

УДК 536.242+669.018

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.271222.57.911

ВОДНЕВИЙ АКУМУЛЯТОР В АВТОНОМНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПРИСТРОЯХ

ТРОФИМЕНКО В. В.¹, канд. техн. наук, доц.,ТРОФИМЕНКО А. В.², канд. техн. наук, доц.,ОВЧАРЕНКО В. І.^{3*}, канд. техн. наук, доц.

¹ Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-0011-8677

² Кафедра двигунобудування, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49107, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 374-98-41, e-mail: antrof2005@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-5312-9658

^{3*} Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

Анотація. Вступ. Основні труднощі для рішення проблем енергозабезпечення автономних споживачів теплом і електроенергією в сільському господарському виробництві – це неузгодженість графіків підведення і споживання енергії. Нерівномірний характер режимів роботи вітрових і сонячних енергоустановок потребує створення системи акумулювання енергії. У зв'язку з цим виникає потреба створення автономних енергоустановок, які використовують системи акумулювання водню і теплової енергії. **Основна частина.** Досліджено принципово новий вид пористих газоармованих матеріалів – газарів, які є основою водневих акумуляторів. Вони володіють унікальними властивостями, дуже цінними для конструкційних матеріалів: міцністю і легкістю. Розглянуто існуючі методи зберігання водню – у вигляді гідридів, у рідкому і стиснутому стані, які мають суттєві недоліки для використання їх в енергетичних пристроях. Гідридні акумулятори мають і низку привабливих сторін: порівняльна безпека, м'який режим акумуляції і віддача водню. Однак вони невисокоємні і потребують дорогих металів: La, Ni, Ti й рідкоземельних металів, запаси яких у земній корі обмежені. Досліджено структуру і властивості газоармованих металів, які мають монолітну матрицю і стільникову будову пористого простору, з метою визначення функціональних можливостей і перспективних сфер їх використання. Встановлено залежність пористості від відносного розміру пор для різних варіантів їх розміщення в зразку. Показано, що для прискорення процесів насичення і розрядки газарів акумуляторів і збільшення їх ємності слід використовувати акумуляторні елементи із закритими однонаправленими циліндричними порами. Насичення воднем здійснюється при нагріванні одного з торців акумулятора й охолодженні решти поверхні з перепадом температур 573–773 К. **Висновки.** Дослідження в лабораторних умовах показали, що акумулятори на базі пористих металів, які мають монолітну матрицю та стільникову будову пористого простору, кращі ніж гідридні, балонні, криогенні. Це порівняно висока ємність по водню; відносна дешевизна; можливість багатократного використання; можливість використання акумуляторів як елементів силових конструкцій, а також використання неочищеного технічного водню.

Ключові слова: газари в акумуляторах водню; енергетичний пристрій; пористий газоармований матеріал; стільникова будова у поровому просторі

HYDROGEN ACCUMULATOR IN AUTONOMOUS ENERGY DEVICES

TROFIMENKO V.V.¹, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,TROFIMENKO A.V.², Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,OVCHARENKO V.I.^{3*}, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.

¹ Department of Materials Science, SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology", 8, Naharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-0011-8677

² Department of Engine Construction, Oles Honchar Dnipro National University, 72, Naharina Ave., Dnipro, 49000, Ukraine, tel. +38 (056) 374-98-41, e-mail: antrof2005@gmail.com, ORCID ID 0000-0001-5312-9658

^{3*} Department of Materials Science, SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology", 8, Naharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

Abstract. The purpose of the research. One of the main difficulties into solving the issues of energy supply for autonomous consumers with heat and electricity in agricultural production is the inconsistency of supply schedules and

energy consumption. The uneven nature of the operating modes of wind and solar power plants requires the creation of an energy storage system. In this connection, the task of creating autonomous power plants that use hydrogen and thermal energy storage systems arises. **Results.** A fundamentally new type of porous gas-reinforced materials – gazars, which are the basis of hydrogen batteries – have been investigated. They have unique properties that are very valuable for structural materials: strength and lightness, as well as a number of special properties. Consider the existing methods of hydrogen storage – in the form of hydrides, in liquid and compressed states, which have significant disadvantages for their use in energy devices. Thus, hydride batteries have a number of attractive aspects: comparative safety, soft storage mode and hydrogen yield. However, they have a low capacity and require expensive metals: La, Ni, Ti and rare earth metals, the reserves of which in the earth's crust are limited. The structure and properties of gas-reinforced metals, which have a monolithic matrix and a cellular structure of the porous space, have been investigated to determine the functional capabilities and prospective areas of their use. The dependence of the porosity on the relative size of the pores for various options for their placement in the sample was established. It is shown that in order to accelerate the processes of saturation and discharge of battery gases and to increase their capacity, battery cells with closed unidirectional cylindrical pores should be used. Hydrogen saturation is conducted when one of the ends of the battery is heated and the rest of the surface is cooled with a temperature difference of 573...773 K. **Conclusions.** Research in laboratory conditions showed that batteries based on porous metals, having a monolithic matrix and a cellular structure of the porous space, have advantages compared to the well-known ones: hydride, balloon, cryogenic. This is a relatively high hydrogen capacity; relative cheapness; possibility of multiple use; the possibility of using batteries as elements of power structures, as well as the use of unpurified technical hydrogen.

Keywords: *gazars in hydrogen batteries; energy device; porous gas-reinforced material; cellular structure in pore space*

Вступ

Використання відновлюваних джерел енергії (сонця, вітру), при всій їх привабливості з точки зору екології і незалежності від центрального енергопостачання, має свої проблеми. Основні труднощі для рішення питань енергозабезпечення автономних споживачів теплом і електроенергією – це неузгодженість графіків підведення і споживання енергії. Нерівномірний характер режимів роботи вітрових і сонячних енергоустановок потребує створення системи акумулювання енергії, яка задовольнить потреби споживача за необхідним йому графіком навантаження. Один із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми – використання водневих систем акумулювання [1; 2].

Дослідження в галузі створення водневих автономних енергоустановок активно проводяться в Німеччині, Саудівській Аравії, США та інших країнах [3; 4]. У цих роботах ставилося завдання акумулювання і видачі споживачу тільки електричної енергії. При цьому виникають складні проблеми оптимізації спільної роботи первинних джерел енергії (фотоперетворювачів, вітрової установки) з електролізером і водневим акумулятором,

водневим акумулятором із водневою енергоустановкою й електричним навантаженням і тощо.

Разом із тим очевидно, що для таких типів енергоустановок втрати, які виникають в окремих агрегатах (електролізери, акумулятори, електрогенерувальні агрегати і тощо) не утилізують і відводять в навколишнє середовище у вигляді тепла без його використання споживачем. Це спрощує системи охолодження електролізера, електрогенератора і інших агрегатів, однак спричинює зниження ефективності енергоустановки в цілому.

У зв'язку з цим виникає потреба створення автономних енергоустановок, які використовують системи акумулювання водню і теплової енергії. В цьому випадку теплові втрати від окремих агрегатів можуть бути регенеровані і використані для опалення і гарячого водопостачання споживачам.

Оскільки найменш вивчений агрегат таких установок – це система водневого акумулювання і тепла на основі гідридного акумулятора, на першому етапі предметом вивчення стали робочі процеси в самому гідридному акумуляторі і його вибір і проектування.

Принципово новий вид пористих газоармованих матеріалів – газарів є основою водневих акумуляторів. Вони володіють унікальними властивостями, дуже цінними для конструкційних матеріалів: міцністю і легкістю, а також цілою низкою спеціальних властивостей [5; 6].

Зберігання водню – важлива, але не повністю вирішена проблема водневої енергетики, що стала перешкодою на шляху його використання в енергетичних пристроях. Існуючі зараз методи зберігання водню – у вигляді гідридів, в рідкому і стиснутому станах – мають суттєві недоліки для використання їх в енергетичних пристроях. Так, гідридні акумулятори мають низку привабливих сторін: порівняльна безпека, м'який режим акумуляції і віддача водню. Однак у них невисока ємність і вони потребують дорогих металів: La, Ni, Ti і рідкоземельних металів, запаси яких у земній корі обмежені.

У разі зберігання водню в рідкому або в стислому стані виникають труднощі з криогенною технікою і ємкостями високого тиску.

Мета роботи

Дослідження параметрів акумуляції та виділення водню з газарів і розроблення пристроїв для зберігання і транспортування водню.

Результати та їх обговорення

Незначна товщина стінок і велика питома поверхня дозволяють здійснити інтенсивне насичення газарів воднем і виділення його за порівняно невеликих температур [7].

Досліджено структуру і властивості газоармованих металів, які мають монолітну матрицю і стільникову будову пористого простору з метою визначення функціональних можливостей і перспективних областей їх використання.

Пористість газара визначаємо з формули:

$$\Pi = \frac{n \cdot S_{\text{пор}}}{S} \cdot 100, \quad (1)$$

де n – кількість пор на одиницю площини; S – одиниця площини газара; $S_{\text{пор}}$ – площа однієї пори.

Тоді при квадратному розташуванні пор по перетину зразка (рис. 1, а) значення n і Π будуть відповідати:

$$n = \frac{1}{(D + d)^2} \quad (2)$$

$$\Pi = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot (D + d)^2}, \quad (3)$$

де D – діаметр пори, внутрішній діаметр трубки; d – відстань між порами.

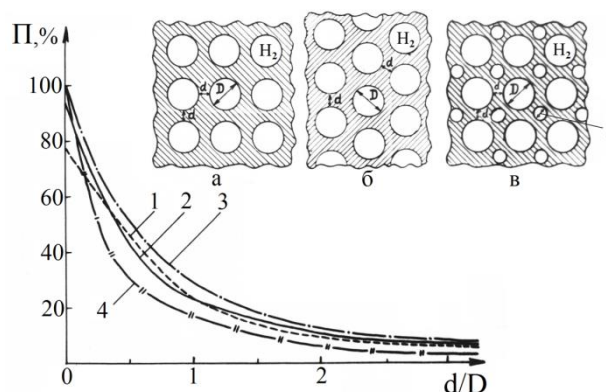


Рис. 1. Залежність пористості від відносного розміру пор для різних варіантів їх розміщення

Максимальна пористість при $d \rightarrow 0$ буде складати:

$$\Pi_{\text{max}} = \frac{\pi}{4} = 0,785 = 78,5\% . \quad (4)$$

У разі гексагонального розташування пор (рис. 1, б) кількість пор на одиницю площі дорівнює:

$$n = \frac{1}{(D + d)} \cdot \frac{2}{(D + d) \cdot \sqrt{3}} = \frac{2}{(D + d)^2 \cdot \sqrt{3}}. \quad (5)$$

Пористість при цьому визначають:

$$\Pi = \frac{\pi \cdot D^2}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot (D + d)^2}. \quad (6)$$

При $d \rightarrow 0$, максимальна пористість відповідає:

$$\Pi_{\max} = \frac{\pi}{2 \cdot \sqrt{3}} = 0,905 = 90,5\% .$$

(7)

При подвійній пористості, коли між порами більшого діаметра D розміщені пори меншого розміру діаметра L (рис. 1, в), максимальну пористість визначають за формулою:

$$n = 2 \cdot \left(\frac{1}{D+L} \right)^2, \quad (8)$$

де одна половина пор із діаметром D , а друга – з діаметром L .

Згідно з формулою (1) пористість буде дорівнювати:

$$\Pi = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{1}{D+d} \right)^2 \cdot (D^2 + L^2). \quad (9)$$

При $L = D \cdot (\sqrt{2} - 1)$ і при $d \rightarrow 0$ максимальна пористість дорівнює:

$$\Pi = \frac{\pi}{4} \cdot [1 + (\sqrt{2} - 1)^2] = 0,92 = 92\% . \quad (10)$$

Результати розрахунків наведені на рисунку 1 для різних варіантів розміщення пор по перетину зразка.

Як видно, найбільша пористість зразка складає понад 92 % для варіанта з подвійною пористістю для матеріалів, отриманих різними методами. При цьому пористість матеріалу, який виготовлено з тонкостінних трубок, $\Pi_{тр}$ за розрахунком складає:

$$\Pi_{тр} = \frac{1}{1 + 4 \cdot K + 4 \cdot K^2}. \quad (11)$$

Пористість матеріалу $\Pi_{сф}$, складеного із скляних мікросфер, дорівнює:

$$\Pi_{сф} = \frac{1}{1 + 6 \cdot K + 12 \cdot K^2 + 8 \cdot K^3}. \quad (12)$$

Використовуючи рівняння стану реального газу, розраховали залежності ємності для водню від пористості газарів на основі магнію і нержавіючої сталі (рис. 2).

Згідно із графіком (рис. 2), заштриховані ділянки – це області для практичної реалізації акумулювання в газах на основі магнію (криві,

розташовані зліва) і нержавіючої сталі (криві справа)

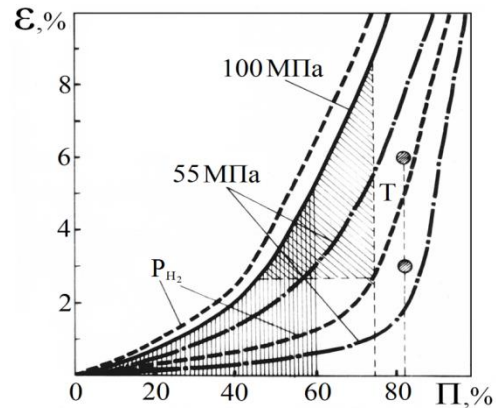


Рис. 2. Залежність ємності газарів на основі магнію і нержавіючої сталі від пористості

Точки позначені буквою Т на графіку, відповідають ємності трубки з внутрішнім діаметром 10 мм і зовнішнім 11 мм за пористості 83,5 %. Ємність водню за тиску газу всередині трубки 100 МПа складає 3...3,5 %.

Ємність 6 % досягається при заповненні внутрішнього об'єму трубчастого елемента рідинним воднем.

Згідно з розрахунками і на основі виконаних лабораторних досліджень розроблено декілька систем для зберігання та транспортування стиснутого водню в конструкціях із газоармованих металів і сплавів. Найбільш перспективний акумулювальний елемент із газоармованого магнію (рис. 3).

Акумулювальні здатності газара визначають за формулами:

При розрахунках:

$$\varepsilon = \frac{1 \cdot M_H}{1 + \rho_M \cdot \left(\frac{1}{\Pi} - 1 \right) \cdot V_{\text{мол}}}. \quad (13)$$

При експериментах:

$$\varepsilon = \frac{\mu \cdot 2 \cdot 100}{m}, \quad (14)$$

де ε – ємність по водню, %; M_H – маса водню; ρ_M – густина металу газара; $V_{\text{мол}}$ – мольний об'єм; μ – кількість моль; m – маса зразка.

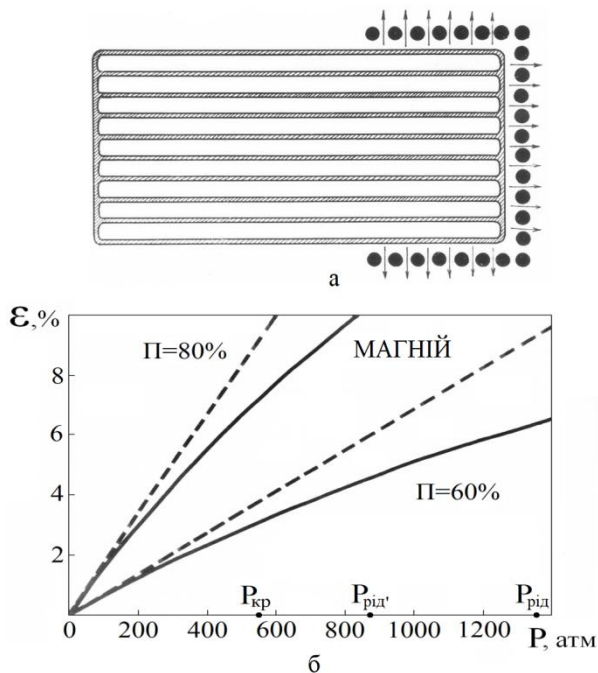


Рис. 3. Акумулявальний елемент: а – на основі стільникової газар-технології; б – розрахункові залежності ємності від тиску в порах магнієвого газара

Суцільні лінії на графіку відповідають залежності з урахуванням вугітливості.

З метою прискорення заправки, а також усунення високих тисків і температур, які її супроводжують розраховано технологічні параметри заповнення газара зі сполученими порами рідким воднем.

Проведений розрахунок дозволяє зробити висновок, що насичення газарів рідким воднем дозволяє суттєво спростити і скоротити процес заправки газом акумулявального елемента за рахунок усунення операції високотемпературного дифузійного насичення в середовище водню високого тиску.

Накопичувати водень не тільки можливо насиченням газарів за високих тисків, а й технологічно і безпечно. Крім того, збільшення тиску в порах порівняно з тиском насичення за рахунок обтискання дозволяє збільшити компактність акумулятора [8].

Після досягнення необхідного тиску водню в порах газара акумулятора, нагрітого до температури пластичної деформації металеві основи, тиск газової фази в автоклаві скидає на 5–30 МПа. При

цьому різниця тисків водню (пори–газова фаза автоклава) переважатиме межу плинності газоармованого металу або сплаву, тоді він почне деформуватися (роздуватися), збільшуючи розміри пор і тим самим підвищуючи ємність акумулятора.

Деформація буде продовжуватись доти, поки різниця у тиску не досягне своєї докритичної (межа плинності металу) величини.

Для прискорення процесів насичення і розрядки газарів акумуляторів і збільшення їх ємності використовують акумуляторні елементи із закритими однонаправленими циліндричними порами. Причому насичення воднем здійснюється під час нагрівання одного з торців акумулятора і охолодження решти поверхні з перепадом температур 573...773 К.

Паралельно дослідженню робочих характеристик акумулявальних елементів велися розробки балонів із газоармованих металів і сплавів для зберігання і транспортування стиснутого водню (рис. 4).

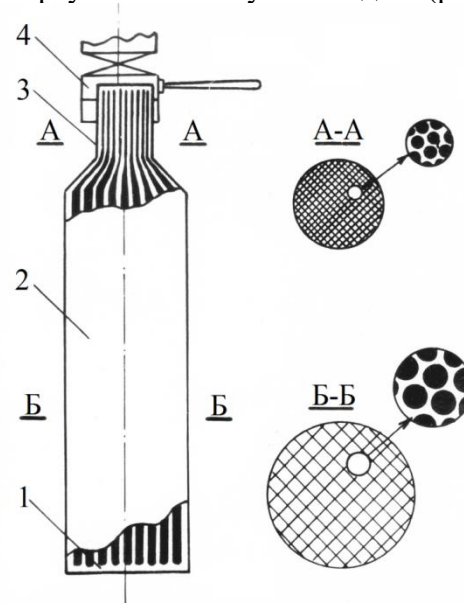


Рис. 4. Конструкція пористого балона: 1 – капіляри циліндричної форми; 2 – корпус; 3 – горловина; 4 – колектор

Корисність пористих балонів підтверджується даними, наведеними в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Порівняльні характеристики різних типів акумуляторів

Тип акумулятора	Маса акумулятора, кг	Маса водню, кг	Вартість акумулятора, тис. грн
Гібридний	200	8 (4 %)	90÷180
Пористий балон	200	10 (5 %)	4,5÷9
Кріогенний	200	7 (3,5 %)	25÷30
Стальний балон	200	3 (1,5 %)	9÷15
Трубчастий балон	200	6 (3 %)	15÷27

Таблиця 2

Переваги і недоліки пористого балона та пористого елемента

Пористий балон	
Переваги	Недоліки
1. Низька вартість	1. Необхідність створення низького тиску
2. Безпека зберігання	2. Необхідність редукції
3. Можливість багаторазового використання	
4. Відсутність необхідного нагріву	
Пористий елемент	
1. Низька вартість	1. Необхідність створення високого тиску
2. Безпека зберігання	2. Висока температура початку виділення водню
3. Можливість багаторазового використання	3. Повільне насичення елемента в акумуляторі

Висновки

Дослідження в лабораторних умовах показали, що акумулятори на базі пористих металів, які мають монолітну матрицю та стільникову будову пористого простору, показують такі переваги порівняно з відомими гібридним, балонним, кріогенним та мікросферичним:

- відносна дешевизна завдяки нескладному процесу та використанню недефіцитних металів;
- можливість багаторазового використання без руйнування і розпилення;
- можливість використання акумуляторів як елементів силових конструкцій, що значно підвищує відносну ємність по водню;
- можливість використання неочищеного, порівняно брудного технічного водню;

– безпека в плані вибухоподібного руйнування акумулятора;

- стійкість проти локальних пошкоджень;
- порівняно висока ємність по водню.

Однак елементи акумуляторів, виготовлені на основі стільникової технології, мають і недоліки:

- висока температура початку інтенсивного виділення водню;
- необхідність використання для зарядки акумуляторів високих тисків і температури, а також порівняно тривалий час процесу.

Таким чином, використання газарів як елементів акумуляторів водню для енергетичних пристроїв бачиться перспективним. Подальші роботи в цьому напрямку повинні розвиватися так, щоб усунути наявні, досить суттєві недоліки, які не дозволяють уже тепер перейти до промислового виробництва елементів водневого акумулятора на основі стільникової газар-технології.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Подгорний А. Н., Варшавский И. Л., Приймак А. И. Водород и энергетика. Киев : Наукова думка, 1984. 144 с.
2. Шаповалов В. И. Легирование водородом. Днепропетровск : Журфонд, 2013. 385 с.
3. Devies G. J. Shu Zhen. Metallic forms: their production, properties and application. *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18, № 7. Pp. 1899–1911.
4. Сильвестров Л. К. О газогидратах. *Энергия. Экономика. Техника. Экология*. 2007. № 9. С. 57–59.
5. Трофименко В. В., Трофименко А. В. Зміна форми пористих литих металів при пластичній деформації. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. Дніпро, 2019. № 6. С. 23–29.

6. Трофименко В. В., Трофименко А. В. Теплотехника, энергетика и экология в металлургии : кол. монография. Перспективы применения газоармированных металлов : наукове вид. Кн. 1. Дніпро : Нова ідеологія, 2017. С. 77–81.

7. Шаповалов В. И., Сердюк Н. П., Трофименко В. В. Способ насыщения аккумуляторов водорода. А.С. № 209092, СССР; опубл. 29.08.1983 (Б. И. 42).

8. Трофименко В. В., Трофименко А. В. Особливості структури і використання газоармованих металів в енергетичних пристроях. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2017. № 4. С. 44–51.

REFERENCES

1. Podhornyy A.N., Varshavskyy I.L. and Pryymak A.I. *Vodorod i enerhetyka* [Hydrogen and energy]. Kyiv : Naukova Dumka, 1984, 144 p. (in Russian).

2. Shapovalov V.I. *Lehyrovanye vodorodom* [Doping with hydrogen]. Dnepropetrovsk : Zhurfond, 2013, 385 p. (in Russian).

3. Devies G.J. Shu Zhen Metallic forms: their production, properties and application. *Journal of Materials Science*. 1983, vol. 18, no. 7, pp. 1899–1911.

4. Syl'vestrov L.K. *O hazohydratakh* [About gas hydrates]. *Enerhyya. Ekonomyka. Tekhnyka. Ekolohyya* [Energy. Economy. Technics. Ecology]. 2007, no. 9, pp. 57–59. (in Russian).

5. Trofymenko V.V. and Trofymenko A.V. *Zmina formy porystykh lytykh metaliv pry plastychnoyi deformatsiyi* [Change in shape of porous cast metals during plastic deformation]. *Visnyk Prydniprovs'koyi derzhavnoyi akademiyi budivnytstva i arkhitektury* [Bulletin of the Prydniprovska State Academy of Civil Engineering and Architecture]. 2019, no. 6, pp. 23–29. (in Ukrainian).

6. Trofymenko V.V. and Trofymenko A.V. *Teplotekhnika, enerhetyka y ekolohyya v metallurhyi : kolektyvna monohrafiya* [Heat engineering, power engineering and ecology in metallurgy : collective monograph]. *Perspektyvy pryumenyuya hazoarmyrovanykh metallov : naukove vydannya* [Prospects for the use of gas-reinforced metals : known to science]. Book 1, Dnipro : “Nova ideolohiya”, 2017, pp. 77–81. (in Russian).

7. Shapovalov V.I., Serdyuk N.P. and Trofymenko V.V. *Sposob nasyshchenyya akkumulyatorov vodoroda*. A. S. № 209092 [Method for saturating hydrogen accumulators. A.S. no. 209092]. USSR, publ. 08/29/1983. (in Russian).

8. Trofymenko V.V. and Trofymenko A.V. *Osoblyvosti struktury i vykorystannya hazoarmovanykh metaliv v enerhetychnykh prystroyakh* [Features of the structure and use of gas-reinforced metals in energy devices]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. 2017, no. 4, pp. 44–51. (in Ukrainian).

Надійшла до редакції: 03.12.2022.