

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-27-31

УДК (UDC) 620.1.08

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ПАРАХ

© **Ольга Петровна Матвеева¹, Юрий Борисович Патрикеев²,
Юлия Михайловна Филянд²**

¹ МГТУ имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия; e-mail: sm8@sm8.bmstu.ru

² АО «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: ybpatrikeev@giredmet.ru, jmfilyand@yandex.ru

Статья поступила 24 октября 2017 г.

Представлены результаты исследования сорбционных процессов в металлгидридных парах. Разработаны методика и лабораторная установка для экспериментального изучения кинетики и определения продолжительности взаимодействия с водородом гидридов, образующихся при насыщении двух интерметаллических соединений (ИМС) разного состава. Конструкция установки включает две стальные реторты, содержащие ИМС, способные к многоциклового обратимому поглощению водорода с образованием соответствующих гидридов — высоко- и низкотемпературного. Система предусматривает измерение температуры циркулирующих или перемешиваемых теплоносителей, охлаждающих реторты в процессе сорбции и подогревающих их при десорбции, и давления в соединительной водородной магистрали. Изучена динамика давления водорода в магистрали и температуры теплоносителя с течением времени при одновременной работе двух гидридов сплавов — $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ и $LaNi_{5-x}Al_x$. Определена продолжительность десорбции водорода из первого материала с одновременной сорбцией его вторым. Для подтверждения полученных кинетических характеристик рассчитывали тепловой баланс, составленный для низкотемпературного модуля установки. Аналогичные расчеты проводили для высокотемпературного металлгидрида. Предложенная методика и результаты могут быть использованы при математическом моделировании сорбционных процессов в металлгидридной паре, а также для определения оптимальных конструктивных параметров, обеспечивающих эффективную работу сорбционных тепловых насосов.

Ключевые слова: металлгидрид; водород; интерметаллические соединения; гидридообразующие сплавы; металлгидридная пара; тепловой насос; десорбция; тепловая энергия; циркуляция теплоносителя.

STUDY OF SORPTION KINETICS IN METAL HYDRIDE PAIRS

© **Olga P. Matveeva¹, Yuri B. Patrikeev², Yulia M. Filyand²**

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; e-mail: sm8@sm8.bmstu.ru

² JSC Giredmet, Moscow, Russia; e-mail: ybpatrikeev@giredmet.ru, jmfilyand@yandex.ru

Submitted October 24, 2017.

We present the results of studying sorption processes in metal hydride pairs. Technique and laboratory setup are developed for experimental study of kinetics and determination of the duration of interaction between hydrogen and hydrides formed upon saturation of two intermetallic compounds (IMC) of different compositions. The design of the setup and principle of operation are presented. The setup includes two steel retorts which contain the alloys capable of multicycle reversible sorption of hydrogen with formation of the high- and low-temperature hydrides. The system provides measurements of pressure in the hydrogen pipeline between the retorts and temperature of circulating or stirred heat carriers which cool the retorts during sorption and heat them during desorption. The dynamics of hydrogen pressure change in the pipeline and temperature of the heat carrier under simultaneous

operation of two hydrides of alloys $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ and $LaNi_{5-x}Al_x$ are studied. The duration of hydrogen desorption from the first hydride with simultaneous sorption by the second one is determined. The thermal balance for the low-temperature module of the setup was calculated to prove the obtained kinetic characteristics. Similar results were obtained for desorption of hydrogen from high-temperature metal hydride. The technique and results can be used for simulation of sorption processes in metal hydride pair and determination of the parameters of optimal design for efficient operation of sorption heat pumps.

Keywords: metal hydride; hydrogen; intermetallic compounds; hydride-forming alloys; metal hydride pair; heat pump; desorption; thermal energy; heat carrier circulation.

Металлогидриды, образующиеся при взаимодействии переходных металлов и интерметаллических соединений (ИМС) с водородом, применяют в различных энергопреобразующих устройствах. В частности, их можно использовать для передачи тепловой энергии с низко- на высокотемпературный уровень при помощи металлогидридных тепловых насосов (МГТН) [1 – 6].

Для работы МГТН необходима так называемая гидридная пара [1, 7, 8] — два ИМС разного состава, способные к многократному обратимому поглощению и выделению водорода с образованием соответствующих гидридов: высоко- (ВТГ) и низкотемпературного (НТГ). На основе этих сплавов создается замкнутая (относительно них и водорода) конструкция, функционирующая за счет преобразования тепла на разных температурных уровнях.

Принцип действия МГТН обуславливает возможность их использования в различных системах при необходимости отвода низкопотенциальной тепловой энергии. Рабочий цикл МГТН включает два полуцикла: в первом происходят десорбция водорода из ВТГ и одновременно сорбция газа НТГ, во втором — десорбция из НТГ и сорбция ВТГ.

В качестве материалов для гидридных пар используют ИМС на основе лантана, церия, титана, циркония, ванадия и других переходных металлов [2, 4, 7, 9]. С учетом водородопоглотительных и эксплуатационных характеристик [8] предпочтение отдают многокомпонентным ИМС: $LaNi_{5-x}Al_x$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) — для использования в качестве ВТГ и $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ ($0,1 \leq y \leq 0,999$) — для НТГ [10]. Сплавы этих систем отличаются повышенной водородоемкостью, малым гистерезисом и удобным для функционирования МГТН интервалом рабочих давлений [11 – 13]. Они активируются в «мягких» условиях (давление — до 1,5 МПа, температура — 20 – 25 °С) и достигают требуемой емкости за минимальное число «тренировочных» циклов. Кроме того, такие сорбенты устойчивы к примесям, содержащимся в газообразном водороде, что обеспечивает большой ресурс работы как по времени, так и по количеству циклов гидрирования — дегидрирования.

Эффективность МГТН, определяемую их удельной холодопроизводительностью $N_{уд}$, оценивают в расчете на единицу массы НТГ. Она зависит от состава и структуры сплавов, образующих гидридную пару, конструкции устройства, условий подвода и отвода тепловой энергии (температуры, расхода, типа теплоносителя), а также от скорости процессов сорбции и десорбции водорода. Чтобы подсчитать $N_{уд}$, необходимо знать продолжительность полуцикла, в котором происходит десорбция водорода из НТГ (τ_d , с). Иными словами нужно исследовать кинетику процесса.

Оценка кинетических параметров даже в случае отдельно взятого металлогидрида сопряжена с определенными трудностями из-за сложности учета многих факторов, в том числе структуры сплава, зависящей от технологии его получения, способа подготовки образцов и методики экспериментов. Для одних и тех же ИМС (включая и такие хорошо изученные, как $LaNi_5$ и $TiFe$) полученные эмпирические данные, выведенные закономерности и построенные модели значительно отличаются друг от друга [14, 15]. При совместной работе ВТГ и НТГ, находящихся в замкнутом объеме энергопреобразующего устройства, одновременно происходят десорбция газа из одного материала и сорбция его другим.

Цель работы — создание лабораторной установки и методики исследования кинетики сорбционных процессов в металлогидридных парах, определение продолжительности десорбции водорода из низкотемпературного гидрида с одновременным поглощением его высокотемпературным сорбентом при обеспечении внешней теплопередачи с помощью циркулирующих теплоносителей.

Лабораторную установку (рис. 1), которую можно рассматривать как модель МГТН, разработали на основе аппаратуры типа Сиверта [16] и выполнили из металлических деталей (для работы при давлениях водорода, превышающих атмосферное). Она включает две реторты 1 и 2, связанные между собой жесткой соединительной водородной магистралью 4 и снабженные накидными гайками 3. Водородная магистраль 4 оборудована манометром 5, предназначенным для измерения разности давлений в сосудах. Реторты,

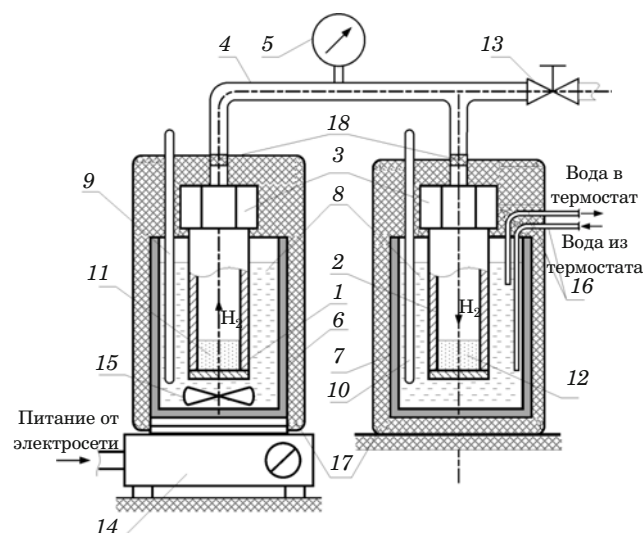


Рис. 1. Лабораторная установка с двумя ретортами, предназначенная для определения продолжительности передачи водорода в гидридных парах МГТН: 1, 2 — реторты; 3 — гайки накидные; 4 — магистраль соединительная водородная; 5 — манометр образцовый МП160ЮН-0,25; 6, 7 — стаканы фарфоровые лабораторные; 8 — вода; 9, 10 — термометры лабораторные ртутные ТЛ-6 № 2 и ТЛ-2 № 2; 11, 12 — низко- и высокотемпературный гидриды; 13 — вентиль; 14 — мешалка магнитная лабораторная ММ-02 с плавно регулируемой скоростью вращения якоря (от 0 до 800 об/мин); 15 — якорь магнитной мешалки; 16 — трубки полихлорвиниловые для циркуляции воды; 17 — гибкая теплоизоляция «Аэрофлекс» на основе вспененного синтетического каучука; 18 — фильтры

помещенные в одинаковые стаканы 6 и 7 из химически стойкого фарфора, заполняли водой 8, температуру которой измеряли лабораторными ртутными термометрами 9 и 10.

Металлогидридная пара включала два ИМС, полученные сплавлением компонентов в дуговой печи с нерасходуемым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. Состав ИМС, которые использовали в качестве сорбентов водорода, приведен в табл. 1.

ИМС дробили, полученную в результате измельчения крупку (массой по 80 г каждого сплава) засыпали в реторты. Водород подавали в систему через вентиль 13. После активации и семи предварительных циклов гидрирования — дегидрирования, во время которых измерения не проводили, вентиль перекрывали. В дальнейшем он оставался закрытым.

Воду в стаканах перемешивали, для чего использовали магнитную мешалку 14 и термостат. Мешалка приводила во вращение якорь 15, свободно расположенный на дне стакана 6 с НТГ. С помощью термостата, соединенного со стаканом 7 посредством полихлорвиниловых трубок 16, обеспечивали циркуляцию воды вокруг реторты, содержащей ВТГ. Для утепления стаканов использовали гибкую теплоизоляцию 17.

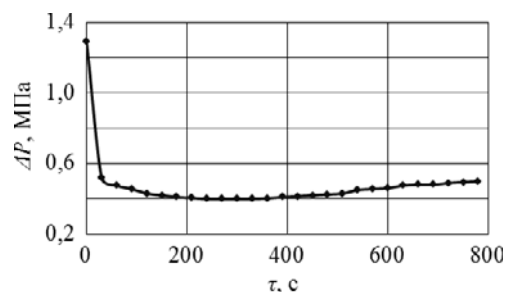


Рис. 2. Изменение давления водорода в соединительной магистрали между ретортами с течением времени

Чтобы исключить вынос порошкообразных гидридов потоком десорбируемого гидридами водорода с последующим перемешиванием НТГ и ВТГ, внутри выходных патрубков установили фильтры 18 из волокнистого материала.

За исходное состояние модели МГТН принимали равновесие между НТГ и ВТГ (показания манометра 5 не менялись). Подогрев реторты 2 осуществляли с помощью горячей (95 °С) воды, подаваемой в стакан из термостата. При этом температуру воды в стакане с ретортой 1 поддерживали на уровне 24 °С. Таким образом инициировали десорбцию водорода из ВТГ и передачу газа в НТГ (первый полуцикл).

Обратная передача водорода (второй полуцикл) включала десорбцию газа из НТГ, переход его по соединительной магистрали (фильтр — трубка — фильтр) из реторты 1 в реторту 2 и поглощение высокотемпературным сорбентом. Реторту 2 при этом охлаждали водой (температура 25 °С) и регистрировали показания манометра 5 и термометра 9 в течение 800 с (продолжительность процессов определяли по секундомеру СОПпр-2а-2 — 010).

Полный рабочий цикл МГТН повторяли. По результатам 12 экспериментов определяли средние значения разности давлений водорода между ретортами (ΔP) и температуры воды в стакане 1 (t) для фиксированных промежутков времени (τ). На основе полученных данных оценивали продолжительность десорбции водорода из НТГ (τ_d). Аналогично определяли τ_d для десорбции водорода из ВТГ.

Процесс десорбции изучали, исследуя динамику разности давлений водорода в ретортах (этот параметр наиболее чувствителен к измене-

Таблица 1. Состав исследуемых ИМС

Сорбент	Состав	Молярная масса, г/моль
Низкотемпературный	$Mm_{1-y}La_yNi_4Co$	433,9
Высокотемпературный	$LaNi_{5-x}Al_x$	430,2

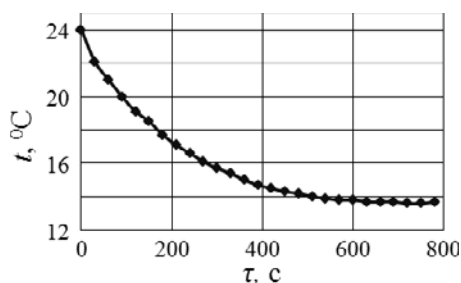


Рис. 3. Изменение температуры воды в стакане с ретортой 1 с течением времени при десорбции водорода из НТГ

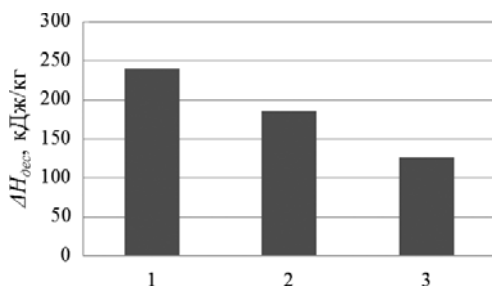


Рис. 4. Изменение энтальпии в расчете на единицу массы НТГ при десорбции из него водорода в количестве, соответствующем: 1 — полной водородоемкости $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$; 2 — плато давлений экспериментальной изотермы [10, 12]; 3 — рабочему объему водорода, циркулирующего в металлгидридной паре [10]

нию внутреннего состояния металлгидридной пары).

Зависимость ΔP от времени представлена на рис. 2. Видно, что первые 30 с ΔP резко уменьшается, затем снижение замедляется и после 200 с ΔP практически не меняется, что свидетельствует о завершении процесса десорбции водорода из НТГ и о начале выравнивания давления в модельном МГТН (τ_d составляло 390 с).

Временная зависимость температуры воды в стакане 6 показана на рис. 3. Видно, что охлаждение теплоносителя запаздывает по отношению к изменению давления водорода. Такое отставание закономерно, поскольку конструктивные элементы реторт обладают термическим сопротивлением.

Окончание процесса десорбции водорода из НТГ подтверждали расчетом теплового баланса.

Количество теплоты, подводимое к НТГ для поддержания десорбции (Q_p^{MG}), расходуется на охлаждение воды в стакане ($Q_{акк}^{cp}$), металлгидрида ($Q_{акк}^{MG}$) и реторты ($Q_{акк}^p$):

$$Q_p^{MG} \approx Q_{акк}^{cp} + Q_{акк}^{MG} + Q_{акк}^p. \quad (1)$$

Слагаемые в правой части уравнения (1) определяли по известным формулам вида $Q_i = c_i m_i \Delta T_i$, где c_i — теплоемкость участвующего в тепловом балансе тела, m_i — его масса и ΔT_i — изменение температуры. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Количество теплоты, подводимое к НТГ для поддержания десорбции (Q_p^{MG}), определяется удельным тепловым эффектом реакции (Q_p) и массой металлгидрида (m_{MG}):

$$Q_p^{MG} = Q_p m_{MG}. \quad (2)$$

Величину Q_p находили исходя из экспериментальных изотерм давление — состав для системы ИМС — водород [10, 12]:

$$Q_p = -\Delta H_{дес},$$

где $\Delta H_{дес}$ — изменение энтальпии при десорбции [15].

На рис. 4 представлены значения $\Delta H_{дес}$ в расчете на единицу массы НТГ для разных количеств водорода, участвующего в работе гидридной пары в интервале давлений 0,3 – 1,8 МПа и диапазоне температур 258 – 368 К.

Подставив в формулу (2) массу находящегося в установке НТГ, получим $Q_p^{MG} = -10,1$ кДж. Сумма величин в правой части балансового уравнения (1) составляет –9,97 кДж. Видно, что разница невелика (0,13 кДж). Принимая во внимание низкий коэффициент температуропроводности фарфорового стакана ($6,5 \cdot 10^{-7}$ м²/с), соизмеримый с аналогичным параметром для теплоизоляции ($2,35 \cdot 10^{-7}$ м²/с), такое расхождение можно объяснить неучтенными затратами тепловой энергии на охлаждение стакана и термометра, а также незначительными неизбежными тепловыми потерями.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методика и конструк-

Таблица 2. Тепловой баланс низкотемпературного модуля установки

Компоненты модуля	Теплоемкость, кДж/(кг · К)	Масса, кг	Температура, К		Разность температур ($t_{кон} - t_{нач}$), К	Количество теплоты, кДж
			начальная ($t_{нач}$)	конечная ($t_{кон}$)		
Металлогидрид	0,45	0,08	292,4	258	–34,4	–1,24
Реторта	0,46	0,249	297	275	–22	–2,5
Вода	4,19	0,16	297	287,7	–9,3	–6,23
Σ						–9,97

ция лабораторной установки для изучения кинетики десорбции водорода при одновременной работе высоко- и низкотемпературного сорбентов в МГТН. Экспериментально определена продолжительность процесса десорбции и рассчитан его тепловой баланс. Методика и полученные результаты могут быть использованы при математическом моделировании динамики взаимодействия газа с ИМС, образующими металлгидридную пару, а также для определения оптимальных конструктивных параметров, обеспечивающих эффективную работу МГТН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Термодинамические и гистерезисные характеристики гидридов для тепловых насосов. — М.: Российский научный центр «Курчатовский институт», 1998. — 21 с.
2. Ижванов Л. А., Соловей А. И. Разработка гидридных тепловых насосов / Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. № 5 – 6. С. 112 – 118.
3. Yang F. S., Wang G. X., Zhang Z. X., Rudolph V. Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. N 18. P. 9725 – 9735.
4. Muthukumar P., Satheesh A. Analysis of crossed van't Hoff metal hydride based heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. N 26. P. 11415 – 11420.
5. Sharma V. K., Kumar E. A. Thermodynamic analysis of novel multi stage multi effect metal hydride based thermodynamic system for simultaneous cooling, heat pumping and heat transformation / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. N 1. P. 437 – 447.
6. Mazzucco A., Voskuilen T., Waters E. et al. Heat exchanger selection and design analyses for metal hydride heat pump systems / Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. N 7. P. 4198 – 4213.
7. Dantzer P., Meunier F. What materials to use in hydride chemical heat pumps? / Hydrogen Storage Materials / Ed. by R. G. Barnes. — Aedermanusdorf: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1988. P. 1 – 17.
8. Матвеева О. П., Патрикеев Ю. Б., Семячков Д. А. Методический подход к выбору водородопоглощающих сплавов для металлгидридных тепловых насосов / Двойные технологии. 2008. № 4(45). С. 59 – 62.
9. Фатеев Г. А., Силенков М. А., Ким К.-Дж. Экспериментальное исследование распространения тепловых волн преобразования энергии в продуваемых пористых средах / Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73. № 5. С. 1093 – 1108.
10. Пат. 2256718 РФ, МПК C22C 28/00, F25B 30/00. Металлогидридная пара сплавов для теплового насоса / Матвеева О. П., Бузлов А. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Гиредмет». — № 2004102119/02; заявл. 28.01.04; опубл. 20.07.05. Бюл. № 20.
11. Левинский Ю. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Водород в металлах и интерметаллидах. Термодинамические, кинетические и технологические характеристики металл-водородных систем: справочник / Под ред. Ю. В. Левинского. — М.: Научный мир, 2017. — 546 с.
12. Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Применение редкоземельных металлов в современных технологиях водородной энергетики / В сб. «Гиредмет — год образования 1931» / Под ред. Ю. Н. Пархоменко. — М.: Гиредмет, 2007. С. 119 – 126.
13. Diaz H., Percheron-Guégan A., Achard J. C. et al. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides / Int. J. Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. № 5. P. 445 – 454.
14. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. — М.: Металлургия, 1986. — 128 с.
15. Колачев В. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода: справ. изд. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
16. Антонова М. М., Морозова Р. А. Препаративная химия гидридов: справочник. — Киев: Наукова думка, 1976. — 99 с.

REFERENCES

1. Somenkov V. A., Shil'shtein S. Sh. Thermodynamic and hysteretic characteristics of hydrides for heat pumps. — Moscow: Ross. nauch. tsentr "Kurchatovski institut", 1998. — 21 p. [in Russian].
2. Izhvanov L. A., Solovei A. I. Development of hydride heat pumps / Ross. Khim. Zh. 2001. Vol. XLV. N 5 – 6. P. 112 – 118 [in Russian].
3. Yang F. S., Wang G. X., Zhang Z. X., Rudolph V. Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. N 18. P. 9725 – 9735.
4. Muthukumar P., Satheesh A. Analysis of crossed van't Hoff metal hydride based heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. N 26. P. 11415 – 11420.
5. Sharma V. K., Kumar E. A. Thermodynamic analysis of novel multi stage multi effect metal hydride based thermodynamic system for simultaneous cooling, heat pumping and heat transformation / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. N 1. P. 437 – 447.
6. Mazzucco A., Voskuilen T., Waters E. et al. Heat exchanger selection and design analyses for metal hydride heat pump systems / Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. N 7. P. 4198 – 4213.
7. Dantzer P., Meunier F. What materials to use in hydride chemical heat pumps? / Hydrogen Storage Materials / Ed. by R. G. Barnes. — Aedermanusdorf: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1988. P. 1 – 17.
8. Matveeva O. P., Patrikeev Yu. B., Semyachkov D. A. Methodical approach to choice of hydrogen-absorbing alloys for metallic-hydride thermal pumps / Dvoynye Tekhnol. 2008. N 4(45). P. 59 – 62 [in Russian].
9. Fateev G. A., Silenkov M. A., Kim K.-Dzh. Experimental investigation of the propagation of heat waves of energy conversion in blown-through porous media / Inzh.-Fiz. Zh. 2000. Vol. 73. N 5. P. 1093 – 1108 [in Russian].
10. RF Pat. 2256718, IPC C22C 28/00, F25B 30/00. A pair of metal hydride alloys for heat pump / Matveeva O. P., Buzlov A. V., Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M.; applicant and owner FGUP "Giredmet". — N 2004102119/02; appl. 28.01.04; publ. 20.07.05. Bull. N 20 [in Russian].
11. Levinskii Yu. V., Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M. Hydrogen in metals and intermetallides. Thermodynamic, kinetic and technological characteristics of metal-hydrogen systems: handbook / Yu. V. Levinsky, ed. — Moscow: Nauchnyi mir, 2017. — 546 p. [in Russian].
12. Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M. Rare earth metals application in modern technologies of hydrogen energy / "Giredmet — year of constitution 1931" / Yu. N. Parhomenko, ed. — Moscow: Giredmet, 2007. P. 119 – 126 [in Russian].
13. Diaz H., Percheron-Guégan A., Achard J. C. et al. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides / Int. J. Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. N 5. P. 445 – 454.
14. Andrievskii R. A. Materials science of hydrides. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 128 p. [in Russian].
15. Kolachev V. A., Shalin R. E., Il'in A. A. Hydrogen storage alloys: handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1995. — 384 p. [in Russian].
16. Antonova M. M., Morozova R. A. Preparative chemistry of hydrides: handbook. — Kiev: Naukova dumka, 1976. — 99 p. [in Russian].