exp \frac{(T_{\text{дес}} - T_1) \cdot q_s}{R_{H_2} \cdot T_{\text{дес}} \cdot T_1} - 1 \right]}{q_s + c_{p_{H_2}} \cdot \left[T_1 \exp \frac{q_s (T_{\text{дес}} - T_1)}{R_{H_2} \cdot T_{\text{дес}} \cdot T_1} \right]}.$$

При заміні адіабатного процесу розширення водню ізотермічним при $T_{\text{із}} \gg T_{\text{дес}}$ (рис. 5.18б), розрахункові рівняння для визначення маси робочого тіла й роботи циклу будуть мати вигляд

$$m_{H_2} = \frac{\left[\left(T_{\max} - \frac{L_{\text{із}}}{c_p} \right) - T_{\text{дес}} \right] \cdot c'_p}{q_s};$$

$$L_{13} = \left[\left(T_{\max} - \frac{L_{13}}{c'_p} \right) - T_{\text{дес}} \right] \cdot c'_p \left(T_{\max} - \frac{L_{13}}{c'_p} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{\text{дес}}} \right).$$

Для варіанта з ізотермічним розширенням водню (рис. 5.18в) при $T_{13} = T_{\text{дес}}$, робота циклу визначається за формулою

$$L_{13} = \left[(T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot c'_p - L_{13} \right] \cdot T_{\text{дес}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{\text{дес}}} \right).$$

При комбінованому виробленні механічної енергії й холоду робота циклу (рис. 5.18г) підраховується за формулою

$$m_{\text{H}_2} = \frac{(T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot c'_p}{q_s};$$

$$L_{\text{ад}} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{(T_{\max} - T_{\text{дес}}) \cdot c'_p}{q_s} \cdot RT_1 \left\{ 1 - \left[\exp \frac{q_s (T_{\text{дес}} - T_1)}{R \cdot T_{\text{дес}} \cdot T_1} \right]^{k-1} \right\}.$$

Відповідно, холодопродуктивність циклу

$$Q_x = m_{\text{H}_2} \cdot c_{p_{\text{H}_2}} \cdot (T_1 - T_{\min}).$$

Результати розрахунків питомої роботи в розглянутих циклах залежно від температури десорбції водню для різних значень максимальної температури джерела теплоти наведені на рис. 5.19. Графік залежності $L_{\text{ц}} = f(T_{\text{дес}})$ має максимум в області значення $T_0 < T_{\text{дес}} < T_{\max}$. Оптимальне значення температури процесу десорбції водню в ТСК, що забезпечує максимальну роботу розглянутих циклів, визначається з

$$\text{умови } \frac{\partial L}{\partial T_{\text{дес}}} = 0.$$

Аналіз результатів, представлених на рис. 5.19, показує, що максимальну ефективність має цикл з ізотермічним розширенням робочого тіла при $T_2 > T_{\text{дес}}$. Крім того, для цього циклу характерна мінімальна кількість робочого тіла, яке циркулює в контурі, що є позитивним чинником, тому що приводить до скорочення металоемності й габаритів основних елементів теплоенергетичних установок на базі металогідридних ТСК.

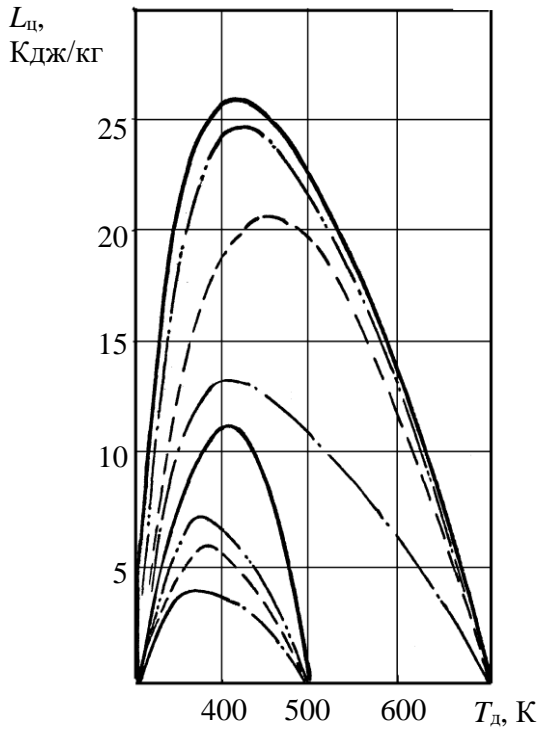


Рис. 5.19. Залежність питомої роботи циклу від температури десорбції в ТСК:

- - - - цикл із адіабатним розширенням водню при $T_2 > T_{\text{дес}}$;
- цикл із ізотермічним розширенням водню при $T_2 > T_{\text{дес}}$;
- . . - цикл із ізотермічним розширенням водню при $T_2 = T_{\text{дес}}$;
- . . — цикл про адіабатним розширенням водню при $T_2 < T_{\text{дес}}$;

Відмінності в характері зміни температури зовнішнього середовища й робочих процесів у ТСК є негативним чинником, тому що є джерелом додаткових втрат, обумовлених зовнішньою необоротністю. Зміна температури робочого тіла повинна копіювати хід температури холодоагенту й теплоносія. З метою наближення температури термосорбційних процесів у металогідридних елементах до температури теплоносія розроблено спосіб формування шаруватої металогідридної структури ТСК, захищений А.с. СРСР №1017062 [13]. Зображення процесів, що відбуваються в ТСК із шаруватою металогідридною структурою, презентовано на рис. 5.20.

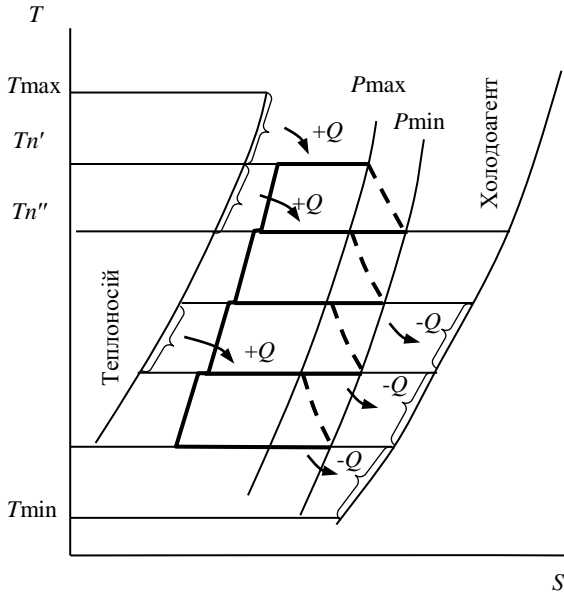


Рис. 5.20. Зображення циклу термосорбційного компресора із шаруватою структурою металогідриду

Розглянутий цикл є сукупністю елементарних циклів, які повністю покривають температурний інтервал. Тип металогідридів і послідовність їх розташування вибираються, виходячи з умови рівності ступеня стиску водню в кожному шарі

$$\frac{p'_1}{p'_2} = \frac{p''_1}{p''_2} \dots \frac{p^{i_1}}{p^{i_2}} = \frac{p_{\max}}{p_{\min}}$$

при змінній від шару до шару температурі джерел і стоків теплоти.

При цьому продуктивність ТСК дорівнює сумарній масі водню, що генерується кожним шаром металогідрида

$$M_{\text{тек}} = \sum_{n=1}^{n=i} \frac{(T'_n - T''_n) \cdot c_p}{q_{n \text{ дес}}}$$

ТСК із шаруватою металогідридною структурою забезпечує високу термодинамічну ефективність перетворення теплоти в енергію стиснутого водню в широкому температурному діапазоні при прийнятному для практики ступені підвищення тиску в циклі [14, 15].

Наведені дані дозволяють здійснити вибір режимних параметрів ТСК, що забезпечують максимальну ефективність утилізації теплоти, залежно від призначення теплоенергетичної установки.

Особливістю функціонування установок на базі ТСК, що полягає у генеруванні стиснутого газу, який не конденсується за нормальних умов, дозволяє реалізувати цикл, в результаті якого позитивним ефектом буде вироблення не тільки механічної енергії, але й холоду. Варіюючи співвідношенням тиску в циклі, створюваним компресором, можна забезпечити необхідну питому холодопродуктивність установки q_x .

Для оцінки ефективності процесу одержання холоду скористаємося коефіцієнтом тепловикористання, який для розглянутого випадку може бути записаний у вигляді

$$\Psi = \frac{q_x}{q_n}$$

Для того, щоб одержати оцінку інтегрального ефекту використання теплоти q_n , що підводиться у термосорбційному компресорі, доцільно

ввести величину, яка враховувала б комбінований виробіток механічної енергії й холоду

$$k_{\eta,\psi} = \frac{|L| + |q_x|}{q_{\text{п}}}$$

Зміна величини $k_{\eta,\psi}$ залежно від максимальної температури циклу при фіксованому значенні $T_{\text{ок}} = 293 \text{ К}$ презентовано на рис. 5.21 (лінія 1).

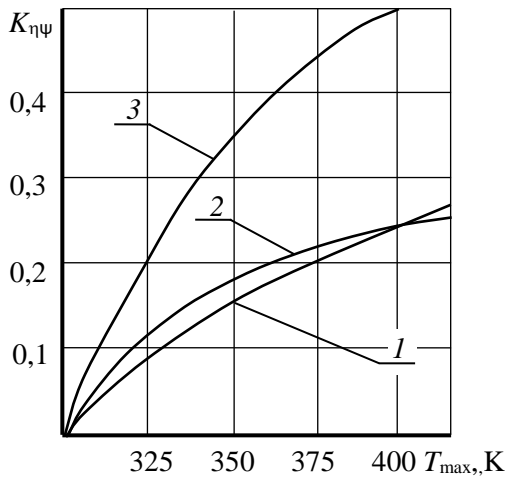


Рис. 5.21. Залежність коефіцієнта використання теплоти від максимальної температури циклу

Із графіків, зображених на рис. 5.21, випливає, що для розглянутої схеми тепловикористовуючої установки з ТСК при адіабатному розширенні робочого тіла подальше підвищення максимальної температури циклу недоцільне. Незважаючи на тенденцію до збільшення абсолютного значення $k_{\eta,\psi}$ у міру росту T_{max} , у діапазоні $T_{\text{max}} > 400 \text{ К}$ спостерігається відставання значення $k_{\eta,\psi}$ від η_t^k (крива 2), що вказує на падіння ефективності перетворення теплоти.

Для підвищення ефективності запропонованої схеми доцільно замінити адіабатний процес розширення водню багатоступінчастим із проміжним нагріванням робочого тіла за рахунок теплоти, що відбирається з камери холоду на температурному рівні, наближеному до температури навколишнього середовища. Механічна енергія й кількість відібраної теплоти в цьому випадку буде суттєво вище (лінія 3, див. рис. 5.21), ніж у випадку з одноступінчастим адіабатним розширенням газу, але холод буде продуковано на більш високому температурному рівні. Принципову схему компонування основних елементів енергохолодильної установки з вказанням параметрів водню в реперних точках наведено на рис. 5.22.

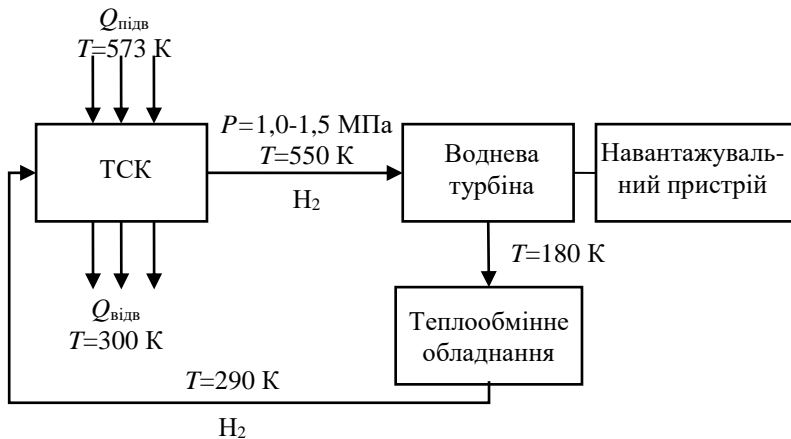


Рис. 5.22. Принципова схема енергохолодильної установки з ТСК

Установки з ТСК, що працюють за розглянутою схемою, можуть знайти застосування в системах кондиціонування повітря промислових підприємств, тому що механічна енергія й холод генеруються за рахунок утилізації теплоти низького температурного потенціалу. Для більш детального дослідження конструювальних рішень енергохолодильної установки з термохімічним стисненням водню необхідно провести аналіз конструктивного виконання водневих турбоперетворювачів.

Раніше було показано, що найбільш вагома перевага водневогідридних технологій проявляється при комбінованому виробітку механічної енергії й холоду.

Матеріали, наведені в попередніх розділах, дозволяють здійснити технологічне додавання основних елементів водневоповітряної установки з урахуванням термодинамічних параметрів водню в основні елементи технологічної схеми. У результаті розрахунків визначено конструктивні особливості проточної частини відцентрового повітряного компресора для енергоохолодильної установки.

Аналіз конструкцій навантажувального пристрою для високооборотної турбіни показав, що найбільш раціональним підходом є використання газо-повітряного компресора, що забезпечує синхронізацію роботи привода й навантаження в широкому діапазоні зміни режимних параметрів при компонуванні двошпоточного відцентрового високообертового повітряного компресора й водневої турбіни в єдиний турбокомпресорний агрегат.

У розробленій теплоутилізаційній установці на базі ТСК використання турбокомпресора для одержання промислового «холоду» виконане за наступною схемою (рис. 5.23). Водень, розширившись до кінцевої температури $T_k = 233 \text{ K}$ в водневій турбіні, надходить у теплообмінник «водень–повітря», де, нагрівшись до $T_0 = 293\text{--}303 \text{ K}$, направляється в ТСК. У теплообміннику він відбирає тепло від зовнішнього повітря, яке подається в нього високонапорним вентилятором ВНВ із електричним приводом. Охолоджене у ТО до температури $T_k = 253 \text{ K}$ повітря надходить до споживача.

Невелика кількість повітря (менше, ніж $0,5 \text{ кг/с}$) може бути використана в мастилоохолоджувачі системи змащення підшипників турбокомпресора.

Інша частина повітря надходить від турбокомпресора в повітроохолоджувач, у якому нагріває воду з мережі для технологічних потреб або для опалення від температури $T_1 = 288\text{--}318 \text{ K}$ до $T_2 = 363 \text{ K}$, при цьому він охолоджується до $T_0 = 373 \text{ K}$. Із цією температурою потік надходить у повітряну турбіну для виробітку електричної потужності. В процесі розширення в турбіні повітря охолоджується до $T_k = 253 \text{ K}$,

після чого воно надходить споживачеві для використання в промислових холодильниках для тривалого зберігання агропромислової продукції. Остання ступінь турбіни повинна мати лопатки направляючої решітки і робочого колеса, що нагріваються, щоб уникнути їх обмерзання [16].

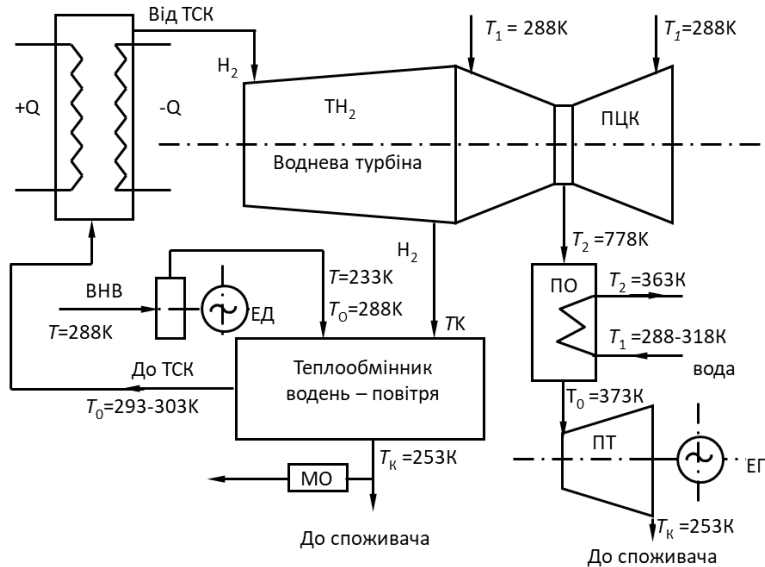


Рис. 5.23. Схема теплоутилізаційної енергохолодильної установки на базі ТСК: ТЕ – теплообмінник Н₂ – повітря; МО – мастилоохолоджувач; ТСК – термосорбційний компресор; ТН₂ – турбіна воднева; ПЦК – повітряний відцентровий компресор; ПО – повітроохолоджувач; ПТ – повітряна турбіна; ЕГ – електрогенератор; ВНВ – високонапорний вентилятор

Тепловий розрахунок схеми енергохолодильної установки з ТСК дозволив визначити її основні технічні характеристики.

По першій лінії при охолодженні повітря воднем передана теплова потужність становить 927,3 кВт, що дозволяє охолодити 26,34 кг/с повітря, яке подається вентилятором, до 253 К.

По другій лінії за умови зниження температури повітря у П до 373 К

передана воді теплова потужність складе 3473,6 кВт, що дозволяє нагріти 11 кг/с (3980 кг/год) води від температури 288 К до 363 К. Потенційна енергія повітря після П, використана в повітряній турбіні, дозволяє одержати 843 кВт механічної потужності або при ККД генератора $\eta_r = 0,98$ – 825 кВт електричної потужності. Загальний обсяг охолодженого до $T_k = 253$ К повітря в схемі із зазначеними параметрами складе 89310 м³/год.

Розглянута схема використання турбокомпресора, будучи по суті тригенераційною, дозволяє одержати:

- електричну енергію;
- тепло у вигляді гарячої води для опалення;
- холодне повітря для промислових цілей.

Зведені техніко-економічні характеристики енергоохолодильної установки з ТСК наведено в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Техніко-економічні показники енергоохолодильної установки з ТСК

Показник	Позначення	Розмірність	Величина
1	2	3	4
Маса ТСК	$m_{ТСК}$	кг	25,2·103
Габарити ТСК	м	$L \times b \times h$	1,7×2,1×3,2
Вид сорбенту	–		LaNi ₅ H _x
Температура теплоносія (вода)	T_2	К	423
Температура холодоагента (вода)	T_x	К	293
Тиск теплоносія	p_2	МПа	0,53
Тиск холодоагента	p_x	МПа	0,21
Теплова потужність, що утилізується у ТСК	$Q_{ут}$	МВт	22
Продуктивність ТСК	$G_{ТСК}$	кг/с	1,0252
Тиск нагнітання в ТСК	p_n	МПа	10,0
Тиск всмоктування в ТСК	p_v	МПа	0,3

Продовження табл. 5.6

1	2	3	4
Маса турбокомпресорного агрегату	m_T	кг	2,4·10 ³
Габарити турбокомпресорного агрегату	м	L×b×h	1,3×1,5×2,1
Потужність водневої турбіни	N_T	МВт	4,2
Холодопотужність установки	Q_x	МВт	1,37
Виробіток електроенергії	N_e	кВт	825
Тепло, передане споживачеві	Q_T	МВт	3,47
Коефіцієнт використання теплоти, що утилізується	$K_{\Psi,\eta}$	%	12,9

У результаті аналізу режимних параметрів турбіни було проведено оцінку соплових і робочих лопаток і діапазон зміни частоти обертання ротора в комплексі з необхідною мінімальною витратою водню. Було встановлено, що при початкових параметрах водню (тиск $p_0 = 10$ МПа й температура T_0^* від 525 до 570 К) і частоті обертання ротора $n = 35000$ об/хв можливо за останнім ступенем турбіни одержати водень із температурою нижче температури навколишнього середовища. Отриманий холод може бути з успіхом використаний у системі водневого охолодження потужних турбоелектрогенераторів, що становлять значну частину парку електрогенеруючого устаткування енергетичної галузі України.

Варіант використання водню як робочого тіла в енергетичних установках, що пропонується, базується на наявному досвіді експлуатації потужних турбогенераторів із водневим охолодженням. Наразі на енергетичних підприємствах України (ТЕС і АЕС) встановлено 112 турбогенераторів з водневим охолодженням. Наявна на ТЕС і АЕС

інфраструктура для одержання водню, його розподілу й контролю над безпекою експлуатації дозволяє усунути технологічні складності й зняти психологічний бар'єр на шляху більш широкого використання водню в енергетиці.

Втілення пропонованих технологічних рішень по створенню нового типу компресорного устаткування й високоефективних турбоперетворювачів відкривають перспективи створення широкого кола спеціалізованих теплоенергетичних установок, що дозволить підвищити рівень використання низькопотенційної теплоти на енергетичних підприємствах України, створить реальні передумови для зменшення теплового забруднення навколишнього середовища й буде важливим кроком на шляху реалізації програми інтеграції енергетики України в єдину загальноєвропейську систему [17–21].

5.3. Перспективи застосування термосорбційних компресорів у водневозріджуючих установках

Принципове конденсування газів може бути проведено трьома способами:

- 1) відводом тепла за незмінного тиску p_{oc} і температур, що змінюються в межах від T_{oc} до температури фазового перевтілення;
- 2) відводом частини тепла за p_{oc} в процесі ізотермічного стиску з наступним ізобарним охолодженням при температурах, що знижуються;
- 3) ізотермічним стиском газу з відводом тепла при T_{oc} з наступним адіабатним розширенням до кінцевого стану при p_{oc} .

У першому випадку для конденсування газу необхідна спеціальна система, що працює за рахунок витрати роботи від зовнішнього джерела.

У другому варіанті робота, що необхідна для конденсування, частково витрачається на попередній стиск і частково на забезпечення функціонування системи.

У третьому – перехід у конденсований стан може бути здійснений тільки в результаті стиску й розширення самої речовини, що конденсується. Необхідна для цього робота витрачається на стиск, при цьому частина роботи, витраченої на стиск, вертається при наступному

розширенні. Цей процес на практиці не застосовується, тому що для його здійснення необхідні тиски в сотні тисяч мегапаскалів.

У всіх трьох випадках при оборотному: проведенні процесів сумарна робота має бути однаковою при тих самих початкових і кінцевих параметрах та дорівнювати різниці ексергій

$$l_{\text{мін}} = e_{\text{к}} - e_{\text{п}},$$

де індекс «п» ставиться до початкового стану, а «к» – до кінцевого.

Значення $l_{\text{мін}}$ може бути визначене безпосередньо за ei -діаграмою даної речовини. Стосовно до зрідження ця величина показана на ei -діаграмі на рис. 5.24 для всіх трьох процесів.

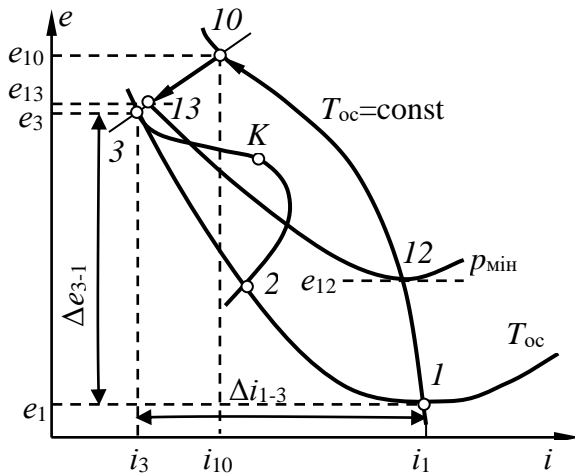


Рис. 5.24. Процеси переходу газу в рідкий і твердий стан у ei -діаграмі.

Перший процес зображується лінією 2-3. Робота в цьому випадку $l_{\text{ст}}=e_3-e_1$, тепло, що відводиться $q_{\text{ст}}=i_1-i_3$. Другий процес – лінією 1-12-13-3. На стиск у компресорі затрачується робота $l_{\text{ст}}=e_{12}-e_1$, на охолодження – робота $l_0=e_{13}-e_{12}$ (тепло, що виділяється при цьому, дорівнює $i_{12}-i_{13}$).

Робота, що повертається при ізоентропному розширенні, дорівнює $l_d = e_{13} - e_3$. Сумарна витрата роботи $l_{\text{мін}} = e_{12} - e_1 + e_{13} - e_{12} - (e_{13} - e_3) = e_3 - e_1$. Нарешті, у третьому процесі 1-12-10-3 при ізотермічному стиску витрачається робота $e_{\text{ст}} = e_{10} - e_1$ (при цьому виділяється тепло $i_1 - i_{10}$) і при ізоентропному розширенні повертається робота $e_d = e_{10} - e_3$. Сумарна витрата роботи залишається колишньою $l_{\text{мін}} = e_{10} - e_1 - (e_{10} - e_3) = e_3 - e_1$.

Процеси, пов'язані зі зрідженням газів, належать до числа досить енергоємних. Так, електрична потужність установки продуктивністю 1 т/год становить: для сухого льоду CO₂ 125–150 кВт, рідкого кисню 1200–1500 кВт, рідкого водню (60–80)·10³ кВт. Ексергетичний ККД таких процесів η_e не перевищує 20–25 %, а в ряді випадків 10 %, тобто витрата енергії в 4–10 разів більша, ніж відповідна ідеальна робота в циклі.

На практиці процеси зрідження газів у переважній більшості випадків засновані на процесах, що зводяться до другого типу ідеального процесу зрідження, тобто до комбінації зовнішнього й внутрішнього охолодження газу, що конденсується.

Приклад такої технологічної схеми водневозріджуючої установки наведено на рис. 5.25 [22]. Енергетичний баланс для замкнутого контуру, обмеженого штриховою лінією на рис. 5.25, має вигляд

$$i_1 + q_{i3} = y i_5 + (1-y) i_7 + q_x \quad (5.12)$$

де q_x – питомий відвід тепла у випарнику холодильної установки на 1 кг зрідженого газу.

Після відповідних перетворень рівняння (5.12) одержимо:

$$y = \frac{\Delta i_T - \Delta i_n + q_x - q_{i3}}{q_{\text{сп}} - \Delta i_n}.$$

При додатковому охолодженні ентальпія стисненого газу на виході з теплообмінника V визначається за формулою

$$i_3 = i_2 - (1-y)(i_1 - i_6) - q_x.$$

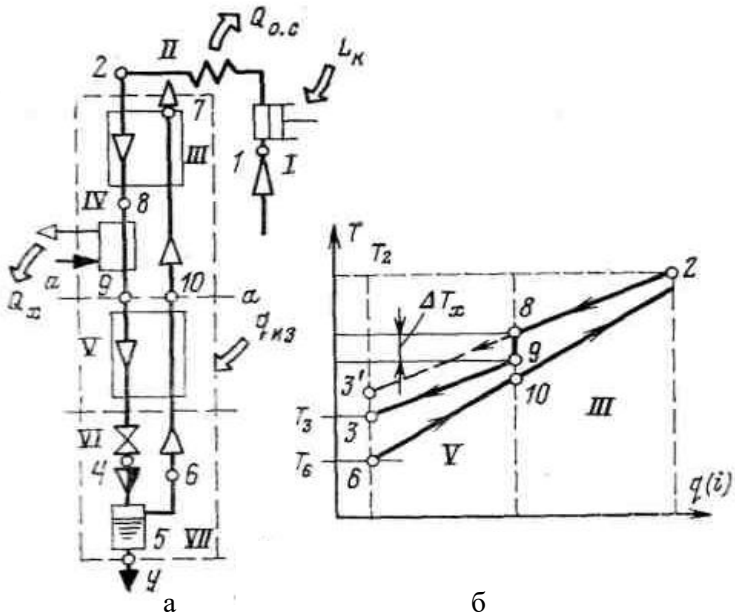


Рис. 5.25. Система з зовнішнім відводом тепла в ступені попереднього охолодження (СПО): а – схема; б– перебіг температур на $Tq(i)$ -діаграмі; I – компресор; II – холодильник; III – попередній теплообмінник; IV – випарник; V – теплообмінник неохолоджуваної частини СПО; VI – дросель; VII – відокремлювач рідини

При відсутності додаткового охолодження

$$i'_3 = i_2 - (1-y)(i_7 - i_6); i'_3 > i_3.$$

При $p_2 = \text{const}$ та $p_1 = \text{const}$ $T'_3 > T_3$.

Зниження T_3 приводить до додаткового зменшення втрат ексергії в теплообміннику й дроселі.

При розрахунках питомої витрати роботи в процесах з додатковим охолодженням необхідно враховувати також витрату роботи в додатковій

холодильній установці.

Питома витрата електроенергії на 1 кг зрідженого газу визначається в установках з додатковим охолодженням за формулою

$$N = \frac{1}{y} \left(\frac{e_2 - e_1}{\eta_{\text{із,к}} \eta_{\text{ем,к}}} + \frac{q_x}{\varepsilon} \right),$$

де ε – холодильний коефіцієнт установки, що виводить із процесу тепло q_x .

У цьому випадку коефіцієнт корисної дії водневозріджуючої установки дорівнює

$$\eta_e = \frac{y l_x}{(e_2 - e_1) / \eta_{\text{із,к}} \eta_{\text{ем,к}} + l_x},$$

де $l_x = q_x / \varepsilon$.

Попереднє охолодження в цьому випадку є не тільки засобом зниження витрати енергії на зрідження газів. Для газів з температурою інверсії $T_{\text{інв}}$ нижче, ніж $T_{\text{ос}}$, воно являє собою необхідну умову здійснення зрідження за допомогою дросельного ефекту. Так, водень при $T > 190$ К і гелій при $T > 40$ К мають в області тисків, задіяних для зрідження, негативний дросель-ефект, що призводить до їхнього нагрівання в цьому процесі. Тому при зрідженні застосовують попереднє охолодження водню нижче 100–90 К, у якості холодоагентів для попереднього охолодження в таких процесах традиційно використовують кріоагенти з низькими температурами кипіння. При зрідженні водню використовується рідкий азот.

На рис. 5.26 показані схема та Ts -діаграма процесу зрідження водню з попереднім охолодженням азотом, що кипить під вакуумом. Стиснутий водень, проходячи через змійовик, що знаходиться в рідкому азоті, охолоджується до T_9 . При $p_m = 15$ МПа й $T_9 = 80$ К ізотермічний дросель-ефект $\Delta i_T = 188$ кДж/кг і $y = 0,17$. З подальшим зниженням температури Δi_T зростає і відповідно збільшується частка водню, що зріджується. При $T_9 = 70$ К її величина зростає й досягає значення 0,3.

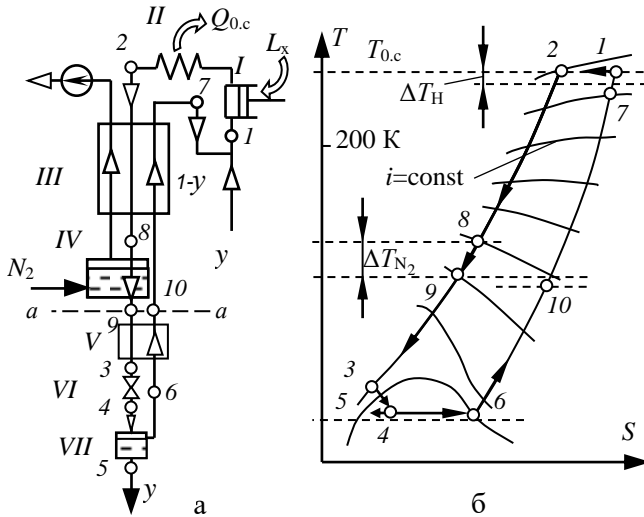


Рис. 5.26. Схема зрідження водню із зовнішнім охолодженням рідким азотом (а) і процес на Ts -діаграмі (б): I – компресор; II – холодильник; III – попередній теплообмінник; IV – ванна з рідким азотом; V – теплообмінник неохолоджуваної частини СПО; VI – дросель; VII – відокремлювач рідини

Враховуючи, що основний внесок в енергоємність зрідження вносить процес компримування водню, економічність процесу можна підвищити шляхом зменшення витрат первинної енергії на стиск газу за рахунок застосування термохімічної технології компримування водню.

Застосування для стиснення водню термосорбційного компресора, що використовує як адсорбент LaNi_5 , дозволяє підвищити ефективність стиснення при співвідношенні кінцевого p_k і початкового p_n тисків $p_k/p_n > 20$. Перевага термосорбційного компресора в порівнянні з механічним у тому, що для стиснення газу використовується енергія у формі низькопотенційного тепла, рівень якого (якщо врахувати, що в зріджувальній установці газ стискати вище 160 атм недоцільно) складає 210–215 °С.

Крім того, застосування абсорбційного теплового насоса [23, 24], що використовує високопотенційне тепло Q_B на рівні $660\div 800$ К, дозволяє знизити витрати теплової енергії на 30–40 %:

$$\frac{Q_B}{Q_C} = \frac{\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_K}}{\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_B}} \approx 0,6\div 0,7,$$

де Q_C – тепло, яке необхідно підвести до ТСК на рівні $T_C = 483$ К; $T_H = 300$ К; T_B – від 660 до 800 К.

Залежність співвідношення Q_B/Q_C від температури T_B при $T_C = 210$ °С представлена на рис. 5.27.

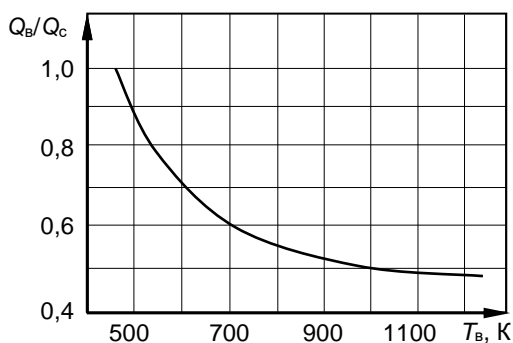


Рис. 5.27. Залежність співвідношення Q_B/Q_C від температури T_B , при $T_C = 483$ °С

Дослідження показують, що перетворення теплоти, отримуваної при згорянні палива на тепловій електричній станції, в роботу стиснення водню за допомогою механічного компресора з електроприводом характеризується ступінню термодинамічної досконалості на рівні 0,183 [25].

Для порівняння розглянемо термодинамічні характеристики стиснення водню в термосорбційному компресорі, створеному для

водневозріджуючої установки. Згідно експериментально встановленій залежності $\ln p = f(1/T)$ для металогідриду $\text{LaNi}_{4,8}\text{AlH}_{0,2}$, при нагнітанні водню з підвищеним тиском від 0,1 до 15 МПа необхідно мати джерело теплоти з температурним потенціалом 500 К та холододжерело з температурою 293 К [26]. Ступінь термодинамічної досконалості термохімічного способу перетворення теплоти при зазначених параметрах в енергію стиснутого водню складає 0,575.

В розглянутому випадку ступінь термодинамічної досконалості термохімічного стиснення майже в 3 рази перевищує аналогічний показник при реалізації механічного компримування.

Зважаючи на високу термодинамічну ефективність термохімічного стиснення, вважається доцільним додавання металогібридного ТСК до схем водневозріджуючої установки. Металогібридний термосорбційний компресор може слугувати не тільки базовим агрегатом зріджуючої або рефрижераторної установки, але й використовуватися в додатковому холодильному контурі. Це дозволяє виключити зі схеми попереднє азотне охолодження.

Розглянемо схему воднево-зріджувальної установки з термохімічним стисненням, яку наведено на рис. 5.28.

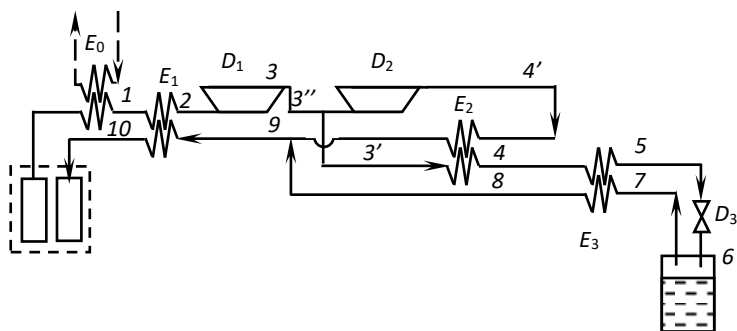


Рис. 5.28. Схема циклу зрідження водню з розщепленням газу високого тиску на холодильний та зріджувальний потоки

У точці 3 газ високого тиску розділяється на два потоки: y – витрата газу в зріджуючому контурі, а $(1 - y)$ – витрата газу в холодильному контурі, де він розширюється в турбодетандері D_2 до тиску p_{10}

$$I_2 = i_2 = I_1 - (I_{10} - I_d) = i_1 - [(1-X)i_{10} - (1-y)i'_s - (1-x)yi_8],$$

де $X = xy$ – сумарний коефіцієнт зрідження установки; x – коефіцієнт зрідження зріджуючого контуру.

Ентальпія робочого тіла в точках, зображених на схемі, відповідно дорівнює

$$I_3 = i_3 = i_2 - l_1,$$

$$I_4 = (1-y)i_4 = i_3(1-y) - l_2(1-y),$$

$$I_4 = yi_4 = yi_3 - (1-y)(i_3 - i_4) = i_3 - (1-y)i'_s - (1-y)l_2,$$

$$I_5 = yi_5 = I_4 - (I_2 - I_1) = yi_4 - (1-x)y(i_8 - i_7),$$

$$(1-x)yi_7 = yi_5 - xyi_1,$$

$$yi_5 = i_1 - (1-xy)i_{10} + (1-y)i'_s + (1-x)yi_8 - l_1(1-y)i'_s - (1-y)l_2 - (1-x)yi_8 + yi_5 - xyi_1.$$

Використовуючи параметри цикла маємо наступний баланс ентальпій в характерних точках процесу зрідження водню

$$i_1 - i_{10} + xy(i_{10} - i_{3p}) - (1-y)l_2 = 0.$$

З останнього рівняння можна визначити величину сумарного коефіцієнта зрідження

$$X = xy = \frac{l_1 + (1-y)l_2 - (i_1 - i_{10})}{i_{10} - i_{3p}} = \frac{l_{\text{сум}} - (i_1 - i_{10})}{i_{10} - i_{3p}},$$

де $l_{\text{сум}}$ – сумарна робота, здійснена газом в установці.

Іноді з експлуатаційних міркувань доцільне формування схеми зріджуючої установки з двома компресорами (рис. 5.29), один з яких забезпечує роботу холодильного контуру, а інший – зріджуючого контуру.

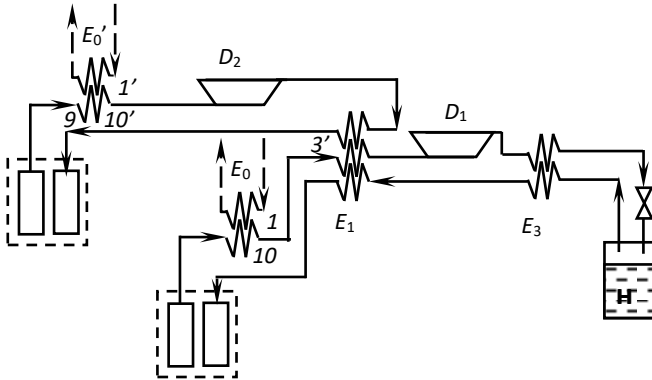


Рис. 5.29. Двокаскадна схема зрідження водню з двома компресорами

Сумарна витрата газу в обох контурах, як і в попередніх схемах, становить 1 кг, причому в зріджуючому контурі витрачається у кг, а в холодильному – $(1-y)$ кг газу.

В разі, якщо виконуються співвідношення

$$T_1 = T_1'; T_{10} = T_{10}'; p_1 = p_1'; p_{10} = p_{10},$$

маємо $i_1 = i_1'; i_{10} = i_{10}'$.

З урахуванням втрат холоду до навколишнього середовища, отримаємо

$$X = \frac{l_{\text{сум}} - (i_1 - i_{10})q_{\text{пот}}}{i_{10} - i_{\text{зр}}}.$$

На підставі аналізу розглянутих схем можна зробити висновок про те, що в схемі без додаткового джерела холоду коефіцієнт зрідження пропорційний роботі, здійсненій в схемі стиснутим і охолодженим до

температури навколишнього середовища газом.

В результаті узагальнення отриманих результатів було запропоновано двокаскадну схему зріджувальної установки з використанням окремих ТСК в кожному контурі. Установки такого типу можуть бути використані для повторного ожигення водню, що випарувався при його тривалому зберіганні (рис. 5.30).

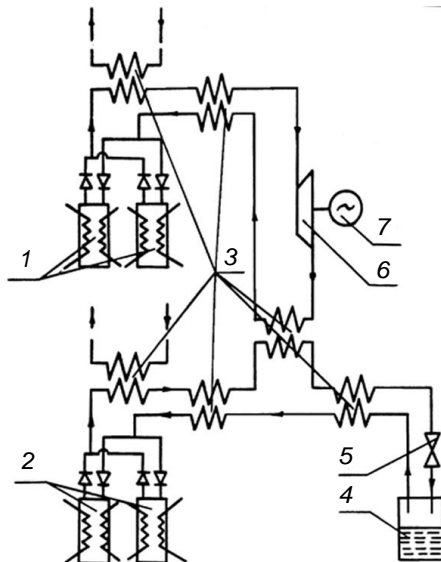


Рис. 5.30. Схема водневозріджувальної установки на базі ТСК:

1 – ТСК холодильного контуру; 2 – ТСК водневозріджувального контуру; 3 – теплообмінники; 4 – ємність для рідкого водню;

5 – дросельний пристрій; 6 – детандер;

7 – навантажувальний пристрій

Молекулярний водень, протій та його ізономи трітій і дейтерій, в залежності від відносної орієнтації ядерних спінів атомів існує в двох модифікаціях: пароводень ($p\text{H}_2$), який має антипаралельну орієнтацію ядерних спінів і парні ротаційні квантові числа та ортоводень ($o\text{H}_2$), що має паралельні ядерні спіни й непарні ротаційні квантові числа. [27]

Спонтанне перевтілення однієї модифікації в іншу відбувається настільки повільно, що ці модифікації можна розглядати як речовини, що розрізняються термічними й іншими фізичними властивостями в широкому колі параметрів стану. Помітні відмінності у властивостях цих газів спостерігаються за низьких температур ($T \leq 200$ К) у відносно невисоких тисках ($P \leq 10$ МПа). В рідкій фазі о-р конверсія H_2 може проходити з помітною швидкістю, особливо за наявності каталізатора, й супроводжується виділенням теплоти. Рівноважний орто-пара склад водню залежить від температури. При відносно високих температурах ($T > 200$ К) склад практично незмінний і складає 75 % о H_2 і 25 % р H_2 . Водень такого складу називають нормальним воднем.

При зберіганні рідкого водню необхідно зважати на те, що при зрідженні водню утворюються дві модифікації: орто- і пара- водень у співвідношеннях приблизно 3:1. При зрідженні водню до низької температури (20 К) необхідно проводити каталітичну конверсію орто-водню у його більш стабільну пара-форму до стану рівноваги (99,8 % пара-форми), щоб уникнути спонтанного встановлення рівноваги, що супроводжується виділенням тепла (1675 КДж/моль), яке призводить до випаровування зрідженого водню. Тож, ємності для зберігання наповнюються високозбагаченим (95 %) пароводнем.

Дослідження випаровування рідкого водню, маючого у складі за об'ємом 25 % п- H_2 , й рідкого водню, маючого у складі 92 % п- H_2 , показали, що після доби зберігання втрати від випаровування у нормального водня складають 20 %, після 4-х діб – 42 % й після 7-х діб – 50 %.

Для водня, маючого у складі 92 % п- H_2 , ці втрати складають відповідно 5 і 8 % .

Вивчення зміни швидкості спінін-ізомерного гомомолекулярного обміну молекул водню гідридоутворюючих інтерметалічних сполук рідкісноземельних і перехідних металів і засвідчило ефективність їх використання для каталізу о-р-конверсії. Встановлено (рис. 5.31), що гідридоутворюючі інтерметаліди прискорюють о-р-конверсію молекул водню, що в поєднанні з термохімічним стиском підвищують ефективність процесів зрідження водню.

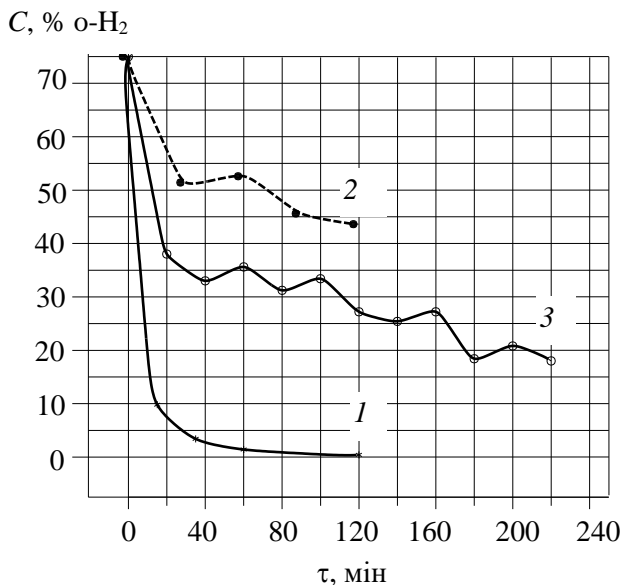


Рис. 5.31. Залежність о-р-складу в рідкому водні ($T = 20,4 \text{ K}$) від часу процесу конверсії:
 1 – еталонний каталізатор $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 2 – LaNi_5H_x ;
 3 – LaNi_5 (дегідрований)

Додатковими перевагами використання ТСК в схемах водневозроджувальної техніки є висока чистота компримованого газу, відсутність рухомих частин, динамічна урівноваженість та безшумність при роботі.

Високий ступінь стиснення водню і, внаслідок, малі питомі об'єми робочого тіла, що рухається в турбодетандері, накладають певні умови як на вибір типу проточної частини, так і на кількість ступенів. Відомі типи ступенів турбіни – осьові, доцентрові, відцентрові – дозволяють провести вибір раціональної форми проточної частини турбодетандера з урахуванням найбільш раціональної геометрії, що забезпечує високу економічність і технологічність.

Конструювання лопатевих машин з різними робочими тілами при збереженні однакових значень критеріїв Маха та Ейлера призводить до

значного збільшення окружної швидкості u робочого колеса при використанні газів, для яких характерні більші швидкості звуку (H_2 , He). Зростання швидкості u зазвичай стримується умовами міцності ступенів. Тому турбомашини на легких газах проектують, виходячи з умови зниження значення u , що призводить до збільшення числа ступенів. Це є небажаним показником. Тому для зменшення кількості ступенів при використанні в якості робочого тіла легких газів необхідно обирати параметри ступенів з урахуванням збільшення їх питомої роботи. З цією метою розглянемо більш детально питання раціонального формування конструктивного вигляду окремих елементів турбоагрегата, який використовує водень як робоче тіло, для турбодетандера з наступними термогазодинамічними характеристиками: повний тиск на вході – 10,0 МПа; повна температура на вході – 293 К; масова витрата робочого тіла – 1,0 – 1,1 кг/с; ступінь пониження повного тиску – 33; частота обертання ротора – 35000 об/хв.

Для вибору варіанта конструкції ступенів турбодетандера було проведено розрахункове дослідження трьохмірних в'язких течій, котре виконувалося з використанням програмного комплексу FlowER. В комплексі реалізовано наступні елементи математичної моделі: осереднені за Рейнольдсом нестационарні рівняння Нав'є-Стокса, двопараметрична диференційна модель турбулентності SST Ментера, неявна квазімонотонна ENO-схема підвищеної точності [28, 29].

Геометричну форму каналів ступенів проточних частин, що досліджуються, розроблено за допомогою метода, в якому профілі лопатей описуються кривими четвертого порядку [30–32].

Аналіз результатів розрахункового дослідження дозволив визначити основні геометричні характеристики ступенів турбодетандера. На рис. 5.32 представлено вигляд двох варіантів першого ступеня (радіально-осьового та осьового типів) і останнього ступеня (осьового типу), а в табл. 5.7 надано їх основні геометричні характеристики.



Рис. 5.32. Вигляд ступенів, що досліджуються:

а – перший ступінь радіально-осьового типу; б – перший ступінь осьового типу; в – останній ступінь осьового типу

Таблиця 5.7

Основні геометричні характеристики ступенів, що досліджуються

Параметр	Перший ступінь				Останній ступінь	
	Радіально-осьовий		Осьовий		Осьовий	
	НА	РК	НА	РК	НА	РК
Кількість лопатей	40	15	40	80	18	20
Діаметр по вхідній кромці, м*	0,23	0,2	0,105	0,105	0,138	0,138
Діаметр по вихідній кромці, м*	0,204	0,105	0,105	0,105	0,138	0,138
Висота каналу на вході, м	0,002	0,002	0,005	0,005	0,038	0,038
Висота каналу на виході, м	0,002	0,005	0,005	0,005	0,038	0,038
Ефективний кут решітки, град	12,1	23,8	10,8	16,5	14,4	13,6
* за середнім перерізом; НА – направляючий апарат; РК – робоче колесо.						

В табл. 5.8 надано інтегральні газодинамічні характеристики розроблених ступенів. Останній ступінь осьового типу має достатньо високі інтегральні аеродинамічні характеристики як за рівнем втрат кінетичної енергії й внутрішнього ККД, так і за ступенем пониження повного тиску.

Таблиця 5.8

Інтегральні газодинамічні характеристики ступенів

Параметр	Перший ступінь		Останній ступінь
	Радіально-осьовий	Осьовий	Радіально-осьовий
Масова витрата, кг/с	1,075	1,067	1,048
Ступінь пониження повного тиску	1,64554	1,24047	1,52934
Абсолютний кут вихода потоку (від осьового напрямку), град	2,25	-0,2	-2,59
Втрати кінетичної енергії, %	9,3 %	11,46 %	8,01 %
Втрати кінетичної енергії з вихідною швидкістю, %	2,3 %	3,35 %	4,33 %
Внутрішній ККД, %	90,7 %	88,34 %	91,99 %
Потужність ступеня, кВт	970,062	417,863	451,376

Внаслідок дослідження можна зазначити, що розроблена методика визначення діапазона параметрів робочого тіла дозволяє обирати вхідні характеристики для створення турбіни, робочим тілом якої є водень.

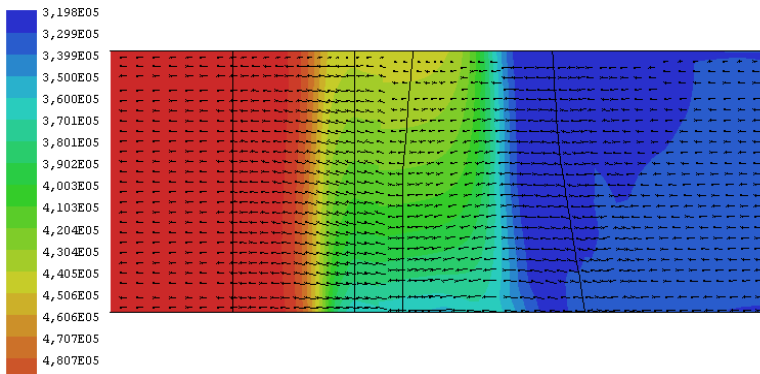
Аналіз термогазодинамічних параметрів водневого турбодетандера дозволив визначити діапазон коливання частоти обертання ротора, конструктивні особливості й геометричні характеристики соплових та робочих лопаток. За розрахунками встановлено, що мінімальна висота лопаток для турбодетандерів промислового призначення може бути прийнята такою, що дорівнює 10 мм, що вимагатиме застосування парціальних ступенів в турбіні.

На рис. 5.33 представлено візуалізацію течії по середнім розрізам в двох площинах, а в табл. 5.8 надані інтегральні газодинамічні характеристики останнього ступеня турбодетандера.

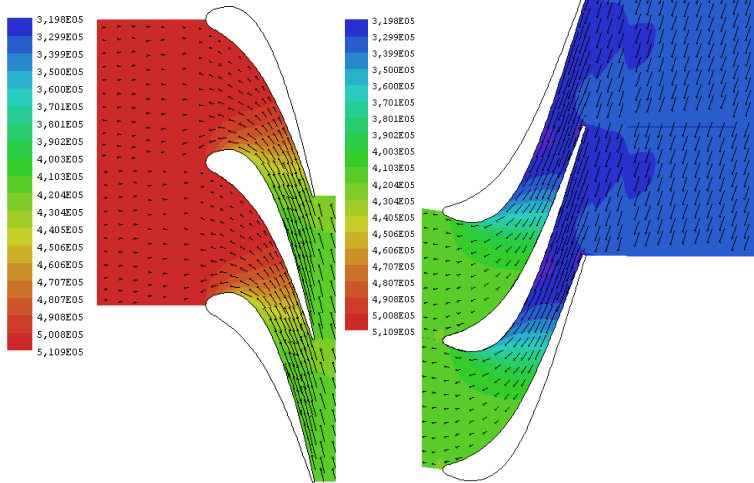
З наведених результатів випливає, що в запропонованій проточній частині має місце задовільна картина обтікання течією водню лопатевих апаратів, а ступінь має достатньо високі інтегральні аеродинамічні характеристики як за рівнем втрат кінетичної енергії й внутрішнього ККД, так і за ступенем пониження повного тиску.

Для вдосконалення техніко-економічних характеристик зрідження водню показано можливість застосування термохімічної технології стиснення робочого тіла в водневозріджуючих установках, працюючих з турбодетандерним розширенням потоку. З метою забезпечення високої аеродинамічної вдосконалості останнього ступеня запропоновано варіант конструкції зі змінним за висотою профілем лопаті та визначено її основні характеристики. Отримані дані дозволять сформулювати конструктивний вигляд турбодетандера високого тиску з рівнем сумарного внутрішнього ККД 90 %. Сумарна кількість ступенів в розширюючій машині, що необхідна для забезпечення пониження тиску від 15,0 МПа до 0,3 МПа, буде складати від 5 до 19.

На підставі результатів профілювання елементів проточної частини водневого турбодетандера, отриманих з використанням даних розрахунково-теоретичного дослідження трьохмірних в'язких течій, проведено порівняльний аналіз режимних і конструктивних характеристик вхідних радіально-осьового та осьового ступенів турбомашини, встановлено термодинамічну перевагу радіально-осьового варіанта конструкції.



а



б

в

Рис. 5.33. Ізолії тиску й вектори швидкості в останньому ступені: а – середній розріз у меридіональній площині; б – середній розріз каналу НА; в – середній розріз каналу РК

6.1. Аналіз ризиків виникнення небезпечних ситуацій при експлуатації металогідридних установок

Наразі розробки водневих енергетичних установок, з металогідридними компресорами, перебувають на стадії проєктування й відпрацювання окремих вузлів і виготовлення дослідно-промислових зразків. Одним з найважливіших показників, які зумовлюють перспективи реального використання водневих установок, є їх надійність і безпека в умовах промислової експлуатації.

Для цього необхідно дослідити методи з виявлення потенційно «слабких» місць у відношенні надійності і безпеки водневої установки та розробка рекомендацій щодо створення об'єкту із необхідними експлуатаційними показниками. Режим роботи установки на базі ТСК в залежності від призначення об'єкту може бути стаціонарним або перехідним. Стаціонарний режим роботи характеризується безперервною роботою об'єкта на незмінних параметрах впродовж терміну до планового зупинення. В цьому випадку надійність технічних компонентів установки зменшується рівномірно і показником їх надійності може виступати імовірність безвідмовної роботи (ІБР) за час безперервної експлуатації.

Перехідний режим характеризується змінною роботою об'єкта, що включає: період очікування, включення і зупинення на вимогу за графіком споживача енергії та виконання завдання протягом визначеного терміну τ . Тобто, при перехідному режимі роботи елементи системи значну частину терміну експлуатації знаходяться в режимі очікування використання. У разі необхідності підключення їх до роботи необхідно забезпечити безвідмовну роботу об'єкта протягом визначеного терміну. У

період очікування об'єкт не виконує свою функцію, але має бути в режимі готовності до застосування за призначенням. Надійність об'єкта, що працює в реальних умовах, характеризують показниками, що включають коефіцієнт готовності, коефіцієнт спрацьовування на вимогу, функцією загальної готовності, функцією оперативної готовності та коефіцієнтом оперативної готовності [1, 2].

З технологічної точки зору енерготехнологічна установка з ТСК являє собою послідовне з'єднання функціональних структур, що налічують:

а) систему підведення необхідної кількості тепла;

б) систему стиску робочого тіла, що складається з одного або декількох ТСК, які забезпечують генерацію водню з необхідними параметрами;

в) систему перетворення енергії газових потоків.

Відмова будь-якої однієї системи з трьох, що перераховані вище, призводить до аварійної зупинки роботи установки в цілому. Аналіз структурної надійності такого об'єкта здійснюється на основі розрахунку надійності послідовного поєднання відповідних елементів об'єкту.

У практиці проектування складних технічних об'єктів існує безліч типів поєднання елементів між собою в кожній системі. Для створення високонадійних об'єктів застосовується така компоновка складових, яка забезпечує резерв часу на відновлення системи в разі їх відмови, для чого використовується метод резервування.

Енергетичні установки, що використовують водень, є небезпечними об'єктами і тому завжди існує ненульова імовірність появи аварій різних масштабів. Якщо обмежити аналіз безпеки металогідридних енергетичних комплексів дослідженням аварій, пов'язаних тільки з відмовами устаткування, то проблема пожежовибухобезпеки таких установок зводиться до оцінки їх надійності в процесі експлуатації, в зв'язку з чим розглянемо цю проблему саме з таких позицій. Цій проблемі присвячені численні роботи, наприклад [3–5], в яких характеристики надійності об'єктів (безвідмовність, довговічність, ремонтпридатність) вимірюють відповідними показниками. Перелічимо деякі показники надійності, що найбільш широко застосовуються на

практиці.

Імовірність безвідмовної роботи – це імовірність того, що в межах заданої наробки $T^{\text{зад}}$ відмова об'єкта не виникне, тобто

$$P(t) = P(T^{\text{зад}} \geq t), t \geq 0.$$

Відповідно імовірність відмови (ІВ) об'єкта буде дорівнювати

$$Q(t) = 1 - P(t), t \geq 0.$$

Функція $Q(t)$ являє собою інтегральну функцію розподілу $F(t)$ випадкової величини $T^{\text{зад}}$ – наробку об'єкта до відмови. Якщо функція $Q(t)$ така, що диференціюється, то її похідна є диференціальним законом розподілу $f(t)$ наробку $T^{\text{зад}}$ до відмови.

Середній наробок до відмови – математичне очікування наробку $T^{\text{зад}}$ до першої відмови:

$$T_{\text{сер}} = \int_0^{\infty} t f(t) dt.$$

Інтенсивність відмови – це умовна імовірність того, що випадкова величина наробку об'єкта до відмови $T^{\text{зад}}$ прийме значення в як завгодно малому одиничному інтервалі біля точки $t - [t, t+(dt=1)]$ – за умови, що ліворуч цієї точки значення випадкової величини не реалізувалося. Тобто

$$\lambda(t) = P\{t \leq T^{\text{зад}} < t + (dt = 1) / T^{\text{зад}} \geq t\}.$$

Інтенсивність відмови пов'язана з іншими показниками безвідмовності

$$P(t) = \exp\left(-\int_0^t \lambda(t) dt\right)$$

та

$$f(t) = \lambda(t) \exp\left(-\int_0^t \lambda(t) dt\right)$$

Чисельні значення показників надійності об'єктів можна одержати шляхом статистичної обробки результатів спостережень.

Статистична оцінка імовірності безвідмовної роботи

$$P(t) = \frac{N(t)}{N_0} = \frac{N_0 - n(t)}{N_0},$$

де N_0 – загальна кількість зразків, що знаходяться на випробуванні; $N(t)$ – кількість справно працюючих зразків у момент часу t ; $n(t)$ – кількість зразків, що відмовили впродовж часу t .

Статистична оцінка інтенсивності відмов

$$\lambda(t) = \frac{n(t, t + \Delta t)}{N_{\text{сер}} \Delta t},$$

де $N_{\text{сер}} = \frac{N(t) + N(t + \Delta t)}{2}$ – середня кількість справно працюючих зразків на інтервалі $[t, t + \Delta t]$.

Статистична оцінка середнього часу безвідмовної роботи

$$T_1 = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i,$$

де t_i – час безвідмовної роботи i -го зразку.

Статистична оцінка параметра потоку відмов

$$\omega(t) = \frac{n(t, t + \Delta t)}{N_0 \Delta t},$$

де $N(t, t+\Delta t)$ – кількість зразків, що відмовили впродовж періоду $[t, t+\Delta t]$;
 N_0 – загальна кількість зразків, що знаходяться на випробуванні.

Коефіцієнт готовності

$$K_T = \frac{T_{\text{вн}}}{T_{\text{вн}} + T_{\text{вм}}},$$

де $T_{\text{вм}}$ – середній час роботи між відмовами (середній наробок на відмову); $T_{\text{вн}}$ – середній час відновлення.

Одержання оцінок показників надійності елементів і одержання оцінок показників надійності всієї системи розрізняються між собою. Наразі залишаються проблематичними розрахунки надійності складних технічних систем довільної структури до яких відносяться і металогідридні установки.

На етапі проектування енергетичних установок формуються всі їхні основні якості, включно з показниками надійності і безпеки. Звичайно забезпечення цих якостей на високому рівні збільшує вартість виготовлення, монтажу, експлуатації та ремонту установок. Як і будь-які технічні системи металогідридні установки можуть бути спроектовані з меншою або більшою надійністю, або з меншою або більшою безпекою. Для забезпечення необхідних рівнів цих якостей об'єктів з позиції теорії надійності існують визначені технічні рекомендації. Так, у роботі [6] наведено перелік основних шляхів забезпечення і підвищення надійності технічних систем.

Схемні методи:

- а) створення схем з мінімально необхідною кількістю елементів;
- б) застосування резервування;
- в) створення схем, що не припускають небезпечних і масштабних наслідків відмови елементів.

Конструктивні методи:

- використання елементів з малою величиною інтенсивності відмов;
- забезпечення можливості полегшених режимів роботи елементів;
- раціональний вибір сукупності контрольних параметрів;

- раціональний вибір допусків на зміну основних параметрів елементів і систем;
- захист елементів від вібрацій і ударів;
- уніфікація елементів і систем;
- автоматизація контролю та індикація несправностей;
- зручність підходів для обслуговування і ремонту.

Експлуатаційні підходи:

- підвищення кваліфікації обслуговуючого персоналу;
- застосування достовірних методів контролю і прогнозування технічного стану елементів і систем;
- обґрунтування термінів і обсягів технічного обслуговування і ремонту елементів і систем, заснованих на застосуванні методів теорії надійності;
- обґрунтування термінів служби елементів і систем.

Застосування тих або інших підходів до забезпечення надійності об'єкта залежить від конкретних вимог, що регламентують його експлуатаційні показники.

Більшість методів, які використовують для оцінки рівня пожежовибухонебезпеки (ПВН) об'єктів, умовно можна розділити на два класи [7 – 14].

Методи, що засновані на індексації ПВН, дозволяють одержувати оцінки умовного рівня ПВН. Їх доцільно використовувати при ранжируванні металогібридної системи (МС). Стохастичні методи орієнтовані на одержання оцінок імовірності виникнення пожежовибухонебезпечних ситуацій у МС. Відповідно, ці методи враховують випадковий характер виникнення пожежовибухонебезпечних подій і дозволяють одержувати оцінки фактичного рівня ПВН систем.

У першому випадку найбільш широко застосовуються методи, засновані на визначенні коефіцієнтів безпеки [7, 15, 16] або індексу ПВН [15–17, 8]. Загальним недоліком такого роду підходів до оцінки рівня ПВН систем є присутність суб'єктивного фактора, пов'язаного, у першу чергу, з вибором коефіцієнтів. У зв'язку із цим, використання подібного підходу принципово не дозволяє одержувати оцінки фактичного ступеня вірогідності.

Для розрахунку імовірності виникнення пожежі (вибуху) на діючих об'єктах або на таких, які проєктуються, відповідно до методики [14], необхідно мати у своєму розпорядженні статистичні дані, щодо виникнення різних пожежовибухонебезпечних подій на споріднених об'єктах. Імовірність виникнення пожежі на створюваних об'єктах визначають на основі показників надійності складових елементів. Це дозволяє розраховувати імовірність виходу з ладу виробничого устаткування, систем контролю й керування, а також інших пристроїв, що входять до складу установки, і вихід з ладу яких призводить до виникнення різних пожежовибухонебезпечних подій. Маються на увазі ситуації, які призводять до утворення горючого середовища та появи джерела запалювання.

Відповідно до цього, для оцінки імовірності виникнення пожежі скористаємось наступним розподілом подій. Зокрема тих, що виникають у кожному з технологічних апаратів (подія ПТА j), а також безпосередньо в об'ємі приміщення (подія ПД i), появу яких обумовлено спільним утворенням горючого середовища (подія ГС) у елементах об'єкта з подальшим утворенням в цьому середовищі джерела запалювання (подія З). Імовірність P_i (ПО) або P_j (ПТА) виникнення пожежі в розглянутому елементі об'єкта дорівнює сумарній імовірності всіх можливих попарних перетинань випадкових подій утворення горючого середовища і появи джерела запалювання

$$P(\text{ПО}) = 1 - \prod_{n=1}^N (1 - P_i(\text{ПО})),$$

де P_i (ПО) – імовірність виникнення пожежі в i -му елементі.

Цей показник визначається за формулою

$$P_i(\text{ПО}) = 1 - \prod_{k=1}^K \prod_{n=1}^N [1 - P_i(\text{ГС}_k) \cdot P_i(\text{ІЗ}_n / \text{ГС}_k)],$$

де $P_i(\text{ГС}_k)$ – імовірність появи в i -му елементі об'єкта k -го горючого середовища протягом року; $P_i(\text{ІЗ}_n / \text{ГС}_k)$ – умовна імовірність появи в i -му

елементі об'єкта n -го джерела запалювання, здатного запалити k -те горюче середовище; k – кількість видів горючих речовин; N – кількість джерел запалювання; ΓC_k – подія, що спричиняє утворення k -го горючого середовища; I_3_n – подія, що спричиняє появу n -го джерела запалювання.

Для визначення імовірності виникнення ПВН ситуації в МС на основі гідриду ІМС доцільно скористатися граф-схемою, зображеною на рис. 6.1, що об'єднує властивості граф-схем алгоритмів [18, 19] і схем дерева подій [20].

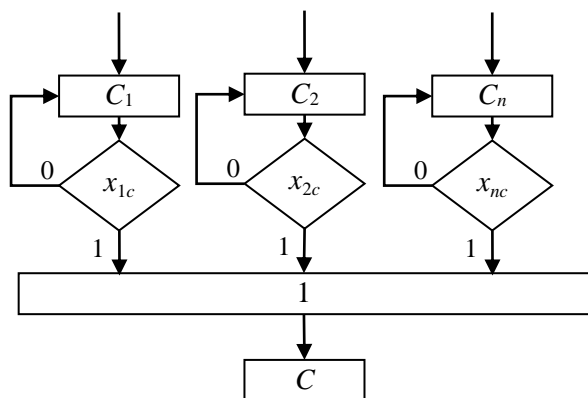


Рис. 6.1. Граф-схема виникнення пожежі (вибуху) у МС

На цій схемі прямокутниками позначені оператори C_i , $i = 1, n$ і 3 , яким відповідає виникнення пожежі в i -му елементі МС або у всій системі. Логічні оператори x_{ic} можуть приймати два значення – 0 або 1, що відповідає відсутності або появі відповідної події Q . Операторові 1 відповідає операція об'єднання подій, які виникають в процесі експлуатації системи.

Відповідно до представленої граф-схеми можна записати:

$$C = x_{1c} C_1 U x_{2c} C_2 \dots x_{nc} C_n$$

У свою чергу, імовірність виникнення ПВН ситуації в i -му елементі МС буде визначатися граф-схемою, що представлена на рис. 6.2.

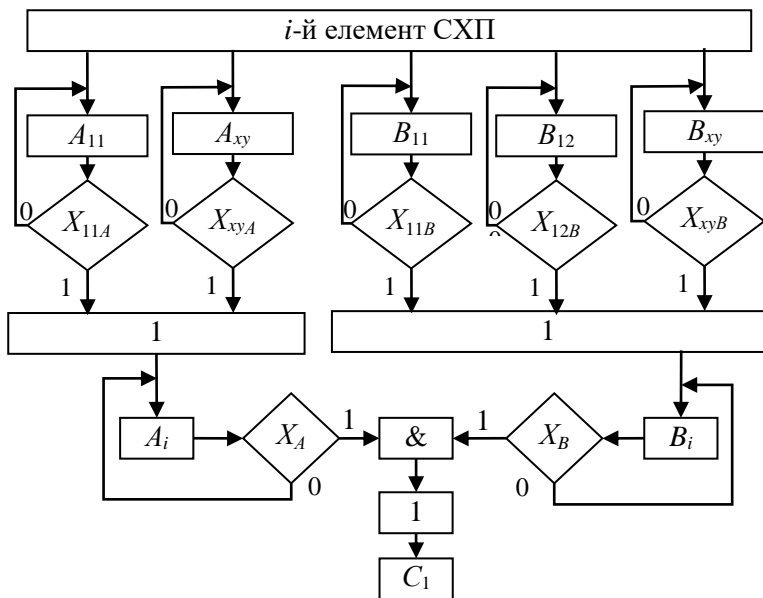


Рис. 6.2. Граф-схема виникнення ПБН ситуації в i -му елементі МС

Змістове наповнення подій, пов'язаних з виникненням ПБН ситуації в МС, зводиться до наступного:

- A_{11} – поява достатнього для утворення ГС кількості водню з елемента системи в результаті його розгерметизації;
- A_{21} – поява достатнього для утворення ГС кількості водню в результаті несправності елемента системи протягом розглянутого інтервалу часу;
- B_1 – поява електричної дуги або іскри;
- B_{11} – виникнення іскор короткого замикання в електричних комунікаціях елемента МС;
- B_{12} – виникнення в елементі системи розрядів статичної електрики;
- B_2 – поява фрикційних іскор;
- B_{22} – виникнення фрикційних іскор в результаті руйнування

вузлів і деталей, що рухаються;

- В₃₁ – поява перевантаження в електричних комунікаціях.

Оскільки функціонування МС визначається трьома стадіями роботи, кожна з яких характеризується власним діапазоном технологічних параметрів, то вплив елементів системи на ПВН МС необхідно розглядати з урахуванням послідовності всіх трьох стадій. Відповідно до принципів побудови системи, включно з показниками тактико-технічних характеристик кожного з її складових, було визначено елементи, які можуть служити джерелом запалювання або джерелом горючої речовини (табл. 6.3).

Аналіз даних, що наведено в таблиці свідчить, що незалежно від режиму роботи поява водню можлива в результаті відмови наступних елементів (ел.):

- електромагнітні клапани (ел. 3, 5);
 - система керування (ел. 12).
- При цьому джерелом запалювання можуть бути наступні елементи:
- система електроживлення (ел. 9);
 - система керування (ел. 12).

Крім того, найбільша кількість потенційно небезпечних елементів відповідає режиму десорбції, за якого для газогенерації водню використовується сім елементів, чотори з яких, можуть бути джерелом запалювання. Найменша кількість потенційно небезпечних режимів має місце при зберіганні водню.

Оскільки водень має широкі концентраційні межі запалення і низьку енергією активації, то виникнення ПВН ситуації можливо не тільки в тому випадку, коли джерелом запалювання й джерелом горючої суміші є той самий елемент, але й те, що виникнення аварії може бути результатом несправної роботи декількох елементів.

Причини виникнення подій, що призводять до пожежовибухонебезпечних ситуацій в елементах металогідридних систем генерації водню надано в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Виникнення пожежовибухонебезпечної ситуації в МС водню

Оператор	Найменування подій	Технологічний процес					
		Процес сорбції		Процес зберігання		Процес десорбції	
		№ елемента		№ елемента		№ елемента	
		Пооператорно	Σ для системи	Пооператорно	Σ для системи	Пооператорно	Σ для системи
Поява горючої речовини							
A ₁₁	Розгерметизація елементів або комунікацій з горючою речовиною	1, 2, 3, 5	1, 2	3, 5	3, 5	1, 2, 3, 5, 6, 7	1, 2, 3, 5, 6, 7, 12
A ₂₁	Викид горючої речовини при перевищенні тиску	1, 2, 3, 5, 12	5, 3, 12	3, 5, 12	12	1, 2, 3, 5, 6, 7, 2	6, 7, 12
Поява джерела запалювання в системі							
B ₁₁	Виникнення іскор короткого замикання в електричних комунікаціях елемента МС	15	3, 9, 12	9	9, 12	5, 7	5, 7, 9, 12
B ₁₂	Виникнення в елементі системи розрядів статичної електрики	3		–		5	
B ₂₁	Руйнування вузлів і деталей, що рухаються	3		–		5, 7	
B ₂₂	Виникнення фрикційних іскор	3		–		5, 7	
B ₃₁	Перевищення електричної напруги в електромережі елемента системи (зменшення електричного опору)	9, 12		9, 12		9, 12	

ПВН ситуації в металогіридных системах визначається не тільки пожежовибухонебезпечними властивостями газоподібного водню й твердої водневовмісної речовини, а і характеристиками процесу виділення водню з гідриду інтерметалічних сполук, а також технічними рішеннями конструктивного виконання всієї системи й параметрами приміщення, у якому вона експлуатується.

Крім того, ПВН МС водню буде визначатися режимом її роботи, що обумовлений процесами активації гідриду інтерметаліду, сорбції-десорбції і його зберігання.

Таким чином, алгоритми оцінки ПВН МС водню на основі зворотних гідридів інтерметалідів має враховувати всі режими генерації водню високого тиску і його зберігання, включно з ймовірністю витікання водню в навколишнє середовище при наявності джерела запалювання.

У цьому випадку імовірність виникнення ПВН ситуації буде визначатися наступним чином:

$$P_{\text{СХП}}(t) = (1 - \exp(-\sum_{i=1}^n \lambda_{A(i)} t_i)) \cdot (1 - \exp(-\sum_{i=1}^n \lambda_{B(i)} t_i)) \quad (6.1)$$

де n – кількість елементів; $\lambda_{A(i)}$, $\lambda_{B(i)}$ – інтенсивність відмов відповідних технічних пристроїв, що є джерелами горючого середовища й джерелами запалювання; t_i – час безперервної роботи i -го елемента.

Для урахування зовнішніх впливів і параметрів технологічного процесу газогенерації в МС для $\lambda_{A(i)}$ і $\lambda_{B(i)}$ необхідно використовувати вираз виду [20, 21]

$$\lambda_{A(i)} = K_{\rho i} \lambda_{0(i)} k_{\lambda}, \quad \lambda_{B(i)} = K_{\rho i} \lambda_{0(i)} k_{\lambda}, \quad k_{\lambda} = k_{\lambda 1} k_{\lambda 2}, \quad (6.2)$$

де $\lambda_{0(i)}$ – номінальне значення параметра; $K_{\rho i}$ – коефіцієнт режиму; $k_{\lambda 1}$ – коефіцієнт, що враховує вплив механічних факторів (вібрації, ударні навантаження); $k_{\lambda 2}$ – коефіцієнт, що враховує вплив зовнішніх кліматичних факторів (температура, вологість, тиск).

Значення поправочних коефіцієнтів $K_{\lambda 1}$, $K_{\lambda 2}$ наведено в [22].

Оскільки МС даного типу характеризується не одним режимом роботи, то вираз (6.1) буде мати вигляд

$$P_{РХП}(t) = \left(1 - \prod_{p=1}^m \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda_{A(i,p)} t_{i,p} \right) \right) \cdot \left(1 - \prod_{p=1}^m \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda_{B(i,p)} t_{i,p} \right) \right),$$

де m – кількість режимів.

Зокрема, при реалізації трьох режимів роботи (сорбція, зберігання, десорбція) імовірність виникнення ПВН ситуації буде визначатися наступним рівнянням:

$$P_{РХП}(t) = \left(1 - \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda^x_{A(i)} t_i^x \right) \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda^s_{A(i)} t_i^s \right) \exp\left(\sum_{i=1}^n \lambda^d_{A(i)} t_i^d \right) \right) \cdot \left(1 - \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda^x_{B(i)} t_i^x \right) \exp\left(- \sum_{i=1}^n \lambda^s_{B(i)} t_i^s \right) \exp\left(\sum_{i=1}^n \lambda^d_{B(i)} t_i^d \right) \right),$$

де змінні з верхнім індексом x , s , d відповідають режиму зберігання, сорбції, десорбції.

У табл. 6.2 наведені значення інтенсивності відмов для елементів МС генерації водню.

Аналіз функціонування металогібридної системи свідчить, що на величину імовірності виникнення джерела запалювання й горючої суміші, основний вплив має величина інтенсивності відмов λ_0 для електромагнітного клапану (ЕМК). Для зменшення імовірності виникнення джерела запалювання, а відповідно й РСХП у цілому, у ланцюг електроживлення ЕМК необхідно встановити запобіжний елемент, що блокує збільшення електричного струму через котушку і відповідно виключить запалювання.

Процес десорбції характеризується температурою до 450 К и тиском до 10 МПа, у зв'язку із чим при оцінці імовірності виникнення ПВН ситуації коефіцієнт K_n також будемо вважати рівним одиниці, оскільки система експлуатується при максимальних значеннях технологічних параметрів (температура, тиск).

Таблиця 6.2

Інтенсивність відмов елементів в металогідридній системі

Назва елемента	№ елемента	$\lambda_0 \cdot 10^6, \text{ год}^{-1}$		
		$\lambda_{0\text{min}} \cdot 10^6$	$\lambda_{0\text{порівн}} \cdot 10^6$	$\lambda_{0\text{max}} \cdot 10^6$
Газогенератор	1	0,083	0,15	0,27
Запобіжний клапан	2	0,67	1,12	2,14
Електромагнітний клапан	3, 5, 14	–	0,224	32,4
Елемент керування	4, 8, 10–13, 17, 18, 20, 22	–	0,12	–
Очисник	6	0,003	0,04	0,077
Витратомір	7	0,67	1,1	2,14
Система живлення	9	0,3	1,05	1,6
Датчик тиску (електромеханічний)	19	0,3	0,25	–

На рис. 6.3 наведено графік, отриманий у результаті розрахунків імовірності виникнення ПВН ситуації в процесі нагнітання водню з урахуванням включення в ланцюг електроживлення ЕМК запобіжника для значень λ_0 приналежного інтервалу $\lambda_{0\text{min}} - \lambda_{0\text{max}}$.

Враховуючи, що в кожному з можливих технологічних режимів час роботи групи елементів приблизно однаковий вираз (6.2) можна надати в наступному вигляді:

$$P_{\text{схл}}(t) = (1 - \exp(-t^x \lambda^x_A) \cdot \exp(-t^s \lambda^s_A) \cdot \exp(-\lambda^d_A t^d)) \cdot (1 - \exp(-t^x \lambda^x_B) \cdot \exp(-t^s \lambda^s_B) \cdot \exp(-\lambda^d_B t^d)), \quad (6.3)$$

де t^x , t^d , t^s – тривалість процесу зберігання, сорбції, десорбції, відповідно. При цьому величини λ^x_A , λ^s_A , λ^d_A , λ^x_B , λ^s_B , λ^d_B визначаються відповідно до рівнянь

$$\lambda^x_A = \sum_{i=1}^n \lambda^x_{A(i)}, \lambda^s_A = \sum_{i=1}^n \lambda^s_{A(i)}, \lambda^d_A = \sum_{i=1}^n \lambda^d_{A(i)},$$

$$\lambda_B^x = \sum_{i=1}^n \lambda_{B(i)}^x, \lambda_B^s = \sum_{i=1}^n \lambda_{B(i)}^s, \lambda_B^d = \sum_{i=1}^n \lambda_{B(i)}^d. \quad (6.4)$$

Згідно (6.3) і (6.4) було визначено імовірність виникнення ПВН ситуації в змішаному режимі при використанні значень λ_0 в інтервалі від $\lambda_{0\min}$ до $\lambda_{0\max}$. При цьому використання максимальних значень λ_0 спричиняє збільшення рівня ПВН на два порядки в порівнянні з мінімальними значеннями λ_0 .

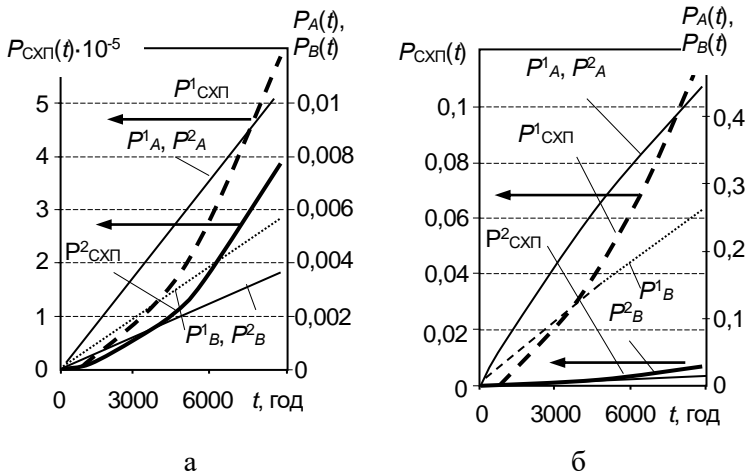


Рис. 6.3. Імовірність виникнення ПВН ситуації в процесі сорбції при використанні мінімальних (а) і максимальних (б) значеннях λ_0 для елементів системи: 1 (верхній індекс) – до введення в схему запобіжника; 2 (верхній індекс) – після введення в схему запобіжника; А (нижній індекс) – відноситься до виникнення горючого середовища; В (нижній індекс) – відноситься до виникнення джерела запалювання

Отримані моделі доцільно використовувати для побудови номограм, за допомогою яких можна проводити оперативну оцінку показників, що характеризують або рівень ПВН, або критичні значення технологічних

параметрів МС водню.

Однієї з можливих аварійних ситуацій при експлуатації МС водню є його вихід за межі системи. У цьому випадку концентрація водню в приміщенні, де перебуває МС водню, буде залежати від маси збереженого гідриду інтерметаліда, концентрації водню в ньому й об'єму приміщення.

Для виключення утворення ПВН концентрації водню в приміщенні у випадку розгерметизації необхідно обмежити кількість водню в металогідридній системі. Виходячи з того, що максимальна концентрація водню в інтерметаліді досягає 6,7 атомів Н/атомів LaNi_5 , максимально припустима маса гідриду $m_{\text{гідр}}$, яку можна зберігати в приміщенні, крім досягнення нижньої концентраційної межі запалення для водню, визначається в такий спосіб

$$m_{\text{гідр}} = \frac{V \cdot \varphi_{\text{доп}} \cdot \rho}{\nu}, \quad (6.5)$$

де $\varphi_{\text{доп}}$ – припустима концентрація водню в приміщенні, %; ν – масова частка водню ($\text{H}_2/\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$), кг/кг; ρ – густина газоподібного водню, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Як параметр, що характеризує безпеку експлуатації МС водню, доцільно використовувати величину об'єму приміщення, наведену до маси гідриду [23], тобто

$$K_{\text{vm}} = \frac{V}{m_{\text{гідр}}}. \quad (6.6)$$

На основі (6.5), (6.6) для характерних параметрів таких систем ($\varphi_{\text{доп}} = 4\%$, $\nu = 0,015$ кг/кг ($\text{H}_2/\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$); $\rho = 0,09$ $\text{кг}/\text{м}^3$) впливає, що $K_{\text{vm}} \geq 4,25$ $\text{м}^3/\text{кг}$.

Слід зазначити, що запобігання утворенню ПВН концентрації водню в приміщенні можливо не тільки шляхом обмеження маси збереженого гідриду інтерметаліда, але й шляхом контролю за концентрацією водню в ньому.

Припустима величина концентрації водню в гідриді інтерметаліда залежно від об'єму приміщення V , припустимої концентрації водню в приміщенні $\varphi_{\text{дод}}$, маси збереженого гідриду й максимальної концентрації водню в ньому C_s , визначається виразом

$$C_m = \frac{V \cdot \varphi_{\text{дод}} \cdot C_s \cdot \rho}{m_{\text{гідр}} \cdot \nu} \quad (6.7)$$

На рис. 6.4 відповідно до виразу (6.7) наведено залежність припустимої концентрації водню в інтерметаліді від об'єму приміщення V і маси гідриду $m_{\text{гідр}}$.

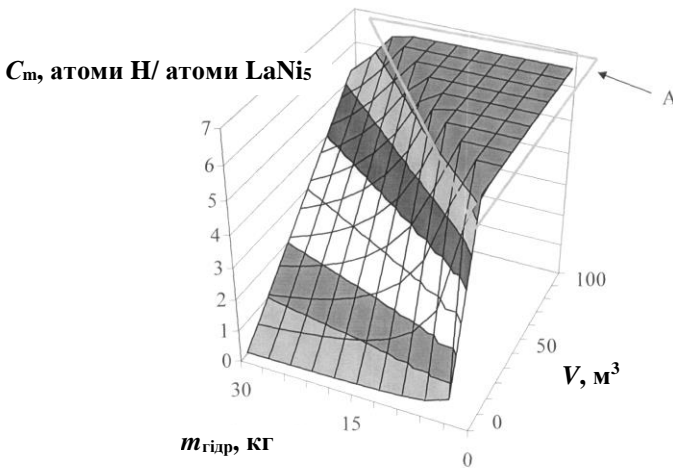


Рис. 6.4. Залежність припустимої концентрації водню в інтерметаліді від об'єму приміщення V і маси гідриду $m_{\text{гідр}}$

Зауважимо, що для підвищення рівня безпеки експлуатації вибір датчиків первинної інформації системи раннього виявлення пожежонебезпечних ситуацій в приміщеннях здійснюється за умови їхньої готовності з часом не більш 0,75 с, при цьому параметри

приміщення, у якому експлуатуються МС водню необхідно вибрати за умови, щоб величина його об'єму відносно до максимального значення концентрації водню в приміщенні не перевищувала величину 0,634.

6.2. Інженерні засоби безпеки при експлуатації водневих установок

Внаслідок широких меж поширення полум'я, низької мінімальної енергії підпалювання, великої швидкості розповсюдження полум'я, малого критичного зазору гасіння полум'я та схильності воднево-повітряних сумішей до детонації необхідне застосування надійних засобів вибухобезпеки, серед яких, в першу чергу, слід назвати водяні запобіжні затвори (рідинні вогнеперешкоджувачі). Водяні запобіжні затвори можуть бути використані для локалізації поширення дефлаграційного і детонаційного полум'я, яке виникає при ініціюванні горіння воднево-повітряних і воднево-кисневих сумішей. Крім того, зазначені затвори відіграють роль зворотних клапанів, які запобігають надходженню газів до апаратів та трубопроводів. Режим течії газу необхідно обирати таким чином, щоб при проходженні газу у виді бульбашок через рідину в затворі, не утворювались суцільні газові потоки, по яких при зворотних ударах полум'я могло б проникнути у мережу підводу газу. Механізм поширення хвиль горіння у бульбашковому середовищі істотно відрізняється від механізму горіння в гомогенних середовищах. Ця відмінність обумовлюється, головним чином, складним, багатоступінчастим характером теплопередачі від високотемпературних продуктів реакції у бульбашках до холодної суміші (по рідині і через міжфазну поверхню), а також існуванням між фазами температурної нерівноважності, пов'язаної з нагріванням газової фази за рахунок реакції [24].

В рідинних затворах, що випускаються промисловістю, встановлені антидетонаційні диски (рис. 6.5). Завдяки ним у затворі відбувається руйнування детонаційної хвилі у вузькому кільцевому зазорі між диском *1* і корпусом затвора, а також відлуння детонаційної хвилі від диска *1*, як від нерухомої перешкоди. Необхідно враховувати, що зі збільшенням

зазору між диском і корпусом та початкового тиску, а також при наближенні складу воднево-повітряної чи воднево-кисневої суміші до стехіометрії скорочується відстань, при якій можливо повторне виникнення детонації після проходження полум'я крізь кільцевий зазор. Розподільні ґрати 2 відіграють позитивну роль у перешкодженні детонації, тому що забезпечують утворення розвинутого пінного шару. Затримка детонації зумовлюється руйнуванням детонаційної хвилі на пінному шарі чи на поверхні розподілу рідина – газ та ослабленням хвиль стиснення до такого ступеня, що вони не можуть викликати запалення бульбашок газу в рідині. Цей ефект додатково посилюється внаслідок охолодження продуктів згоряння за рахунок утворення хвиль розрядження та флегматизації парою води [25, 26].

Значного поширення водяні запобіжні затвори набули в конструкціях захисту електролізних установок одержання водню. У цьому випадку затвори встановлюють на газовідвідних трубопроводах водню й кисню. Ці затвори також можуть використовуватись на лініях скидання порівняно невеликих кількостей водню в атмосферу. При установці затворів у неопалювальних приміщеннях в холодну пору року необхідно замість води заповнювати їх антифризом з більш низькою температурою переходу від рідинної до твердої фази.

Скидання великих кількостей водню в атмосферу здійснюється через смолоскипові труби без спалювання газу. Для запобігання попаданню повітря в смолоскипову трубу й утворенню в ній вибухонебезпечної суміші її необхідно продувати азотом. З урахуванням вітрового навантаження азот варто подавати з швидкістю $>0,7$ м/с. Для зниження витрати азоту на продувку доцільно застосовувати лабіринтовий ущільнювач (молекулярний затвір) на невеликій відстані від верхнього кінця смолоскипової труби, який зменшує дифузію повітря в канал викиду газу. При наявності лабіринтового ущільнювача швидкість подачі азоту може бути знижена до $0,05$ м/с [27]. На рис. 6.6 показана конструкція лабіринтового ущільнювача, відповідно до якої зменшуються його витрати, який має корпус 1 з додатковим патрубком 2, до якого примикають радіальні перегородки 3, що

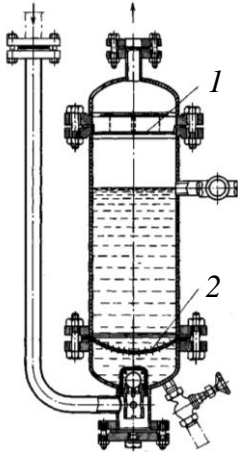


Рис. 6.5. Водяний запобіжний затвор: 1 – відбивний диск, 2 – розподільні ґрати

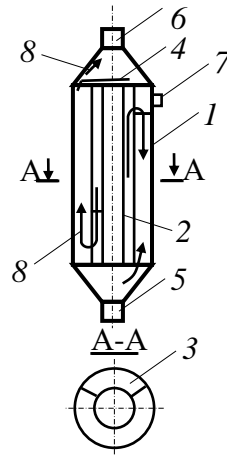


Рис. 6.6. Лабіринтовий ущільнювач

утворюють V-образні канали. На верхньому кінці додаткового патрубка шарнірно встановлена кришка 4. До корпусу примикають вхідний 5 і вихідний 6 патрубки й штуцер 7 для подачі продувного газу. Стрілками 8 показано напрямки руху газу. У штатному режимі експлуатації водень скидається через V-образні канали, утворені радіальними перегородками. При аварійному скиданні основна частина водню проходить шляхом, який має найменший гідравлічний опір, а саме через додатковий патрубок, кришка якого відкривається під дією тиску газу. По закінченні аварійного скидання кришка під дією власної ваги кришка закривається і лабіринтовий ущільнювач працює у черговому режимі. Наявність додаткового патрубка забезпечує цілісність пристрою при скиданнях великих об'ємів газу.

Не менш важливе значення для безпечної експлуатації водневих систем має застосування запобіжних клапанів. Для дотримання умов безпеки дуже важливо, щоб швидкість газів, що викидаються через запобіжні клапани, була досить високою. Для запобігання утворенню палих сумішей, джерелом підпалювання яких можуть бути сусідні

виробничі установки. Рекомендується скидати гази з швидкістю ~ 150 м/с. При такій швидкості забезпечується розсіювання водню в атмосфері до нижньої концентраційної межі запалення. Встановлено, що на відстані від зрізу труби на рівні 25 її діаметрів, максимальна концентрація газу, що скидається у повітря, складе близько 10 % відповідно до концентрації газу в трубі, а на відстані 50 діаметрів вона знижується до 5 %. Прямі викиди в атмосферу рекомендується здійснювати за допомогою декількох ліній для того, щоб зменшити кількість газу в зоні викиду. Якщо ці лінії не пов'язані загальним колектором, то їх потрібно розміщувати на достатній відстані одна від іншої таким чином, щоб при випадковому загорянні газу над однією з них полум'я не перекинулося на інші. Якщо неможливо розсередити скидання газу, то для зниження небезпеки запалення доцільно розташувати зрізи труб на одному рівні для того, щоб іскри не попадали на труби, які розташовані нижче.

При залпових викидах нагрітих газів виникає небезпека запалення пальної суміші. Цій небезпеці можна значною мірою запобігти шляхом швидкого заохолодження газового потоку водою до його виходу в атмосферу. Застосування води для охолодження обумовлено наступними чинниками:

- значною теплотою пароутворення й простотою її використання;
- вода практично не взаємодіє з газовими викидами;
- об'єм водяної пари, що утвориться при випаровуванні води складає 1670 л/кг;
- завдяки чому газові викиди розбавляються водяною парою і температура самозапалювання значно підвищується.

Зазвичай наповнені водою ємності, розміщують у викидній трубі. Ці ємності частково чи цілком виготовляють із термопластичного матеріалу, що швидко руйнується під впливом підвищених температур і тиску аварійного газу. У [27] пропонується застосування ємностей з поліетиленових мішків. Для швидкої подачі води в зону викиду газу доцільне також застосування труби Вентурі, що забезпечує збільшення об'єму до якого надходить охолоджувальна рідина.

У багатьох випадках для конструкцій металогідридних систем, характерно використання великої кількості енергоприладів та

енергоустаткування, як на самому об'єкті, так і в зоні його розташування в виробничому приміщенні. Тому, питанню забезпечення вибухопожежозахисту цього обладнання необхідно приділяти велику увагу.

Найбільш дієвим засобом вибухозахисту електроустаткування є застосування обладнання розробленого у вибухонепроникненому виконанні. У цьому електроустаткуванні має захисну оболонку, яка здатна витримати тиск вибуху пальної суміші. Конструкція оболонок розраховується з, урахуванням того, щоб у разі вибуху запобігти її ушкодженню та поширенню полум'я в навколишнє середовище. Ескіз лабіринтових з'єднань для кріплення захисних оболонок показано на рис. 6.7. Дослідження проводилися із сумішами водень-повітря (30–32 % H_2) з різною локалізацією джерела запалювання.

Вибухонепроникненість лабіринтового з'єднання підвищується, якщо площа щілини постійно зростає по ходу газу і на виході вона більша в порівнянні з площею вхідної щілини. Це знижує можливість попереднього підтиснення вибухонебезпечної суміші в зазорах, за рахунок зміни геометричних характеристик газового тракту [28, 29].

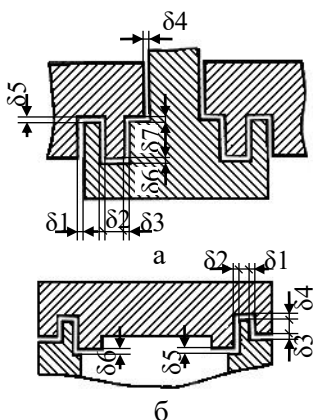


Рис. 6.7. Конструкція лабіринтових з'єднань:
а – типу «вал-втулка»; б – типу «шип-корпус»

Завдяки досягненням сучасних матеріалознавчих технологій розроблено пористі проникні матеріали з спечених порошків титана та створено ряд вогнеперешкоджувачів на їхній базі для вибухозахисту електропристроїв. Титан завдяки щільній плівці окислів на поверхні характеризується високою корозійною стійкістю в різних газових середовищах при температурах до 400°C [30]. Згідно до теплової теорії горіння, полум'я у вузьких каналах гаситься внаслідок теплових втрат із зони горіння до стінок каналів. Імовірність гасіння полум'я газової суміші вогнеперешкоджувачем залежить у першу чергу від розміру максимальної пори й тиску під час вибуху. Для оцінки вибухонепроникнення титанових вогнеперешкоджувачів встановлено залежність між розміром їхньої максимальної пори і критичним тиском гасіння полум'я. Критичним тиском гасіння прийнято вважати найбільший тиск, при якому не спостерігається проходження полум'я через вогнеперешкоджувач. Титановий спечений вогнеперешкоджувач є вибухонепроникним, якщо розмір його максимальної пори і тиск, що розвивається при горінні цієї суміші, лежить нижче кривої (рис. 6.8).

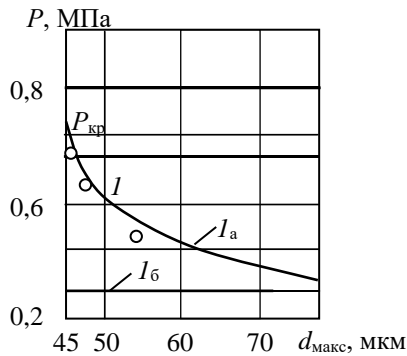


Рис. 6.8. Вплив розміру максимальної пори вогнеперешкоджувача на критичний тиск при горінні суміші, що містить 32 % H_2 і 68 % повітря (7):

I_a – найбільший тиск, що виникає при горінні в оболонці об'ємом 2 дм ; I_b – те ж для об'єму 0,5 дм

Таким чином, існує досить великий діапазон тисків, у якому титанові вогнеперешкоджувачі є вибухонепроникнені при роботі з воднево-повітряними сумішами.

Ще однією характеристикою вогнеперешкоджувача є вибухостійкість під якою розуміється здатність вогнеперешкоджувача зберігати свій первісний стан (форму, розміри, пористу структуру, міцність) після впливу полум'я чи вибуху. Дані, наведені в табл. табл. 6.3, свідчать, що вибухостійкість, крім складу пальної суміші, залежить від міцності матеріалу, форми й розміру вогнеперешкоджувача.

Таблиця 6.3.

Вибухостійкість спечених титанових вогнеперешкоджувачів

Форма вогнеперешкоджувача	Розміри, мм			Пористість, %	Напруга руйнування, МПа	Тиск при вибуху суміші Н ₂ -повітря (32 % Н ₂), МПа
	Діаметр	Висота	Товщина			
Диск	50	-	7,0	45	51	0,62
Диск	50	-	5,1	45	51	0,63
Диск	50	-	3,2	45	51	0,43
Циліндр	25	24	2,5	44	59	0,7

Одним з варіантів вогнеперешкоджувача є конструкція, що наведена на рис. 6.9, який складається з вогнеперешкоджуючого елемента (2) у вигляді пористого диска зі спеченої металокераміки, що виконує роль запірного клапана. Металокерамічний диск укріплено у сильфоні (1), який забезпечує герметичність з'єднання і дозволяє елементу (2) переміщатися по осі при спрацьовуванні термочутливого елемента 3. При запаленні пальної суміші полум'я стабілізується на поверхні металокерамічного диска. За рахунок високої температури продуктів згоряння спрацьовує термочутливий елемент і диск під дією пружини переміщується в осьовому напрямку разом з жорстко закріпленим стрижнем перемінного перетину. В результаті стрижень перекидає отвір у перегородці, що зупиняє потік пальної суміші. Час спрацьовування такої конструкції складає 2 с. [31].

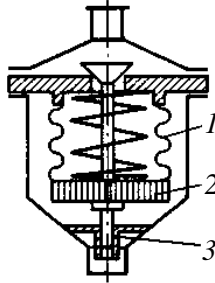


Рис. 6.9. Схема вогнеперешкоджувача

В якості елементів воднеперешкоджувача можуть також бути застосовані об'ємні металоволокнисті фільтри. Завдяки більш рівномірному розподілу пор, меншому гідравлічному опору волокнистих металевих матеріалів в порівнянні з металокерамічними, вони можуть знайти широке застосування в вогнеперешкоджувачах, особливо для гасіння швидкозапалювальних воднево-повітряних сумішей.

У [32] наведено дані по гасінню полум'я воднево-повітряних сумішей дисками з пресованих пористих металоволокнистих матеріалів діаметром 31 мм і товщиною 2 мм. Встановлено, що ці вогнеперешкоджувачі можуть бути з успіхом використані для гасіння полум'я при початковому атмосферному тиску пальної суміші.

Ще одна різновидь конструкції вогнеперешкоджувача – в [32] наведено дані щодо результатів досліджень по визначенню умов гасіння полум'я воднево-повітряних сумішей за допомогою вогнеперешкоджувача з гофрованою насадкою. Гофрована насадка являла собою касету, яку виконано з навитих на центральний стрижень плоскої і гофрованої стрічок з нержавіючої сталі завтовшки 0,2 мм. У результаті щільного дотику стрічок утворювалися канали трикутної форми з основою 0,8 і висотою 0,4 мм.

При розробці конструкції довжину каналу слід розраховувати за умови того, що гарячі продукти згоряння, проходячи по каналах, мають встигнути охолонути до такого рівня температури, щоб виключити підпалювання суміші.

У виробництвах, де має місце виділення водню, необхідно застосовувати вибухобезпечну механічну витяжну вентиляцію. З цією метою можна використовувати водокільцеві вакуум-насоси (наприклад, типу ВВН-50 продуктивністю 3000 м³/год). Також можуть бути застосовані вентилятори, основні частини яких виконані з алюмінію і внутрішні поверхні і робоче колесо в яких зрошуються водою. Для безпечної роботи вентилятора його блокують із системою водоподачі таким чином, щоб пуск вентилятора був неможливий без попереднього відкриття вентиля, через який вода подається на зрошення (рис. 6.10). Крім того необхідно забезпечити автоматичну зупинку вентилятора при зниженні кількості надходячої води на 25 %. Основними технічними параметрами, які забезпечують вибухобезпечну роботу вентилятора, є: кількість надходячої води, яка повинна становити 0,4–0,6 л на 1 м² переміщуваного повітря (при меншій кількості води не забезпечується вибухобезпечна робота вентилятора, а при більшому зростає втрата напору і зменшується продуктивність).

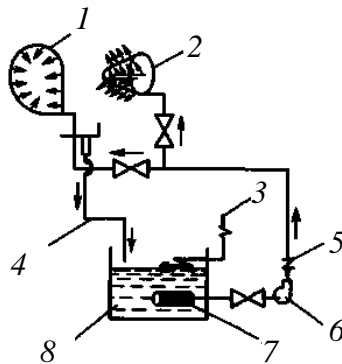


Рис. 6.10. Загальна схема зрошення вентилятора водою

Для запобігання утворенню пожежовибухонебезпечних воднево-повітряних сумішей у процесі підготовки апаратури до роботи або після ремонту необхідно робити продувку азотом усіх газових ліній. Вибухонебезпека сумішей «водень–повітря» при флегматизації азотом

зменшується в зв'язку з тим, що звужується область запалення та знижується температура горіння і швидкість поширення полум'я. Якщо азот використовується для продувки, необхідно мати наготові ізолюючі протигазу з автономною подачею повітря.

Якщо заповнений повітрям апарат об'ємом 1 м^3 продути 1 м^3 азоту і при цьому відбудеться повне змішування азоту з повітрям, то вміст кисню знизиться до 7,7 %; після подачі двох об'ємів азоту – до 2,8 %, трьох об'ємів азоту – до 1,1 %. При вмісті кисню в азоті 0,0; 0,5; 1,0 і 2,0 % і продувці ємності, заповненої повітрям, трикратним об'ємом азоту вміст кисню знизиться відповідно до 1,1; 1,5; 2,0 і 3,0 %. Продувка азотом при підвищеному тиску може бути застосована, якщо апаратура розрахована на надлишковий тиск.

Для більш точного розрахунку концентрацій компонентів газової суміші шляхом змішування з потоком азоту, може бути використане рівняння

$$\gamma = \frac{\gamma_0 - a}{e^n} + a$$

де γ_0 – початковий вміст компонента газової суміші (наприклад, кисню), %; a – вміст цього компонента в азоті, %; n – відношення об'єму продувального газу до об'єму ємності; $e = 2,718$ – основа натуральних логарифмів.

6.3. Особливості запалювання, горіння й гасіння гідридів металів

При проектуванні металогідридних систем особливо слід звернути увагу на те, що дисперсні гідриди металів є горючими речовинами, здатними вибухати в стані аеросупензії. Багато гідридів металів – літійалюмінійгідрид (ЛАГ), натрійалюмінійгідрид (НАГ), гідриди алюмінію (ГА), натрію (ГН), урану мають пірофорні властивості.

При розробці й виборі безпечних умов проведення технологічного процесу, у якому задіяні гідриди металів, необхідно враховувати граничні

умови їх запалювання та горіння, а також особливості гасіння.

За типом хімічного зв'язку, фізико-хімічними і пожежонебезпечними властивостями гідриди різних металів значно відрізняються один від одного.

Так, гідрид літію (ГЛ), ГН, ЛАГ, НАГ є яскраво вираженими індивідуальними хімічними сполуками з іонним (для ГЛ у значній мірі з ковалентним) типом зв'язку. ГА – неорганічний полімер із трицентровим мостиковим водневим зв'язком. Зв'язок А1-Н має значну іонну складову.

Гідриди перехідних металів (Ti, Nb, Zr, Ta) відносяться до металевих гідридів та мають змінний склад. Одні автори розглядають їх як тверді розчини водню в металі, інші вважають хімічними сполуками з металевим типом зв'язку.

Гідриди лужних металів мають виняткову хімічну активність, за певних умов проявляють пірофорні властивості, вже при кімнатній температурі взаємодіють із водою, вуглекислим газом, галогенами (іноді з вибухом), хладонами. Тому для гасіння гідридів металів не можна застосовувати традиційні засоби: воду, водопінні суміші та хладони.

Гасити палаючі гідриди металів рекомендується порошковими сумішами спеціального призначення. Для цього промислово випускається суміш марки ПХК на основі хлориду калію, здатна гасити загоряння не тільки всіх металів і їх гідридів, але й легкозаймисті рідини, горючі гази тощо.

Оскільки вода не може застосовуватися в якості засобу пожежогасіння палаючого металогідрида, випробування проводили з вогнегасячою порошковою сумішшю на основі хлориду калію марки ПХК (ТУ 10968286-06-94). Цей порошок сертифіковано як універсальний вогнезагасящий засіб, який має також гігієнічний сертифікат.

Встановлено, що надійне гасіння сплаву досягається при питомій витраті порошку ПХК 15–20 кг·м⁻². Необхідно відзначити наступний ряд особливостей гасіння металогідриду:

- гасіння досягається в тому випадку, коли вся поверхня покрита порошковою сумішшю;
- спосіб подачі ВПС при гасінні передбачає рівномірне засипання ВПСом вогнища горіння, що реалізується, вразі застосовується

«заспокоювач», тобто пристрою, який знижує здатність ВПС розпорозуватися при його подачі з вогнегасника;

– подача ВПС марки ПХК може проводитися з ручних вогнегасників або установок порошкового пожежогасіння, оснащених «заспокоювачами».

Під час підготовки інтерметаліду до активації для забезпечення вибухобезпеки процесу здрібнювання сплаву необхідно здійснювати наступні заходи:

– у разі, якщо здрібнювання проводиться в закритому об'ємі, необхідне створення інертної атмосфери (азот, аргон) усередині устаткування при постійному контролі вмісту кисню (не вище 0,5–1,0 % об.);

– для того, щоб уникнути нагромадження пилу з розміром частинок менших 63 мкм на відкритому устаткуванні при грубому здрібнюванні сплаву в щекових дробарках, необхідно передбачити періодичне видалення пилу за допомогою відсмоктувача, вихід з якого не з'єднаний із загальнообмінною системою вентиляції. Відсмоктувачі необхідно задіяти також на стадії вивантаження готового порошку з устаткування.

Мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню (МВВК) у газовій фазі, при якому можливий вибух аеросуспензії, залежно від типу гідриду змінюється у широкому діапазоні. Так, наприклад, для гідриду танталу при розведенні пилоповітряної суміші аргонем МВВК становить 17 % об. (Ar), для гідриду титану 8 % при розведенні азотом (N₂) 3 % (Ar), а для ЛАГ і НАГ 3 % (N₂). Для активних гідридів металів азот також може брати участь у горінні аеросуспензії, взаємодіючи з металом. Тиск вибуху ($P_{\text{вп}}$) і швидкість наростання тиску вибуху ($dP/d\tau$) ЛАГ становить 840 КПа й 13,8 МПа·с⁻¹ відповідно, для НАГ – 650 КПа й 5,0 МПа·с⁻¹. Параметри вибуху гідридів перехідних металів, наприклад, гідриду титану становлять 312 КПа, 5,2 МПа·с⁻¹; для гідриду танталу – 440 КПа, 4,0 МПа·с⁻¹.

Слід зазначити, що гідриди металів, які представляють собою індивідуальні хімічні сполуки (ЛАГ, НАГ, ГА, ГЛ, ГН), більш хімічно активні, пірофорні, і їх горючість і вибухонебезпечність вище, ніж у металів з яких вони складаються. Для гідридів перехідних металів

навпаки: горючість і вибухонебезпечність вхідних металів вище, ніж у гідридів металів. Так, наприклад, показники пожежовібухонебезпеки для гідриду титану $TiH_{1,6}$ – з розміром фракції 50 мкм становлять $T_{сз} = 690$ °С, а для порошків титану залежно від дисперсності $T_{сз} = 320–590$ °С. Для гідриду ніобію 50 мкм $T_{сз} = 360$ °С, для ніобію – 270 °С; швидкість поширення фронту горіння по поверхні порошку становить відповідно 0,106 і 2,55 мм·с⁻¹. Для гідриду танталу $T_{сз} = 255$ °С, для танталу 40 мкм $T_{сз} = 205$ °С. Механізм запалення гідридів перехідних металів відрізняється від запалення гідридів солеутворюючих металів, які мають іонні й ковалентні хімічні зв'язки. У цьому разі самозапалювання гідридів металів відбувається за рахунок наявності зародків металу на їхній поверхні вже за кімнатної температури. Для гідридів перехідних металів самозапалювання відбувається після часткового розкладання гідриду металу при підвищенні температури за рахунок взаємодії металу з киснем повітря.

Досить складно змінюється горючість і вибухонебезпечність гідридів перехідних металів в залежності від їх дисперсності. Причому збільшення розмірів частинок і швидкість їх нагрівання знижують температуру самозапалювання ($T_{сз}$). Відбувається це, імовірно, за рахунок високої швидкості дифузії водню й «розпушенню» поверхневого шару.

Виділення водню в процесі нагрівання аеросупензії гідридів металів при визначенні параметрів їх горіння призводить до утворення «гібридних» сумішей і сприяє підвищенню їх вибухонебезпечності.

Кількість частинок в аеросупензії діаметром d можна визначити за наступною формулою:

$$N = f(d) \cdot q$$

де $f(d)$ – функція щільності розподілу частинок у шарі;
 q – витратна характеристика.

За умови рівномірного розподілу частинок твердої фази у шарі

$$f(d) = \frac{1}{d_2 - d_1}$$

функція щільності розподілу частинок в аеросупензії $\varphi(d)$ буде визначатися за формулою

$$\varphi(d) = \frac{d_1 d_2}{(d_2 - d_1) d},$$

де d_1 і d_2 – граничні значення діаметра частинок.

При нормальному законі розподілення частинок у шарі

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\sigma-a)^2}{2\sigma^2}},$$

де σ і α – параметри розподілу, відповідно дисперсія й математичне очікування, функція щільності розподілу частинок в аеросупензії буде визначатися за формулою

$$\varphi(d) = \frac{1}{\sigma^2 \cdot e^{-\frac{(d-a)^2}{2\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{d^2} \cdot e^{-\frac{(d-a)^2}{2\sigma^2}}$$

З метою вивчення рівня небезпеки при роботі з металогідридними системами зберігання водню було досліджено поведінку металогідридних контейнерів при екстремальних режимах, обумовлених проколами, поштовхами, ударами, впливом відкритого полум'я. Такі впливи є наслідком аварійних ситуацій, виникнення яких можливо при експлуатації водневих металогідридних систем.

Дослідження проводилися з металогідридами LaNi_5H_x і FeTiH_x . Перед гідруванням проводилося мливо LaNi_5 і FeTi у кульових млинах до

часток розміром 50–1000 мкм. Здрібнювання металогідриду проводилося в інертній атмосфері, створюваній шляхом заповнення барабанів млинів газоподібним аргеном.

Досвід роботи показав, що при активації металогідриду з розрахунковою насипною щільністю $\rho_g=3000 \text{ кг/м}^3$ у вертикально розташованих циліндричних контейнерах, розміри яких характеризуються $l/d > 7$, при $d > 20$ мм спостерігалася деформація оболонки в нижній частині, обумовлена розширенням кристалічних ґрат металогідриду при гідруванні. Для запобігання цьому явищу процес активації слід здійснювати при горизонтальному положенні контейнера.

У процесі засипання активованого металогідриду в контейнери при кімнатній температурі й атмосферному тиску відбувається виділення водню з металогідриду. Запобігти десорбції водню можна шляхом короткочасного контактування металогідриду з деякими газами: окисом вуглецю, двоокисом сірки тощо. Після такої обробки водень в гідридних фазах може зберігатися в атмосфері повітря. Пасивація металогідридів дозволяє заповнювати ємності, проводити рентгенографічні й інші дослідження, одержувати композиційні матеріали без використання боксів з інертним середовищем або апаратури з підвищеним тиском водню. Перевод "пасивованих" металогідридів у звичайний стан здійснюють шляхом нагрівання й вакуумування.

Першу серію експериментів було присвячено вивченню поведінки металогідридів LaNi_5H_x і FeTiH_x , що знаходяться в ємностях, за умов проколу й розриву оболонки контейнерів. Для цього було використано контейнери із зазначеними металогідридами ємністю по 13,5 кг, одна сторона яких контактувала з атмосферою. Діаметри контейнерів дорівнювали 50 мм, діаметри вихідних отворів – 16 мм. Загоряння водню, що виходить із отвору, не спостерігалася протягом усього процесу десорбції. При впливі полум'я на потік вихідного водню вибуху не відбувалося. Водень згоряв на виході з отвору, причому фронт полум'я не проникав усередину контейнера.

Зміна діаметра отвору для виходу водню від 50 мм до 0,1 мм і кількості отворів від 1 до 10 не вплинуло на характер досліджуваного процесу. Аналогічний результат було отримано і при зміні температури

контейнерів з металогідридами в діапазоні ($300 \leq T \leq 600$) К. Це пояснюється тим, що потік водню, що виходить із отвору, запобігає попаданню кисню в контейнер у кількості, достатній для утворення горючої суміші.

Досвід експлуатації контейнерів з металогідридами LaNi_5H_x і FeTiH_x показав, що ні удари, ні механічні uszkodження (пробої, свердління, розриви) оболонок контейнерів при зміні температури від 300 К до 600 К не привели до виникнення вибухів.

Для дослідження займистості металогідриду при контакті з повітрям було проведено наступні експерименти. Зразки металогідрідів LaNi_5H_x і FeTiH_x масою 0,05 кг висипалися на металеву фольгу. Спостереження за поведінкою досліджуваних зразків показало, що металогідрид FeTiH_x незалежно від ступеня насиченості воднем під дією повітря втрачав активність. Підвищення температури металогідриду не спостерігалось, десорбція водню була відсутня, хоча рівноважний тиск десорбції при 300 К суттєво перевищував атмосферний. Це пояснюється пасивацією металогідриду киснем.

Металогідрид LaNi_5H_x при контакті з повітрям поведився інакше. Десорбція водню починалася відразу після потрапляння на повітря. Температура поверхневого шару металогідриду зростала й через 180 с досягала 330 К, після чого з'являлося перше вогнище запалення. Бурхливої реакції окиснення не спостерігалось. Металогідрид LaNi_5H_x згоряв з ледь видимим полум'ям у зоні реакції. Реакційна зона повільно розширювалася на поверхні порошку. Через 390 с зона реакції зайняла 40 % поверхні, після чого відбулося запалення десорбуємого водню. Через 900 с з моменту початку експерименту полум'я зникло, а реакція поширилася вглиб шару металогідриду, про це свідчив червоний колір порошку, який знаходився під шаром, що прореагував. Уся реакція тривала протягом 3000 с.

Запалення металогідриду LaNi_5H_x на повітрі пояснюється його каталітичною активністю, яка забезпечує перебіг реакції окиснення водню на поверхні кристала металогідриду. Однак, окиснення відбувається не бурхливо у зв'язку з ендотермічністю процесу десорбції водню.

У результаті експериментів було також з'ясовано, що запалення металогідриду LaNi_5H_x не спостерігається при товщині шару гідриду приблизно (1–1,5) мм. Температура металогідриду в цьому процесі підвищувалася лише до 305 К. Настільки незначний розігрів тонкого шару металогідриду можна пояснити розсіюванням енергії за рахунок значної поверхні теплообміну між металогідридом і навколишнім середовищем.

Металогідрид FeTiH_x , на відміну від LaNi_5H_x , важко підпалити й відкритим полум'ям. Він запалювався лише після того, як зовнішнє джерело теплоти розігрівало значну зону металогідриду.

Досвід роботи з металогідридами, а також спеціально поставлені експерименти показали, що ефективним засобом гасіння металогідридів при загорянні є застосування порошкових і вуглекислотних вогнегасників або піску.

Результати проведених випробувань дають підставу вважати гідриди LaNi_5H_x і FeTiH_x придатними для експлуатації при дотриманні певних вимог і рекомендувати розроблені на їхній основі системи зберігання водню для широкого застосування в установках стаціонарного й транспортного призначення.

Порошки інтерметалічних сплавів мають підвищену пірофорність й вибухонебезпечність, питання забезпечення пожежовибухобезпечності, тому питання їх виробництва є досить актуальним.

ЛІТЕРАТУРА

Перелік джерел до глави 1

1. Mueller W.M. Metal Hydrides / W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz. – New York-London: Academic Press, 1968. – 747 p.
2. Шмалько Ю.Ф. Фазові рівноваги в системах водень-металогідриди / Ю.Ф. Шмалько, В.С. Марінін, К.Р. Умеренкова. – Харків: ХНУ ім. В.М. Каразіна, 2007. – 136 с.
3. Dantzer P. Metal-hydride technology: A critical review / P. Dantzer // Hydrogen in Metals. III. Properties and Applications. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. – P. 279-340.
4. Sandrock G. Applications / G. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach // Hydrogen in Intermetallic Compounds. II. Surface and Dynamic Properties, Applications. – Essen: Springer-Verlag, 1992. – P. 197-258.
5. Sandrock G. Application of hydrides / G. Sandrock // Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects. – Boston: Kluwer Academic Publ., 1995. – P. 253-280.
6. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view / G. Sandrock // J. Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293-295. – P. 877-888.
7. Dantzer P. Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications / P. Dantzer // Materials Science and Engineering. – 2000. – Vol. 329-331. – P. 313-320.
8. Suda S. What is required for the commercialisation of metal hydride refrigerators and heat pumps / S. Suda // Heat Recovery Systems & CHP. – 1993. – Vol.13, № 4. – P. 309-314.
9. Schlapbach L. Hydrogen-storage materials for mobile applications / L. Schlapbach, A. Zuttel // Nature. – 2001. – Vol. 414, № 15. – P. 353-358.
10. Joubert J.-M. Metallic hydrides II: Materials for electrochemical storage / J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan // Materials

Research Bulletin. – 2002. – Vol. 27, № 9. – P. 694-698.

11. Metal hydrides: Properties and practical applications. Review of the works in CIS-countries / V.N. Verbetsky, S.P. Malyshenko, S.V. Mitrokhin [et al.] // International Journal Hydrogen Energy. – 1998. – Vol. 23, № 12. – P. 1165-1177.

12. Соловей В.В. Металогідридні технології. Проблеми та перспективи / В.В. Соловей, Ю.Ф. Шмалько, М.В. Лотоцький // Проблеми машинобудування. – 1998. – Т. 1, № 1. – С. 115-132.

13. Шмалько Ю.Ф. Металогідридно-вакуумні технології для фізико-енергетичних систем / Ю.Ф. Шмалько, В.В. Соловей, М.В. Лотоцький // ВАНТ. Сер. Ядерно-фізичні дослідження (теорія та експеримент). – 1994. – Вип. 27. – С. 13-19.

14. I.Yu. Zavaliy, R.V. Denis, Yu.V. Verbovytskyy, V.V. Berezovets, and V.V. Shtender, “Magnesium-containing compounds, alloys, and composites as effective hydrogen absorbers,” in: V.V. Skorokhod and Yu.M. Solonin (eds.), *Hydrogen in Alternative Energy and Novel Technologies* [in Ukrainian], KIM, Kyiv (2015), pp. 158–166.

15. Yartys V.A. An Overview of Hydrogen Storage Methods / V.A. Yartys, M.V. Lototsky // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 75-104.

16. C. Rongeat, M.-H. Grosjean, S. Ruggeri, M. Dehmas, S. Bourlot, S. Marcotte, and L. Roué, “Evaluation of different approaches for improving the cycle life of MgNi-based electrodes for Ni–MH batteries,” *J. Power Sources*, 158, 747–753 (2006).

17. Wurster R., Zittel W. *Hydrogen Energy. – Workshop on Energy technologies to reduce CO₂ emissions in Europe: prospects, competition, synergy*, Energieonderzoek Centrum Nederland ECN, Petten, April 1-12, 1994 (<http://hyweb.de/Knowledge/Ecn-h2a.html>).

18. Miedema A.R. Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides? / A.R. Miedema, K.H. J. Buschow, H.H. Van Mai // *J. Less-Common Met.* – 1976. – 49. – P. 463-472.

19. Bouten P.C.P. On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals / P.C.P. Bouten, A.R. Miedema // *Ibid.* – 1980. – 71. – P. 147-160.
20. Jacob I. On the "imaginary binary hydrides" model / I. Jacob // *Ibid.* – 1987. – 130. – P. 329-337.
21. Herbst J.F. On extending Miedema's model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides / J.F. Herbst // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 337. – P. 99-107.
22. Lundin C.E. Correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds / C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee // *J. Less-Common Met.* – 1977. – 56, № 1. – P. 19-37.
23. Yoshikawa A. Relationships between crystal structure and plateau length of pressure-composition isotherms of AB₅ hydrides / T. Matsumoto, K. Yagisawa // *Ibid.* – 1982. – 88. – P. 73-79.
24. Lototsky M. A concept of combined cooling, heating and power system utilising solar power and based on reversible solid oxide fuel cell and metal hydrides / M. Lototsky, S. Nyallang Nyamsi, S. Pasupathi, I. Wærnhus, Arild Vik, Crina Ilea, V. Yartys. // *International journal of hydrogen energy.* 2018. – Vol. 43(40). – P. 18650-18663.
25. Libowitz G.G. The system zirconium-nickel and hydrogen / G.G. Libowitz, H.T. Hayes, T.R.P. Gibb // *Journal Phys. Chem.* – 1958. – 62. – P. 76-79.
26. Sandrock G., Suda S., and Schlapbach L. Applications // *Hydrogen in Intermetallic Compounds. II. Surface and Dynamic Properties, Applications* / Ed. by L. Schlapbach. – Springer Verlag, 1992. – P. 197-220.
27. Short hydrogen-hydrogen separation in novel intermetallic hydrides, RE₃Ni₃In₃D₄ (R = La, Ce and Nd) / V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 330-332. – P. 132.
28. Akiba E. Metallic hydrides III: body-centered-cubic solid-solution alloys / E. Akiba, M. Okada // *Materials Research Bulletin.* – 2002. – 27. – P. 699-703.

29. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view / G. Sandrock // *Journal Alloys Compd.* – 1999. – 293-295. – P. 877-888.
30. Stetson N.T. On the structure of the complex hydride BaReH₉ / N.T. Stetson, K. Yvon, P. Fischer // *Inorganic Chemistry.* – 1994. – 33, №20. – P. 4598-4599.
31. Dantzer P. What materials to use in hydride chemical heat pumps / P. Dantzer, F. Meuner // *Mater. Sci. Forum.* –1988. –31.– P. 1-18.
32. Pearson W.B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* / W.B. Pearson. – NY: Wiley-Interscience, 1972. – 806 p.
33. Huston E.L. Engineering properties of metal hydrides / E.L. Huston, G.D. Sandrok // *J. Less- Common Met.* – 1985. – 74. – P. 435.
34. Libowitz G.G. Thermodynamic properties of metal hydrides for a novel heat pump configuration / G.G. Libowitz, Jr.K.T. Feldman., C.Stein // *Journal Alloys Compd.* – 1997. – 253-254. – P. 673.
35. Соловей В.В. Металогідридні енерготехнології: проблеми та перспективи / В.В. Соловей, Ю.Ф. Шмалько, М.В. Лотоцький // *Проблеми машинобудування.* – 1998. – № 1. – С. 115-132.
36. Яртісь В.А. Матеріалознавство та структурна хімія інтерметалічних гідридів / В.А. Яртісь, О.Б. Рябов, М.В. Лотоцький. – Львів: СПОЛОМ, 2006. – 288 с.
37. Металогідридні системи газового живлення водневих енерготехнологічних установок / В.В. Соловей, Ю.Ф. Шмалько, М.В. Лотоцький [та ін.] // *Альтернативна енергетика і екологія.* – 2000. – Вип. 1. – С. 163-164.
38. Металогідридні системи переробки ізотопів водню для енерготехнологічних устав / Ю.Ф. Шмалько, В.В. Соловей, М.В. Лотоцький [та ін.] // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2001. – Т. 37, №5. – С. 7-23.
39. Лотоцький М.В. Модифікація теорії Лейчера-Кірстеда для опису РСТ-діаграм реальних систем «водень-гідридоутворюючий матеріал» / М.В. Лотоцький // *Вісн. харків. нац. ун-ту. – Сер.Хімія.* – 2000. – 477, №5/28. – С. 45-53.

40. Семененко К.Н. Синтез та деякі властивості гідридних фаз на основі сполук $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$, де $\text{T}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$ / К.Н. Семененко, Л.А. Петрова, В.В. Бурнашева // Журнал неорг. хімії. – 1983. – 28, № 1. – С. 195-201.

41. Lototskyu M. A concept of combined cooling, heating and power system utilising solar power and based on reversible solid oxide fuel cell and metal hydrides / M. Lototskyu, S. Nyallang Nyamsi, S. Pasupathi, I. Wærnhus, Arild Vik, Crina Pea, V. Yartys. // International journal of hydrogen energy. 2018. – Vol. 43(40). – P. 18650-18663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.075>

42. Equilibrium properties of Ti-Zr-Fe-Mn hydrides / Y. Komazaki, M. Uchida, S. Suda [et al.] // J.Less-Common Met. – 1983. – 89, № 1. – P. 269-274.

43. Kierstead H. A. Application of the Rees theory multiplateau hydrogen absorption isotherms // 1980. – 75. – P. 267-271.

44. Ishido Y. Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in hydrogen at atmosphere / Y. Ishido, M. Kawamura, S. Ono // Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. – New York: I.E.E.E., 1980. – P. 2219-2234.

45. Lundin C. E. A detailed analysis of the hydriding characteristics of LaNi_5 / C. E. Lundin, F. E. Lynch // 10 th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. – New York: I.E.E.E., 1975. – P. 1380-1385.

46. Сріна А.М. Теорія статистики : практикум / А.М. Сріна, З.О. Пальян. – Київ: Знання, 2014. – 256 с.

47. Прикладне матеріалознавство: навчальний посібник. / Т.Ф. Архіпова, А.Ю. Осадчук. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 60 с.

48. Y. Wang, X. Cordobes Adrohera, J. Chen, X.G. Yang, T. Miller, Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds, J. Power Sources. 194 (2009). P. 997-1006.

49. Марінін В.С. Моделювання РСТ-діаграм металогідридів в галузі непорядкованих фаз / В.С. Марінін, К.Р. Умеренкова, Ю.Ф. Шмалько // ВАНТ. Сер. Фізика радіаційних пошкоджень та радіац. матеріалознав. – Харків: ННЦ ХФТІ, 2003. – № 6. – С. 40-46.

50. Marinin V.S. Simulation of the a-b(a') phase equilibrium of metal hydrides within the perturbation theory / V.S. Marinin, K.R. Umerenkova,

Yu.F. Shmal'ko // *Functional materials*. – 2003. – Vol. 10, № 4. – P. 607-614.

51. Reilly J.J. Metal hydride technology / J.J. Reilly // *Zeit. Physik Chem.* – 1979. – Bd.117. – P. 155-184.

52. Biris A. The solubility of deuterium in LaNi_5 / A. Biris, R. V. Bucur, P. Ghete // *J. Less-Common Met.* – 1976. – Vol. 49. – P. 477- 482.

53. Волков А.Ф. Дослідження взаємодії водню з інтерметалідом LaNi_5 та оптимізація водневої обробки для отримання активованих порошків: автореф. дис. канд. техн. наук. – Донецьк: ДПІ, 1989. – 20 с.

54. Marinin V. S. Description of Phase Equilibriums in Intermetallic Compounds within the Perturbation Theory / V. S. Marinin, Yu. F. Shmal'ko, K. R. Umerenkova // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: NATO Security through Science. Series A: Chemistry and Biology*. – 2007. – P. 187-192.

55. Марінін В.С. Фазові рівноваги в гідридах і дейтеридах перехідних металів у моделі неідеального решітчастого газу / В.С. Марінін, Ю.Ф. Шмалько, К.Р. Умеренкова // *ВАНТ. Сер. Фізика радіаційних пошкоджень та радіац. матеріалознав.* – 2006. – № 4. – С. 235-238.

56. L. V. Gurvich, I. V. Veyts. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. 4th ed. New York : Hemisphere Pub. Corp. 1989-1994.

57. Шмалько Ю.Ф. Фазові рівноваги в системах «водень-металогідриди»: Монографія / Ю.Ф. Шмалько, В.С. Марінін, К.Р. Умеренкова. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, Ін-т проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, 2007. – 136 с.

58. Ron M. Heat transfer characteristics of porous metallic matrix metal-hydrides / M. Ron, M. Elemelach // *Hydrides for energy storage: proc. of Int. Simpos, Geillo, Norway, 14-19 Aug. 1977.* – Oxford: Pergamon Press, 1978. – P. 417-430.

59. Тарасевич В.Л. Дослідження залежності коефіцієнтів перенесення тепла в шарі інтерметаліду від масовмісту зв'язаного водню // *Тепло-і масоперенесення в електрохім. генератори енергії.*: ІТМО, 1981. – С. 59-68.

60. Кожин В.П. Визначення теплофізичних коефіцієнтів та розрахунок кінетики сорбції водню інтерметалічними сполуками // Тепло- та масоперенесення в електрохім. генератори енергії.: ІТМО, 1981. – С. 49-58.

61. Семененко К.Н. Термохімічні дослідження інтерметалевих сполук, що утворюються в системі La-Ni / К.Н. Семененко, Р.А. Сиротіна, А.П. Савченкова // Журнал фізичної хімії. – 1979. – Т. 53, № 9. – С. 2373-2374.

62. Калориметричне дослідження системи AB_5-H_2 . / А.П. Савченкова, Р.А. Сиротіна, І.Ф. Беляєва [та ін.] // Тепло-і масообмін при фазових та хімічних перетвореннях.: ІТМО, 1983. – С. 98-108.

63. Ківало Л.І., Антонова М.М., Скороход В.В. Акумулявання водню інтерметалідом титан-залізо. – Київ, 1983. – 45 с. (Пріпринт / Ін-т проблем матеріалознавства: № 6, 83).

64. Антонова М. М. Властивості гідридів металів / М. М. Антонова. – Київ: Наук. думка, 1975. – 127 с.

65. P. Muthukumar, M. Groll, Erratum to “Metal hydride based heating and cooling systems: a review” [International Journal of Hydrogen Energy (2010) 35: 3817–3831], Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010). P. 8816–8829.

66. Христенко Т.М. Таблиці основних фізичних величин / О.І. Богатирьов, Л.О. Кулик, А.В. Ткаченко, Т.М. Христенко. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2007. – 292 с.

Перелік джерел до глави 2

1. Boser O. Hydrogen sorption in $LaNi_5$ / O. Boser // Journal Less-Common Metals, 1976. – № 46. – P. 91-99.

2. Flanagan T.B. Kinetics of hydrogen absorption and desorption // In: Hydrides for Energy Storage : Proc. Int. Symp. (Geilo, Norway, 14-19 Aug. 1977): Ed. Andresen A.F., Maeland A. J. – Pergamon Press, 1978. – P. 135-150.

3. Tanaka S. Kinetics of hydrogen absorption by $LaNi_5$ / S. Tanaka, J.D. Clewley, T.B. Flanagan // Journal Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, № 17. – P. 1684-1688.

4. Tanaka S. The slow step for hydrogen absorption (desorption) by activated LaNi_5 / S. Tanaka, J.D. Clewley, T.B. Flanagan // *Journal Less-Common Metals*. – 1977. – № 56. – P. 137-139.
5. Belkbir L. Kinetics of hydrogen absorption by ternary LaNi_5 -type intermetallic compounds / L. Belkbir, N. Gerard, A. Percheron-Guegan, G.C. Achard // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1979. – Vol. 4. – P. 541-557.
6. Strickland G. An engineering-scale energy storage reservoir of iron titanium hydride / G. Strickland, J.J. Reilly, R.H. Wiswall // *Hydrogen Energy*, A, 1975. – P. 611-620.
7. Lynch P. E., Snape E. The role of metal hydrides in hydrogen storage and utilization. – *Hydrogen Energy System : Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf. (Zurich, 21-24 Aug. 1978)*: Ed. Veziroglu T.N., Seifritz W., Pergamon Press, 1978, vol. 3, P. 1475-1524.
8. V. Guinet Ph., Perroud P., Eebiere J. Technological aspects and characteristics of industrial hydrides reservoirs // *In: Hydrogen Energy System: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf.(Zurich, 21-24 Aug. 1978)*: Ed. Veziroglu T.N., Seifritz W. – Pergamon Press, 1978, vol. 3. – P. 1657-1675.
9. Василенко С.М. Основи тепломасообміну: підручник / С.М. Василенко А.І. Українець, В.В. Ольшевський. – Київ: НУХТ, 2004. – 250 с.
10. Нарінський Д. А. До питання про вплив міжфазового теплообміну на поздовжню теплопровідність у зернистому шарі / Д.А. Нарінський // *Інженерно-фізичний журнал*. – 1971. – Т. 20, № 2. – С. 344-346.
11. F. Laurencelle, J. Goyette, Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2957-2964.
12. Константінов Ю.М. Технічна механіка рідини і газу: підручник / Ю.М. Константінов, О.О. Гіжа. – К.: Вища школа, 2002. – 277с.
13. G. Sandrock, Applications of hydrides, in: Y. Yurum (Ed.), *Hydrogen Energy System, Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects*, Kluwer Acad. Publ. 1995. P. 253-280.

14. Варшавський І. Л. Малотоксичний автомобіль / І.Л. Варшавський, А.І. Міщенко, В.Ю. Степанов // У кн.: Захист повітряного басейну від забруднення токсичними викидами транспортних засобів: Тез. доп. науково-техн. конф., Харків, 1981, С. 151-154.

15. Dynamics of tethered space systems (Advances in Engineering Series). Н. Troger, A.P. Alperon, V.V. Beletsky, V.I. Dranovskii, V.S. Khoroshilov, A.V. Pirozhenko, A.E. Zakrzhevskii. CRC Press; 1 edition. 2017. – 245 p.

16. Соловей В.В. Коефіцієнти тепло- та масопереносу для шару металогідриду / В.В. Соловей, А.М. Артеменко, В.Ю. Степанов // Зб. Питань атомної науки та техніки. Сер.: Ядерна техніка та технологія, 1989. – Вип. 1. – С. 88-90.

17. Соловей В.В. Математичне моделювання робочих процесів технологічних металогідридних систем з урахуванням кінетичних факторів / В.В. Соловей, В.І. Колосов, В.Ю. Степанов // Зап. атомної науки та техніки, Сер. Ядерна техніка та технологія. – 1991. – Вип. 2. – С. 51-53.

18. Важинський С.Е. Методика та організація наукових досліджень: навч. посіб / С.Е. Важинський, Т.І. Щербак. – Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2016. – 260 с.

19. T. Førde, E. Næss, V.A. Yartys. Modelling and experimental results of heat transfer in a metal hydride store during hydrogen charge and discharge, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009). P. 5121-5130.

20. Соловей В.В. Тепломасообмін при десорбції водню з дрібнодисперсного металогідриду / В.В. Соловей, А.М. Артеменко // Пробл. машинобудування. – Київ: Наук. Думка, 1982. – вип.15.

21. Абрамов Ю.А. Системи зберігання та подачі водню на основі твердих речовин для бортових енергетичних установок / Ю.А. Абрамов, В.І. Кривцова, В.В. Соловей. – Харків: 2002. – 277 с.

22. Podgorny A. N., Solovey V. V., Artemenko A. N. Heat and mass transfer in metal hydride systems for hydrogen stage // Energy Conf. Florida USA, 22-24 Oct.1985, P. 346-349.

23. Podgorny A.N. The effect of metal hydride activation and use of energy no equilibrium hydrogen / A.N. Podgorny, V.V. Solovey, A.V. Basteev

// International Journal of Hydrogen Energy. – 1993. – Vol. 18, №7. – P. 58-65.

24. Соловей В.В., Артеменко А.М., Дяченко Є.І. Рішення чисельним методом завдання тепломасопереносу для розрахунку металогідридних елементів енерготехнологічних установок // У кн.: Тепло-і масоперенос в електрохімічних генераторах енергії: ІТМО, 1981.

25. Соловей В.В. Розрахунково-теоретичне дослідження теплофізичних характеристик металогідридного шару при генерації водню / В.В. Соловей, А.В. Нестеренко // 36. «Пробл. машинобудування». – 1991. – № 36, – С. 90-94.

26. Ківало Л.І., Антонова М.М., Скороход В.В. Акумулявання водню інтерметалідом титан-залізо. – Київ. – 1983. – 45 с. (Препринт/Ін-т проблем матеріалознавства: № 6, 83).

27. Ron M., Elemelach M. Heat transfer characteristics of porous metallic ma-trix metal-hedrides// In: Hydrides for Energy Storage: Proc. Int. Symp. (Geilo, Norway, 14-19 Aug.1977): Ed. Andresen A. F., Maeland A. J., Per-gamon Press, 1978. – P. 417-430.

28. Тарасевич В.Л. Дослідження залежності коефіцієнтів перенесення тепла в шарі інтерметаліду від масовмісту зв'язаного водню // У кн.: Тепло-і масоперенесення в електрохімічних генераторах енергії: ІТМО. – 1981. – С. 59-68.

29. Мацевитий Ю.М. Ідентифікація у завданнях теплопровідності / Ю.М. Мацевитий, А.В. Мултановський. – Київ: Наук. думка, 1982. – 240 с.

30. Qian S. Hysteresis in metal-hydrogen systems: a critical review of the experimental observations and theoretical models / S. Qian, D.O. Northwood // International Journal of Hydrogen Energy. – 1988. – Vol. 13, № 1. – P. 25-35.]

31. Яртись В.А. Матеріалознавство та структурна хімія інтерметалічних гідридів / В.А. Яртись, О.Б. Рябов, М.В. Лотоцький. – Львів: СПОЛОХ, 2006. – 288 с.

32. Яртись В.А. Структурна хімія гідридів інтерметалевих сполук / В.А. Яртись, В.В. Бурнашева, К.Н. Семененко // Успіхи хімії. – 1983. – Т. 52, № 4. – С. 529-562.

33. A thermodynamic model of hysteresis in phase transitions and its application to rare earth oxide systems / D. R. Knittel [et al.] // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 67. – P. 134-138.

34. Гільчук А.В. Теорія теплопровідності: підручник для студ. спец. 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / А.В. Гільчук, А.А. Халатов, Т.В. Доник. – Київ: КПІ імені Ігоря Сікорського, 2022. – 131 с.

35. Іваненко І.М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі / І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 232 с.

36. Dantzer P. Thermodynamics of hydride chemical heat pu – II. How to select a pair of alloys / P. Dantzer and, E. Orgaz // Int. J. Hydrogen Energy. – 1986.– Vol. 11., №12. – P. 797-806.

37. Кост М.Є. Діаграми стану в металознавстві / М.Є. Кост, О.Л. Шилов – Київ: Наук. думка, 1984. – С. 61-72.

38. Li J.-G. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties / J.-G. Li T. Ishigaki, X. Sun // J. Phys. Chem. – 2007. – V.111. – P 55-67

39. Каменська Т.А. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка / Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.

40. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В.К. Яцимирський – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

41. Перевезенцев О.М. Гідриди інтерметалевих сполук і сплавів, їх властивості та застосування в атомній техніці / А.Н. Перевезенцев, Б.М. Андреев, В.К. Капишев // Фізика елементарних частинок та атомного ядра. – 1988. – Т. 19, вип. 6. – С. 1390-1436.

42. Кузнецов А. В. Метод приближенного расчета процессов тепло-и масопереносу при аккумуляции водню в металогидридах та аналіз області його застосування / А. В. Кузнецов, В. М. Ливенцов // ІФЖ. – 1992. – Т. 63, №6. – С. 737-743.

43. Щербаков В.К. Математичне моделювання теплофізичних процесів / В.К. Щербаков, Н.Л. Лебедь. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 342 с.

44. Lundin C. E. A detailed analysis of the hydriding characteristics of LaNi_5 / C. E. Lundin, F. E. Lynch // 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. – New York: I.E.E.E., 1975. – P. 1380-1385.
45. Joudy A. J. The effect of heat transfer on the desorption kinetics of LaNi_5H_6 / A. J. Joudy, D. G. Stokes, I. A. Gassilo // J. Less-Common Metals. – 1983. – Vol. 91, № 1. – P. 149-158.
46. Snijder E. D. Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption in LaNi_5Al_x Slurries / E. D. Snijder, G. F. Versteeg, W. P. Swaaij // AIChE Journal. – 1993. – Vol. 39, № 9. – P. 1444-1454.
47. Johnson J. R. Kinetics of Hydrogen Absorption by Metal Hydride Suspensions: the Systems $\text{LaNi}_5\text{H}_{x/n}$ -Octane and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_{x/n}$ -Undecane / J. R. Johnson, J. J. Reilly // Z. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 86, № 2. – P. 263-265.
48. Wang X.-L. Study of the hydriding kinetics of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ -H system by a step-wise method / X.-L. Wang, S. Suda // Journal of the Less Common Metals. – 1990. – Vol. 159, № 1. – P. 109-119.
49. Артеменко А.М. Розрахунок тепломасоперенесення при термосорбційній взаємодії металогідриду з воднем / А.М. Артеменко // Зап. атом. науки та техніки. Сер.: Атомно-воднева енергетика та технологія. – 1987. - № 3. - С. 61-63.
50. Belkbir L. Kinetics of hydrogen absorption and desorption by ternary La-Ni5-type intermetallic compounds / L. Belkbir, N. Gerard // International Journal of Hydrogen Energy. – 1979. – Vol. 4, № 6. – P. 541-557.
51. Гільчук А.В. Теорія теплопровідності: підручник для студ. спец. 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / А.В. Гільчук, А.А. Халатов, Т.В. Доник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 131 с.
52. Антонова М.М. Властивості гідридів металів / М.М. Антонова. – Київ: Наукова думка, 1975. – 129 с.
53. Артеменко А.М. Дослідження тепломасообміну в металогідридних елементах тепловикористовуваних установок / А.М. Артеменко, І.Л. Варшавський, В.В. Соловей // Проблеми використання вторинних енергоресурсів хімічних підприємств для одержання холоду, тепла та електроенергії: Тез. доп. науково-техн. конф. 1979. – С. 123-125.

54. Артеменко А.М. Визначення теплофізичних властивостей металогідриду методом розв'язання інверсної задачі теплопровідності / А.М. Артеменко, О.І. Дьяченко, В.В. Соловей // Проблеми машинобудування. – 1983. – Вип. 20. – С. 80-83.

55. Артеменко А.М. Експериментальне визначення коефіцієнтів перенесення в металогідридних системах / А.М. Артеменко, В.Ю. Степанов // ВАНТ. Сер. Атом.-водень. енергетика та технологія. – 1987. – Вип. 1. – С. 43-46.

56. Калориметричне дослідження системи AB_5-H_2 . / А.П. Савченкова, Р.А. Сиротіна, І.Ф. Беляєва [та ін.] // Тепло-і масообмін при фазових та хімічних перетвореннях.: ІТМО, 1983. – С. 98-108.

57. Кожин В.П. Визначення теплофізичних коефіцієнтів та розрахунок кінетики сорбції водню інтерметалічними сполуками / В.П. Кожин // Тепло- та масоперенесення в електрохім. генератори енергії.: ІТМО, 1981. – С. 49-58.

58. K.J. Kim, K.T. Feldman Jr, G. Lloyd, A. Razani, Compressor-driven metal-hydride heat pumps, Appl. Thermal Eng. 17 (1997). P. 551-560.

59. Тарасевич В.Л. Дослідження залежності коефіцієнтів перенесення тепла в шарі інтерметаліду від масовмісту зв'язаного водню / В.Л. Тарасевич // Тепло-і масоперенесення в електрохім. генератори енергії.: ІТМО, 1981. – С. 59-68.

60. Тарасевич В.Л. Дослідження теплопровідності шару металогідриду на основі $LaNi$ / В.Л. Тарасевич // Процеси перенесення тепла та маси речовини в капілярно-пористих тілах: Зб. наук. пр.: ІТМО, 1982. – С. 64-78.

61. Термохімічні дослідження інтерметалевих сполук утворених в системі $LaNi$ / Л.М. Семененко, Р.А. Сиротіна, А.П. Савченкова [та ін.] // Журн. фіз. хімії. – 1979. – 53, № 9. – С. 2373-2374.

62. Дослідження коефіцієнтів перенесення тепла при термосорбційній взаємодії водню з металогідридом / В.В. Соловей, А.М. Артеменко, О.І. Дьяченко, В.Ю. Степанов // ВАНТ. Сер. Атомно-воднева енергетика та технологія. – 1984. – Вип.3 (19). – С. 46-50.

63. Test methods for determining the contribution to the fire resistance of structural members. Part 4: Applied passive protection to steel members.

European Committee For Standardization. Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. 2013 CEN. 83 p.

64. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство: підручник / Л.Й. Дворкін, С.Д. Лаповська. – Рівне: НУВГП, 2016. – 448 с.

65. Дворкін Л.Й. Використання техногенних продуктів у будівництві: навч. посіб. / Л.Й. Дворкін, К.К. Пушкарьова, О.Л. Дворкін. – Рівне: НУВГП, 2009. – 339 с.

66. Ендлер Б.С. Про ефективну в'язкість і теплопровідність дисперсного середовища / Б.С. Ендлер // Інж.-фіз. журн. – 1979. – 37, № 1. – С. 110-117.

67. Tanaka S. Kinetics of hydrogen absorption bey LaNi / S.Tanaka, J.D. Clewley, T.V. Flanagan // J. Phys. Chem. – 1977. – 81, № 17. – P. 1684-1688.

68. Peddicord K.L. Porosity correction to thermal conductivity based on analytical temperature solution / K.L. Peddicord, M.E. Cunoingham, A. Tripathi // Trans. Amer. Nucl. Soc. – 1978. – 8. – P. 548-549.

69. Артеменко А.М. Розрахунок тепломасопереносу при термосорбційній взаємодії металогідриду з воднем / А.М. Артеменко // ВАНТ. Сер. Атомно-воднева енергетика та технологія. – 1987. – № 3. – С. 61-63.

70. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В.К. Яцимирський – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

71. Соловей В.В. Металогідридна технологія стискання водню в термосорбційних компресорах / В.В. Соловей, В.А. Попович // ВАНТ. Сер. Атом. – Водень, енергетика та технологія. – 1983. – № 2(15). – С. 52-53.

72. Ron M. Heat transfer characteristics of porous metallic matrix metal-hydrides/ Ron M., Elemelach M. // Hydrides for Energy Storage: Proc. Int. Symp. (Geilo, Norway, 14-19 Aug.1977)/ Ed. Andresen A.F., Maeland A.J., Pergamon Press. – 1978. – P. 417-430.

73. Пат.4292265 (США). Method for preparing porous metal hydride compact/ Ron M., Gruen D.M., Mendelson M.H., Sheft J.– Опубл. 21.01.80.

74. Kothari N.C. Syntesis of hydrogen storage material by powder metallurgy // Hydrogen Energy Progr. IV Proc. World Hydrogen Energy Conf. 4th. Pasadena, Calif., 13-17 June, 1982. Oxford e.a. – 1982.– 3.– P. 1271-1274.

75. Tuscher E. Dynamic hydrogen sorption and its influence on metal hydride heat pump operation / Tuscher E., Weinzierl P. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1984. – 3, №9. – P. 783-797.

76. Пат. 4505120 США, МКИЗ F 17 C 11/00. Hydrogen compressor / P.M.Golben (США). – Оpubл. 19.03.85; НКІ 62-48.

77. Заявка 60-151201 Японія, МКІ 3 01 В 3/00, 3 22 3 14/00. Спосіб поводження зі сплавом, що поглинає водень / Такеда Ясухіро, Такегані Йосіхіро (Японія); Міцусі Тоацукігаку К.К. (Японія). – Оpubл.09.08.85.

78. Кожин В.П. Вплив розвинених теплообмінних поверхонь на сорбційні процеси у шарі дисперсної інтерметалічної сполуки / Кожин В.П., Фатєєв Г.А. // Процеси перенесення тепла і маси речовини в капілярно-пористих тілах.: ІТМО, 1982. – С. 56-63.

79. А.с. на винахід 1108237. МКІ F 04/ В 37/02. Адсорбційний насос/ А.П. Мерзлікин, Н.С. Кузін.– Оpubл. 14.08.84, Бюл. №17.

80. Заявка 2122330 Великобританія, МКІ F 17 3 11/00 Gas storage/ К.Налене, К.Страс, Е.Ланге, Ф. Генріхс (Великобританія). – Оpubл. 11.04.84, НКІ F4P.

Перелік джерел до глави 3

1. P. De Rango, A. Chaise, D. Fruchart, P. Marty, S. Miraglia, Hydrogen storage tank, Patent application US 2010/0326992 A1.

2. M. Groll, Reaction beds for dry sorption machines, Heat Recovery Syst. СНР. 13 (1993). P. 341–346.

3. Соловей В.В., Кривцова В.І. Металогідридні СХП водню на основі СВС // Міжнародна конференція «Нові процеси та матеріали в порошковій металургії». – Київ: 25-28 листопада 1997 року.

4. Соловей В.В., Кривцова В.І. Використання СВС для організації десорбції водню з металогідридів // ІІІ Українська наукова конференція «Горіння, балістика, механіка зіткнень». – Шостка: 6-10 жовтня 1997 року.

5. Спосіб генерування водню та пристрой для його здійснювання. Патент 20949 А (UA)/ Соловей В.В., Івановський О.І., Кривцова В.І. Заявл. 06.08.93; Оpubл. в БВ 27.02.98, №1.

6. Belokon K., Belokon Y. The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys. *Ceramic Transactions*. 2018. Vol. 261. P. 109-115.

7. Безгазове горіння суміші металів і самопоширюємий високотемпературний синтез інтерметалідів / Ю.С. Найбороденко, В.І. Ітін, А.Г. Мержанов [та ін.] // *Сер. фізика*. – 1973. – №6. – С. 145-146.

8. Войтович Р.Ф. Тугоплавкі сполуки. Термодинамічні властивості / Р.Ф. Войтович. – Київ: Наук, думка, 1971. – 220 с.

9. Гелашвілі Г.А. Термодинамічний розрахунок реакцій отримання інтерметаліду Nb_3Al методом спільного відновлення оксидів ніобію та алюмінію гідридом кальцію / Г.А. Гелашвілі, Ж.І. Дзনেладзе // *Порошкова металургія*. – 1979. – №8. – С. 13-16.

10. Теорія металургійних процесів: Підручник / В.Б. Охотський, О.А. Костьолов, В.К. Сімонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.

11. Ітін В.І. Використання горіння та теплового вибуху для синтезу інтерметалевих сполук та лігатур на їх основі / В.І. Ітін, А.Д. Братчиков, Л.Н. Постнікова // *Порошкова металургія*. – 1980. – №5. – С. 24-28.

12. Найбороденко Ю.С. Високо-температурний синтез самопоширюємих алюмінідів / Ю.С. Найбороденко, Г.В. Лавренчук, В.М. Філатов // *Порошкова металургія*. – 1982. – №12. – С. 4-7.

13. Каменська Т.А. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка / Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов.. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.

14. Перевезенцев О.М. Гідриди інтерметалевих сполук і сплавів, їх властивості та застосування в атомній техніці / О.М. Перевезенцев, Б.М. Андрєєв, В.К. Капишев // *Фізика елементарних частинок та атомного ядра*. – 1988. – Т. 19, вип. 6. – С. 1390-1436.

15. Синельникова В.С. Алюмініди / В.С. Синельникова, В.А. Подергін, В.М. Речкін. – Київ: Наук, думка, 1965. – 244 с.

16. Андрієвський Р.А. Гідриди металів – компактні джерела водню // *Атом, техніка за кордоном*. – 1972. – №2. – С. 24-30.

17. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія / А.М. Голуб, Н.І. Сом. – Київ: Вища школа, 1968. – Т. 1. – 441 с.

18.D. Magnetto, S. Mola, D.H. DaCosta, M. Golben, M. Rosso, A metal hydride mobile air conditioning system, SAE International, 2006 [2006-01-1235].

19.J. Graetz, J. Reilly, G. Sandrock, J. Johnson, W.M. Zhou, J. Wegrzyn. Aluminum Hydride, AlH_3 , as a Hydrogen Storage Compound, Report BNL-77336-2006, Brookhaven National Laboratory, 2006.

20.Важинський С.Е. Методика та організація наукових досліджень: навч. посіб. / С.Е. Важинський, Ті. Щербак. – Суми: СумДПУ імені А.С.Макаренка, 2016. – 260 с.

21.Nazar'yan G.N. Practical course in experiment planning. 1999. Melitopol: TGATA.

22.Єріна А.М. Статистичне моделювання та прогнозування: навч. посібник / А.М. Єріна. – Київ: КНЕУ, 2014. – 340 с.

23.Розробка статистичної моделі процесу хімічної технології методом повного факторного експерименту / А.О. Абрамова, Ю.А. Запорожець, С.Л. Мердух. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 31 с.

24. Лапшин О.В. Математична модель високотемпературного синтезу інтерметалевого з'єднання Ni_jAl на стадії займання / О.В. Лапшин, В.С. Овчаренко // ФГВ. –1996. –Т.32. – №2. – С. 46-53.

25.D. Magnetto, S. Mola, D.H. DaCosta, M. Golben, M. Rosso, A metal hydride mobile air conditioning system, SAE International, 2006 [2006-01-1235].

26. Філоненко А.К. Газовиділення від домішок при безгазовому горінні сумішей перехідних металів з бором / А.К.Філоненко, В.І.Вершинніков // Хім. фізика. – 1984. – №3. – С. 430.

27.John Provis, Jannie S J Van Deventer. Reaction Engineering in Metallurgical Processing. October 2009. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.n22_n01.

28. Черненко Є.В. Поширення фронту горіння поверхнею металевих порошків з розріджувачами / Є.В. Черненко, Л.Ф. Афанасьєва // Інженерно-фізичний журнал. – 1993. – Т. 65, № 4. – С. 394-398.

29. Новіков Н.П. Горіння суміші молібдену та бору у присутності активних добавок / Н.П. Новіков, І.П. Боровинська, В.В. Болдирєв // ФГВ. – 1977. – Т. 13, № 3. – С. 342-347.

30. Brunetkin O. Development of the unified model for identification of composition of products from incineration, gasification, and slow pyrolysis / O. Brunetkin, M.V. Maksymov, A. Maksymenko, M.M. Maksymov // Eastern European Journal of Enterprise Technologies, 2019, 4/6 (100), 25–31. doi: 10.15587/1729-4061.2019.176422.

31. Тарахно О.В. Електронний підручник з дисципліни "Теорія розвитку та припинення горіння" / Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. – 80 Min / 700 MB. – Х.: УЦЗУ, 2007.

32. Максимов Е. Безгазове горіння як найпростіша модель горіння нелетких конденсованих систем / Е. Максимов, А.Г. Мержанов, В.М. Шкіря // Фізика горіння і вибуху. – 1965. – Т. 1, № 4. – С. 24-30.

33. Зельдович Я.Б. До теорії горіння порохів та вибухових речовин // ЖЕТФ. – 1942. – Т. 12. – Вип. 11-12. – С. 498-504.

34. Математичне моделювання горіння пористих малогазових складів / К.Г. Шкадінський, А.Г. Струніна, А.М. Фірсов, Л.К. Демідова, С.В. Костін // ФГВ. – 1991. – 27, № 5. – С. 84-91.

35. Шафран Л.М. Аналітичні дослідження методів визначення токсичності продуктів горіння речовин та матеріалів / Л.М. Шафран, О.Д. Гудович, І.О. Харченко, В.П. Бут // Науковий вісник УкрНДПБ. – 2004, №1 (9). – С. 38-54.

36. Шембель О.М. Основні характеристики сучасних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем / О.М. Шембель, В.А. Білогуров // Сучасна спеціальна техніка: науково-практичний журнал. – 2009. – № 2(17). – С. 66-86.

37. Мухаровський М.Я. Аспекти розробки та модернізації вторинного еталону одиниць частоти і частоти в ДП «УКРМЕТР-ТЕСТСТАНДАРТ» / О.А. Ахмадов, С.О. Ахмадов, С.О. Бистрий, І.М. Бистра, В.С. Писчиков // Вісник Інженерної академії України. – 2011. – № 1. – С. 261-265

38. Гільчук А.В. Теорія теплопровідності / А.В. Гільчук, А.А. Халатов, Т.В. Доник. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 131 с.
39. Підгорний А.М. Водень – паливо майбутнього / А.М. Підгорний, І.Л. Варшавський. – Київ: Наук.думка, 1977. – 136 с.
40. Похмурський В.І. Вплив водню на дифузійні процеси в металах / В.І. Похмурський, В.В. Федоров. – Львів: ФМІ НАНУ, 1998. – 208 с.
41. Варшавський І.Л. Малотоксичний автомобіль / І.Л. Варшавський, А.І. Міщенко, В.Ю. Степанов // У кн.: Захист повітряного басейну від забруднення токсичними викидами транспортних засобів: Тез. доп. науково-техн. конф., Харків, 1981, С. 151-154.
42. Підгорний А.М. Перспективи застосування водню для транспортних енергоустановок / А.М. Підгорний // Проблеми машинобудування. – 1983. – Вип. 20. – С. 5-10.
43. Rusanov A.V., Solovey V.V., Lototsky M.V. Thermodynamic features of metal hydride thermal sorption compressors and perspectives of their application in hydrogen liquefaction systems. *JPhys Energy*. 2020. 2(2). 021007.
44. Варшавський І.Л. Енергоакумулюючі речовини та їх використання / І.Л. Варшавський. – Київ: Наук.думка, 1980. – 240 с.
45. Макаров О.О. Методика розрахунку металогідридних елементів водневих акумуляторів / О.О. Макаров, А.М. Артеменко, В.В. Соловей // У кн.: Науково-технічна конф. із захисту повітряного басейну від забруднення токсичними викидами транспортних засобів: Тез. – Харків, 1981. – С. 137.
46. Підгорний А.М. Деякі аспекти застосування металогідридів в якості автомобільних акумуляторів водню / А.М. Підгорний, А.І. Міщенко, В.В. Соловей // Зап. атом, науки та техніки. Сер. Атом.-водень, енергетика та технологія. – 1982. – Вип. 3(13). – С. 7-10.
47. А.с. на винахід 1104892. Сплав – акумулятор водню / Є.М. Савицький, В.П. Мордовія, А.Ш. Фрідман та ін. – 1984.
48. А.с. на винахід 862616. Сплав – акумулюючий водень / Є.М. Савицький, А.І. Манохін, І.Л. Варшавський та ін. – 1981.

49. А.с. на винахід 756866. Водневосорбційний сплав / Є.М. Савицький, А.І. Манохін, І.Л. Варшавський та ін. – 1980.

50. Podgorny A.N., Mishchenko A.I., Solovey V.V. Some aspects of metal hydrides application as automotive hydrogen storage units. – 3rd World Hydrogen Energy Conf. Proc. Pasadena, USA, 1982, P. 1207-1216

51. Mishchenko A.I., Podgorny A.N. and Solovey V.V. Techno-economic aspects of hydrogen storage in an automobile. – Int. J. Hydrogen Energy, 1984t vol. 9f N 9, P. 773-781.

52. Міщенко А.І. До питання вибору типу гідриду автомобільного акумулятора водню / А.І. Міщенко, Ю.В. Черкашин // Автомоб. пром-сть. – 1980. – № 9. – С. 5-7.

53. Міщенко А.І. Використання водню для автомобільних двигунів / А.І. Міщенко. – Київ: Наукова думка. – 1984. – 143 с.

54. Міщенко А.І. Новий спосіб роботи поршневого двигуна з іскровим запаленням на водні / А.І. Міщенко, В.Д. Савицький, В.А. Байков // Зап. атом. науки та техніки. Сер. Атом. - водень. енергетика та технологія. – 1987. – Вип. 3. – С. 33-37.

55. Куценко О.С. Застосування водню як палива для поршневих двигунів з іскровим запаленням / О.С. Куценко, В.Д. Савицький, В.О. Байков // Проблеми машинобудування. – 1998. –Т.1, №3-4. – С. 141-145.

56. Куценко О.С. Автонавантажувач із водневим двигуном / О.С. Куценко, В.Д. Савицький, В.М. Кузнецов // Автомоб. пром-сть. – 1991. – № 5. – С. 11-12.

57. D.Foxwell. Development of hydrogen powered subvarine/ Int.J. Hydrogen Energy, 1990, Vol.15, №2, P. 143-145.

58. Ківало Л.І., Антонова М.М., Скороход В.В. Акумуляування водню інтерметалідом титан-залізо. – Київ. – 1983. - 45 с. (Препринт/Ін-т проблем матеріалознавства: № 6, 83).

59. Kuijpers P.A. RCO₅-H and related systems. – Philips Res. Repts. Suppl., 1973.– № 2, P. 1-102.

60. А.с. на винахід 1024816. Індикатор водню / А.М. Підгорний, В.В. Соловей, Ю.К. Глухівцев, В.І. Сурков – Опубл. в Б.І., 1983 № 23.

61. Соловей В.В. Метод визначення вмісту водню в металогідриді генератора-сорбера / В.В. Соловей, О.І. Івановський, А.В. Колодяжний, Ю.Ф. Шмалько // Проблеми машинобудування. – 2003 – Т. 6, № 3. – С. 88-91.

62. Колодяжний А.В. Вплив внутрішнього статичного тиску на динамічну поведінку циліндричної оболонки при локальному ударному та імпульсному навантаженні / А.В. Колодяжний, Н.М. Маштаков, В.І. Севрюков // Динаміка та міцність машин. – 1986, вип. 3, С. 29-33.

Перелік джерел до глави 4

1. Dantzer P. Thermodynamics of hydride chemical heat pump—II. How to select a pair of alloys / P. Dantzer, E. Orgaz. // International Journal of Hydrogen Energy. – 1986. – Vol. 11. – P. 797-806.

2. Варшавський І.Л., Соловей В.В., Мельник М.В. Застосування оборотних металогідридів у тепловикористовуючих установках. – Харків, 1979 – 21 с. – (Препринт / Ін-т пробл. машинобудування, № 124).

3. Соловей В.В. Металогідридна технологія стискання водню в термосорбційних компресорах / В.В. Соловей, В.А. Попович // Зап. атом, науки та техніки. Сер. Атом.-воднев.енергетика та технологія. – 1983. – Вип.2(15). – С. 52-53.

4. Соловей В.В. Ефективність термохімічного стискання водню у термосорбційному компресорі / В.В. Соловей, В.А. Попович // Пробл. Машинобудування. – 1983. – Вип. 20. – С. 77-80.

5. Diaz H., Percheron-Guegan A., Achard J.C. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides. – Int. J. Hydrogen Energy, 1979, vol. 4, P. 445-454.

6. Соловей В.В. Вплив тиску на ефективність стискання водню в термосорбційному компресорі / В.В. Соловей // Проблеми машинобудування. – 1983. – Вип. 20. – С. 75-77.

7. Kuijpers P.A., Yan Mai H.H. Sorption and hysteresis in the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ and $\text{SmCo}_5\text{-H}$ systems. - J. Less Common Metals, 1971, vol. 23, P. 395-398.

8. Podgorny A.N., Solovey V.V. A metal-hydride technique for the compression of hydrogen. – Energy Conf., Toronto, Canada, 15–20 July, 1984, vol. 3, P. 1317-1325.

9. Варшавський І.Л., Соловей В.В., Мельник М.В. Термодинамічний аналіз циклів у водневозроджених установках на базі термосорбційних компресорів. – Харків, 1977. – 26 с. (Препринт / Ін-т проблем машинобудування, №68).

10. Застосування металогідридних трансформаторів для використання низькопотенційних вторинних енергоресурсів / В.В. Соловей, Б.А. Левченко, В.М. Кошельник [та ін.] // У кн.: Народа з розробки та дослідження нових типів енерготехнологічних та теплоутилізаційних установок з глибоким використанням вторинних ресурсів. Тези доп., Баку, 1985. С. 74-76.

11. K.J. Kim, K.T. Feldman Jr, G. Lloyd, A. Razani, Compressor-driven metal-hydride heat pumps, Appl. Thermal Eng. 17 (1997). P. 551-560

12. А.с. на винахід І019188. Абсорбційна холодильна установка періодичної дії / В.В. Соловей, В.А. Попович, Б.А. Левченка та ін. – Опубл. в Б.І., 1983, № 19.

13. А.с. на винахід 832270. Компресорна установка / А.М. Підгорний, І.Л. Варшавський, В.В. Соловей та ін. – Опубл. в Б.І., 1981, № 19

14. А.с. на винахід 694748. Компресорна установка / І.Л. Варшавський, В.В. Соловей, Ю.В. Черкашин та ін. – Опубл. в Б.І., 1979, №40.

15. А.с. на винахід 1019907. Компресорна установка / І.Л. Варшавський, В.В. Соловей, В.А. Попович, С.Г. Салімон. 1983.

16. А.с. на винахід 857662. Компресорна установка / А.М. Підгорний, І.Л. Варшавський, В.В. Соловей та ін. – Опубл. в Б.І., 1981, № 31.

17. Дубровська В.В. Термодинаміка та теплообмін: навч. посіб. / В.В. Дубровська, В.І. Шкляр/ – Київ: НТУУ «КПІ», Вид-во «Політехніка», 2016. – 152 с.

18. Пат. 42037II (США). Thermal absorption compressor / A. N. Podgorny, I. L. Varshavsky, V. V. Solovey, E. V. Sinegubova. – Опубл. 20.05.80.

19. Пат. 174386 (Голандія). Thenaische absorptiecompressor / A.N. Podgorny, I.L. Varshavsky, V.V. Solovey, E. Sinegubova. – Опубл. 14.07.84.

Перелік джерел до глави 5

1. Solovey V.V., Kolosov V.I. Ivanovsky A.I. Shmal'ko Yu.F. Series of metal hydride high-pressure hydrogen compressors. / *J. Alloys and Compounds*, 231 1995, P. 903-906.
2. Левченко Б.О., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., АКМЕН Р.Г. та ін. Тепло-технологічні установки, системи, обладнання: навч. посібник: у 3-х ч. - Ч. 3 / За ред. Б.О. Левченко, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Х.: НТУ «ХП», 2015. – 728 с.
3. M. Lototsky, H. Halldors, Ye. Klochko, J. Ren, V. Linkov. 7–200 bar/60 L/h continuously operated metal hydride hydrogen compressor, in: D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod (Eds), *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2009)*, XI Int. Conf., Yalta – Crimea – Ukraine, August 25–31, 2009, P. 298-299
4. I.Yu. Zavaliy, R.V. Denis, Yu.V. Verbovytskyy, V.V. Berezovets, and V.V. Shtender, “Magnesium-containing compounds, alloys, and composites as effective hydrogen absorbers,” in: V.V. Skorokhod and Yu.M. Solonin (eds.), *Hydrogen in Alternative Energy and Novel Technologies [in Ukrainian]*, KIM, Kyiv (2015), pp. 158–166.
5. M. Lototskyy, M.W. Davids, D. Swanepoel, G. Louw, Ye. Klochko, F. Smith, F. Haji, I. Tolj, S. Chidziva, S. Pasupathi, V. Linkov. Hydrogen refuelling station with integrated metal hydride compressor: Layout features and experience of three-year operation, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 5415-5429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.133>
6. M. Lototskyy, Ye. Klochko, M.W. Davids, L. Pickering, D. Swanepoel, G. Louw, B. van der Westhuizen, S.Chidziva, C. Sita, B. Bladergroen, V. Linkov. Industrial-scale metal hydride hydrogen compressors developed at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry, *Mater. Today: Proc.* 5 (2018) 10514–10523. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.383>
7. M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman Jr., et al. *Materials for hydrogen-based energy*

storage e past, recent progress and future outlook, J. Alloys Comp. 827 (2020) 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>

8. J. Eriksen, C. Kloed, J.B. Skulason, R. Denys. Thermal Hydrogen Compressor (HYMEHC), in: Proc. 21st World Hydrogen Energy Conf. 2016. Zaragoza, Spain. 13-16th June, 2016, P. 141-142.

9. G. Karagiorgis, C.N. Christodoulou, H. von Storch, G. Tzamalīs, K. Deligiannis, D. Hadjipetrou, et al., Design, development, construction and operation of a novel metal hydride compressor, Int. J. Hydrogen Energy 42 (17) (2017) 12364-12374. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.195>

10. Flanagan TJ, Oates WA. Thermodynamic of intermetallic compound hydrogen system. In: Schlapbach L, editor. Hydrogen in intermetallic compounds I. Topics in applied physics. Berlin: Springer-Verlag; p. 47–85.

11. I. Zavaliy, G. Wojcik, G. Mlynarek, I. Saldan, V. Yartys, M. Koczyk. Phase-structural characteristics of (Ti_{1-x}Zr_x)₄Ni₂₀O_{0.3} alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption–desorption properties. Journal of alloys and compounds. – 2001. 314 (1-2). – P. 124-131.

12. Соловей В.В. Перспективи застосування металогідридних термосорбційних компресорів у теплоенергетичних установках / В.В. Соловей // Зап. атом, науки та техніки. Сер.: Атомно-водень, енергетика та технологія. – 1985. – Вип. 2. – С. 48-49.

13. А.с. 1017062. Компресорна установка для перекачування водню / А.М. Підгорний, В.В. Соловей, В.А. Попович, С.Г. Салімон. – 1983.

14. Соловей В.В. Металогідридні тепловикористовуючі установки з термосорбційними компресорами / В.В. Соловей // У кн.: Народи з розробки та дослідження нових типів енерготехнологічних та теплоутилізаційних установок з глибоким використанням вторинних енергоресурсів.: Тез. доп. Баку, 1985. С. 110-111.

15. Соловей В.В. Утилізація низькопотенційного тепла у замкнутих циклах із застосуванням водню / В.В. Соловей, Б.А. Левченко, В.М. Кошельник // У кн.: Удосконалення топкових процесів у парогенераторах з метою економії паливно-енергетичних ресурсів та захисту навколишнього середовища: Тез. доп. респ. наук.-техн. нарад. Харків: Харківський політехнічний ін-т, 1984, С. 41.

16. Гнесин Ю.В. Особенности конструкции водородной турбины для теплоиспользующих установок на базе ТСК / Ю.В. Гнесин // *Авіаційна космічна техніка і технологія: Зб. наук. праць.* – Харків: Національний аерокосмічний ун-т «ХАІ», 2002. – Вип. 31. Теплові двигуни та енергоустановки. – С. 23-26.

17. Lototskyu M., Tolj I., Davids M.W., Bujlo P., Smith F., Pollet B.G. “Distributed hybrid” MH–CGH₂ system for hydrogen storage and its supply to LT PEMFC power modules. *Journal of Alloys and Compounds.* 645. P. 329-333.

18. Шмалько Ю.Ф. Металогідрідні системи переробки ізотопів водню для енерготехнологічних устат / Ю.Ф. Шмалько, В.В. Соловей, М.В. Лотоцький [та ін.] // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2001. – Т. 37, №5. – С. 7-23.

19. Тимощенко В.Г., Кузьмін В.В., Федоренко Г.М. Ефективне генерування та електропостачання в умовах ринкових перетворень в енергетиці України. Київ; Доповіді Регіонального Європейського форуму ВІР "КІІВ-2000", ч. №1. – С. 65-69.

20. Щасливий Г.Г. Проблема надійної та безпечної експлуатації електротехнічного обладнання АЕС / Г.Г. Щасливий, Г.М. Федоренко // *Питання атомної науки і техніки, серія: Фізика радіаційних пошкоджень та радіаційне матеріалознавство, випуск 2/623, 3/63, ННЦ "ХФТІ", 1994.* – С. 133-138.

21. Коефіцієнти готовності та використання встановленої потужності блоків АЕС: Україна та світ / Стовбун В.В., Хохлов А.К., Семенова Л.С., Федоренко Г.М. // *Новини енергетики.* – 2001. – № 4. – С. 34-44.

22. Товажнянський Л.Л. Основи енерготехнології промисловості: Підручник для студентів не теплоенергетичних спеціальностей / Л.Л. Товажнянський, О.Б. Аніпко, В.А. Маляренко, Ю.О. Абрамов, В.І. Кривцова, П.О. Капустенко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – 436 с.

23. *Металургія кольорових металів: навч. посібн. для вищих навч. закладів* / О.В. Рабинович, Ю.В. Садовник, В.С. Ігнат'єв,

Г.М. Трегубенко, Ю.О. Бубликов. – Дніпропетровськ: Журфонд, 2009. – 154 с.

24. Застосування термосорбційних компресорів у термохімічних циклах одержання водню з води / І.Л. Варшавський, В.В. Соловей, В.А. Попович [та ін.] // Зап. атом.науки та техніки. Сер.Атом.-водневий.енергетика та технологія/ – 1977/ – Вип. 2(3). – С. 172-173.

25. Русанов А.В. Термогазодинамічні характеристики турбодетандеру водневозріджувальної установки з термосорбційним компресором / А.В. Русанов, В.В. Соловей, В.М. Голощанов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2012. – Вип. 8. – С. 76-81.

26. Абрамов Ю.О. Системи зберігання та подачі водню на основі твердих речовин для бортових установок / Ю.О. Абрамов, В.І. Кривцова, В.В. Соловей. – Харків: Фоліо, 2002. – 369 с.

27. Hydrogen: its technology and implications / A. Basile, F. Dalena, J. Tong, T.N. Veziroglu. – London: The Institution of Engineering and Technology, 2017. – 489 p.

28. Русанов А.В. Математичне моделювання нестационарних газодинамічних процесів у проточних частинах турбомашин / А.В. Русанов, С.В. Єршов. – Харків: ІПМаш НАН України, 2008. – 275 с.

29. Русанов А.В. Метод аналітичного профілювання лопаткових вінців проточних частин осьових турбін / А.В. Русанов, Н.В. Пашенко, О.І. Косьянова // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2009. – № 2/7 (38). – С. 32-37.

30. Rusanov, A., Rusanov, R., 2021, The influence of stator-rotor interspace overlap of meridional contours on the efficiency of high-pressure steam turbine stages, Archives of Thermodynamics, vol. 42, No 1, P. 97-114, DOI: 10.24425/ather. 2021.136949

31. Rusanov A.V. Modelling 3D steam turbine flow using thermodynamic properties of steam IAPWS-95 / A.V. Rusanov, P. Lampart, N.V. Pashchenko, R.A. Rusanov / POLISH MARITIME RESEARCH 1 (89) 2016 Vol. 23; P. 61-67 10.1515/pomr-2016-0009.

32. Yershov S. Calculations of 3D viscous compressible turbomachinery flows / S. Yershov, A. Rusanov, A. Gardzilewicz, P. Lampart // Proc. 2nd

Symp. on Comp. Technologies for Fluid / Thermal / Chemical Systems with Industrial Applications, ASME PVP Division Conf., 1-5 August 1999, Boston, USA, PVP – 1999. – Vol. 397.2. – P. 143-154.

Перелік джерел до глави 6

1. Нормування показників надійності технічних засобів : навчальний посібник / О. М. Васілевський, О. Г. Ігнатенко. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 160 с.
2. Методи оцінки показників надійності за експериментальними даними ДСТУ 3004-95. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 123 с.
3. Васілевський О.М. Нормування показників метрологічної надійності / О.М. Васілевський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2011. – № 4. – С. 9-13.
4. ДСТУ 2860-94 Надійність техніки. Терміни та визначення. – Київ: Держстандарт України, 1994. – 36 с.
5. Бурлаков В. І. Надійності теорія / проф. А. М. Киридон (відп. ред.) та ін. – Київ: ДНУ «Енциклопедичне видавництво», 2016.
6. ДСТУ 2862-94 Надійність техніки. Методи розрахунку показників надійності. Загальні вимоги.
7. Охорона праці та цивільний захист: підручник для студ., які навчаються за спеціальностями галузей знань «Автоматизація та приладобудування» / О.Г. Левченко, О.І. Полукаров, В.В. Зацарний, Ю.О. Полукаров, О.В. Землянська за ред. О. Г. Левченка. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 417 с.
8. Метод оцінки ймовірності виникнення вибуху / Я.М. Ландесман, В.Г. Михайленко, В.К. Бітцький, Б.Г. Попов [та ін] // Проблеми вибухонебезпечності технологічних процесів. – Черкаси: Мінхімпром, 1980. – С. 71-73.
9. Buffham B.A. Reability engineering. A rationaal technigue for minimissing Foss / B.A. Buffham, D.C. Freshwater, F.P. Lees // J. Chem. E. Symposium series. – 1971. – № 34. – P. 87-98.
10. Заїка П.І. Задачник «Теоретичні основи пожежної профілактики технологічних процесів та апаратів» / П.І. Заїка, Л.В. Хаткова. – Черкаси:

ЧПБ, 2002. – 80 с.

11. Martı́nez J. Human-caused wildfire risk rating for prevention planning in Spain. / J. Martı́nez, C. Vega-García, E. Chuvieco // Journal of Environmental Management. – 2009. – № 90. – P. 1241-1252.

12. Ковальов П.Ф. Про критерії оцінки ефективності заходів та засобів забезпечення безпеки застосування електрообладнання у шахтах / П.Ф. Ковальов, В.П. Коптіков, А.П. Ковальов // Безпека праці промисловості. – 1972. – № 8. – С. 34-36.

13. Потехін Т.С. Концепція регіональної безпеки та водень / Т.С. Потехін // Енергія: Економія, технологія, екологія. – 1994. – № 11. – С. 5-8.

14. Пожежна безпека : посібник. – Вінниця : ВНТУ, 2008. – 109 с.

15. Тютюник В.В. Нейромережеве прогнозування залежності рівня техногенної небезпеки регіонів України від умов життєдіяльності / В.В. Тютюник // Наука і техніка Повітряних Сил Збройних Сил України. – Харків: Харківський університет Повітряних Сил імені Івана Кожедуба, 2015. – № 1(18). – С. 191-196.

16. Експертиза проектної документації з питань пожежної безпеки : метод. рекомендації / Укладачі : О. Л. Олійник, Ю. В. Луценко. – Харків : НУЦЗУ, 2009. – 77 с.

17. Міхеєв Ю.В. Цивільний захист: Навчальний посібник / Ю.В. Міхеєв, Н.А. Праховнік, О.В. Землянська. – Київ: Основа, 2014. – Електронне видання. URL: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/18966>.

18. Ференц Н.О. Пожежна профілактика технологічних процесів: підручник / Н. О. Ференц, Ю. Е. Павлюк. – Львів : ЛДУ БЖД, 2019. – 332 с.

19. Castillo E. Del Process Optimization: A Statistical Approach / E. Castillo. – Springer – Verlag, 2007. – 380 p.

20. Практичний посібник з навчального конструювання РЕА П69 / В.Т. Белінський, В.П. Гондюл, А.Б. Грозин та ін. – К.: Вища школа, 1992. – 494 с.

21. Стиценко Т.Є. «Безпека життєдіяльності»: навч. посібник / Т.Є. Стиценко, Г.В. Пронюк, Н.М. Сердюк, І.І. Хондак. – Харків: ХНУРЕ, 2018. – 336 с.

22. Комплексна оцінка пожежонебезпечних властивостей систем

зберігання та подачі водню на основі оборотних гідридів інтерметалідів / Ю.А. Абрамов, В.І. Кривцова, О.А. Левтеров, Ю.П. Ключка // Проблеми пожежної безпеки: зб. наук. пр. АГЗ України. – 2005. – Вип. 18. – С. 9-14.

23.НАПБ В.01.034-2005. Правила пожежної безпеки в компаніях, на підприємствах та в організаціях енергетичної галузі України.

24. Стрижевський І.І. // Журнал ВХО ім. Д.І. Менделєєва. 1982, Т. XXVII, № 1. С. 73.

25. Насонов В.В., Гудкович В.М., Потапов А.Ю. // Зварювальне виробництво. № 6. 1980. С. 35.

26. Михайлюк О.П. Теоретичні основи пожежної профілактики технологічних процесів та апаратів / О.П. Михайлюк, В.М. Олійник, Г.О. Мозговий. – Харків, 2004. – 407 с.

27. Ференц Н.О. Аналіз пожежної небезпеки технологічних процесів виробництв / Н.О. Ференц, Ю.Е. Павлюк. – Львів: ЛДУ БЖД, 2008. – 170 с.

28. Основи теорії розвитку і припинення горіння / Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура та ін. – Черкаси: ЧПБ, 2001. – 448 с.

29. Корнієнко П.А., Гутман Ф.Г., Гучкова Л.М. Питання вибухо-захисту електроустаткування. Донецьк, 1983. С 85.

30. Стрижевський І.І., Ельнатанов А.І. Безпека праці промисловості. № 5. 1977. С. 60.

31. Стрижевський І.І. та ін// Порошкова металургія. № 6, 1979. С. 88.

32. Задачник «Теоретичні основи пожежної профілактики технологічних процесів та апаратів» / П.І. Заїка, Л.В. Хаткова. – Черкаси: ЧПБ, 2002. – 80 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Глава 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ОСНОВИ МЕТАЛОГІДРИДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ.....	6
1.1. Особливості використання металогідридів у водневих енерготехнологічних системах.....	6
1.2. Експериментальне дослідження термосорбційної взаємодії металогідридів з воднем.....	20
1.3. Моделювання фазових рівноваг в системі «металогідрид-водень» при взаємодії інтерметалічних сполук з воднем.....	34
1.4. Залежність теплоємності металогідриду від вмісту водню.....	42
Глава 2. ТЕПЛОМАСОПЕРЕНОС В МЕТАЛОГІДРИДАХ.....	53
2.1. Термодинамічні основи отримання водню з використанням енергоакумулюючих речовин.....	53
2.2. Узагальнення результатів дослідження ізобарної десорбції водню з металогідрида.....	70
2.3. Визначення теплопровідності металогідриду шляхом вирішення оберненої задачі теплопровідності.....	75
2.4. Аналіз впливу температурного гістерезису на термодинамічні характеристики взаємодії металогідридів з воднем.....	85
2.5. Математичне моделювання тепломасопереносу в металогідриді.....	90
2.6. Кінетика термосорбційних процесів в системах «металогідрид-водень».....	98

2.7. Динамічні характеристики металогідридних систем.....	108
2.8. Інтенсифікація процесу переносу тепла в металогітридах.....	118

Глава 3. МЕТАЛОГІДРИДНІ СИСТЕМИ

АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ.....	137
3.1. Автономна автотермічна система зберігання та генерації водню.....	137
3.2. Металогідридні системи зберігання й подачі водню транспортного та стаціонарного призначення...	151
3.2.1. Металогідридний акумулятор для водневого стандарту частоти.....	151
3.2.2. Металогідридна система для технологічних випробувань водневих енергетичних установок.....	155
3.2.3. Металогідридний акумулятор водню для транспортних засобів.....	162
3.2.4. Контроль наявності водню в металогідридних акумуляторах.....	185

Глава 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ МЕТАЛОГІДРИДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ СТИСНЕННЯ

ВОДНЮ.....	194
4.1. Аналіз термодинамічної ефективності термохімічної технології стиснення водню в ТСК.....	194
4.2. Металогідридні трансформатори теплоти.....	216
4.3. Підвищення ефективності стиснення водню в ТСК шляхом регенерації тепла перехідних процесів.....	224
4.4. Термохімічний спосіб регенерації тепла в ТСК.....	228
4.5. Теплогідрравлічні характеристики генераторів-сорберів ТСК.....	232
4.6. Експериментальні зразки ТСК і дослідження їх режимних характеристик.....	236

Глава 5. ТЕХНІКО ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ТЕРМОСОРБЦІЙНИХ КОМПРЕСОРІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ВОДНЕВИХ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНИХ КОМПЛЕКСАХ.....	256
5.1. Технічні характеристики створених зразків ТСК.....	256
5.2. Застосування водневих термосорбційних компресорів в енергохолодильних установках.....	281
5.3. Перспективи застосування термосорбційних компресорів у водневозріджуючих установках.....	294
Глава 6. ПОЖЕЖО-ТЕХНІЧНІ АСПЕКТИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ МЕТАЛОГІДРИДНОЇ ТЕХНІКИ.....	312
6.1. Аналіз ризиків виникнення небезпечних ситуацій при експлуатації металогідридних установок.....	312
6.2. Інженерні засоби безпеки при експлуатації водневих установок.....	329
6.3. Особливості запалювання, горіння й гасіння гідридів металів.....	338
ЛІТЕРАТУРА.....	346
Перелік джерел до глави 1.....	346
Перелік джерел до глави 2.....	352
Перелік джерел до глави 3.....	360
Перелік джерел до глави 4.....	365
Перелік джерел до глави 5.....	367
Перелік джерел до глави 6.....	371

Наукове видання

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОБУДУВАННЯ
ім. А.М. ПІДГОРНОГО НАН України

РУСАНОВ Андрій Вікторович
СОЛОВЕЙ Віктор Васильович
ВНУКОВА Наталія Володимирівна
ЗПУННІКОВ Микола Миколайович
КОЗЛОВСЬКИЙ Олександр Володимирович

Українською мовою

Харків,

Видавництво «Стильна типографія»
61002, м. Харків, вул. Чернишевська,
28А Тел.: (057) 754-49-42

e-mail: zebraprint.zakaz@gmail.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої
справи: серія ДК №5493 від
22.08.2017 р.

2024 р.

Технічний редактор В.М. Семикін
Комп'ютерна верстка В.В. Інкуліс