МШНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики
Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Пояснювальна записка

до дипломної роботи за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр»
на тему: «**Аналіз ефективності використання металогідридних систем зберігання водню»**

Виконав: студент 6 курсу,
групи НФ-61 Шевирьов О.С.

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
Освітня програма: «Прикладна фізика нетрадиційної енергетики»
Керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Кулик О.П.

Харків – 2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики

Кафедра _____фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології_____

Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) _____магістр_____

Спеціальність _____105 - прикладна фізика та наноматеріали_____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ _____О.П. Кулик__

підпис ініціали, прізвище

"____"_____ 2023 року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

_____

(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи Аналіз ефективності використання металогідридних систем зберігання водню,

керівник роботи - кандидат фізико-математичних наук, доцент Кулик О.П.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "12" вересня 2023 року № 4201-5/2491

2. Строк подання студентом роботи_____

3. Перелік питань, які потрібно розробити: Проаналізувати сучасний стан проблеми використання водню у якості джерела альтернативної енергії; навести огляд існуючих систем зберігання водню, зокрема, металогідридних систем; провести аналіз ефективності використання металогідридних систем зберігання водню на прикладі автономного об'єкту енергоспоживання.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Аналіз сучасного стану застосування водню в якості джерела енергії
2	Огляд існуючих систем зберігання водню
3	Аналіз металогідридної системи з автономним об’єктом споживання енергії

5. Дата видачі завдання _____

Студент _____ Шевирьов О.С.

підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ Кулик О.П.

підпис ініціали, прізвище

Реферат

_____ «Аналіз ефективності використання металогідридних систем зберігання водню» (випускна робота за освітнім рівнем - магістр). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2023. – 53 с.

Ключові слова: ВОДЕНЬ, МЕТАЛОГІДРИДНІ СПЛАВИ, СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ, ЕФЕКТИВНЫСТЬ.

Мета роботи: проаналізувати ефективність застосування металогідридних систем зберігання водню.

Основними завданнями роботи є: аналіз сучасного стану розвитку водневих технологій; огляд конструкцій існуючих систем зберігання водню та аналіз режимних параметрів їх роботи; аналіз ефективності застосування метало гідридної системи зберігання водню для об’єктів з автономним споживанням енергії.

Дипломна робота містить: 53 сторінки, 17 рисунків, 3 таблиці, 21 джерело.

Abstract

_____“ Analysis of the effectiveness of the use of metal hydride hydrogen storage systems” (master graduation work). – V. N. Karazin Kharkiv National University 2023. – 53 pp.

The work consists of an introduction, three chapters, a conclusion, and a list of references; it contains 17 figures and a list of references with 21 items.

Keywords: hydrogen, accumulation and storage of hydrogen, metal hydride systems.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ……..7
ВСТУП…….8
РОЗДІЛ 1 ВОДЕНЬ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНЕ ДЖЕРЕЛО ЕНЕРГІЇ……10
1.1 Перспективи використання водню в енергетиці ……..10
1.2 Металогідридні системи зберігання водню ……..11
1.3 Світовий досвід використання металогідридних систем для накопичення та зберігання водню ……17
РОЗДІЛ 2 ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ. ВСТАНОВЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ……...22
2.1 Структура існуючих систем накопичення та зберігання водню ……22
2.2 Визначення критеріїв ефективності та параметрів систем зберігання Водню…….29
2.3 Порівняльний аналіз систем накопичення та зберігання водню.....31
2.4. Встановлення ефективності застосування металогідридних систем зберігання водню…….34
РОЗДІЛ 3 РОЗРАХУНОК МЕТАЛОГІДРИДНОЇ СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ 36
3.1 Параметри та розташування, обсяги споживання об’єкту ……..36
3.2 Обґрунтування вибору обладнання для водневої накопичувальної системи……39
3.3. Техніко-економічний розрахунок……45
ВИСНОВКИ……50
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ……51

Перелік скорочень та абревіатур

МГСВ - металогідридні системи зберігання водню.

ТБК – термосорбційні компресори.

МГ – металогідриди.

ВСТУП

У сучасних умовах загострення екологоенергетичних проблем суспільства доволі перспективним напрямом енергетичної галузі є воднева енергетика, розвиток якої характеризується стійкими темпами зростання. Однак, на відміну від ситуації, що мала місце в 70–80-х роках минулого століття, нині визначальним фактором підвищеного інтересу до водню є, перш за все, його екологічна сумісність із природним середовищем.

Для зберігання водню в транспорті та інших галузях використовуються різні технології. Одними з найбільш перспективних є металогідридні системи зберігання водню (МГСВ). Вони мають ряд переваг перед іншими системами зберігання, включаючи високу ємність, безпеку та довговічність.

Аналіз тенденцій розвитку паливно-енергетичного сектора економіки індустріально розвинених держав показує, що радикальним засобом вирішення енергоекологічних проблем є розширення сфер використання водню як універсального енергоносія та технологічної сировини. Такий підхід лежить в основі стратегічної концепції водневої енергетики та технології, що реалізується в рамках низки міжнародних та національних програм Японії, США, Канади, Німеччини, Ісландії, Китаю.

Розширення сфер застосування водню диктує необхідність розробки енергозберігаючої технології стиснення водню та створення високоефективних пристроїв для його здійснення. Один із перспективних шляхів їх вирішення – розробка металогідридних термосорбційних компресорів (ТБК), принцип дії яких базується на властивостях оборотних металогідридів (МГ) поглинати водень та виділяти його під підвищеним тиском при тепловому впливі.

Ефективним засобом пошуку раціональної конструкції ГС та вибору оптимальних умов його роботи є методи математичного моделювання. За допомогою математичної моделі, адекватної реальному процесу, можна розрахунковим шляхом не тільки провести вибір конструкції

металогідридного елемента та аналіз впливу умов перенесення на динамічні характеристики системи, але й підібрати необхідний режим роботи термосорбційних пристроїв. При цьому знижується потреба у трудомісткому фізичному експерименті та зменшується обсяг дорогих натурних випробувань об'єктів. Все це, зрештою, призводить до зниження витрат на розробку металогідридних систем з необхідними параметрами, скорочення термінів їх створення, підвищення якості виробів.

Таким чином, актуальність та реальність проведення досліджень у галузі вдосконалення конструкції з метою найбільш ефективного використання МГСВ безперечні.

Процес дослідження потребує вирішення наступних завдань:

- проведення аналізу сучасного стану проблеми використання водню у якості джерела альтернативної енергії;
- наведення огляду існуючих систем зберігання водню, зокрема, металогідридних систем;
- проведення аналізу ефективності використання металогідридних систем зберігання водню на прикладі автономного об’єкту енергоспоживання.

РОЗДІЛ 1

ВОДЕНЬ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНЕ ДЖЕРЕЛО ЕНЕРГІЇ

1.1. Перспективи використання водню в енергетиці

В останнє десятиліття стало цілком очевидним, що подальший інтенсивний розвиток традиційної вуглеводневої енергетики та транспорту веде людство до великомасштабної екологічної кризи.

Враховуючи цю тривожну тенденцію, багато вчених та практиків, зокрема й в Україні, виразно висловлюються на користь прискореного пошуку альтернативних нетрадиційних джерел енергії. Зокрема, їхні погляди звертаються до водню, запаси якого в зв'язаному стані майже невичерпні. Незаперечними перевагами водню як палива є відносна екологічна безпека його використання, не токсичність, а головне ціла низка переваг над традиційними джерелами енергії, такими як вугілля, нафта та газ. До них можна віднести наступні: це чисте джерело енергії, яке не викидає в атмосферу шкідливих речовин; водень має високу енергоємність – великий енергетичний вихід з невеликої кількості матеріалу; він може бути вироблений з відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна та вітрова енергія.

До основних сфер застосування водню можна віднести:

Транспорт. Водень можна використовувати як паливо для автомобілів, автобусів, поїздів і навіть літаків. Водневі автомобілі вже випускаються деякими виробниками, і їх кількість постійно зростає.

Промисловість. Водень можна використовувати в промисловості для виробництва аміаку, метанолу та інших хімічних речовин.

Житлово-комунальне господарство. Водень можна використовувати для виробництва тепла та електроенергії в будинках і підприємствах.

Перспективи використання водню в енергетиці досить оптимістичні. За прогнозами, до 2050 року світове споживання водню може досягти 370 млн

тонн на рік. Це в десятки разів більше, ніж сьогодні. Для розвитку водневої енергетики необхідно вирішити ряд проблем, серед яких:

Висока вартість виробництва водню. На сьогоднішній день виробництво водню є досить дорогим. Для зниження вартості необхідно розробити більш ефективні технології виробництва водню.

Нестача інфраструктури для зберігання та транспортування водню. Для зберігання та транспортування водню необхідні спеціальні цистерни та трубопроводи. Розвиток інфраструктури для зберігання та транспортування водню вимагає значних інвестицій.

Але незважаючи на ці проблеми, перспективи розвитку водневої енергетики є досить позитивними. Водень має потенціал стати ключовим елементом в декарбонізації світової економіки.

1.2 Металогідридні системи зберігання водню

Вузловою проблемою водневої енергетики є зберігання водню. Традиційні методи зберігання водню (у стислому та зрідженому вигляді) мають ряд недоліків, до яких, в першу чергу, відносяться висока енергоємність процесів компримування (стискання) та зрідження водню. За різними оцінками, вона становить 42 і 73 кДж/моль відповідно. Крім того, газобалонні кріогенні системи мають низькі ваговий та об'ємний показники зберігання водню, є вибухо- та пожежо-небезпечними, вимагають застосування додаткових пристроїв (редуктори, випарники тощо) для відбору водню під заданим тиском. У кріогенних системах неминучі втрати зрідженого газу з допомогою випаровування, що зумовлює обмежену тривалість зберігання водню у яких.

Зазначених недоліків, принаймні більшої частини, позбавлений метод зберігання водню у формі металогідридів, тобто сполук водню з металами, сплавами та інтерметалідами. 1.2 Металогідридні системи зберігання водню (МГСШВ, див. рис. 1) - це тип системи зберігання водню, яка використовує металогідриди для поглинання та відновлення водню. Металогідриди - це

сполуки, які містять гідридні іони (H–) зв'язані з металевими атомами. Коли водень поглинається металогідридом, він утворює водневий іон (H+), який заміщає гідридний іон у хімічній сполуці.



Рис. 1.1. Металогідридна система зберігання водню

МГСШВ працюють за принципом хімічної абсорбції. Коли водень подається на металогідрид, водневі іони заміщають гідридні іони в хімічній сполуці. Цей процес відбувається при низьких температурах і тисках. Коли водень потрібно віддати, водневі іони видаляються з металогідридної сполуки, а гідридні іони відновлюються. Цей процес відбувається при підвищених температурах і тисках.

МГСШВ мають ряд переваг перед іншими технологіями зберігання водню, такими як композитні матеріали з вуглецевими нанотрубками або графітом, зокрема:

Висока енергоємність. МГСШВ можуть зберігати значну кількість водню в невеликому об'ємі.

Швидкість зберігання та відновлення. МГСШВ можуть швидко поглинати та віддавати водень, що робить їх придатними для використання в транспорті та інших сферах застосування, де потрібна швидка зарядка.

Безпека. МГСШВ є відносно безпечними в експлуатації, оскільки вони не виділяють горючих газів.

Незважаючи на переваги, МГСШВ мають ряд недоліків, які необхідно усунути для їх широкого застосування. До цих недоліків відносяться:

Низька термостабільність. МГСШВ можуть втрачати свою здатність зберігати водень при високих температурах.

Низька швидкість поглинання водню. МГСШВ можуть повільно поглинати водень, що може призвести до зниження ефективності зберігання.

Висока вартість. Вартість МГСШВ все ще висока, що обмежує їх застосування.

Аналіз та узагальнення даних про термосорбційні властивості металогідридів, дозволили встановити їх закономірності. Так металогідриди, процеси утворення та дисоціації яких супроводжуються зміною термодинамічних параметрів, по відношенню до значень характерних для динамічної рівноваги, що встановилася, між твердою і газоподібною фазами, мають властивість термосорбційної оборотності. Для відповідності принципу термосорбційної оборотності необхідно і достатньо, щоб реакція протікала шляхом прямої взаємодії водню з гідридоутворюючим матеріалом і напрямок реакції визначався видом теплового впливу:

$$M + \frac{x}{2} H_2 \Leftrightarrow MH_x \pm Q_s$$

де M - гідридоутворюючий матеріал; Q_S – тепловий ефект реакції термохімічної взаємодії гідридоутворючого матеріалу з воднем.

Термосорбційна оборотність є визначальним показником придатності МГ для практичного використання в установках циклічної дії. Окрім відповідності принципу термосорбційної оборотності, металогідридам пред'являється наступний комплекс вимог: сорбційна ємність; їх реакційна здатність по відношенню до газових домішок; циклічність процесів сорбції-десорбції; ізобарний гістерезис; доступність вихідної сировини; простота

технології виготовлення гідридоутворювальних матеріалів; вартість гідридоутворювальних матеріалів.

Таким чином, застосування металогідридів відкриває перспективи створення установок енергетичного та технологічного призначення з термохімічним стиском робочого тіла – H_2. У таких установках металогідрид є основним функціональним елементом конструкції, що забезпечує прийом, зберігання та виділення водню під підвищеним тиском за рахунок споживання енергії у формі теплоти. За своєю сутністю металогідридні установки незалежно від призначення є теплоенергетичними агрегатами, в яких внаслідок теплової взаємодії металогідриду із зовнішнім середовищем здійснюється перетворення теплоти на енергію стисненого водню. Це є основною ознакою металогідридних установок, аналіз ефективності яких слід розглядати насамперед із позицій термодинаміки та теплофізики.

Таблиця 1. Гідридоутворюючі матеріали для акумулювання водню

Матеріал	Склад	Робочий інтервал		H, масс.%
		T, °C	P, атм	
Метали	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Інтерметалеві сполуки	AB_5 (A - La, Mm, Ca; B-Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1 - 150	1.2 - 1.5
	AB_2 (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	70 - 150	0.1 - 250	1.5 - 2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7 - 2.0
	A_2B (A-Mg; B-Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5 - 3.7
Сплави	На основі Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4 - 7
	На основі V:V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8 - 3.7
	На основі Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3 - 5

Водень-абсорбуючі сплави здатні до поглинання водневого еквівалента приблизно в 1000 разів більше їх власного обсягу, вироблення металевих гідридів і також виділення водню, який вони поглинали. Водень-абсорбуючі сплави – сплави металу (А), гідриди якого віддають теплоту під час екзотермічної реакції та металу (В), гідриди якого генерують теплоту під час ендотермічної реакції. Поєднання металів підбирається так, щоб забезпечити таку енергію зв'язку, при якій водень може бути поглинений і виділений за відносно невисокої температури і тиску.

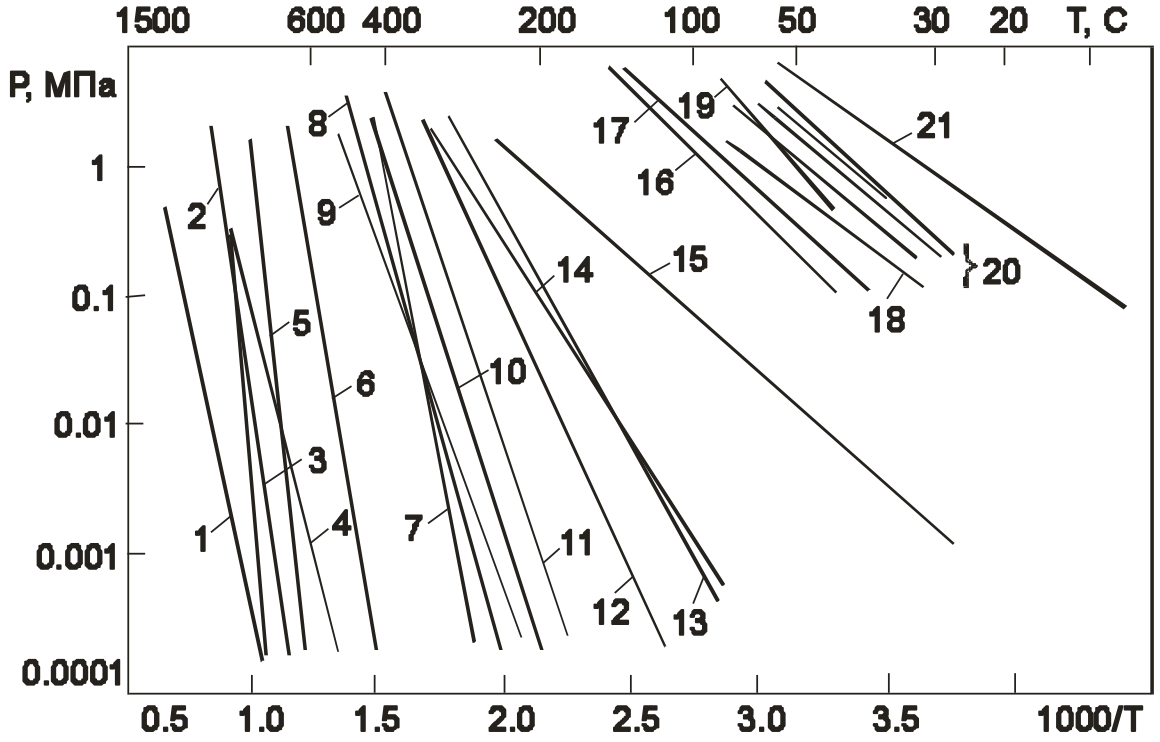


Рис. 2.1. Залежність рівноважного тиску водню від температури для різних гідридів металів:

1 – La-LaH_2; 2 – Ca-CaH_2; 3 – Sr-SrH_2; 4 – Ba-BaH_2; 5 – Li-LiH; 6 – Ti-TiH_2; 7 – K-KH; 8 – Na-NaH; 9 – U-UH_3; 10 – Cs-CsH; 11 – Rb-RbH; 12 – Mg · MgH_2; 13 – MgCu · MgH_2 + MgCu,; 14 – Mg_2Ni · $MgNiH_4$; 15 – Pd · PdH_{08}; 16 – VNb-H_x; 17 – NbH · NbH_2; 18 – $LaNiH_6$; 19 – VH · VH_2; 20 – $FeTiH_x$; 21 – $MnNi_5H_x$

Залежно від поєднання металів А і В їх сплави класифікуються в наступних типах: АВ (наприклад, TiFe), AB_2 (наприклад, $ZnMn_2$), A_2B

(наприклад, Mg_2Ni), AB_5 (наприклад, $LaNi_5$). Найбільш перспективними щодо ефективності акумуляції та тривалості утримання заряду, а також ефективності розряду з ряду можливих металів, придатних для застосування як електроди, що зберігають водень, є сплави AB_5 і AB_2.

Склад та воднесорбційні властивості зразків деяких гідридоутворюючих матеріалів наведені в таблиці 1. Залежність рівноважного тиску водню від температури різних гідридів металів, представлена на рис. 2 отримана при оцінці сорбційних властивостей гідридів металів.

Серед зазначених гідридів металів цікавим є склад для зберігання водню, який може перебувати в гідрованому та дегідрованому стані. У гідрованому стані він являє собою гідриди літію, елемента М, який може утворювати гідриди, наприклад, берилію або магнію, і елемента Е, що утворює сполуку або твердий розчин з літієм, наприклад, вуглецю бору, цинку або їх суміші. Цей склад відрізняється можливістю його багаторазового використання та високою ємністю.

Також перспективними є склади багаторазового користування для зберігання водню, які легко виділяють його та легко регенеруються. Це гідровані матеріали на основі: алюмінію, що містить металоїд (бор, вуглець, кремній, фосфор та сірка), метал (хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, молібден, цинк, галій, індій та олово), метал , що утворює стабільний гідрид (берилій, магній, кальцій, титан, ванадій, ітрій, цирконій та лантан), і другий гідрований матеріал на основі алюмінію.

На думку деяких авторів перспективним є склад для поглинання водню, що містить сплав цирконію, ванадію (з залізом або без нього) та добавку твердофазного оксиду. Як добавка використовується оксид бору (III) у кількості від 1 до 5 % мас.

1.3. Світовий досвід використання металогідридних систем для накопичення та зберігання водню

На цей час розроблено окремі зразки металогідридних систем зберігання водню для транспорту та інших цілей. У США Westinghouse Savannah River Company запропоновано пристрій для зберігання та виділення водню. Цей пристрій забезпечує зберігання водню у твердій формі та подачу водню у формі газу, якщо це необхідно. Середовищем для зберігання водню може бути гідрид металу в порошкоподібній формі, що унеможливлює ущільнення або іншу обробку. Контейнер розділений перегородками на кілька окремих камер, кожна з яких містить матрицю, виготовлену з відповідного матеріалу типу теплопровідного піноалюмінію комірчастої структури. Відношення довжини камери до діаметра контейнера становить 0,5–2,0. Частинки гідриду металу можуть бути поміщені всередині зазначених осередків структури. Контейнер має отвір, через який проходить газоподібний водень при виділенні з контейнера або завантаження частинок гідриду металу. Всередині отвору може бути встановлений фільтр, що пропускає водень, але перешкоджає витоку частинок. З піноалюмінієм поєднується канал, що утворює теплообмінну поверхню. Через канал протікає текуче середовище для підведення або відведення тепла відповідно до виділення або завантаження водню.

У Японії фірмою Japan Metals & Chem Co Ltd запропоновано пристрій для зберігання сплаву з воднем, що акумулюється в ньому. Пристрій є контейнером з алюмінієвого сплаву. Зовнішня поверхня контейнера покрита алюмінієвою плівкою або антикорозійним шаром цинку або хрому. Для здійснення теплового впливу на сплав потоком теплоносія, що омиває зовнішню поверхню контейнера, передбачений кожух, що утворює із зовнішньою поверхнею контейнера кільцевий канал. Для подачі або видачі водню на внутрішній стороні контейнера прикріплено спеціальну трубку.

Agency of Ind Science & Technol Research Institute of Innovative Technology for the Earth запропоновано балон для зберігання водню. Склад у

вигляді порошку використовується для зберігання та випуску водню, що супроводжується екзотермічними та ендотермічними процесами. Безліч прямих нагрівальних трубок встановлено з проміжками у всьому внутрішньому просторі балона, що забезпечує зберігання газу під тиском. По трубкам тепло підводиться до порошку чи відводиться від нього. Трубчастий фільтр водню встановлений вздовж кожної трубки. Фільтри утворюють у порошку проточний канал для газоподібного водню та забезпечують постачання воднем споживачів.

Цікавий спосіб отримання водню із гідриду металу запропонований японською корпорацією Nippon Steel. Ємність з гідридом металу має канал для водню, на якому встановлений вібратор, що збуджується тиском водню, що генерується. Газ передається в ємність для можливості теплообміну між порошком гідриду та теплообмінником. Це робить непотрібним подачу енергії для введення в дію вібратора. Крім того, У Японії компанія Honda розробила новий тип металогідридного матеріалу, який зберігає водень при температурах до 500 °C.

У Німеччині розроблено сорбційний акумулятор підвищеної густини енергії. Конструкція сорбційного акумулятора низькотемпературного тепла містить циліндричний корпус з дошками, в яких закріплені труби, що підводять теплоносій. Зверху та знизу корпус закритий напівсферичними камерами з патрубками підведення та відведення теплоносія. Об'єм між трубами заповнений засипкою сорбенту, закритою з обох боків несучими подами, а вільний простір між дошками та подами заповнено волокном. Циліндричний корпус акумулятора занурений в інший циліндричний корпус з диференціатором, на поверхні якого намотаний змійовик з робочою речовиною, що протікає по ньому. Диференціатор знизу має прохідні отвори, якими робоча речовина з однієї половини корпусу перетікає в другу половину, а з неї по трубці з вентилем надходить в засипку сорбенту. Із засипки робоча речовина по трубці з вентилем витікає у другу половину корпусу. Зовнішній корпус забезпечений штуцером і зовнішнім повітряним конденсатором, який

через вентиль підключений до вакуумного насоса. Весь корпус акумулятора теплоізольований.

В ІПМаш НАН України розроблено серію стаціонарних та транспортних акумуляторів-нагнітачів водню малої (20–100 дм^3) та середньої (1–20 м^3) ємності.



Рис. 1.3. Лабораторний акумулятор-нагнітач водню Омега-10



Рис. 1.4. Джерело водню, що транспортується, для фізико-енергетичних установок із системою заправки

Вони забезпечують компактне вибухо- пожежо-безпечне зберігання водню протягом необмеженого часу, з його подальшим очищенням та видачею споживачеві під заданим підвищеним тиском.Питома воднемісткість акумуляторів-нагнітачів становить 130-180 дм^3 водню на 1 кг металогідридного сорбенту або 70-120 дм^3 на 1 кг конструкції, діапазон тиску заправки 0.1-0.5 МПа, діапазон тиску подачі водню 0.15 МПа. Акумулятори-нагнітачі мають блочно-модульну конструкцію, що дозволяє забезпечувати практично будь-який необхідний споживачу запас водню.

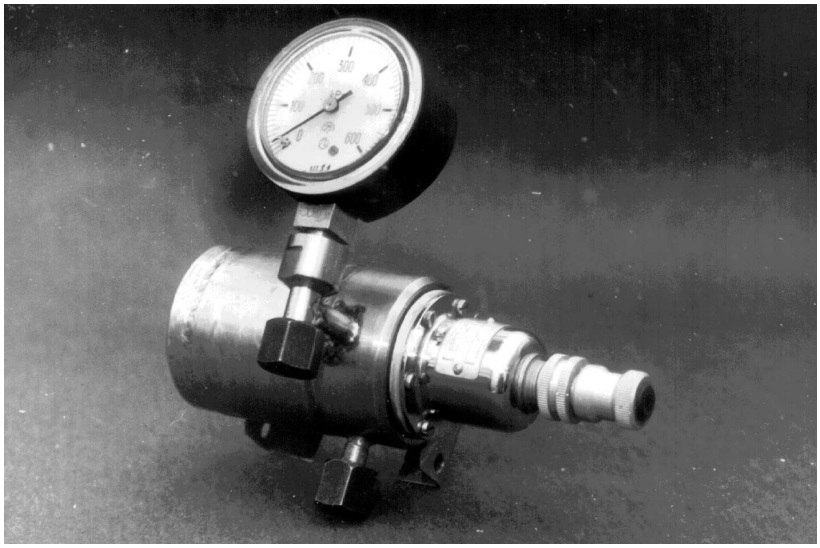


Рис. 1.5. Акумулятор водню А-1.5

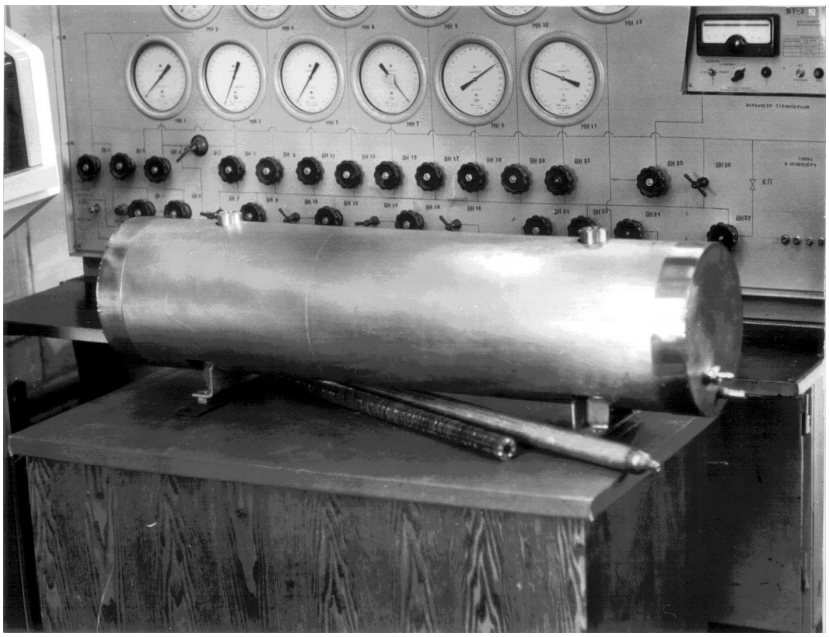


Рис. 1.6. Акумулятор-нагнітач водню загального призначення

Загальний вигляд деяких акумуляторів-нагнітачів водню показано на рис. 3-6, їх технічні характеристики наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Основні характеристики акумуляторів-нагнітачів водню

Найменування пристрою	Запас водню. кг ($дм^3$)	Тиск, МПа		Об'ємна частка домішок у водні, що видається %	Габарити, мм	Маса, кг
		всмоктування	нагнітання			
Лабораторний акумулятор-нагнітач Омега -10	0.18 ($2 \cdot 10^3$)	0.1	10.0	10^{-2}	490×530××120	40
Сорбційна камера для подачі дейтерію у фізико-енергетичні установки	1.95 ($1.1 \cdot 10^4$)	0.1	10,0	10^{-2}	∅400×600	110
Водневий акумулятор для автомобіля ГАЗ-24	2.1 ($2.3 \cdot 10^4$)	0.1	0.5	10^{-2}	∅390×1430	250
Водневий акумулятор для автомобіля РАФ-2203	2.2 ($2.5 \cdot 10^4$)	0.1	0.5	10^{-2}	332×375××1165	245
Водневий акумулятор для автонавантажувача 4091	2.4 ($2.7 \cdot 10^4$)	0.1	0.3	10^{-2}	460×640××1060	490
Система зберігання та подачі водню для фізико-енергетичних установок та електрохімічних генераторів	1,7 ($1.9 \cdot 10^4$)	0.2	2.0	10^{-2}	∅390×1550	260
Акумулятор-нагнітач водню загального призначення	0.8 ($9.0 \cdot 10^3$)	0.15	0.7	10^{-2}	∅280×1250	115
Технологічний акумулятор-нагнітач водню	1.8 ($2.0 \cdot 10^4$)	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, що транспортується, для фізико-енергетичних установок	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

РОЗДІЛ 2
ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ. ВСТАНОВЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

2.1. Структура існуючих систем накопичення та зберігання водню

Наступним кроком розвитку металогідридної техніки є створення пристроїв для термохімічного стиснення водню, які отримали назву термосорбційні компресори. Принципова блок-схема, що розкриває функціональні зв'язки елементів ТСК, що забезпечують здійснення металогідридної термохімічної технології стиснення водню, представлена на рис. 2.1.

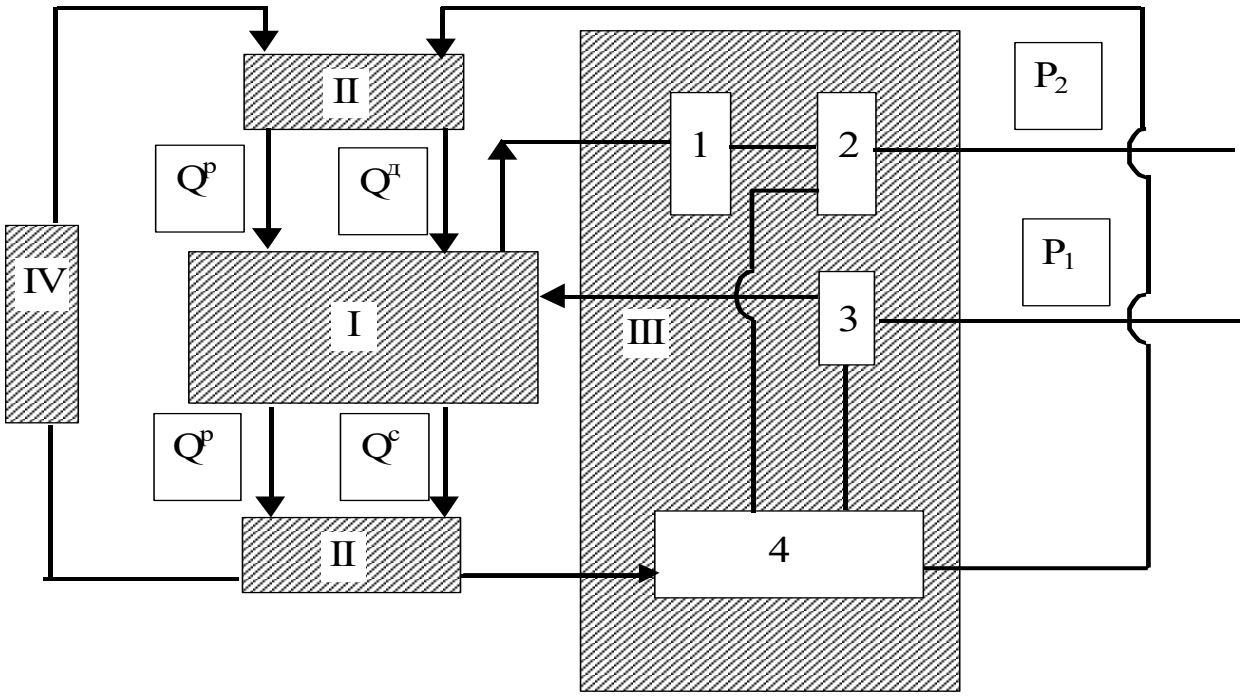


Рис. 2.1. Блок-схема ТСК із регенерацією тепла: I – металогідридна система; II – система теплообміну; III - система газорозподілу, що складається з фільтра 1, клапанів 2 і 3, встановлених на лінії нагнітання та всмоктування, відповідно і блоку управління 4 клапанами; IV – система регенерації тепла

Основними елементами ТСК є наступні системи: *металогідридна*, за допомогою якої провадиться термохімічне компрімування водню;

теплообміну, що використовується для нагрівання та охолодження генераторів-сорберів; *газорозподілу*, що забезпечує зв'язок генераторів-сорберів з лініями всмоктування та нагнітання; *регенерації теплоти перехідних процесів.*

Відмінність металогідридних ТСК від установок для зберігання та подачі водню полягає у забезпеченні безперервного процесу перенесення маси водню на більш високий рівень тиску. В цьому випадку ключовим питанням при розробці конструкції та виборі режимів роботи металогідридних ТСК є забезпечення високої термодинамічної ефективності стиснення водню. При цьому на 1 моль водню витрачається робота

$$W_{cm} = \frac{1}{\eta_к} RT \ln \frac{p}{p_0},$$

де $\eta_к$ – КПД компресора; R – газова стала; T – температура; p_0 – початковий тиск; p – кінцевий тиск.

Робота, необхідна для стиснення водню, віднесена до нижчої теплоти його згоряння, значно, майже вчетверо, перевищує аналогічний показник для газу при однакових ступенях стискування. Для відомих компресорів витрати енергії на стиск водню від 0.1 до 15-20 МПа досягають 8-10% його нижчої теплоти згоряння.

Основними проблемами при створенні поршневих компресорів для стиснення водню є зменшення втрат водню та запобігання розтріскування вузлів із високоміцних сталей. У таких компресорах зазвичай обмежуються ступенями стиснення на щабель не вище 3, щоб при адіабатичному стиску водню його температура не перевищувала 423 К, і ряд вузлів виконують із пластичних сталей із хромованою поверхнею. Витрати на створення компресорних установок для водню перевищують такі ж самі для газу. На рис. 8 наведено капіталовкладення в компресорні установки для водню в залежності від витрати водню та ступеня стиснення за даними деяких робіт з урахуванням витрат на спорудження (50% вартості основного обладнання).

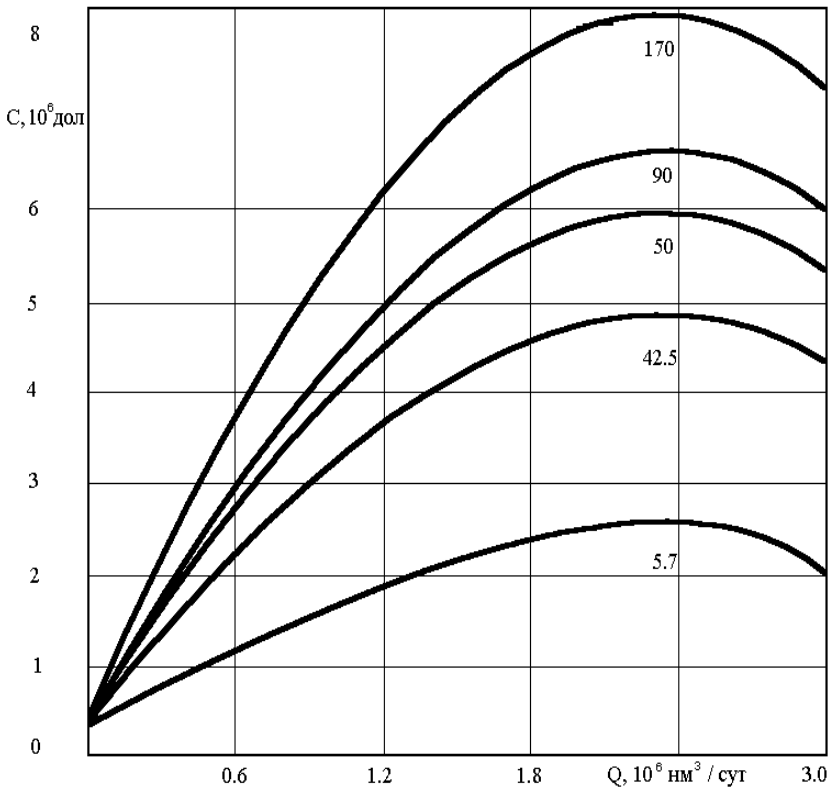


Рис. 2.2. Капіталовкладення в компресорні установки в залежності від витрати водню для різних ступенів стиснення p/p_0 при p_0=1,1 МПа

Наведені витрати на стиск водню визначаються капіталовкладеннями в компресорну станцію, режимом її роботи та вартістю споживаної електроенергії. На рис. 9 показано наведені витрати на стиск водню залежно від ступеня стиснення p/p_0 при річному коефіцієнті завантаження обладнання φ=0.5 та φ=1.

З рис. 2.3 видно, що при ступенях стиснення $p/p_0 \geq 50$ та φ=50 % витрати на стиск газоподібного водню можуть досягати 8 дол./т.у.т. (1980 р.) і більше, що становить близько 10 % наведених витрат на виробництво очищеного газоподібного водню конверсійними методами.

Принцип термохімічного стиснення водню за допомогою металогідридів вперше був реалізований у 1971. Створений компресор був один генератор-сорбер, що містить гідрид ванадію. Теплова дія на металогідрид здійснювалася прокачуванням води через зовнішній кільцевий канал ГС. При температурах гріючої та охолоджуючої води відповідно 323 і 291 К компресор

забезпечував стиснення водню від 0.7 до 2.4 МПа з продуктивністю до 0.002 г/с. У цей період у лабораторії фірми Ergenics створили експериментальний компресор для рефрижераторної установки. Компресор складався з трьох генераторів-сорберів, заповнених матеріалом $LaNi_5$.

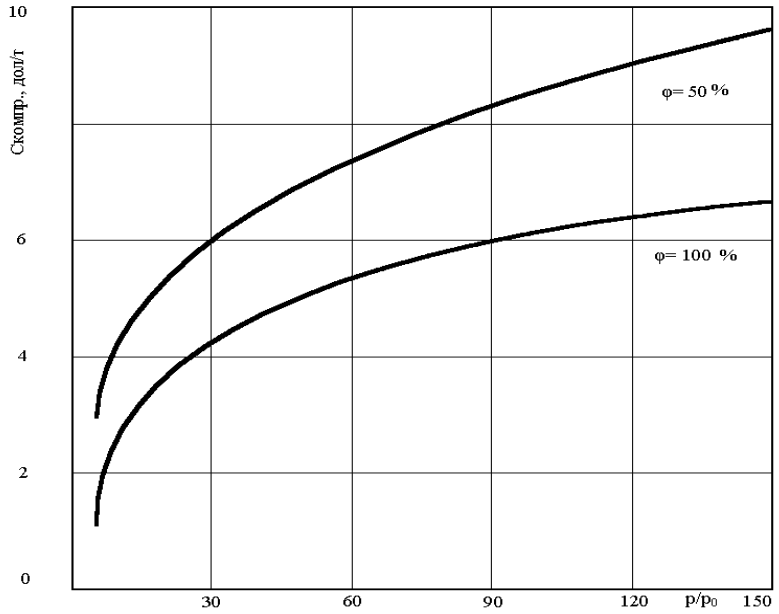


Рис. 2.3. Наведені витрати на компрімування водню в залежності від ступеня стиснення p/p_0 при різних коефіцієнтах використання обладнання

Кожен генератор-сорбер містив змійовик для прокачування холодного та гарячого теплоносія. Крім того, підведення теплоти могло бути здійснене вбудованим електронагрівачем. Генератори-сорбери компресора працювали послідовно зі зрушенням часу однойменних процесів на 1/3 тривалості повного циклу «всмоктування-нагнітання». Компресор забезпечував стиск від 0.4 до 4.5 МПа та подачу водню з продуктивністю до 0.015 г/с.

До перших проектів застосування ТСК в енергетичних установках відноситься пропозиція застосувати металогідридний компресор в установці, що працює за циклом Брайтона [62]. Заміна механічного стиснення водню термохімічним стиском дозволяє використовувати всю корисну потужність турбіни. При цьому авторами зазначається, що низькопотенційна теплота (Т=373 К), що спрацьовується в ТСК, може бути непрямою теплотою

промислових підприємств, теплотою сонячного або геотермального джерела, що обумовлює підвищення ефективності установки. Проведений авторами термодинамічний аналіз показав, що застосування ТСК дозволяє перетворювати на електроенергію до 90 % (замість 40 %) високопотенційної теплоти.

Фірмою Ergenics налагоджено серійне виробництво двох типів термосорбційних компресорів: 1.5-15-40 та ІС-6. Чотириступінчастий компресор 1.5-15-40 забезпечує стиснення водню від 0.2-0.3 до 6.3 МПа та подачу його з продуктивністю 0.015-0.09 г/с. Підведення теплоти здійснюється гарячою водою з температурою 348-363 К, а охолодження - водою з температурою 286-293 К. Маса компресора складає 64 кг. Він має габарити 1.0 0.61 0.31 м та споживає 60 Вт електроенергії для роботи автоматики та електромагнітних клапанів. Принцип дії компресора 1.5-15-40 аналогічний принципу дії триступеневого та чотириступінчастого ТСК, запропонованих у роботі. У цих ТСК водень послідовно стискається в генераторах-сорбер при однакових температурних рівнях підведення (відведення) теплоти фазового переходу. Для кожного ГС підібрано відповідний гідридоутворювальний матеріал. Модель компресора ІС-6 забезпечує подачу водню з продуктивністю 0.0045-0.009 г/с при стиску від 0.42 до 7.0 МПа. Підведення теплоти здійснюється від електронагрівача, його сумарна споживана потужність 500 Вт.

Фірмою Ergenics створено металогідридний компресор для рефрижераторної системи орбітального комплексу. Компресор забезпечує підвищення тиску водню від 0.6 до 4.0 МПа та складається з трьох генераторів-сорберів з інтерметалідом на основі $LaNi_5$. Підведення теплоти до МГ здійснювалося від вбудованих в генератори-сорбери електронагрівачів. Автори роботи вказують, що ресурсні випробування компресора виявили необхідність у доопрацюванні електронагрівачів та клапанних механізмів системи газорозподілу. Зазначається, що порівняно з орбітальними рефрижераторними установками з механічними компресорами установка з

ТСК вигідно відрізняється безшумністю, простотою, надійністю та можливістю використання низькопотенційної теплоти або сонячної радіації.

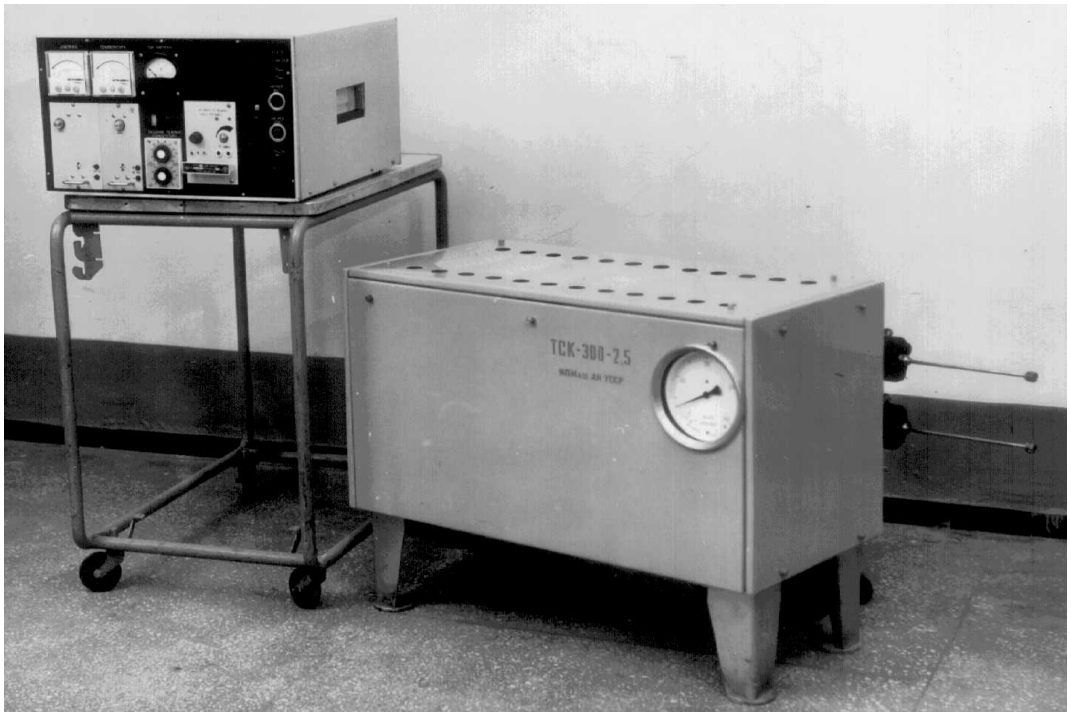


Рис. 2.4. Термосорбційний компресор ТСК-300-2.5 з блоком керування



Рис. 2.5. Промисловий термосорбційний компресор водню КМ-15-10

Таблиця 2.1. 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	неперервний	неперервний	неперервний	періодичний	періодичний	неперервний	неперервний
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, $м^3/ч$	2.25	1–1.2	1.5–1.8	1.4	0.7	1.5–1.7	10
Нагрів	електричний	електричний	електричний	електричний	електричний	електричний	електричний
Охолодження	водяне	водяне	водяне	повітряне (вільна конвекція))	повітряно-примусове	водяне	повітряно-примусове
Кількість компріміруючих ступенів	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

Характерним для публікацій про термосорбційні компресори є лише зазначення їх деяких технічних показників та опис конструкції генераторів-сорберів. Однак, відсутні відомості про способи визначення режимів роботи

компресорів, що забезпечують найбільшу ефективність процесів термохімічного стиснення. Це, ймовірно, зумовлено відсутністю надійних методів отримання подібної інформації.

Розроблені в ІПМаш НАН України металогідридні ТСК забезпечують періодичне або безперервне стиснення водню в одному ступені.

Тиск нагнітання становить від 3,0 до 30,0 МПа при тиску всмоктування від 0,1 до 1,0 МПа. Температурний потенціал теплоти, що підводиться, визначається сорбційними властивостями гідридоутворювального матеріалу і не перевищує 550 К. Підведення теплоти може здійснюватися як від електронагрівачів, так і газоподібним або рідким теплоносієм. Питома продуктивність термосорбційних компресорів досягає 0,03 г водню в секунду на 1 кг металлогидридного сорбенту.

Загальний вигляд деяких металогідридних ТСК показано на рис. 10, 11, технічні характеристики деяких ТСК наведено у таблиці 3.

Одним із прикладів подібних систем є розроблений спільно з Національним науковим центром «Харківський фізико-технічний інститут» унікальний кріогідридний компресор надвисокого тиску водню (до 400 МПа), що не має рухомих частин і включає один гідридний ступінь (аналог металогідридного 300-2.5) і 2-3 охолоджувані рідким азотом кріогенні ступені.

2.2 Визначення критеріїв ефективності та параметрів систем зберігання водню

Ефективність систем зберігання водню визначається їх здатністю зберігати водень з мінімальними втратами. До основних критеріїв ефективності систем зберігання водню відносяться:

Енергоємісткість. Цей критерій характеризує кількість енергії, яка може бути збережена в одиниці об'єму або маси системи. Енергоємісткість є важливою характеристикою для систем зберігання водню, що використовуються в транспорті, оскільки вона визначає запас ходу транспортного засобу.

Ефективність завантаження та розвантаження. Цей критерій характеризує кількість водню, яка може бути закачана або викачена з системи в одиницю часу. Ефективність завантаження та розвантаження є важливою характеристикою для систем зберігання водню, що використовуються в транспорті, оскільки вона визначає час, необхідний для заправки транспортного засобу.

Безпека. Цей критерій характеризує ступінь ризику виникнення аварій або інших небезпек при експлуатації системи. Безпека є важливою характеристикою для будь-яких систем зберігання водню, оскільки водень є вибухонебезпечним газом.

Параметри систем зберігання водню визначають їх технічні характеристики та впливають на їх ефективність. До основних параметрів систем зберігання водню відносяться:

Тиск. Цей параметр характеризує величину тиску, при якому зберігається водень. Тиск є важливим параметром для систем зберігання водню під тиском.

Температура. Цей параметр характеризує температуру, при якій зберігається водень. Температура є важливим параметром для систем зберігання водню у вигляді рідкого водню та металогідридів.

Матеріал ємності. Цей параметр характеризує матеріал, з якого виготовлена ємність для зберігання водню. Матеріал ємності впливає на такі характеристики системи, як енергоємісткість, ефективність завантаження та розвантаження та безпека.

Форма ємності. Цей параметр характеризує форму ємності для зберігання водню. Форма ємності впливає на такі характеристики системи, як енергоємісткість та ефективність завантаження та розвантаження.

Критерії ефективності систем зберігання водню тісно пов'язані з їх параметрами. Наприклад, енергоємісткість системи залежить від тиску та температури зберігання водню, а ефективність завантаження та розвантаження залежить від матеріалу та форми ємності.

Оптимізація систем зберігання водню спрямована на підвищення їх ефективності. Оптимізація може проводитися шляхом зміни одного або декількох параметрів системи. Наприклад, для підвищення енергоємісткості системи можна підвищити тиск зберігання водню або використовувати матеріали з більш високою питомою енергоємісткістю. Для підвищення ефективності завантаження та розвантаження системи можна використовувати матеріали з більш низьким опором потоку.

Розробка нових технологій зберігання водню спрямована на підвищення ефективності систем, а також на зниження їх вартості. Дослідження в цій галузі ведуться в різних напрямках, таких як:

Розробка нових матеріалів для ємностей для зберігання водню. Нові матеріали повинні мати високу питому енергоємісткість, низький опір потоку та високу корозійну стійкість.

Розробка нових способів зберігання водню. Нові способи зберігання повинні бути більш ефективними та безпечними, ніж традиційні способи.

Очікується, що в найближчі роки будуть розроблені нові типи систем зберігання водню, які будуть більш ефективними, безпечними та доступними. Це дозволить ширше використовувати водень як джерело енергії в різних сферах діяльності.

2.3. Порівняльний аналіз систем накопичення та зберігання водню

Для використання водню в якості джерела енергії необхідно мати ефективні системи його зберігання. На сьогоднішній день існує ряд різних систем зберігання водню, кожна з яких має свої переваги та недоліки. Для основних типів систем зберігання водню характерно:

Підвищений тиск. У цьому випадку водень зберігається в ємності під підвищеним тиском. Цей тип зберігання є простим і надійним, але має ряд недоліків, таких як: необхідність використання ємностей із міцними стінками, що підвищує вартість системи; велика маса системи, що обмежує її застосування в транспорті.

Зрідження. У цьому випадку водень охолоджується до температури близько -253 °C, при якій він переходить у рідкий стан. Цей тип зберігання є більш щільним, ніж зберігання під тиском, але має ряд недоліків, таких як: необхідність використання складних і енерговитратних систем охолодження; необхідність використання ємностей із міцними стінками, що підвищує вартість системи.

Металогідридні системи. У цьому випадку водень поглинається металогідридами, які є сполуками, що містять гідридні іони. Цей тип зберігання є найбільш перспективним, оскільки має ряд *переваг*, таких як: висока енергоємність, швидкість зберігання та відновлення, безпека.

Однак, металогідридні системи також мають ряд *недоліків*, які необхідно усунути для їх широкого застосування. До основних недоліків металогідридних систем зберігання водню відносяться:

Низька термостабільність. Металогідриди можуть втрачати свою здатність зберігати водень при високих температурах.

Низька швидкість поглинання водню. Металогідриди можуть повільно поглинати водень, що може призвести до зниження ефективності зберігання.

Висока вартість. Вартість металогідридів все ще висока, що обмежує їх застосування.

Розробка металогідридів з підвищеною термостабільністю та швидкістю поглинання водню, а також зниження їх вартості, дозволить зробити цю технологію більш конкурентоспроможною і розширить її сферу застосування. Очікується, що металогідридні системи зберігання водню будуть широко використовуватися в транспорті, промисловості та житлово-комунальному господарстві. Вони можуть стати ключовим елементом в декарбонізації світової економіки.

Системи накопичення та зберігання водню, як правило, складаються з наступних основних компонентів:

Ємність для зберігання водню. Цей компонент може бути виконаний з різних матеріалів, таких як метал, пластик або композитні матеріали.

Система для подачі та відведення водню. Ця система забезпечує подачу водню в ємність для зберігання та його відведення з ємності.

Система контролю та безпеки. Ця система забезпечує контроль за станом системи та запобігає її пошкодженню.

Системи накопичення та зберігання водню можна класифікувати за різними критеріями, такими як:

За способом зберігання водню: Системи зберігання під тиском. Системи зберігання у вигляді рідкого водню. Металогідридні системи зберігання.

За сферою застосування: Системи зберігання для транспорту. Системи зберігання для промисловості. Системи зберігання для житлово-комунального господарства.

За типом ємності для зберігання водню: Системи з металевою ємністю. Системи з пластиковою ємністю. Системи з композитною ємністю.

Розробка нових технологій накопичення та зберігання водню є одним з ключових напрямків розвитку водневої енергетики. Дослідження в цій галузі спрямовані на підвищення енергоефективності та безпеки систем, а також на зниження їх вартості. Очікується, що в найближчі роки будуть розроблені нові типи систем накопичення та зберігання водню, які будуть більш ефективними, безпечними та доступними. Це дозволить ширше використовувати водень як джерело енергії в різних сферах діяльності.

Металогідридні системи зберігання мають найвищу енергоємісткість, а також відносно високу швидкість зберігання та відновлення. У цьому випадку водень поглинається металогідридами, які є сполуками, що містять гідридні іони. До *переваг* цих систем можна віднести: високу енергоємісткість, швидкість зберігання та відновлення, безпеку використання; до *недоліків* - високу вартість, нестабільність металогідридів при високих температурах.

Підводячи підсумок, можна стверджувати, що кожен тип систем накопичення та зберігання водню має свої переваги та недоліки. Системи зберігання під тиском є найпростішим і найдешевшим типом, але мають низьку енергоємісткість і велику масу. Системи зберігання у вигляді рідкого

водню мають більш високу енергоємісткість, але також більш високу вартість і складність. Металогідридні системи зберігання мають найвищу енергоємісткість, але також високу вартість і недостатньо вивчені.

Розробка нових технологій накопичення та зберігання водню спрямована на підвищення ефективності систем, а також на зниження їх вартості. Дослідження в цій галузі ведуться в різних напрямках, таких як:

Розробка нових матеріалів для ємностей для зберігання водню. Нові матеріали повинні мати високу питому енергоємісткість, низький опір потоку та високу корозійну стійкість.

Розробка нових способів зберігання водню. Нові способи зберігання повинні бути більш ефективними та безпечними, ніж традиційні способи.

Очікується, що в найближчі роки будуть розроблені нові типи систем накопичення та зберігання водню, які будуть більш ефективними, безпечними та доступними. Це дозволить ширше використовувати водень як джерело енергії в різних сферах діяльності.

2.4. Ефективність застосування металогідридних систем зберігання водню

Ефективність застосування МГСШВ може бути оцінена за такими критеріями:

- Енергоємісткість. Цей критерій характеризує кількість енергії, яка може бути збережена в одиниці об'єму або маси системи. Енергоємісткість є важливою характеристикою для МГСШВ, оскільки вона визначає запас ходу транспортного засобу або час автономної роботи іншого пристрою.
- Швидкість зберігання та відновлення. Цей критерій характеризує час, необхідний для поглинання або віддачі водню системою. Швидкість зберігання та відновлення є важливою характеристикою для МГСШВ, оскільки вона визначає час, необхідний для заправки транспортного засобу або іншого пристрою.

- Безпека. Цей критерій характеризує ступінь ризику виникнення аварій або інших небезпек при експлуатації системи. Безпека є важливою характеристикою для будь-яких систем зберігання водню, оскільки водень є вибухонебезпечним газом.

Дослідження ефективності застосування МГСШВ ведуться в різних країнах світу. В рамках цих досліджень проводяться експерименти з різними типами металогідридів, а також з різними параметрами систем зберігання.

Результати досліджень показують, що МГСШВ мають значний потенціал для застосування в різних сферах діяльності. Однак, для широкого застосування МГСШВ необхідно усунути їх недоліки, такі як низька термостабільність, низька швидкість поглинання водню та висока вартість.

Очікується, що МГСШВ будуть широко використовуватися в майбутньому. Розробка нових металогідридів з підвищеною термостабільністю, швидкістю поглинання водню та низькою вартістю дозволить зробити МГСШВ більш ефективними та доступними. Це призведе до широкого застосування МГСШВ в транспорті, промисловості та житлово-комунальному господарстві.

РОЗДІЛ 3
РОЗРАХУНОК МЕТАЛОГІДРИДНОЇ СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

3.1. Параметри розрахунку металогідридної системи зберігання водню

Для розрахунку металогідридної системи зберігання водню необхідно визначити наступні параметри:

Об'єм ємності для зберігання металогідридів. Цей параметр визначається необхідним запасом ходу транспортного засобу або часом автономної роботи іншого пристрою.

Маса металогідридної речовини. Цей параметр визначається енергоємісткістю металогідридів.

Швидкість поглинання та віддачі водню металогідридами. Цей параметр визначає час, необхідний для заправки транспортного засобу або іншого пристрою.

Об'єм ємності для зберігання металогідридів. Об'єм ємності для зберігання металогідридів визначається за формулою:

$$V = Q / \rho$$

де: V - об'єм ємності ($м^3$); Q - запас ходу транспортного засобу або час автономної роботи іншого пристрою (Дж); ρ - питома енергоємісткість металогідридів (Дж/м3).

1. Необхідно розрахувати об'єм ємності для зберігання металогідридів для водневого транспортного засобу з запасом ходу 500 км. Припустимо, що питома енергоємісткість металогідридів становить 10000 Дж/$м^3$. Тоді:

$$V = 500000 \text{ Дж} / 10000 \text{ Дж}/м^3 = 50 \text{ } м^3.$$

Маса металогідридної маси визначається за формулою:

$$m = Q / W$$

де: m - маса металогідридної маси (кг); Q - запас ходу транспортного засобу або час автономної роботи іншого пристрою (Дж); W - питома енергія металогідридів (Дж/кг).

2. Необхідно розрахувати масу металогідридної маси для водневого транспортного засобу з запасом ходу 500 км. Припустимо, що питома енергія металогідридів становить 100 Дж/кг. Тоді:

$$m = 500000 \text{ Дж} / 100 \text{ Дж/кг} = 5000 \text{ кг}.$$

Швидкість поглинання та віддачі водню металогідридами визначається експериментально.

3. Необхідно визначити швидкість поглинання та віддачі водню металогідридами. Припустимо, що експериментально встановлено, що металогідрид поглинає водень зі швидкістю 1 кг/год, а віддає водень зі швидкістю 0,5 кг/год. Тоді:

Швидкість поглинання водню металогідридами:

$$v_a = 1 \text{ кг/год}$$

Швидкість віддачі водню металогідридами:

$$v_d = 0{,}5 \text{ кг/год}$$

Розрахунок металогідридної системи зберігання водню є складним завданням, оскільки вимагає знання багатьох параметрів, таких як запас ходу транспортного засобу або час автономної роботи іншого пристрою, питома енергоємісткість і питома енергія металогідридів, швидкість поглинання та віддачі водню металогідридами.

Розвиток нових металогідридів з підвищеною енергоємісткістю, швидкістю поглинання та віддачі водню дозволить зробити металогідридні системи зберігання водню більш ефективними та доступними.

Воднева накопичувальна система складається з наступних основних компонентів:

Ємність для зберігання водню. Цей компонент є найважливішим елементом системи, оскільки він забезпечує зберігання водню. Емності для зберігання водню можуть бути виготовлені з різних матеріалів, таких як метал, пластик або композитні матеріали.

Система для подачі та відведення водню. Ця система забезпечує подачу водню в ємність для зберігання і його відведення з ємності. Система подачі та

відведення водню може включати в себе такі компоненти, як насоси, клапани, фільтри та інші пристрої.

Система контролю та безпеки. Ця система забезпечує контроль за станом системи і запобігає її пошкодженню. Система контролю та безпеки може включати в себе такі компоненти, як датчики температури, тиску, рівня водню та інші пристрої.

Вибір основного обладнання для водневої накопичувальної системи залежить від таких факторів, як:

Застосування системи. Для різних сфер застосування можуть бути потрібні різні характеристики системи, наприклад, різні обсяги зберігання, швидкість заправки або віддачі водню, рівень безпеки.

Бюджет. Вартість обладнання для водневих накопичувальних систем може варіюватися в широких межах.

При виборі ємності для зберігання водню необхідно враховувати такі фактори, як:

Об'єм зберігання. Об'єм зберігання визначає запас ходу транспортного засобу або час автономної роботи іншого пристрою.

Матеріал. Матеріал ємності для зберігання водню визначає її міцність, довговічність, стійкість до корозії та інші характеристики.

Тиск. Ємності для зберігання водню можуть бути розраховані на різні тиски. Вибір тиску залежить від виду водневого палива, яке буде використовуватися в системі.

При виборі системи для подачі та відведення водню необхідно враховувати такі фактори, як:

Швидкість заправки та віддачі водню. Швидкість заправки та віддачі водню визначає час, необхідний для заправки транспортного засобу або іншого пристрою.

Діаметр труб. Діаметр труб визначає пропускну здатність системи.

Матеріал труб. Матеріал труб визначає їх міцність, довговічність, стійкість до корозії та інші характеристики.

При виборі системи контролю та безпеки необхідно враховувати такі фактори, як:

Тип датчиків. Тип датчиків визначає параметри, які будуть контролюватися.

Частота вимірювань. Частота вимірювань визначає точність контролю.

Тип сигналізації. Тип сигналізації визначає спосіб інформування оператора про нештатні ситуації.

Підводячи висновок, можна стверджувати, що комплектація та вибір основного обладнання для водневої накопичувальної системи є важливим завданням, яке вимагає аналізу різних факторів. Правильний вибір обладнання дозволить забезпечити ефективну та безпечну роботу системи.

Розробка МГСШВ з підвищеною термостабільністю та швидкістю поглинання водню, а також зниження їх вартості, дозволить зробити цю технологію більш конкурентоспроможною і розширить її сферу застосування.

Очікується, що МГСШВ будуть широко використовуватися в транспорті, промисловості та житлово-комунальному господарстві. Вони можуть стати ключовим елементом в декарбонізації світової економіки.
зволить зробити МГСШВ більш ефективними та доступ

3.2. Обгрунтування вибору обладнання для водневої накопичувальної системи

Для розрахунку металгідридної системи накопичення та зберігання водню була вибрана схема вітро-водневого енергетичного технологічного комплексу (рис. 3.1). Під час роботи вітрогенератора (1) вироблена електроенергія через систему керування надходить до електролізера (2) високого тиску [4].

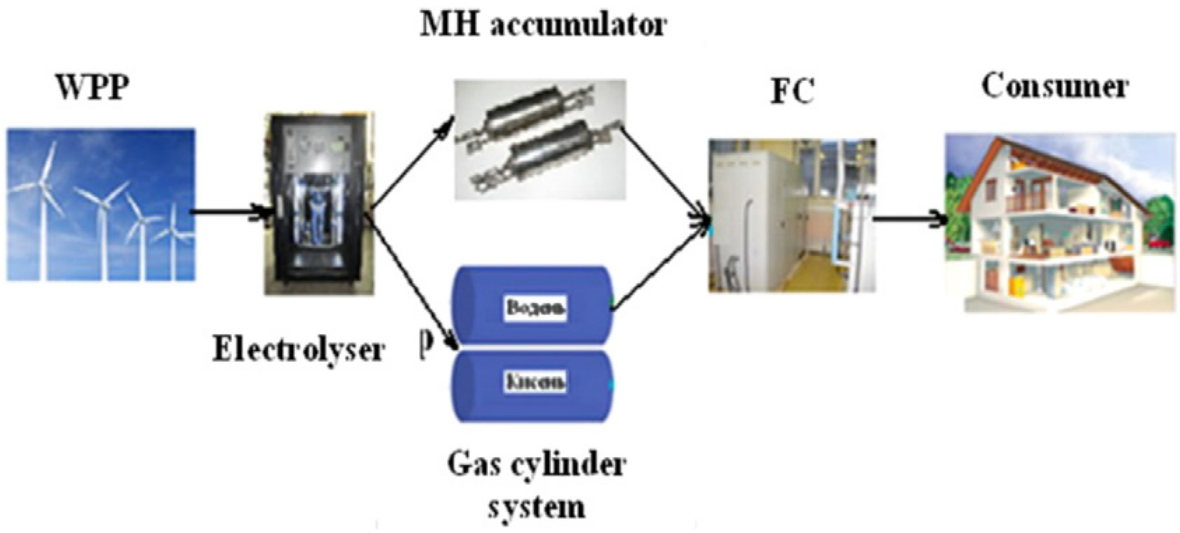


Рис. 3.1. Схематичне розташування автономного вітро-водневого енергетичного технологічного комплексу: 1 – вітроенергетична установка, 2 – електролізер високого тиску, 3 - газонакопичувальна система балонів, 4 – металогідридний акумулятор, 5 – модуль паливних елементів, 6 – споживач

Реакція електрохімічної дисоціації рідкого лужного електроліту утворює кисень і водень, які надходять у газонакопичувальну систему балонів (3) і в подальшому використовуються для роботи модуля паливних елементів (ПЕ) (5). Для перетворення постійної напруги в змінну використовується схема інвертора. Потім перетворена електроенергія надходить до споживача (6). У години, коли потужність вітряного генератора надлишкова, водень зберігається в металогідридному акумуляторі (4) спільно з газонакопичувальною система балонів. Таким чином, енергія вітру акумулюється для подальшого використання для автономного електропостачання споживачам. У години пікового навантаження (вранці та ввечері), а також під час різкого тривалого зниження швидкості вітру водень і кисень в накопичувальній системі використовуються для вироблення додаткової електроенергії за допомогою лужного модуля ПЕ. Це потребує розробки ефективного обчислювального алгоритму та його використання для розробки програми моделювання оцінки відповідності (достатності)

енергетичних потужностей для задоволення прогнозованого попиту на електроенергію. Це дозволить вирішити питання електропостачання автономних систем.

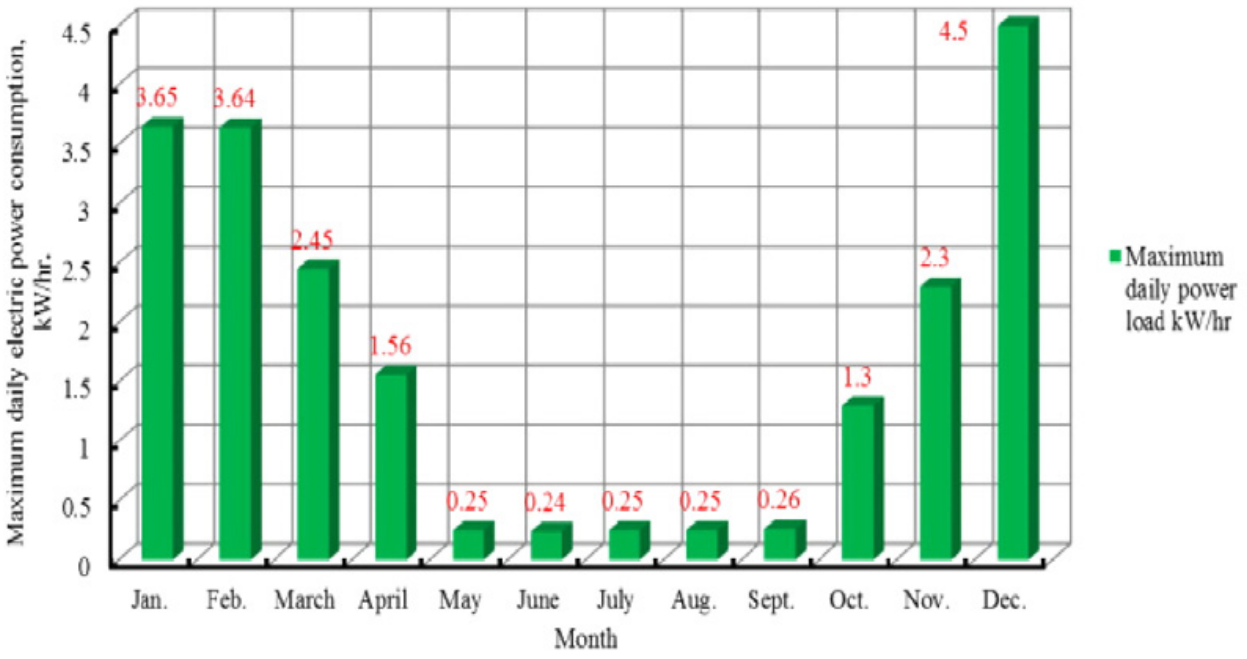


Рис. 3.2. Місячне споживання електроенергії окремо стоячим будинком

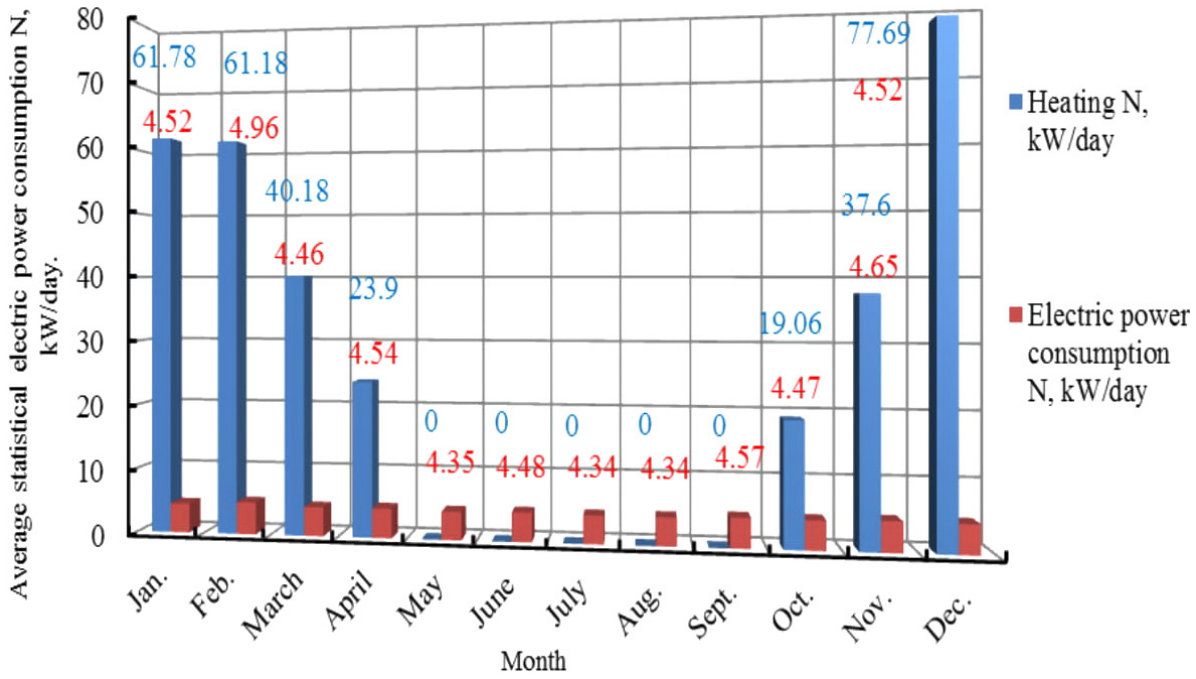


Рис. 3.3. Добове споживання електроенергії відокремленим будинком (сині стовпчики – опалення, кВт/добу, червоні – електроспоживання, кВт/добу)

Для визначення обсягів споживання електричної енергії необхідно провести комплексний аналіз споживання електроенергії домогосподарствами. Методика визначення рівнів і умов споживання електричної енергії та планування електричних навантажень передбачає використання норм споживання електроенергії з використанням статистичних даних про умови споживання електроенергії побутовими споживачами. По-перше, необхідно визначитися зі складом побутових електроприладів. Для цього використовуються статистичні дані з літературних джерел, що дозволяють визначити основних споживачів електроенергії. Далі визначається щогодинне та щоденне споживання електроенергії домогосподарством для реєстрації максимального домашнього навантаження. Для забезпечення комфортних умов проживання та діяльності в приватному будинку в опалювальний сезон необхідно спроектувати систему опалення та забезпечити джерело теплової енергії. Для потреб окремо стоячого будинку площею 100 м^2 можна орієнтуватися на наступне місячне споживання електроенергії на освітлення та побутову техніку (холодильник, пральна машина, телевізор, комп'ютер, електрочайник, мікрохвильова піч, вентилятор, тостер тощо) та опалення (рис. 3.3).

Розрахунковий аналіз показує, що максимальне споживання електроенергії припадає на холодні зимові місяці, коли на опалення припадає до 95 % загального споживання. Значно менше електроенергії споживається в теплу літню пору року, коли вона знаходиться в межах 5 %.

На рис. 4 показано середньодобове статистичне споживання електроенергії на освітлення, побутову техніку та опалення в залежності від пори року. Максимальне добове споживання електроенергії припадає на грудень через опалення та тривалий добовий темний період. Зі збільшенням добової освітленості та зовнішньої температури добове споживання електроенергії зменшується, і цей період можна назвати перехідним. Мінімальне споживання електроенергії в літній час. Таким чином, рівень добового споживання електроенергії побутовими приладами протягом року є

практично незмінним. Різниця в споживанні електроенергії залежить тільки від освітлення. Основна частина споживання припадає на опалення, яке залежить від зміни зовнішньої температури.

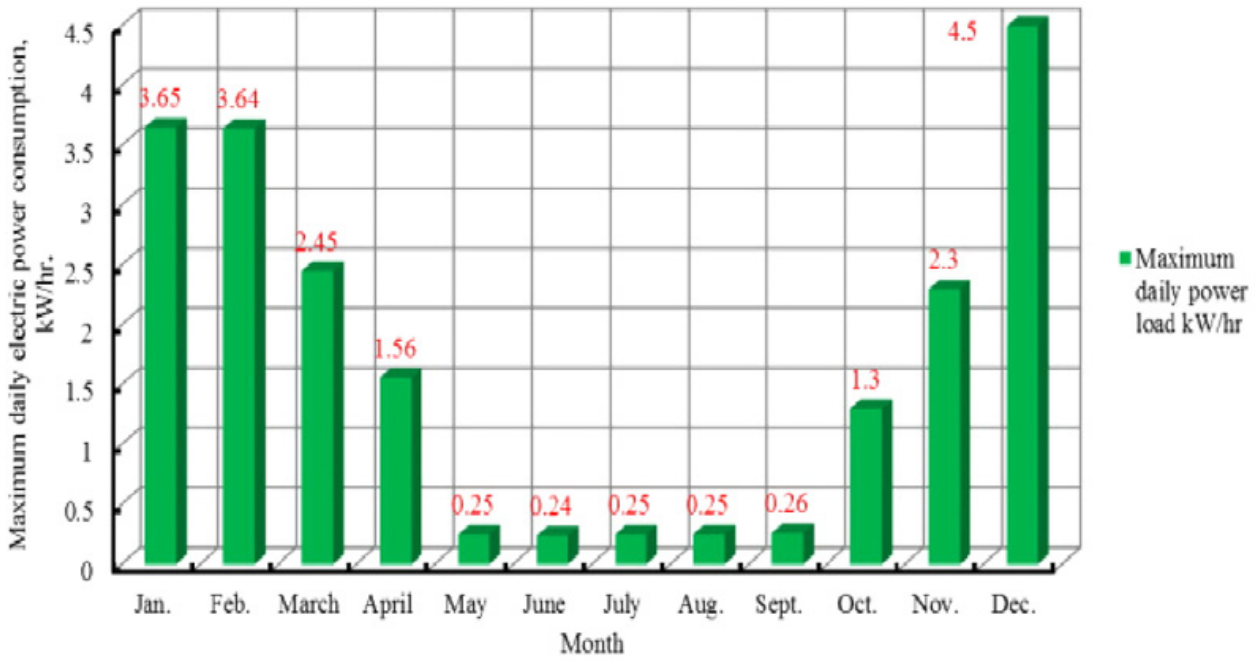


Рис. 3.4. Розрахункове максимальне електричне навантаження у відокремленому будинку.

На рис. 3.5 показано максимальне добове навантаження освітленням, побутовою технікою та опаленням для окремого будинку. Отже, розрахунки показують, що енергоспоживання окремого будинку площею 100 м^2 становить: річне споживання енергії – 9 651 кВт/рік, на освітлення та побутову техніку припадає 10 648,3 кВт/рік, на опалення – 8 002,7 кВт/рік.

Максимальне добове навантаження на освітлення, побутову техніку та опалення в грудні припадає на 18:00 і становить 4,5 кВт/год. Ці розрахункові дані необхідні для вибору паливного елемента для виробництва електроенергії за розкладом, визначеним споживачем. При цьому слід враховувати, що умови роботи ТЕЦ повинні відповідати як умовам електропостачання освітлювальної та побутової техніки, так і умовам електропостачання опалення та теплового

навантаження режиму роботи резервної металогідридної система зберігання водню (рис. 3.5).

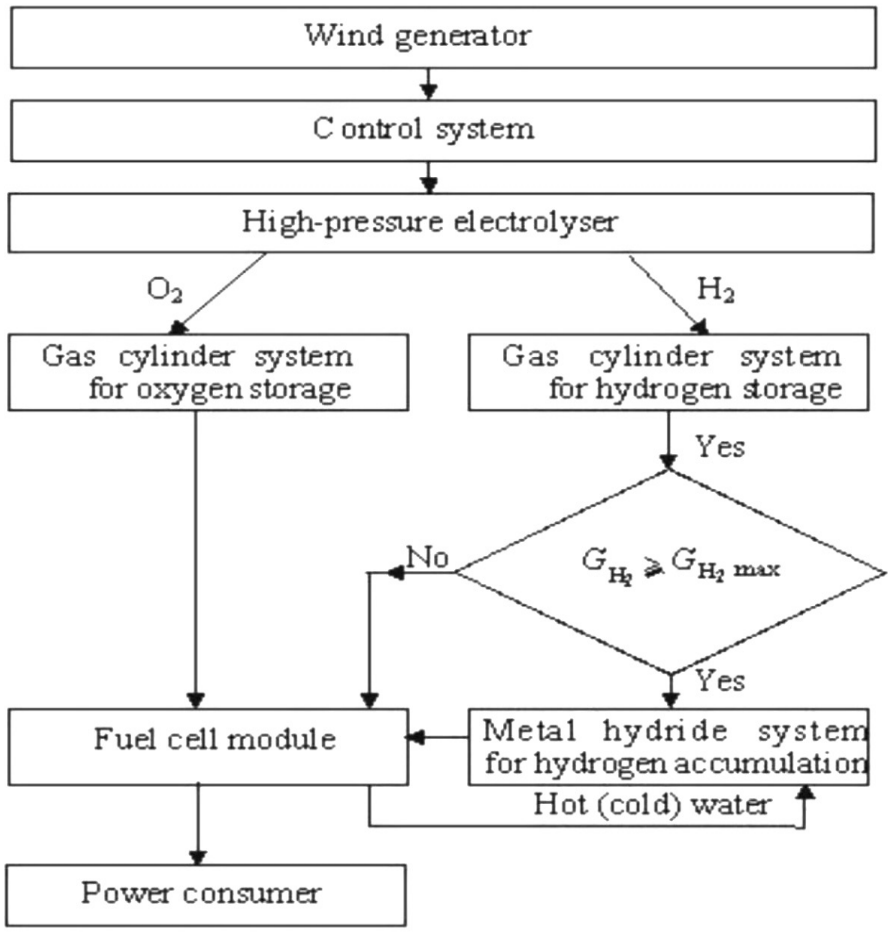


Рис. 3.5. Узагальнений алгоритм проектування автономної системи енергопостачання

Крім того, в перспективі необхідно розглянути можливість використання когенераційних систем для роботи ПЕ для задоволення потреб у гарячій воді для побутових потреб та опалення. Це зменшить навантаження електроенергії на забезпечення цих потреб влітку на 80 % і більше, а взимку – на 15–25 %.

3.3. Техніко-економічний аналіз застосування МГДС на автономному обєкті

Серед пристроїв, розроблених для зберігання водню для автономної генерації, економічно доцільними та безпечними можуть бути пристрої та системи на основі гідридів металів, які можуть поглинати водень вибірково та оборотно. При цьому основна маса водню в системі знаходиться у зв'язаному твердофазному стані, що забезпечує підвищену безпеку експлуатації.

Зворотну реакцію утворення МН можна здійснити прямою взаємодією гідрогідроутворюючого матеріалу з газоподібним воднем або електрохімічним шляхом

$$M_{(\text{тверд})} + H_{2(\text{газ})} \leftrightarrow MH_{x(\text{тверд})} + Q \quad (1)$$

$$M_{(\text{тверд})} + H_2O_{(\text{рід})} + e^- \leftrightarrow MH_{x(\text{тверд})} + OH^-_{(\text{рід})} \quad (2)$$

де $M_{(\text{тверд})}$ -) це метал або інтерметалічна сполука.

Як правило, перший процес реалізується в системах транспортування та зберігання водню, а другий використовується в електрохімічних процесах і в хімічних джерелах струму з металогідридними електродами. Залежно від типу матеріалу, що утворює гідрид, і умов навколишнього середовища, сорбційна десорбція водню може здійснюватися в широкому діапазоні тисків і температур. Значні термічні ефекти (20–40 кДж/моль) призводять до того, що сорбція водню пов'язана з нагріванням, а десорбція – з охолодженням МГ, причому напрямок реакції (1) залежить від тиску водню та температури сорбенту. Це забезпечує поглинання водню під низьким тиском при низькій температурі, а за умови адекватного підведення тепла до МН – десорбцію водню під високим тиском. Цей принцип використовується в автономній системі електропостачання, де гідриди металу в акумуляторі водню багаторазової дії здатні поглинати та виробляти водень за рахунок ресурсів холодної та гарячої води, що утворюються при роботі ПЕ.

Для моделювання роботи елементів водневих систем, дослідження їх параметричних характеристик та вибору ефективних режимів роботи систем

такого типу використовували математичну модель термосорбційної взаємодії водню з металогідридом [9]. Робочим матеріалом для металогідридного накопичення водню було обрано $LaNi_5$. Його перевагою є циклічна стабільність, низька чутливість до домішок кисню та вологи, що дає можливість використовувати промисловий або електролізний водень.

Оскільки процеси сорбції-десорбції водню металами супроводжуються значними тепловими ефектами та характеризуються істотною залежністю рівноважного тиску від температури, важливим завданням при проектуванні металогідридних систем є забезпечення теплового стану акумулюючого середовища. Низька ефективна теплопровідність МГ перешкоджає управлінню тепловим режимом в акумуляторі, необхідним для забезпечення заданих витрат водню, що подається до ПЕ. Таким чином, актуальною проблемою є визначення оптимальних умов роботи металогідридного акумулятора водню за заданими характеристиками та синхронізація режимів роботи паливних елементів з динамічними характеристиками акумулятора.

Для розрахунків було обрано металогідридний акумулятор водню довжиною L = 0,15 м і внутрішнім діаметром 0,04 м, в якому теплообмінна матриця виконана з мідних пластин. Для обраної конструкції акумулятора водню рекомендована відстань між пластинами оребрення повинна бути в межах $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ м при товщині пластини $d = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ м. Потік теплоносія, що огинає зовнішні поверхні акумулятора, має температуру 338 К, тиск десорбції p = 0,36 МПа, витрати гарячої води G = 0,017 кг/с і продуктивність до 0,035 г/с.

Метод електрохімічного розщеплення води, розроблений в Інституті проблем машинобудування імені О. Підгорного НАН України, є циклічним і включає півцикли виділення водню та кисню (рис. 3.6).

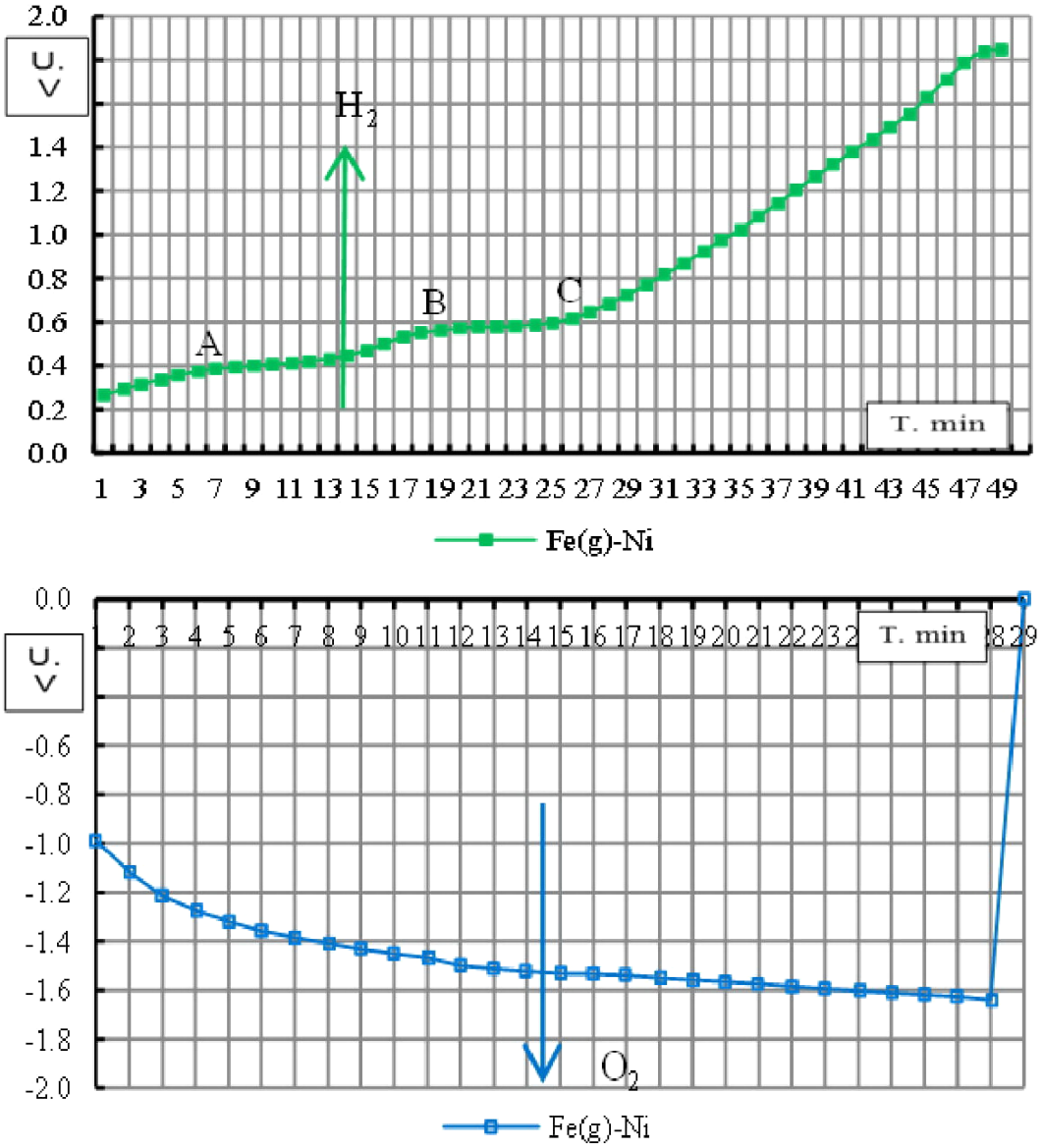


Рис. 3.6. Діаграма послідовності зміни напруги в генераторі водню високого тиску з газовиділяючим електродом, при I = 0,02 А/см^2 з електродними парами Fe(g)-Ni: а – генерація $_{H2}$; б – утворення O_2

Напівцикл виділення водню (рис. 7, а). Електромеханічна реакція розщеплення води протікає зі збільшенням напруги на катодній парі під час утворення газу. При досягненні порогової напруги 1,2 В полярність змінюється і вмикається електромеханічний перемикач потоку газ-рідина, роблячи пасивний електрод анодом, і активуючи один катод.

Напівцикл виділення кисню (рис. 7, б). На пасивному електроді виділяється газоподібний кисень, а водень регенерує активну масу

газопоглинального електрода на катоді. При досягненні порогової напруги 1,6 В полярність електродів змінюється і цикл повторюється. Використовуючи матеріал зі змішаною валентністю (наприклад, губчасте залізо), який хімічно зв'язує кисень (рис. 3.6), відбувається реакція

$$Fe + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-. \quad (3)$$

При тривалій роботі активної маси електрода маса електрода окислюється інтенсивніше.

Ділянка циклограми зі зміною електродного потенціалу при електрохімічному утворенні водню та кисню на напівциклах вивільнення H_2 (рис. 3.6, ділянка B–C) відповідає переходу Fe(II) у Fe(III), тоді як виділенню O_2 півцикл відповідає електрохімічному відновленню гідроксидів заліза. Окислення активного губчастого залізного електрода, як основна електрохімічна реакція, зменшило споживання електроенергії для виробництва 1 м^3 водню (і 0,5 м^3 кисню) до 3,85 кВт на годину (типові електролізери вимагають споживання електроенергії від 4,3 до 5,2 кВт год/м^3). Це свідчить про те, що електрохімічні генератори водню високого тиску сприятимуть вирішенню актуальних проблем в енергетиці, зокрема, розробці металогідридних акумуляторів з тепловиділяючим елементом при використанні відновлюваних джерел енергії з нерегулярністю живлення.

Час простою вітрогенератора через малу швидкість вітру може становити 120-200 годин на місяць, а це 5-8 днів. Періоди простою обмежені частиною доби або тривають не більше 1–2 днів поспіль. Оскільки робота електростанції залежить від нерівномірної сили вітру як джерела енергії, основні параметри установки (продуктивність електрохімічного генератора водню та кисню високого тиску та параметри системи накопичення водню) вибираються з урахуванням місця розташування електростанції.

Розглянутий метод отримання водню базується на комплексному використанні електричної енергії хімічного потенціалу результатів реакцій, які взаємодіють з матеріалами газосорбційного електрода. У цьому методі

електрична енергія потрібна тільки для ініціювання електрохімічних реакцій електролітичного виробництва водню.

Для з’ясування ефективності методу було проведено порівняння даних для різних технологій електролізного виробництва. Виявилося, що найвищою є енергоефективність електролізного обладнання, в якому використовується газосорбційний електрод. Робочий тиск і споживання електроенергії кращі, ніж в інших типах електролізного обладнання.

Аналіз даних показав, що максимальна потреба в електроенергії для освітлення, побутової техніки та опалення в окремому будинку задовольняється за рахунок використання вітрогенератора з вихідною електричною потужністю 5 кВт·год, електролізера ЕВТ 1,0 –150 продуктивністю 1 нм^3 H_2. і 0,5 нм^3 O_2, металгідридного накопичувача водню довжиною L = 0,15 м, внутрішнім діаметром 0,04 м і продуктивністю до 0,035 г/с. Розглянуто та проаналізовано лужні паливні елементи.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто існуючий стан та перспективи використання водню в якості джерела енергії та робочого тіла для енергоперетворювальних енерготехнологічних комплексів.

2. Розглянуто конструктивні та режимні параметри метало гідридних систем зберігання водню, проведено аналіз існуючих видів метало гідридних сплавів для застосування в даних системах.

3. Проведений порівняльний аналіз систем накопичення та зберігання водню.

4. Розглянуто методику розрахунку основних параметрів роботи металогідридної системи використання водню. На прикладі автономного вітро-водневого енерготехнологічного комплексу для забезпечення енергоспоживання будинку площею 100 м^2 показана ефективність роботи системи зберігання водню на основі металогідридів.

Аналіз даних показав, що максимальна потреба в електроенергії для освітлення, роботи побутової техніки та опалення в окремому будинку задовольняється за рахунок використання вітрогенератора з вихідною електричною потужністю 5 кВт·год, електролізера ЕВТ 1,0–150 продуктивністю 1 нм^3 H_2. і 0,5 нм^3 O_2, металгідридного накопичувача водню на базі LaNi5 з такими габаритами - довжина L = 0,15 м, внутрішній діаметр 0,04 м і продуктивністю до 0,035 г/с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Marinin V.S. Simulation of phase diagrams in $LaNi_5$-$H_2(D_2)$ system and inversion of isotopic effect / V.S. Marinin, Yu. Shmalko, K.R. Umerenkova // Functional Materials. – 2007. – V. 14, № 4. – P. 492-497.

2. Joubert J.-M. Metallic hydrides II: Materials for electrochemical storage / J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan // Materials Research Bulletin. – 2002. – V. 27, № 9. – P.694-698.

3. 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. – V. 23, № 12. – P.1165-1177.

4. Соловей В.В. Металлогидридные технологии. Проблемы и перспективы / В.В. Соловей, Ю.Ф. Шмалько, М.В. Лотоцкий // Проблемы машиностроения. – 1998. – Т.1, № 1. – С.115-132.

5. Шмалько Ю.Ф. Металлогидридно-вакуумные технологии для физико-энергетических систем / Ю.Ф. Шмалько, В.В. Соловей, М.В. Лотоцкий // ВАНТ. Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент). – 1994. – Вып. 27. – С. 13-19.

6. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов / Б.П. Тарасов, В.В. Бурнашева, М.В. Лотоцкий [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – №12(32). – С.14-37.

7. 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.

8. Flanagan T.B. Kinetics of hydrogen absorption and desorption / T.B. Flanagan // Hydrides for energy storage: proc. of Int. Simpos, Geillo, Norway, 14-19 Aug. 1977. – Oxford: Pergamon Press, 1978. – P. 135-150.

9. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М: Мир, 1981. – 430 с.

10. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1986. – 130 с.

11. Kuijpers F.A. RCo_5-H and related system / F.A. Kuijpers // Philips Res. Repts. Suppl. – 1973. – № 2. – P. 2-104.

12. Flanagan T.B. Thermodinamics of metal, alloy and intermetallic – hydrogen sistem / T.B. Flanagan // Hydrides for energy storage: proc. of Int. Simpos, Geillo, Norway, 14-19 Aug. 1977. – Oxford: Pergamon Press, 1978. – P. 43-60.

13. Lynch J.F. The dilute solution of hydrogen and deuterium in $TiCr_{1,8}$ // Zeit. Physik Chemie. – 1979. – Bd. 117. – S. 229-243.

14. Исследование коэффициентов переноса при термодесорбционном взаимодействии водорода с металлогидридом / В.В. Соловей, А.Н. Артеменко, Е.И. Дьяченко [и др.] // ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1984. – Вып. 3(19). – С. 46-50.

15. Артеменко А.Н. Определение теплофизических свойств металлогидрида методом решения инверсной задачи теплопроводности / А.Н. Артеменко, Е.И. Дьяченко, В.В. Соловей // Проблемы машиностроения. – 1983. – Вып. 20. – С. 80-83.

16. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов / М.М. Антонова. – Киев: Наук. думка, 1975. – 127 с.

18. Перевезенцев А.Н. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике / А.Н. Перевезенцев, Б.М. Андреев, В.К. Капышев // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 1988. – Т. 19, Вып.6. – С. 1390-1436.

19. Kaplan Y. Mathematical modelling of hydrogen storage in a $LaNi_5$ hydride bed / Y. Kaplan, T. Veziroglu // Int. J. Energy Res. – 2003. – V. 27, № 11. – P. 1027-1038.

20. Вербецкий В.Н. Синтез на основе интерметаллического соединения YbNi2 / В.Н. Вербецкий, Ю.А. Великодный, С.В. Лущекина // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43, №1. – С. 58-60.

21. Филатов Е.А. Калориметрические исследование взаимодействия интерметаллического соединения LaNi4,5Mn0,3Al0,2 с водородом / Филатов Е.А., Яковлева Н.А., Семененко К.Н. // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 331-334.