(cc) BY

DOI:10.30724/1998-9903-2021-23-2-149-160

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Д.В. Блинов[1,2], В.И. Борзенко[1], А.В. Бездудный[1], Н.В. Кулешов[2]

ОИВТ РАН[1], г. Москва, Россия
НИУ МЭИ[2], г. Москва, Россия
h2lab@mail.ru

Резюме: *ЦЕЛЬ. Разработать металлогидридные реакторы для хранения и очистки водорода различных типов. Интегрировать металлогидридные устройства хранения и очистки водорода с топливным элементом (ТЭ) и электролизером с твердополимерным электролитом. МЕТОДЫ. Для выплавки образцов интерметаллических соединений (ИМС) используется метод плавления в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном кристаллизаторе в аргоновой атмосфере. Исследование интегральных характеристик металлогидридных устройств и исследование процессов при извлечении водорода из смеси газов проводится при помощи тепловых массовых измерителей расхода и термокондуктометрического газоанализатора. РЕЗУЛЬТАТЫ. Представлены результаты разработки и создания металлогидридных реакторов хранения и очистки водорода различных типов. Представлены результаты экспериментальных исследований системной интеграции металлогидридных реакторов, ТЭ и электролизера. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Аккумуляция энергии в водороде позволяет использовать минимально возможное давление газа в реакторе, тем самым получить предельную безопасность при эксплуатации устройства, а также избежать обязательной сертификации по безопасности и обучения личного персонала по работе с баллонами высокого давления. Применение металлогидридного способа проточной очистки показывает высокие показатели извлечения водорода для последующей аккумуляции и использования в ТЭ при больших объемных содержаниях водорода в смеси (≥10% об.), в то время как метод периодической эвакуации накопившихся примесей наиболее эффективен при низких содержаниях водорода в смеси (<10% об.). Разработаны экспериментальные энергоустановки* H_2*Bio и* H_2*Smart электрической мощностью 200 Вт и 1 кВт, представлены результаты основных режимов работы энергоустановок.*

Ключевые слова: *водородная энергетика; водород; металлогидриды; очистка водорода; интерметаллиды; водородная энергоустановка.*

Для цитирования: Блинов Д.В., Борзенко В.И., Бездудный А.В., Кулешов Н.В. Перспективные металлогидридные технологии хранения и очистки водорода // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2021. Т. 23. № 2. С. 149-160. doi:10.30724/1998-9903-2021-23-2-149-160.

PROSPECTIVE METAL HYDRIDE HYDROGEN STORAGE AND PURIFICATION TECHNOLOGIES

D. V. Blinov [1,2], V. I. Borzenko [1], A.V. Bezdudny [1], N. V. Kuleshov [2]

JIHT RAS[1], Moscow, Russia
MPEI[2], Moscow, Russia
H2lab@mail.ru

Abstract: *To develop metal hydride reactors for storage and purification hydrogen of various types. Integrate metal hydride hydrogen storage and purification devices with a fuel cell (FC) and an electrolyzer with a solid polymer electrolyte. METHODS. For the melting of samples of intermetallic compounds (IMC), the method of melting in an electric arc furnace with a non-consumable tungsten electrode on a water-cooled copper crystallizer in an argon atmosphere is used. The study of the integral characteristics of metal hydride devices and the study of the*

processes during the extraction of hydrogen from a mixture of gases is carried out using thermal mass flow meters and a thermoconductometric gas analyzer. RESULTS. The results of the development and creation of metal hydride reactors for the storage and purification of hydrogen of various types are presented. The results of experimental studies of the system integration of metal hydride reactors, fuel cells, and an electrolyzer are presented. CONCLUSION. The accumulation of energy in hydrogen makes it possible to use the lowest possible gas pressure in the reactor, thereby obtaining the maximum safety during operation of the device, as well as avoiding mandatory safety certification and training of personal personnel on working with high-pressure cylinders. The use of the metal hydride method of flow purification shows high rates of hydrogen extraction for subsequent accumulation and use in the fuel cell at high volume hydrogen contents in the mixture (≥10% vol.), while the method of periodic evacuation of accumulated impurities is most effective at low hydrogen contents in the mixture (<10% vol.). Experimental power plants H_2Bio and H_2Smart with an electric power of 200 W and 1 kW are developed, the results of the main operating modes of power plants are presented.

Keywords*: hydrogen energy; hydrogen; metal hydrides; hydrogen purification; intermetallic compounds; hydrogen power unit.*

For citation: Blinov DV., Borzenko VI., Bezdudny AV., Kuleshov NV. Prospective metal hydride hydrogen storage and purification technologies. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2021;23(2): 149-160. doi:10.30724/1998-9903-2021-23-2-149-160.

Введение и литературный обзор

Растущая индустриализация и повышение динамики потребления энергоносителей в мире неизбежно увеличивает нагрузку на мировую экосистему и экономику и заставляет человечество искать новые и инновационные подходы к повышению эффективности производства и потребления энергии. Интерес к использованию водорода в качестве альтернативы традиционным типам ископаемого топлива существует не одно десятилетие. Прежде всего, это связано с высокой ценой на ископаемые энергетические ресурсы, различными политическими аспектами формирования рынка энергоносителей, а также с экологическими аспектами применения традиционных видов топлива [1-3].

Главным образом водород в промышленных масштабах получают из полезных ископаемых – это паровая конверсия метана и газификация угля. Помимо этого, наиболее перспективным методом для крупномасштабного производства чистого водорода является щелочной электролиз воды [4,5]. Среди существующих перспективных биологических методов производства водорода можно выделить темновую ферментацию, преимуществами которой являются возможность использования в качестве субстрата различные органические отходы в виде целлюлозы, различных пищевых, промышленных отходов и сточных вод, высокая производительность водорода по сравнению с другими биологическими методами, независимость от светового излучения, получение ценных побочных продуктов. К тому же системы темновой ферментации выгодно отличаются от других систем получения биоводорода простотой конструкции и низкими энергетическими затратами [6,7]. Однако практически все способы получения водорода не всегда экологически безопасны или являются экономически невыгодными при масштабном производстве.

Переход к действительно экологически чистому производству водорода возможен только с использованием возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Возможным вариантом развития комплексных систем генерации и утилизации энергии сравнительно небольших (до 20 кВт) мощностей, может стать использование доступных на местах ВИЭ (в том числе биоводородных систем) в комбинации с аккумулированием химической энергии экологически чистого и универсального вторичного энергоносителя – водорода, который может быть трансформирован в электричество в ТЭ. Благодаря высокому КПД (>50%) энергоустановки на базе ТЭ (с твердополимерным и щелочным электролитом) уже находят широкое применение в качестве источников автономного и бесперебойного питания следующих потребителей: узлы телекоммуникаций, дата-центры различных компаний, медицинские учреждения и т.д [8,9]. Размещение автономных энергоустановок предполагается в непосредственной близости от потребителя энергии, что требует от систем топливообеспечения высокого уровня безопасности, надежности и экологической чистоты. Такие энергоустановки на основе ТЭ с твердополимерным электролитом требуют

использования водорода чистотой выше 99,9%. Поэтому при использовании низкотемпературных ТЭ может оказаться также необходимой доочистка водорода.

Перспективными материалами для разработки и создания систем хранения и обеспечения ТЭ водородом высокой степени чистоты, являются обратимые гидриды ИМС, способные избирательно и обратимо поглощать водород. Стационарные автономные системы энергообеспечения предъявляют ряд требований по компактности, безопасности и простоте эксплуатации устройств, чем к массовым характеристикам. Поэтому металлогидридные системы очистки и хранения водорода на основе низкотемпературных гидридов в сочетании с использованием ВИЭ перспективны для разработки и эксплуатации таких систем. В связи с наличием значительного теплового эффекта при сорбции-десорбции водорода (25–70 кДж/моль H_2) металлогидридное устройство является одновременно аккумулятором тепловой энергии, что позволяет наиболее рационально организовать систему теплоснабжения потребителей [10,11].

Свойство избирательного поглощения водорода ИМС может быть использовано для высокоэффективной очистки технического водорода или биоводорода непосредственно в системе топливообеспечения ТЭ, что позволяет существенно снизить топливную составляющую стоимости электроэнергии. Одним из главных преимуществ данной технологии по сравнению с традиционными промышленными методами очистки водорода является возможность осуществить процесс очистки в одну стадию, при минимальных энергетических затратах, причем в зависимости от загрязненности исходного водорода и режима очистки объемная доля примесей в выдаваемом водороде будет составлять 0,0001-0,01 % об. Высокая надежность, эффективность, возможность простой автоматизации процесса хранения и очистки водорода, сравнительная безопасность систем твердофазного хранения и очистки водорода позволяют практически полностью решить проблему топливообеспечения автономных энергоустановок на базе низкотемпературных ТЭ киловаттной мощности.

При создании высокоэффективных металлогидридных устройств основные научно-технические проблемы связаны с организацией теплообмена внутри засыпки ИМС. В активированном состоянии ИМС представляет собой мелкодисперсную засыпку порошка (размер частиц 1-10 мкм), обладающую сравнительно низкой эффективной теплопроводностью (0,1-1 Вт/м·К), зависящей от давления заполняющего газа и концентрации поглощенного водорода в частицах сплава [12]. Недостаточно эффективный подвод и отвод тепла к/от засыпке ИМС в сочетании с большим тепловым эффектом реакции выделения/поглощения водорода приводит к возникновению кризисных явлений, которые выражаются в резком снижении скорости зарядки и разрядки металлогидридного устройства [13]. Существенное влияние на кинетику поглощения водорода ИМС также оказывают газообразные примеси, содержащиеся в водороде. Даже наличие инертных газов в водороде приводит к блокированию доступа водорода к поверхности ИМС, что вынуждает использовать методики удаления накопившихся примесей в металлогидридных устройствах [14,15].

Другой класс научных и технических задач связан с разработкой эффективных технологий системной интеграции металлогидридных устройств для хранения и очистки водорода с энергоустановками на основе ТЭ с учетом требований потребителей энергии (график потребления, требуемая электрическая и тепловая мощность), а также с источниками водорода (электролизер, биореактор) и первичной энергии (ветровые и солнечные энергоустановки). Для решения этого класса задач важнейшим становятся экспериментальные исследования проблем системной интеграции с использованием модельных интегрированных систем с отработкой всех возможных режимов работы (особенно аварийных) разрабатываемой энергоустановки и ее основных элементов. В последнее время высокой эффективности достигли ТЭ с воздушным охлаждением активно вытесняя с рынка ТЭ с жидкостным охлаждением в диапазоне мощностей 1 – 10 кВт. В настоящее время созданы эффективные низкотемпературные ТЭ (с твердополимерным и щелочным электролитом) с КПД более 55% и электролизеры на повышенные давления с КПД>75% и энергозатратами (4,2-4,4) кВт·ч/норм.м^3 [9]. Для комбинации «электролизер – топливный элемент» коэффициент рекуперации электроэнергии может составлять более 40%, что вполне приемлемо для энергоустановок на основе ВИЭ. При разработке систем аккумулирования электроэнергии основные научно-технические барьеры связаны с созданием энергоэффективных систем очистки и хранения водорода, интегрированных с ТЭ [16,17].

Материалы и методы

Эксплуатационные характеристики разрабатываемых металлогидридных устройств в

составе интегрированных энергоустановок должны соответствовать требованиям ТЭ и электролизера (рабочее давление, чистота водорода, расход водорода). Варьирование состава ИМС позволяет изготовить сплав с необходимым давлением абсорбции/десорбции в рабочем диапазоне температур 0 – 100°C для удовлетворения требований не только по хранению, но и очистке водорода.

Перспективными материалами для хранения и очистки водорода являются обратимые гидриды ИМС, которые можно представить общей формулой $A_mB_mH_x$, где A – металл, активно взаимодействующий с водородом и образующий стабильный бинарный гидрид, B – металл, который в нормальных условиях с водородом не взаимодействует или взаимодействует очень слабо (например, Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т.д.). Для практического применения наиболее интересны гидриды типов AB_5 (A – редкоземельные металлы, например La, Ce, Mm), AB_2 и AB (A – элементы подгруппы титана), A_2B (A – обычно Mg). Как правило, давление в системах хранения и очистки может изменяться от долей атмосферы до десятков атмосфер при изменении температуры металлогидрида от 20 до 90°C. Это позволяет обеспечить проведение процессов поглощения и выделения водорода за счет ресурсов тепловыделения в ТЭ или электролизере.

Поскольку параметры равновесия (диаграмма «давление – емкость – температура» P-C-T) конкретного ИМС определяются его составом и сплавы семейства AB_5 предоставляют широкие возможности для достижения требуемых параметров, то для систем хранения и систем очистки водорода могут быть подобраны соответствующие сплавы с необходимыми рабочими параметрами (как правило, рабочая температура и равновесное давление сорбции/десорбции водорода).

Для наших исследований выплавка образцов ИМС проводилась в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном кристаллизаторе в аргоновой атмосфере. Более подробно методика описана в работе [18]. Измерения PCT-изотерм сорбции и десорбции проводились по методу Сивертса (Рис.1) [19].

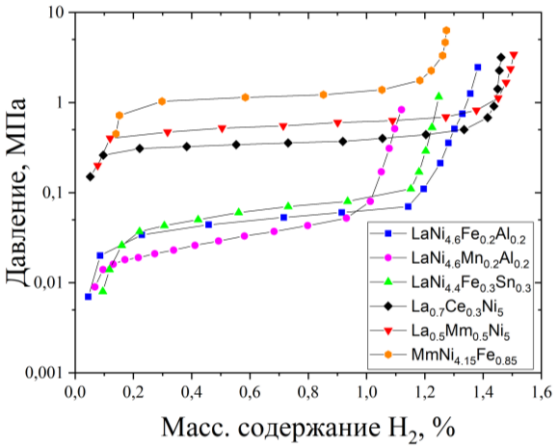

Рис. 1. P-C-T диаграмма используемых сплавов при температуре 25°C.

Fig. 1. P-C-T diagram of the alloys used at a temperature of 25°C.

Как видно из рисунка 1, сплавы можно условно поделить на сплавы нормального и пониженного давления, что дает возможность подобрать необходимый ИМС, который будет более эффективен для питания ТЭ (повышенное давление), либо для систем извлечения водорода из смеси газов (пониженное давление).

Для проведения экспериментальных исследований тепловых процессов в системах твердофазного металлогидридного аккумулирования и очистки водорода использовался рабочий участок экспериментального стенда 12-04 ОИВТ РАН лаборатории водородных энергетических технологий. Комплексный экспериментальный стенд предназначен для решения следующих задач:

- Экспериментальное исследование процессов тепломассообмена в пористых средах металлогидридных сплавов при сорбции чистого водорода, а также при наличии примесей во входящем газе и использование полученных экспериментальных данных для проверки математических моделей.
- Экспериментальное исследование режимов работы металлогидридных устройств хранения и очистки водорода различных типов и различных загрузок ИМС.
- Исследование сорбирующих и теплофизических свойств различных ИМС.
- Исследования особенностей интеграции систем производства, очистки и хранения

водорода и топливных элементов.

• Отработка автоматизации и управления системами металлогидридного аккумулирования и очистки водорода;

Экспериментальный стенд (Рис.2) включает в себя рампу для подготовки газа, электролизер с твердополимерным электролитом, производительностью 10 норм.л.H_2/мин, металлогидридную систему тонкой очистки, состоящей из 3-х модулей тонкой очистки водорода (РХО-3), металлогидридную систему хранения водорода (РХ-1) для питания твердополимерного топливного элемента (ТЭ) мощностью 5 кВт, металлогидридные реакторы проточного действия очистки (РХО-8), а также проточный анализатор количества водорода в газе на основе чувствительного элемента АГ-0012 (ПГ), объединенного с расходомером, регуляторы расхода газа (РР) и расходомеры (Р), электроклапаны (К), датчики давления (ДД) и вентили. Блок тонкой очистки водорода, реакторы проточного действия очистки и металлогидридный модуль хранения водорода расположены в металлическом блоке, оборудованном в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4-021-75 вытяжной вентиляцией с кратностью воздухообмена 12…15. Помещение и бокс оборудованы датчиками опасных накоплений (ДТХ-127-1), сблокированными с аварийной вытяжной вентиляцией для ее включения при достижении концентрации водорода в воздухе 1 %. Измерительное оборудование и регуляторы расхода газа управляются с помощью компьютерного блока на базе программного обеспечения *LabView*.

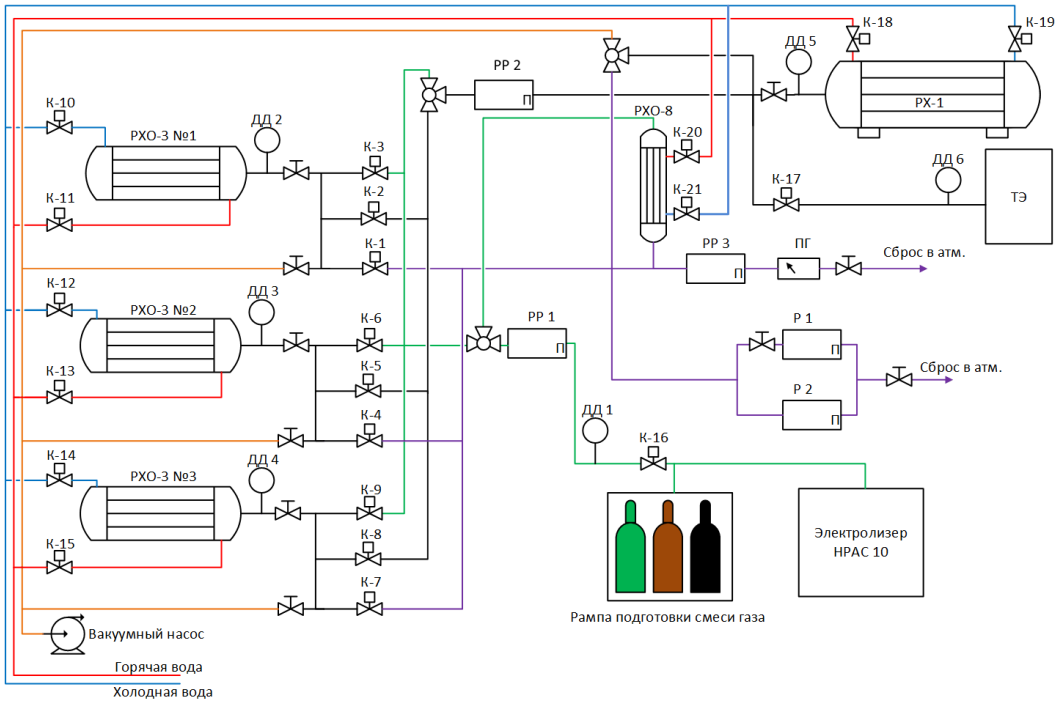

Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки 12-04 ОИВТ РАН.
Fig. 2. Schematic diagram of the experimental installation 12-04 of the Russian Academy of Sciences OIVT.

Для металлогидридной системы тонкой очистки водорода были созданы несколько типов реакторов (Рис.3), отличающихся конструкцией теплообменника. Схемы организации внутреннего и внешнего теплообмена рассчитывались с привлечением математической модели процессов тепломассопереноса в металлогидридных пористых засыпках при сорбции/десорбции чистого водорода и водорода с примесями, созданной совместно с МЭИ (ТУ) [20,21].

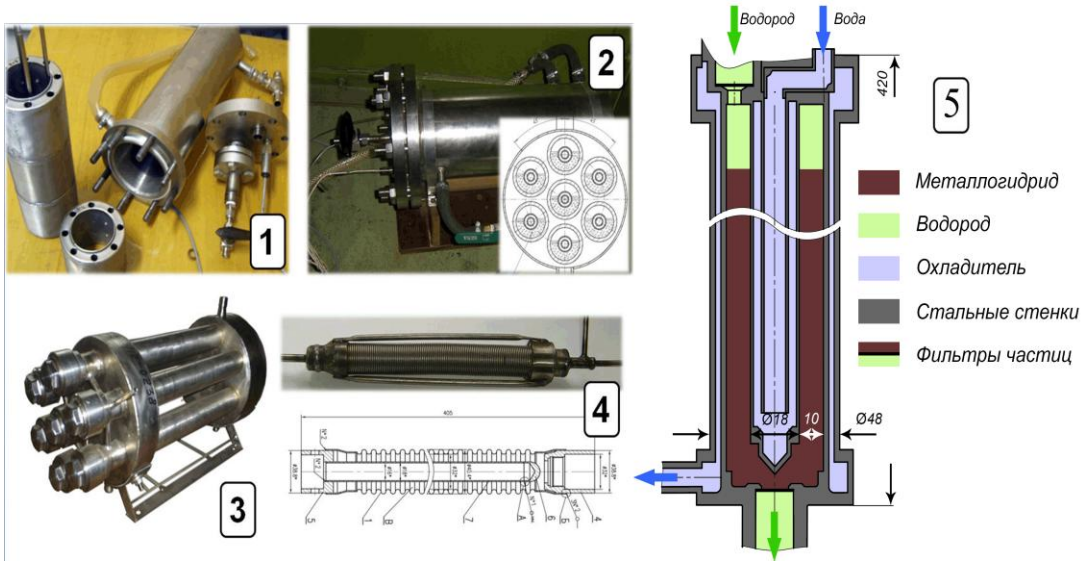

Рис. 3. Разработанные типы реакторов хранения и очистки водорода: 1 – Тип 1 (картриджный); 2 – Тип 2 (трубная доска); 3 – Тип 3 (реактор РХО-3) (трубная доска); 4 – Тип 4 (только один патрон, сильфон); 5 – Тип 5 (реактор проточного метода очистки РХО-8).

Fig. 3. Developed types of hydrogen storage and purification reactors: 1 – Type 1 (cartridge); 2-Type 2 (pipe board); 3-Type 3 (RHO-3 reactor) (pipe board); 4-Type 4 (only one cartridge, bellows); 5-Type 5 (RHO-8 flow-through purification reactor).

Для использования в подсистеме хранения водорода разработан реактор (РХ-1), выполненный по конструктивной схеме в виде трубного пучка из 49 металлогидридных патронов, установленных внутри кожуха. Реактор поддерживает загрузку до 100 кг водородопоглощающего сплава типа AB_5 (Рис. 4).

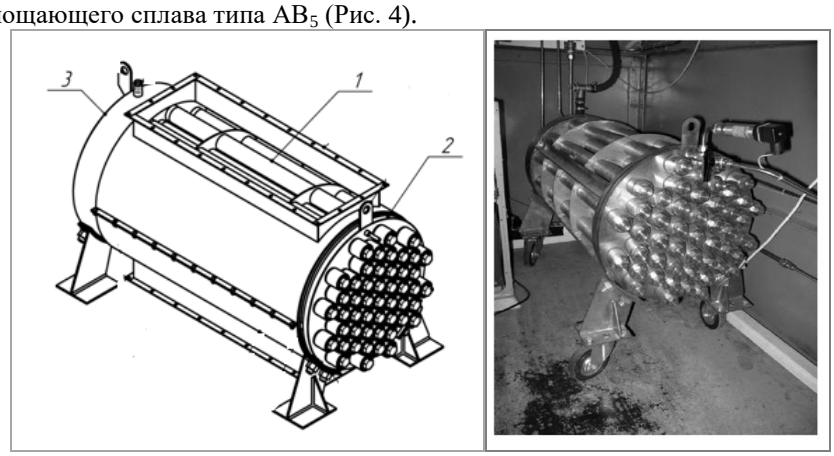

Рис. 4. Металлогидридная система хранения водорода (РХ-1) на 12 норм.м^3 водорода для питания топливного элемента. 1 – единичный патрон с металлогидридом,
2 – водородный коллектор, 3- водяной коллектор.

Fig. 4. Metal hydride hydrogen storage system (PX-1) for 12 norms.m3 of hydrogen to power the fuel cell. 1 – single cartridge with metal hydride, 2-hydrogen collector, 3-water collector.

Для исследования процессов системной интеграции металлогидридных устройств с топливным элементом и электролизером была разработана энергоустановка водородного накопителя энергии емкостью 1 кВтч и мощностью до 1 кВт (э) «H_2Smart», а также образец водородной энергоустановки мощностью 200 Вт (э) «H_2Bio», предназначенный для очистки и хранения биоводорода, представляющего собой смесь газов, состоящую преимущественно из углекислоты и водорода, являющуюся продуктом жизнедеятельности микроорганизмов, либо смеси газов, моделирующей состав биоводорода. В качестве топливных элементов были выбраны серийные модели компании «Relion» E-200 и Relion E-1100 электрической мощностью соответственно 200 и 1100 Вт. В качестве электролизера была использована система H_2Box-100 компании «Гидрогениус».

Рис. 5. Общий вид энергоустановок: слева - «H_2Bio», справа - «H_2Smart».
Fig. 5. General view of power plants: on the left - "H2Bio", on the right - "H2Smart".

В состав экспериментальной установки H_2Bio входит модельный источник биоводорода (газовый смесевой баллон), подсистема хранения водорода низкого давления на базе двух металлогидридных устройств РХО-8, подсистема генерации электрической энергии на базе топливного элемента (H_2Power 200), блок аккумуляторных батарей (АКБ), DC/AC инвертор, а также автоматизированная система научных исследований (АСНИ) на базе интегрированного шасси NI PXI.

В состав экспериментальной установки H_2Smart входит подсистема электролиза (H_2Box-100), подсистема хранения водорода (Тип-1), подсистема генерации электрической энергии на базе топливного элемента (*Relion*), блок аккумуляторных батарей (АКБ), *DC/AC* инвертор.

Обе системы смонтированы в виде отдельных модуля и размещены в стандартных 19-дюймовых стойках. Габариты и вес установок позволяют их размещение в помещениях с шириной дверного проема не менее 800 мм и транспортировку по горизонтальной поверхности силами одного человека.

Результаты и обсуждения

Основной количественной характеристикой, представляющей практический интерес при анализе работы металлогидридных устройств, является интегральная динамика сорбции водорода — изменение количества поглощенного водорода во времени. На основе интегральных динамических характеристик металлогидридных реакторов (Рис.6) были сделаны выводы о наиболее эффективной конструкции. Наиболее эффективным с точки зрения оптимизации теплообмена внутри засыпки металлогидридного слоя является уменьшение толщины поглощающего слоя и введение дополнительных каналов для тока теплоносителя внутрь засыпки. Для сравнения эффективности работы металлогидридных реакторов различных типов, разработанных для системы хранения и очистки водорода были проведены испытания абсорбции при ограничении максимального расхода в 120 нл/мин. Использовались типы реакторов, представленные на Рис.3.

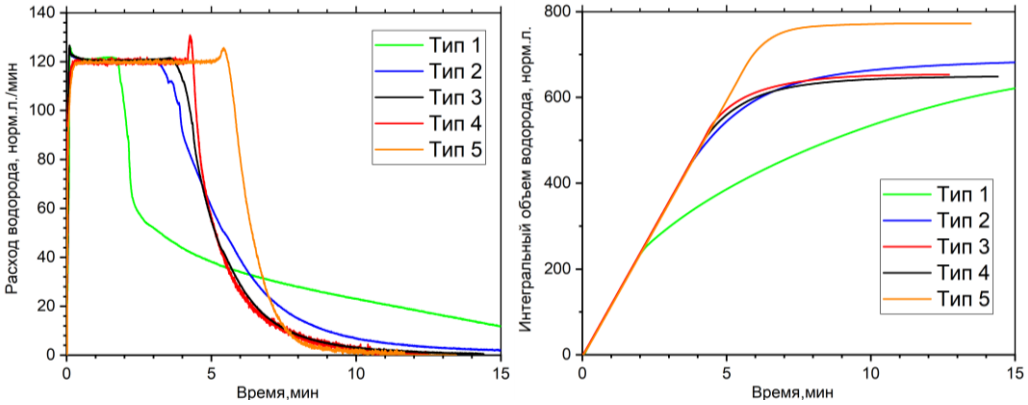

Рис. 6. Сорбция чистого водорода для пяти типов реакторов
Fig. 6. Sorption of pure hydrogen for five types of reactors

Для решения задачи извлечения водорода из смеси газов были использованы 2 метода очистки: метод периодической эвакуации примесей с использованием

металлогидридных реакторов типа 3 (РХО-3) и метод проточной очистки с помощью реактора типа 5 (РХО-8). Метод тонкой очистки с помощью разработанных реакторов основан на особенности гидридов металлов выборочно поглощать водород из водородсодержащего газа. При этом важна проблема отравления интерметаллического порошка, которая должна быть решена с использованием дополнительных систем очистки водорода в зависимости от конкретного приложения. Исследования очистки водорода проводились с использованием инертных газов в качестве примесей (N_2 и CO_2).

Метод очистки водорода с помощью реакторов РХО-3 заключается в периодической эвакуации смеси из свободного объема реактора, что может быть сделано разными режимами, в зависимости от целевой функции оптимизации (глубокое очищение или экономия водорода): постоянный интервал времени, за который происходит эвакуация обедненной смеси, постоянное давление, до которого производиться сброс или постоянный эвакуируемый объема газа. Для дальнейшего развития подсистемы очистки был выбран режим «сброс до постоянного низкого давления (атмосферного)» (рис.7.).

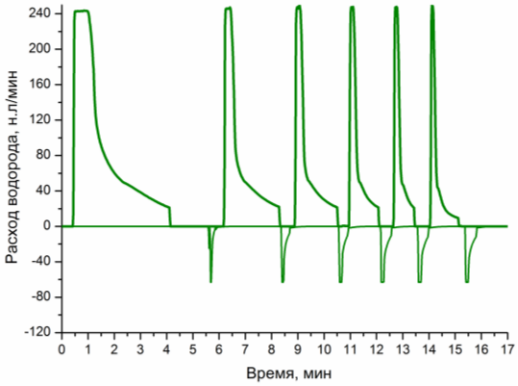

Рис. 7. Зарядка реактора РХО-3: водород с примесью (3% инертных газов), эвакуация до атмосферного давления

Fig. 7. Charging of the RHO-3 reactor: hydrogen with an admixture (3% of inert gases), evacuation to atmospheric pressure.

Целью экспериментов являлась оптимизация данного метода очистки с точки зрения уменьшения неизбежных потерь водорода и обеспечения требуемой топливным элементом чистоты (99,95%) водорода. Чистота водорода составила 99,99%. Потери водорода при данном режиме очистки могут достигать до 23% от общего потока, однако другие режимы не в состоянии обеспечить требуемую чистоту ТЭ.

Метод проточной очистки водорода заключается в непрерывной продувке загрязненного газообразного водорода через пористую засыпку ИМС. Эксперименты проводились с использованием реактора РХО-8 (Рис.3). Водород при этом поглощается засыпкой с образованием металлогидрида, а газообразная примесь (CO_2) непрерывно удаляется из свободного объема реактора. На рис. 8 представлены интегральные коэффициенты извлечения (КИ) водорода для смеси H_2-CO_2 в зависимости от степени зарядки реактора и ограничения расхода смеси на входе.

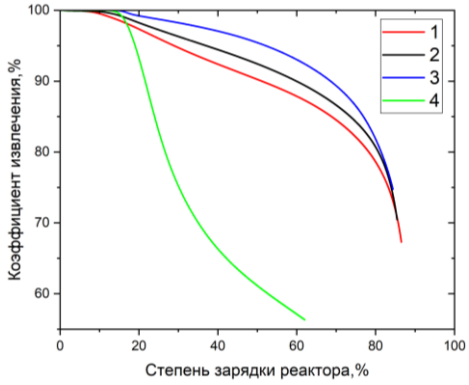

Рис. 8. Изменение интегрального КИ водорода в зависимости от степени зарядки ректора РХО-8 и ограничения расхода смеси H_2/CO_2 (50/50% об.) : 1 –20 норм.л/мин; 2 –3 норм.л/мин; 3 – 10 норм.л/мин: 4 –3 норм.л/мин без охлаждения реактора

Fig. 8. Change in the integrated water supply depending on the degree of charging of the RHO-8 rector and the limit of the H2/CO2 line (50/50% of water): 1 -20 norm. l / min; 2 -3 norm.l / min; 3-10 normal l / min: 4 -3 normal l / min without reactor cooling

Применение способа проточной очистки при помощи реактора РХО-8 показывает высокие показатели извлечения водорода (интегральные значения коэффициента извлечения водорода достигают свыше 85% при достаточно высокой степени заполнения реактора V/Vmax ≤ 80% (Рис. 8)) для последующей аккумуляции и использования в ТЭ.

На Рис. 9 представлены результаты работы экспериментальной энергоустановки H_2Bio. Весь извлеченный водород при помощи реакторов проточной очистки РХО-8 направлен в ТЭ (мощностью 200 Вт) для генерации энергии.

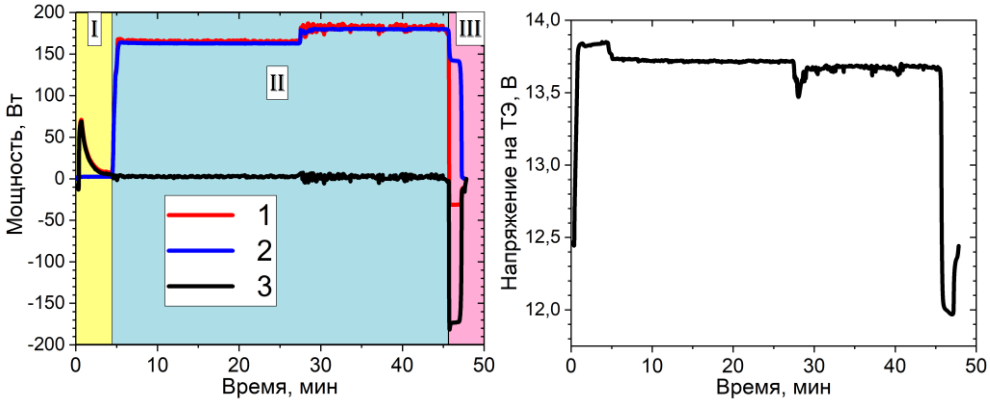

Рис. 9. Энергетические характеристики H_2Bio: 1 – мощность ТЭ, 2 – мощность на нагрузке, 3 – мощность от аккумулятора, I – режим зарядки АКБ, II – режим работы на нагрузку, III- режим отключения ТЭ

Fig. 9. Energy characteristics of H2Bio: 1 - power of the fuel cell, 2 – load power, 3-battery power, I-battery charging mode, II-load operation mode, III-fuel cell shutdown mode

На рис. 10 представлены результаты работы экспериментальной установки H_2Smart в смешанном режиме (нагрузка на потребителе не более 500 Вт). Разрядка реактора обеспечивается за счет сбросного тепла горячего воздуха во время работы ТЭ. ТЭ запитывался от полностью заряженного реактора Тип-1 (Рис.3).

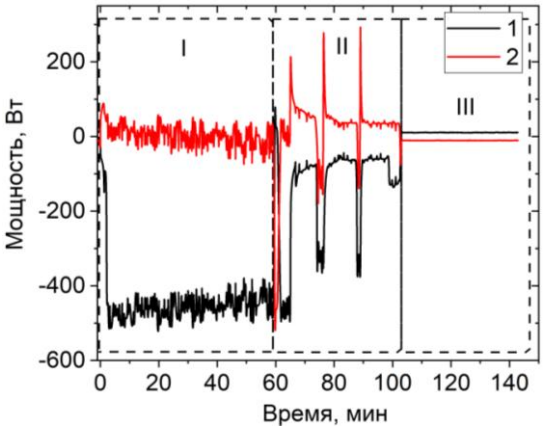

Рис. 10. Электрическая мощность ТЭ (1) и мощность АКБ (2) в различных режимах работы. Отрицательные значения – отдача электрической энергии во внешнюю сеть, положительные – потребление энергии для ТЭ или зарядка для АКБ. I – нормальная работа ТЭ на нагрузку и заряд АКБ, II – переходный режим (нехватка давления в реакторе, периодические отключение ТЭ и работа АКБ на выдачу энергии), III – отключение ТЭ и АКБ (отсутствие нагрузки)

Fig. 10. Electric power of the fuel cell (1) and battery power (2) in different operating modes. Negative values – the return of electrical energy to the external network, positive-energy consumption for the fuel cell or charging for the battery. I – normal operation of the fuel cell for the load and battery charge, II-transient mode (lack of pressure in the reactor, periodic shutdown of the fuel cell and battery operation for energy output), III-shutdown of the fuel cell and battery (no load).

Выводы

В металлогидридных системах аккумулирования и очистки водорода водород находится в связанном состоянии в гидридах металлов и сплавах при высокой плотности хранения и относительно небольшом давлении (до десятков атм.), что является довольно безопасным и удобным для их применения в автономных системах энергообеспечения.

Используемые в металлогидридных системах ИМС обладают способностью избирательного поглощения водорода, что позволяет использовать их для разработки систем извлечения водорода и использовать комбинированные металлогидридные системы хранения и очистки водорода. Применение металлогидридного способа проточной очистки водорода показывает высокие показатели извлечения водорода при больших объемных содержаниях водорода в смеси (≥10% об.) для последующей аккумуляции и использования в ТЭ, в то время как метод периодической эвакуации накопившихся примесей наиболее эффективен при низких содержаниях водорода в смеси (<10% об.)

Внешнее охлаждение металлогидридных реакторов оказывается малоэффективным, для интенсификации охлаждения реактора необходимо использовать сорбирующий слой толщиной не более 10 мм и использовать теплообменные аппараты типа «трубный пучок» и «труба в трубе».

Экспериментально показана возможность интеграции металлогидридных систем водородного аккумулирования и очистки водорода с ТЭ и электролизером, а также отработаны основные рабочие режимы энергоустановок. Полученные результаты подтверждают возможность технической реализации концепции работы металлогидридного устройства с электролизером и ТЭ, где тепло от ТЭ с воздушным охлаждением отводится на десорбцию водорода в металлогидридном реакторе.

Литература

1. International Energy Agency. The Future of Hydrogen, Seizing Today's Opportunities // International Energy Agency: Paris, France, 2019.

2. IRENA, Hydrogen: A renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2019.

3. REN21. Renewables 2020 Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat 2020.

4. Kuleshov N.V.; Kuleshov V.N.; Dovbysh S.A., et al. Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser. International Journal of Hydrogen Energy, 2019,V.44. Issue 56. P. 29441-29449.

5. IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5ºC Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

6. Sołowski G., Konkol I., Cenian A. Methane and hydrogen production from cotton waste by dark fermentation under anaerobic and micro-aerobic conditions // Biomass and Bioenergy. 2020.V. 138. Pp. 105576.

7. Khongkliang P., Jehlee A., Kongjan P., et al. High efficient biohydrogen production from palm oil mill effluent by two-stage dark fermentation and microbial electrolysis under thermophilic condition, International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V.44. Issue 60. P. 31841-31852.

8. Zhiznin S.Z., Timokhov V.M., Gusev A.L. Economic aspects of nuclear and hydrogen energy in the world and Russia, International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. Issue 56. P. 31353-31366.

9. Fonseca J.D., Camargo M., Commenge J-M., et al. Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. V.44. Issue 19. P. 9486-9504.

10. Manickam K., Mistry P., Walker G., et al. Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides, International Journal of Hydrogen Energy2019. V.44. Issue 15. P. 7738-7745.

11. Nyamsi S.N., Lototskyy M., Tolj I. Selection of metal hydrides-based thermal energy storage: Energy storage efficiency and density targets, International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V.43. Issue 50. P. 22568-22583.

12. Sun D.-W., Deng S.-J. A theoretical model predicting the effective thermal conductivity in powdered metal hydride beds // International Journal of Hydrogen Energy. 1990. V. 15. № 5. pp 331-336.

13. Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г., и др. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлогидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 972.

14. Sandrock G.D., Goodell P. D. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations // Journal of the Less Common Metals. 1984. V. 104. № 1. P. 159-173.

15. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Взаимодействие интерметаллических соединений LaNi5 и CeCo3 с водородом в присутствии Ar, CH4 и CO2 // Журнал неорганической химии, 1994. С. 18-22.

16. Glagoleva A.A., Blinov D.V., Borzenko V.I. Novel kW scale hydrogen energy storage system utilizing fuel cell exhaust air for hydrogen desorption process from metal hydride reactor. Energy. 2019. V.183. P. 1244-1252.

17. Han G., Kwon YK., Kim J.B., et al. Development of a high-energy-density portable/mobile hydrogen energy storage system incorporating an electrolyzer, a metal hydride and a fuel cell, Applied Energy. 2020. V. 259. pp.114175.

18. Казаков А.Н., Дуников Д.О., Борзенко В.И. Разработка методики изготовления и исследования образцов интерметаллических соединений для систем хранения и очистки биоводорода // Вестник Московского энергетического института. 2014. №3. С. 17-21.

19. Borzenko V.I, Romanov I.A.,. Dunikov D.O, et al. Hydrogen sorption properties of metal hydride beds: Effect of internal stresses caused by reactor geometry, International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V44. Issue 12. P. 6086-6092.

20. Artemov V.I., Minko K.B., Yan'kov G.G. Numerical study of heat and mass transfer processes in a metal hydride reactor for hydrogen purification. International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V.41. Issue 23. P. 9762-9768.

21. Nashchekin M.D., Minko K.B., Artemov V.I. Numerical analysis of constructive and regime parameter effects on the efficiency of metal hydride systems for hydrogen purification. Case Studies in Thermal Engineering. 2019.V. 14. P. 100485.

Авторы публикации

Блинов Дмитрий Викторович – канд. техн. наук, ст. научн. сотр. лаборатории водородных энергетических технологий Объединенный институт высоких температур РАН, доцент кафедры Химии и электрохимической энергетики, Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт».

Борзенко Василий Игоревич – канд. техн. наук, заведующий лабораторией водородных энергетических технологий, Объединенный институт высоких температур РАН.

Кулешов Николай Васильевич – д-р техн. наук., профессор, заведующий кафедрой Химии и электрохимической энергетики, Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт».

Бездудный Александр Владимирович – аспирант, Объединенный институт высоких температур РАН.

References

1. *International Energy Agency.* The Future of Hydrogen, Seizing Today's Opportunitie International Energy Agency: Paris, France. 2019.

2. IRENA, Hydrogen: *A renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency*, Abu Dhabi, 2019.

3. REN21. *Renewables 2020 Global Status Report.* Paris: REN21 Secretariat 2020.

4. Kuleshov NV, Kuleshov VN, Dovbysh SA, et al. Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(56):29441-29449.

5. IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5ºC Climate Goal. *International Renewable Energy Agency*, Abu Dhabi, 2020.

6. Sołowski G, Konkol I., Cenian A. Methane and hydrogen production from cotton waste by dark fermentation under anaerobic and micro-aerobic conditions. *Biomass and Bioenergy*. 2020;138:105576.

7. Khongkliang P, Jehlee A, Kongjan P, et al. High efficient biohydrogen production from palm oil mill effluent by two-stage dark fermentation and microbial electrolysis under thermophilic condition, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(60):31841-31852.

8. Zhiznin SZ, Timokhov VM, Gusev AL. Economic aspects of nuclear and hydrogen energy in the world and Russia. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(56):31353-31366.

9. Fonseca JD, Camargo M, Commenge J-M, et al. Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(19):9486-9504.

10. Manickam K, Mistry P, Walker G, et al. Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2019;44(15):7738-7745.

11. Nyamsi SN, Lototskyy M, Tolj I. Selection of metal hydrides-based thermal energy storage: Energy storage efficiency and density targets, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(50):22568-22583.

12. Sun D.-W, Deng S.-J. A theoretical model predicting the effective thermal conductivity in powdered metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*.1990;15(5):331-336.

13. Artemov VI, Lazarev DO, YAn'kov GG, et al. Vliyanie neabsorbiruemyh gazovyh primesej na processy teplomassoobmena v metallogidridnyh ustrojstvah dlya akkumulirovaniya i ochistki vodoroda *Teplofizika vysokih temperatur*.2004;42(6):972.

14. Sandrock GD, Goodell PD. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations. *Journal of the Less Common Metals.* 1984;104(1):159-173.

15. Tarasov BP, SHilkin SP. Vzaimodejstvie intermetallicheskih soedinenij LaNi5 i CeCo3 s vodorodom v prisutstvii Ar, CH4 i CO2. *ZHurnal neorganicheskoj himii*. 1994. pp. 18-22.

16. Glagoleva AA, Blinov DV, Borzenko VI. Novel kW scale hydrogen energy storage system utilizing fuel cell exhaust air for hydrogen desorption process from metal hydride reactor. *Energy*. 2019;183:1244-1252.

17. Han G, Kwon YK, Kim JB., et al. Development of a high-energy-density portable/mobile hydrogen energy storage system incorporating an electrolyzer, a metal hydride and a fuel cell. *Applied Energy*. 2020;2591:141-175.

18. Kazakov AN, Dunikov DO, Borzenko VI. Razrabotka metodiki izgotovleniya i issledovaniya obrazcov intermetallicheskih soedinenij dlya sistem hraneniya i ochistki biovodoroda. *Vestnik Moskovskogo energeticheskogo instituta.* 2014;3:17-21.

19. Borzenko VI, Romanov IA. Dunikov DO, et al. Hydrogen sorption properties of metal hydride beds: Effect of internal stresses caused by reactor geometry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(12):6086-6092.

20. Artemov VI, Minko KB, Yan'kov GG. Numerical study of heat and mass transfer processes in a metal hydride reactor for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:9762-9768.

21. Nashchekin MD, Minko KB, Artemov VI. Numerical analysis of constructive and regime parameter effects on the efficiency of metal hydride systems for hydrogen purification. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2019;14:100485.

Authors of the publication

Dmitry V. Blinov – Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russia. Email: h2lab@mail.ru.

Vasily I. Borzenko – Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Nikolay V. Kuleshov – National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russia.

Alexander V. Bezdudny – Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Получено ***10 марта 2021г.***

Отредактировано ***24 марта 2021г.***

Принято ***05 апреля 2021г.***