

КРИЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ УСТРОЙСТВАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

© 2011 г. В. И. Борзенко, Д. О. Дуников, С. П. Малышенко

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 04.12.2009 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований процессов тепломассопереноса в металлгидридном реакторе при поглощении и выделении чистого водорода. Показано, что реакция поглощения/выделения водорода в реакторе протекает в три стадии: прогрева/охлаждения засыпки поглощающего материала до реакционной температуры (I), равновесного поглощения/выделения (II) и завершения реакции (III), при этом переход от первой стадии ко второй сопровождается кризисом процесса зарядки/разрядки, сопровождающимся резким снижением расхода водорода на входе/выходе из реактора. Кризис связан с неэффективным отводом/подводом теплоты поглощения/выделения водорода от засыпки поглощающего материала. Сбалансированные по теплопередаче режимы зарядки и разрядки реактора позволяют избежать кризиса и проводить процесс при постоянном расходе водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Технология твердофазного хранения водорода основана на свойстве некоторых металлов и их сплавов обратимо поглощать водород. Идея использования гидридов металлов для аккумуляции водорода в твердофазном связанном состоянии была выдвинута во второй половине 1960-х годов. Активные исследования и разработки в этой области в 1970-е и 1980-е годы привели к созданию эффективных поглощающих сплавов и систем аккумуляции водорода с их использованием [1, 2]. Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью вариации их состава позволяют использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, а также для создания термохимических тепловых насосов и водородных компрессоров.

Актуальность проблемы создания эффективных систем обратимого твердофазного хранения водорода определяется ростом потребления высокочистого водорода в различных высокотехнологичных производствах и широким перспективным распространением энергоустановок на базе топливных элементов. В последние годы интерес к металлгидридным технологиям возрос, увеличилось число публикаций, относящихся к разработкам как новых водородопоглощающих материалов, так и металлгидридных устройств [3].

Эксплуатационные характеристики металлгидридных систем должны соответствовать требованиям перспективных потребителей водорода, например, низкотемпературных топливных элементов [4], нуждающихся в более дорогом водо-

родном топливе высокой чистоты (свыше 99.98% об.). Свойство избирательного поглощения водорода твердофазными аккумулирующими материалами обеспечивает высокую степень чистоты выделяемого водорода, даже если при зарядке использовался водород, содержащий примеси. Высокие надежность, эффективность и безопасность систем твердофазного хранения и очистки водорода, обеспеченные хранением водорода в связанном состоянии, а также возможностью использования ресурсов бросового тепла и возобновляемых источников энергии, позволяют решить проблему топливообеспечения автономных энергоустановок на базе низкотемпературных топливных элементов.

Научно-технические проблемы создания высокоэффективных металлгидридных устройств в первую очередь связаны с тем, что в активированном состоянии водородопоглощающие материалы представляют собой мелкодисперсные порошки с размером частиц порядка 1–10 мкм, обладающие сравнительно низкой эффективной теплопроводностью (порядка 0.1–1 Вт), зависящей от давления заполняющего газа и концентрации поглощенного водорода в частицах сплава [5]. В сочетании с большим тепловым эффектом реакции поглощения/выделения водорода (25–70 кДж/моль H_2 [1]) это приводит к тому, что недостаточно эффективный подвод и отвод тепла к засыпке водородопоглощающего материала существенно снижает скорости поглощения и выделения водорода устройством [6].

Существует два пути улучшения теплообмена в металлгидридных устройствах: изменение теплофизических свойств засыпок водородопоглощающих материалов с целью повышения их эффек-

тивной теплопроводности (например, смешивание и/или спекание с порошками высокотеплопроводных материалов – алюминия, меди – с повышением эффективной теплопроводности засыпки до 3–6 Вт/м²К [7]) и развитие поверхности теплообмена, заключающееся во введении в засыпку водородопоглощающих материалов дополнительных теплообменных поверхностей для интенсификации процесса теплоотдачи (создание оребрения [8], введение дополнительных каналов для течения теплоносителя внутри засыпки [9], утончение слоя водородопоглощающего материала [10] и т.п.). Влияние различных факторов на процессы тепломассопереноса неоднократно рассматривалось ранее (см., например, [11]), однако существующий на данный момент уровень понимания физики процессов тепломассопереноса в засыпках водородопоглощающих материалов не позволяет надежно предсказывать влияние интенсификаторов теплообмена на эффективность работы металлгидридных устройств. Кроме того, неправильно подобранное оребрение может существенно сократить активный объем реактора, практически не улучшив динамику поглощения водорода, что наглядно продемонстрировано в [12]. Таким образом, можно согласиться с авторами работы [13], что большинство созданных на сегодня моделей сфокусированы на предсказании поведения отдельных концепций конструкции, а не на разработке систематической, количественной методологии для конструирования систем хранения водорода, удовлетворяющих требованиям потребителей.

Целью настоящей работы является получение комплекса экспериментальных данных о тепловых процессах в засыпке водородопоглощающих материалов при поглощении и выделении водорода и поиск подходов к разработке единых критериев конструирования металлгидридных устройств, основанных на соответствии конструкции системы ее назначению.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований поглощения и выделения чистого водорода металлгидридным сплавом разработан и создан металлгидридный реактор хранения и очистки водорода РХО-1 [14]. Конструкция реактора изображена на рис. 1.

Прочный герметичный корпус 1 содержит четыре водородопоглощающих модуля 2, заполненных порошкообразным водородопоглощающим материалом 3, и наружный жидкостный теплообменник 4, корпус выполнен с герметично закрываемой крышкой 5, на днище корпуса и в крышке расположены клапаны для впуска и выпуска водорода 6. Теплообменник 4 состоит из расположенного поверх корпуса 1 кожуха 7 и каналов для

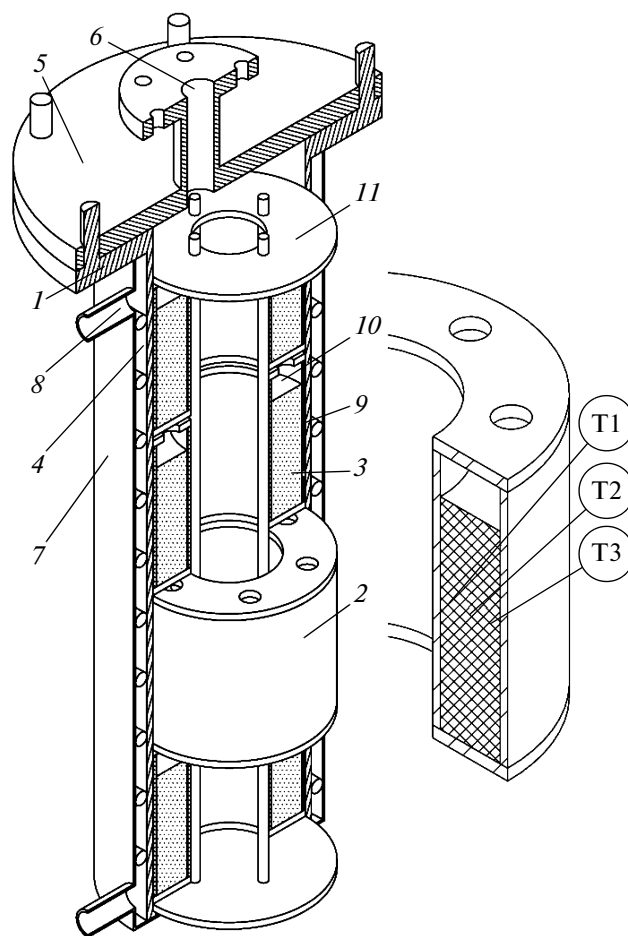


Рис. 1. Металлогидридный реактор хранения и очистки водорода РХО-1 и схема размещения термодатчиков в верхнем модуле: 1 – корпус, 2 – водородопоглощающий модуль, 3 – засыпка водородопоглощающего материала, 4 – жидкостный теплообменник, 5 – крышка, 6 – клапан впуска/выпуска водорода, 7 – кожух теплообменника, 8 – каналы для прокачки теплоносителя, 9 – пористая стенка водородопоглощающего модуля, 10 – внутренняя полость водородопоглощающего модуля, 11 – картридж из четырех водородопоглощающих модулей, Т1 – термодатчик у внутренней стенки модуля, Т2 – термодатчик в центре засыпки, Т3 – термодатчик у внешней стенки модуля.

прокачки жидкого теплоносителя 8, образованных навитью поверх корпуса 1 металлической проволокой. Водородопоглощающие модули 2 выполнены в виде кольцеобразных капсул с газопроницаемыми внутренними и внешними стенками 9, изготовленными из мелкопористого материала, при этом полости 10 между стенками неплотно заполнены водородопоглощающим материалом 3 с оставлением свободного объема для компенсации объемного расширения материала при поглощении водорода. Водород может свободно проникать в модули со стороны как внутренней, так и внешней стенок. Водородопоглощающие модули 2 со-

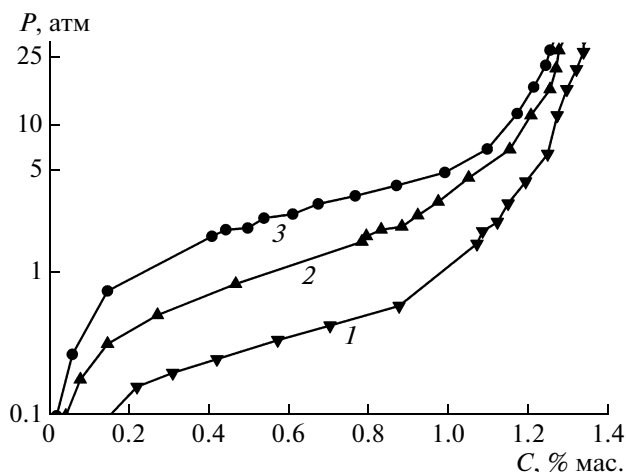


Рис. 2. Изотермы десорбции сплава P9 ($Mm_{0.8}La_{0.2}Ni_{4.1}Fe_{0.8}Al_{0.1}$): 1 – $T = 21^\circ C$, 2 – $T = 40^\circ C$, 3 – $T = 60^\circ C$.

браны в нежесткую, разгруженную от давления конструкцию в виде картриджа 11, размещаемого внутри корпуса 1.

Во время экспериментов реактор был заполнен сплавом P9 ($Mm_{0.8}La_{0.2}Ni_{4.1}Fe_{0.8}Al_{0.1}$, $m_{\text{мг}} = 4.69$ кг), созданным Митрохиным С.В. с сотрудниками в Лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ Химического факультета МГУ. Изотермы десорбции (PCT -диаграмма) сплава представлены на рис. 2, теплота реакции поглощения водорода $\Delta H_{\text{сорбц}} = 13050$ кДж/кг H_2 , выделения – $\Delta H_{\text{десорбц}} = 13500$ кДж/кг H_2 .

Впускной и выпускной клапаны реактора соединялись с газораспределительной системой экспериментального стенда через расходомер-регулятор F-202AC-RAA-55-V фирмы Bronkhorst (максимально возможный расход водорода – 240 нормальных л/мин). Газораспределительная система запитывалась чистым водородом (ГОСТ 3022-80, марка А) под давлением $P_{\text{вх}} = 0.9$ МПа. Каналы теплообменника реактора соединялись с системой водоподготовки экспериментального стенда.

Зарядка чистым водородом проводилась следующим образом. На вход металлгидридного реактора хранения и очистки водорода РХО-1 из газораспределительной системы через расходомер-регулятор подавался чистый водород с заранее ограниченным сверху номинальным расходом, и через систему водоподготовки в теплообменник реактора подавался холодный теплоноситель (вода водопроводная $T = 10\text{--}15^\circ C$, расход 30–100 г/с). Зарядка реактора проводилась до момента окончания реакции поглощения водорода, который определялся по падению расхода водорода через расходомер-регулятор на входе в реактор до нуля.

При разрядке реактора горячий теплоноситель (нагретая вода $T = 40\text{--}98^\circ C$, расход – 30–100 г/с) подавался на вход теплообменника реактора РХО-1 и выделяющийся водород выводился из системы в атмосферу ($P_{\text{вых}} = 0.1$ МПа) через расходомер-регулятор с заранее ограниченным сверху номинальным расходом. Разрядка реактора проводилась до момента окончания реакции выделения водорода, который определялся по падению расхода водорода через расходомер-регулятор на выходе из реактора до нуля.

Для определения оптимальных условий работы реактора была выполнена серия экспериментов по зарядке и разрядке РХО-1 в различных режимах, отличающихся значениями установленных номинальных расходов водорода через расходомер-регулятор: от $g = 24$ нл/мин (ограничение в 10% от максимально возможного расхода, режим – 10%) до $g = 240$ нл/мин (максимально возможный расход водорода через расходомер-регулятор, режим – 100%). Измерялись температура входящей и выходящей из теплообменника реактора воды и температуры внутри засыпки сплава P9 в трех точках в верхнем водородопоглощающем модуле: у внешней стенки, в центре засыпки и у внутренней стенки (рис. 1). Температура измерялась тонкопленочными платиновыми датчиками температуры Негеус М422 номинальным сопротивлением 1 кОм. Зависимость давления в реакторе от времени определялась с помощью преобразователя давления Aplisens PC28.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По результатам серии экспериментов по зарядке и разрядке реактора РХО-1 его водородная емкость оказалась равной 690 ± 5 нл (1.33% мас.). Для номинальных расходов в 30% от максимального и выше время зарядки реактора до 650 нл составило 18 ± 1 мин и практически не зависело от начальных условий, для меньших номинальных расходов наблюдался рост времени зарядки до 30 мин (режим – 10%). Для большинства номинальных расходов водорода реактор не может долго поддерживать установленную расходомером-регулятором скорость поглощения водорода, что иллюстрирует рис. 3.

Анализ данных о содержании водорода в поглощающем сплаве от времени, рассчитанных по данным о потоке водорода на входе в реактор, показывает, что в общем случае процесс поглощения водорода осуществляется в три стадии. При построении в логарифмических координатах зависимости от времени для объема водорода, заряженного в реактор и нормированного на значение номинального расхода для различных режимов V/g (рис. 4), легко различить эти стадии.

На первой стадии реакция ограничена притоком газа в реактор через расходомер-регулятор и

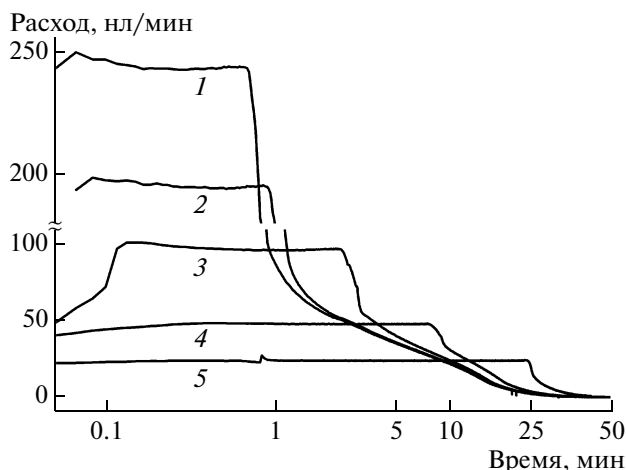


Рис. 3. Расход водорода на входе в реактор при поглощении чистого водорода для различных режимов зарядки: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 40%, 4 – 20%, 5 – 10%.

расход водорода постоянен, поэтому содержание водорода в поглощающем сплаве растет линейным образом. Величина V/g , таким образом, имеет физический смысл времени, необходимого для зарядки реактора в условиях постоянного расхода. Отклонение от линейности на начальном этапе, связанное с ростом давления в реакторе при заполнении его водородом, оказывается незначительным, поскольку масса водорода в свободном объеме реактора существенно меньше массы водорода, поглощаемого сплавом.

Окончание первой стадии характеризуется кризисом процесса зарядки – резким снижением расхода водорода на входе в реактор, чему соответствует излом на кривых V/g , наиболее хорошо заметный при режимах с номинальным расходом в 100% и 80% от максимального (рис. 4). Кризис является нежелательным явлением в работе металлгидридных устройств, так как препятствует повышению скорости их работы. Именно из-за наступления кризиса тепломассопереноса время полной зарядки реактора не зависит от расхода водорода на входе в него, а практическая емкость, соответствующая количеству водорода, заряженного при постоянном расходе на первой стадии процесса, снижается при увеличении номинального расхода водорода в реактор.

Вторая стадия характеризуется постепенным уменьшением скорости поглощения водорода. Анализ данных показывает, что в интенсивных режимах зарядки (это хорошо видно по режимам 100% и 80% на рис. 4), для которых вторая стадия является достаточно протяженной во времени, на смену линейному росту содержания водорода в сплаве приходит степенной закон роста в зависимости от времени с показателем степени 0.45 ± 0.05 .

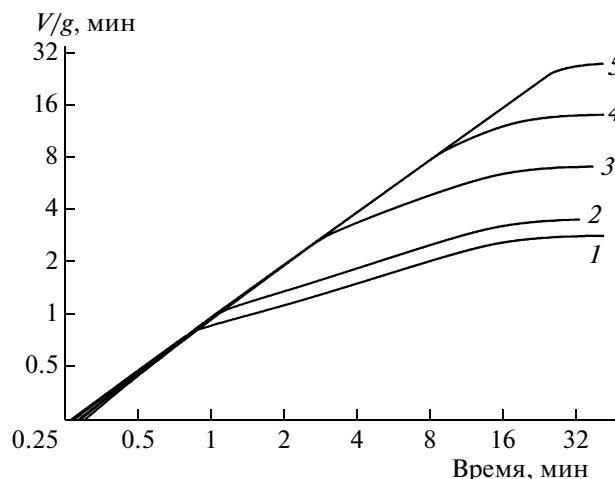


Рис. 4. Объем заряженного в реактор водорода V нормированный на номинальный расход g для различных режимов зарядки: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 40%, 4 – 20%, 5 – 10%.

По мере снижения расхода водорода на входе в реактор процесс зарядки переходит в третью стадию, на которой достигается окончательное насыщение поглощающего сплава водородом. Чем выше начальный расход водорода, тем быстрее наступает кризис тепломассопереноса; чем меньше начальный расход, тем короче вторая фаза зарядки. В наименее интенсивных режимах зарядки реактора кризис не наблюдается, и процесс сразу переходит в третью стадию (режим 10% на рис. 4). Разрядка реактора протекает сходно с зарядкой и характеризуется теми же стадиями, что показано на рис. 5.

Эти особенности работы металлгидридного реактора определяются характером теплопереноса

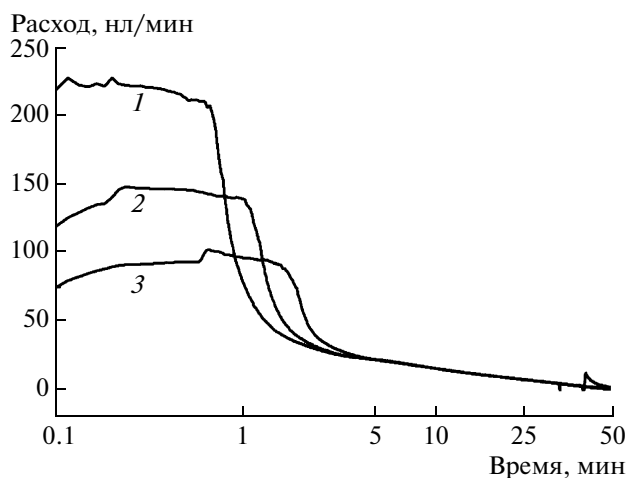


Рис. 5. Расход водорода на выходе из реактора для различных режимов разрядки: 1 – 90%, 2 – 60%, 3 – 40%.

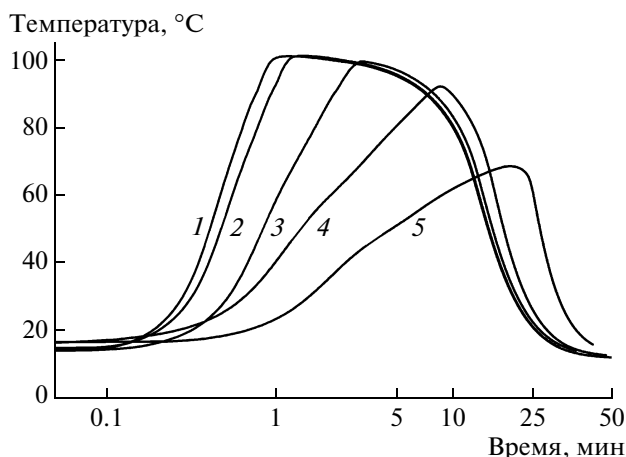


Рис. 6. Температура в центре засыпки водородопоглощающего материала (датчик T2) для различных режимов зарядки: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 40%, 4 – 20%, 5 – 10%.

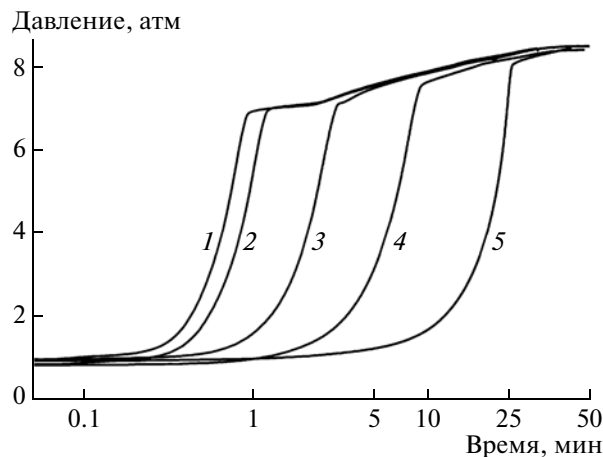


Рис. 7. Давление в реакторе для различных режимов зарядки: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 40%, 4 – 20%, 5 – 10%.

са в засыпке водородопоглощающего сплава. Изучение кривых изменения температуры в засыпке (рис. 6) и давления в реакторе (рис. 7) в течение процесса зарядки позволяет выделить те же три стадии процесса. Первая стадия зарядки характеризуется резким прогревом засыпки, вызванным выделением теплоты реакции поглощения водорода, и резким ростом давления в реакторе, вторая – менее интенсивными изменениями температуры и давления, третья – плавным стремлением температуры засыпки к температуре охладителя и давления к давлению водорода в системе газоподачи.

Анализ данных о перепаде температур $\Delta T = T_2 - T_3$ между расположенным в центре засыпки датчиком T2 и соседствующим с охлаждаемой стенкой корпуса датчиком T3 (рис. 1) в зависимости от давления внутри реактора (рис. 8), показывает универсальный характер процессов тепло-массопереноса для разных скоростей зарядки реактора. Вторая и третья стадии процесса зарядки одинаковы для всех режимов за исключением режима 10%, для которого вторая стадия не реализуется. Для этих стадий радиальный градиент температуры в засыпке поглощающего материала направлен к ее центру, что соответствует направлению вектора теплового потока от горячей засыпки к охлаждаемой стенке реактора. Для первой стадии зарядки наблюдается различие между режимами зарядки, и при высоких скоростях подачи водорода в реактор в засыпке может реализоваться инверсный градиент температуры, соответствующий направлению теплового потока от границ засыпки к ее центру. Его можно объяснить тем, что частицы сплава в пристеночных слоях поглощают водород настолько интенсивно, что в центр засыпки не просачивается достаточное количество газа. Это приводит к появлению разницы температур и должно сопровождаться появле-

нием градиента давления в засыпке, направленного от центра к границам. В таком случае теплоотдача к охлаждаемой стенке корпуса не может компенсировать выделяемую частицами сплава теплоту реакции поглощения водорода, на что указывает наличие инверсного градиента температуры в засыпке. Выполненные по результатам экспериментов расчеты теплового баланса реактора, основанные на тепловыделении в засыпке и изменении температуры охлаждающей воды вполне подтверждают этот вывод.

Таким образом, при высоких массовых расходах водорода тепловое состояние реактора на первой стадии зарядки определяется в первую очередь скоростью подачи водорода в поглощающую

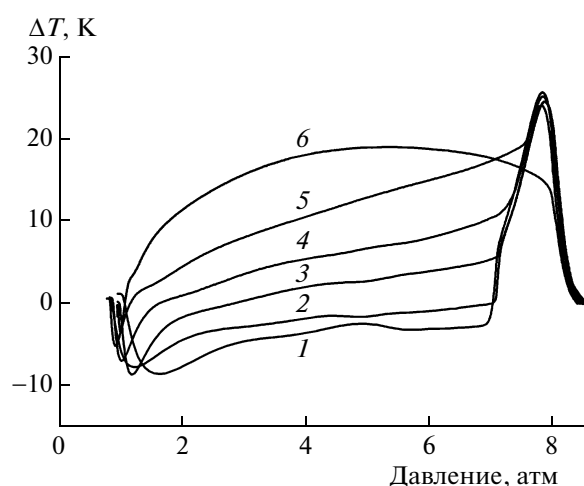


Рис. 8. Разница между температурой в центре засыпки поглощающего сплава и температурой в засыпке у внешней охлаждаемой стенки в зависимости от давления в реакторе при различных режимах зарядки: 1 – 100%, 2 – 60%, 3 – 40%, 4 – 30%, 5 – 20%, 6 – 10%.

зону, а не интенсивностью внешнего охлаждения. По мере роста температуры засыпки и насыщения частиц сплава водородом, их поглощающая способность снижается, что приводит к росту давления водорода в реакторе (рис. 7). Окончание первой стадии зарядки и кризис массопереноса характеризуются достижением максимума температуры, формированием в засыпке градиента температуры, соответствующего отдаче тепла от засыпки к охлаждаемой стенке, а также резким снижением расхода водорода на входе, сопровождаемым снижением темпа роста давления в реакторе. На второй стадии зарядки скорость поглощения водорода в засыпке ограничивается скоростью отвода тепла реакции через охлаждаемую стенку, процесс на этой стадии перестает зависеть от начальных условий (см. рис. 8), происходит при температурах, близких к максимальной, и характеризуется слабым ростом давления в реакторе. На третьей стадии сплав уже практически насыщен водородом, интенсивность тепловыделения существенно снижена, и происходит охлаждение реактора при давлении, практически равном давлению в газораспределительной системе.

Отличаются по характеру режимы зарядки с малым расходом водорода на входе (см. представленный на рисунках режим 10% и, частично, режим 20%). В этих режимах номинального расхода водорода недостаточно для создания избыточного тепловыделения в реакционной зоне и формирования инверсного градиента температуры в засыпке и тепло реакции успешно отводится через охлаждаемую стенку. В результате первая и вторая стадии зарядки сливаются и кризиса режима зарядки не происходит. Такие режимы можно называть сбалансированными.

Эксперименты по выделению водорода приводят к схожим выводам. В процессе разрядки реактора можно выделить те же три стадии, что и при его зарядке, отличающиеся только знаком изменения характеристик процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ

Физика процесса зарядки и разрядки реактора становится ясной при совместном анализе характеристик процесса и свойств водородопоглощающего материала. Способность металлов обратимо поглощать водород основана на обратимой реакции перехода от твердого раствора внедрения Н-М (α -фаза в системе металл–водород, ей соответствует левая ветвь изотерм на рис. 2) к образованию гидрида металла MH_x (β -фаза, правая ветвь изотерм на рис. 2) и обратному процессу, а количество обратимо поглощаемого и выделяемого водорода определяется шириной плато изотерм зависимости давление/концентрация поглощенного водорода (*PCT*-диаграммы), соответ-

ствующего сосуществованию двух фаз. Когда давление в системе выше равновесного давления P_s при заданной температуре, водород поглощается, когда ниже – выделяется. Рассмотрим процесс поглощения водорода в координатах логарифм давления – обратная температура. На рис. 9 представлены два несбалансированных режима зарядки (40% и 100%), один сбалансированный режим (10%) и один переходный режим (20%) в сравнении с равновесным давлением в центре плато *PCT*-диаграммы сплава (что соответствует содержанию водорода примерно 0.6–0.7% мас.). На каждой кривой отмечены точки содержания поглощенного сплавом водорода (от 0.2% мас. до 1.3% мас.), указывающие направление протекания реакции поглощения. В начале процесса зарядки реактора давление подаваемого водорода выше равновесного, водород может свободно поглощаться частицами сплава, и скорость поглощения определяется кинетикой взаимодействия молекул водорода с поверхностью металла, а общий расход водорода ограничен только пропускной способностью расходомера-регулятора. Если при этом выделяемая теплота реакции из-за низкой эффективной теплопроводности засыпки поглощающего материала не может быть отведена из реакционной зоны, как это происходит в несбалансированных режимах, засыпка нагревается до тех пор, пока не будет достигнута температура, для которой равновесное давление плато *PCT*-диаграммы поглощающего сплава равно давлению водорода в газораспределительной системе $T_{\text{мг}} = T_s(P_{\text{вх}})$ – это точка минимума обратной температуры на рис. 9. Таким образом, первая стадия зарядки является стадией прогрева сплава до реакционной температуры. Дальнейший рост температуры в засыпке невозможен, засыпка не способна поддерживать поглощение водорода на прежнем уровне, происходят кризис тепломассопереноса и переход ко второй стадии зарядки.

Вторая стадия зарядки характеризуется тем, что поглощение водорода происходит вдоль плато *PCT*-диаграммы, при этом температура и давление меняются слабо по сравнению с первой стадией, таким образом, вторую стадию можно назвать стадией равновесного поглощения. Некоторое увеличение давления на этой стадии можно объяснить наклоном изотерм на *PCT*-диаграмме сплава (рис. 2). Окончанию второй стадии соответствует достижение конца плато изотермы $T_{\text{мг}} = T_s(P_{\text{вх}})$ и полное превращение твердого раствора водорода в гидридную фазу. На третьей стадии сплав по мере охлаждения поглощает водород до максимальной водородной емкости, соответствующей давлению зарядки и температуре охлаждающей жидкости. Эту стадию можно назвать стадией завершения реакции.

В сбалансированных режимах, для которых интенсивность охлаждения засыпки соответству-

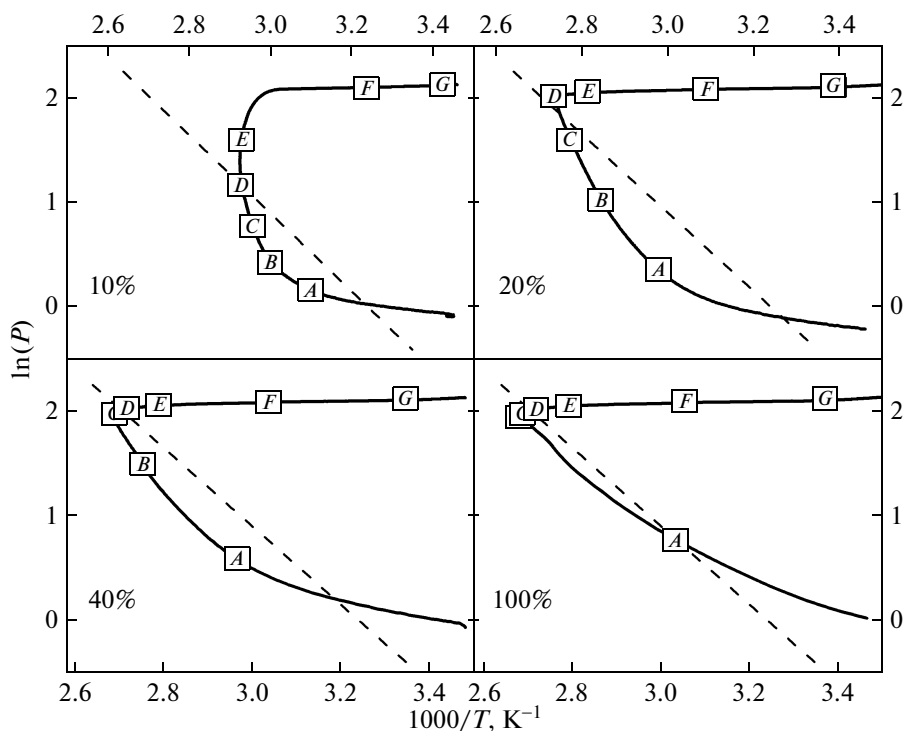


Рис. 9. Логарифм давления, при котором происходит реакция поглощения водорода как функция обратной температуры для различных режимов зарядки реактора (10%, 20%, 40%, 100%) в сравнении с логарифмом давления в центре плато РСТ-диаграммы сплава (пунктирная линия). Точки – моменты достижения определенных значений массового содержания водорода в поглощающем материале при зарядке ($A = 0.2\%$, $B = 0.4\%$, $C = 0.6\%$, $D = 0.8\%$, $E = 1.0\%$, $F = 1.2\%$, $G = 1.3\%$).

ет интенсивности выделения теплоты реакции (режим 10% на рис. 9), реактор не прогревается до максимальной температуры, и поглощение водо-

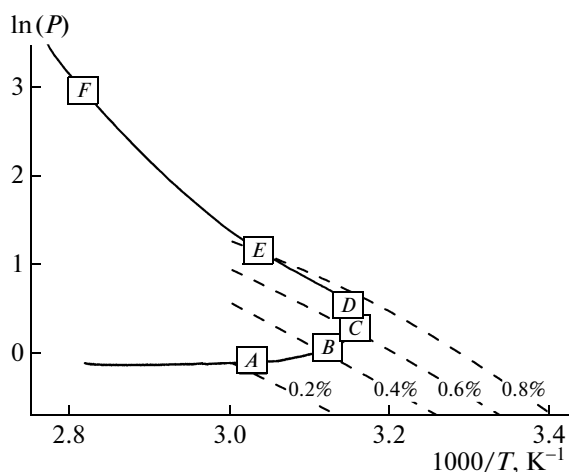


Рис. 10. Логарифм давления реакции выделения водорода как функция обратной температуры для режима разрядки 90% в сравнении со свойствами сплава (содержание водорода в сплаве – пунктирные линии). Точки – моменты достижения определенных значений массового содержания водорода в поглощающем материале при зарядке ($A = 0.2\%$, $B = 0.4\%$, $C = 0.6\%$, $D = 0.8\%$, $E = 1.0\%$, $F = 1.2\%$).

рода происходит вдоль изотермы, определяемой равенством между генерацией тепла в засыпке и охлаждением реакционной зоны. В результате переход от стадии прогрева к стадии равновесного поглощения осуществляется без кризиса, первая и вторая стадии зарядки для этого режима слиты, и обеспечен постоянный расход водорода на входе в реактор.

Разрядка реактора происходит по той же трехстадийной схеме. Поскольку использованный в экспериментах сплав Р9 был создан с целью получения низкого равновесного давления при десорбции, первая стадия для всех режимов разрядки была слабо выражена, кризис режима разрядки имеет место в течение первых двух минут процесса. Все исследованные режимы разрядки слабо различались между собой, поэтому на рис. 10 представлен только один режим (90%).

На первой стадии выделение водорода ограничено регулятором расхода, она характеризуется резким снижением давления и температуры засыпки до равновесного значения, соответствующего давлению на выходе из реактора $T_s(P_{\text{вых}})$. Это – стадия охлаждения сплава, соответствующая стадии нагрева сплава при зарядке реактора.

На второй стадии происходит равновесное выделение водорода, что подтверждается совпадением точек достижения определенных значений

концентрации водорода в сплаве с линиями постоянной концентрации PCT -диаграммы сплава Р9 (рис. 10). Таким образом, вторая стадия является стадией равновесного выделения и соответствует стадии равновесного поглощения при зарядке реактора.

На третьей стадии завершается реакция выделения водорода, засыпка нагревается до температуры жидкого теплоносителя, давление падает до величины давления на выходе из реактора. Поскольку при низких значениях концентрации запасенного водорода его равновесное давление над сплавом ниже атмосферного, для окончательного выделения всего поглощенного водорода в конце каждого эксперимента проводилась дополнительная откачка реактора с помощью вакуумного насоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена серия экспериментальных исследований тепловых процессов при зарядке чистым водородом и разрядке металлгидридного реактора хранения и очистки водорода, заполненного поглощающим интерметаллическим сплавом типа AB_5 . Получены данные о расходах водорода при различных режимах зарядки, давлении внутри реактора и температуре в засыпке поглощающего сплава. Установлено, что процессы зарядки и разрядки реактора проходят в три стадии.

I. Стадия нагрева (при зарядке) или охлаждения (при разрядке) сплава. Засыпка бурно поглощает или выделяет водород, при этом выделение или поглощение теплоты реакции не компенсируется внешним охлаждением или нагревом, в результате чего засыпка при зарядке прогревается до $T_{\text{МГ}} = T_s(P_{\text{ВХ}})$, а при разрядке охлаждается до $T_{\text{МГ}} = T_s(P_{\text{ВЫХ}})$, после чего происходит кризис режима зарядки/разрядки реактора, сопровождающийся резким снижением расхода водорода на входе/выходе из реактора.

II. Стадия равновесного поглощения/выделения водорода. Засыпка поглощает либо выделяет водород вдоль плато PCT -диаграммы при практически постоянных температуре $T_{\text{МГ}} = T_s$ и давлении $P_s = P_{\text{ВХ}}$ или $P_s = P_{\text{ВЫХ}}$.

III. Стадия завершения реакции. По достижении конца плато изотермы $T_{\text{МГ}} = T_s$ PCT -диаграммы сплава реакция поглощения/выделения водорода замедляется из-за того, что равновесное давление начинает превышать давление на входе при зарядке $P_s(T_{\text{МГ}}) > P_{\text{ВХ}}$ либо оказывается ниже давления на выходе при разрядке $P_s(T_{\text{МГ}}) < P_{\text{ВЫХ}}$. Выделение/поглощение теплоты реакции в засыпке снижается, и реактор постепенно охлаждается либо нагревается до температуры теплоносителя, достигая состояния полного насыщения водородом или полной разрядки. Стадия характеризует-

ся длительными временами процессов и низкими расходами водорода на входе или выходе из реактора.

Кризис тепломассопереноса, связанный с быстрым прогревом или охлаждением засыпки водородопоглощающего материала в условиях недостаточного отвода или подвода теплоты реакции взаимодействия поглощающего материала и водорода, приводит к снижению скорости зарядки и разрядки металлгидридных устройств, уменьшению времени работы в режимах с высоким расходом водорода и, таким образом, к снижению практической емкости устройства при работе в высокоинтенсивных режимах. С точки зрения инженерной практики наибольший интерес представляют сбалансированные режимы зарядки и разрядки реакторов, для которых реализуется эффективное охлаждение засыпки поглощающего сплава на всем протяжении процесса, что позволяет избежать кризиса зарядки/разрядки и проводить процесс при постоянном расходе водорода.

Авторы выражают благодарность В.Д. Жемерикину и Д.В. Блинову за помощь в проведении экспериментов и Г.Г. Янькову за обсуждение статьи. Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракты №№ 02.516.11.6150, 02.516.11.6016 и 02.516.11.6017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышенко С.П., Назарова О.В. Аккумуляция водорода. В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 8. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 155.
2. Verbetsky V.A., Malysenko S.P., Mitrokhin S.V. et al. Metal Hydrides: Properties and Practical Applications // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. V. 23. № 12. P. 1165.
3. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12. С. 14.
4. Besancon B., Hasanov V., Imbault-Lastapis R. et al. Hydrogen Quality from Decarbonized Fossil Fuels to Fuel Cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 5. P. 2350.
5. Sun D.W., Deng S.J. A Theoretical Model Predicting the Effective Thermal Conductivity in Powdered Metal Hydride Beds // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. V. 15. № 5. P. 331.
6. Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлгидридных устройствах для аккумуляции и очистки водорода // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 972.
7. Lee M., Kim K.J., Hopkins R.R. et al. Thermal Conductivity Measurements of Copper-Coated Metal Hydrides (LaNi₅, Ca_{0.6}Mm_{0.4}Ni₅, and LaNi_{4.75}Al_{0.25}) for Use in Metal Hydride Hydrogen Compression

- Systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 7. P. 3185.
8. *Melnichuk M., Silina N., Peretti H.A.* Optimized Heat Transfer Fin Design for a Metal-Hydride Hydrogen Storage Container // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 8. P. 3417.
 9. *Askri F., Ben Salah M., Jemni A. et al.* Optimization of Hydrogen Storage in Metal-Hydride Tanks // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 2. P. 897.
 10. *MacDonald B., Rowe A.* Impacts of External Heat Transfer Enhancements on Metal Hydride Storage Tanks // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. № 12. P. 1721.
 11. *Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др.* Основные факторы, ограничивающие скорость сорбции водорода в металлогидридных системах хранения // Тр. Межд. симп. по водородной энергетике, 1–2 ноября 2005 г. М.: Изд-во МЭИ, 2005. С. 121.
 12. *Боровских О.В., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др.* Эффективность оребрения активного объема металлогидридного реактора // *Теплоэнергетика*. 2009. № 3. С. 53.
 13. *Hardy B., Anton D.* Hierarchical Methodology for Modeling Hydrogen Storage Systems. Part I: Scoping Models // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 5. P. 2269.
 14. *Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П.* Модульный металлогидридный аккумулятор для хранения и очистки водорода. Патент на полезную модель № 91152. Кл. МПК: F28D15/00, F17C1/00. 14.10.2009.