

DOI 10.15589/jnn20150404
УДК 621.431
Г15

EXPERIMENTAL STUDY OF THE WORKING FLUID COMPONENTS OF A METAL HYDRIDE WASTE TREATMENT PLANT OF CONTINUOUS OPERATION

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАБОЧЕГО ТЕЛА МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ УТИЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Yurii M. Halynkin

yurii.galynkin@nuos.edu.ua
ORCID: 0000-0001-5272-4156

Ю. Н. Галынкин

науч. сотруд.

Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv

Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова, г. Николаев

Abstract. There is considered the study of the metal hydride compounds samples which can be used as components of the working fluid of metal hydride waste treatment plants of continuous operation. The aim is to obtain the PCT diagrams of the metal hydride compounds samples. The sorption capacity of $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ and $\text{LaNi}_{4.75}\text{Cu}_{0.25}$ materials at a pressure of 0.5 MPa, 2.5 MPa and 5.0 MPa is experimentally studied. The laboratory-scale plant and the used measurement system are described. The dependencies for the analysis of experimental data are listed. It has been determined that the sorption capacity of these samples exceed 1.2%. The study results can be used to make metal hydride hydrogen accumulators, thermal sorption compressors, refrigeration machines based on the hydride technology, metal hydride waste treatment plants of continuous operation. The metal hydride material, samples of which were studied, is of high quality and can be used to construct a hydrogen compressor accumulator or a solar-hydrogen metal hydride plant.

Keywords: hydrogen; metal hydride compound; heat recovery; PCT characteristic.

Аннотация. Приведено описание экспериментального стенда. Указаны зависимости, по которым производится обработка данных, полученных прямым замером. Проиллюстрированы PCT-диаграммы материалов, полученные экспериментальным путем, для материалов $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Cu}_{0.25}$.

Ключевые слова: водород; металлгидридное соединение; утилизация тепла; PCT-характеристика.

Анотація. Наведено опис експериментального стенду. Вказані залежності, за якими проводиться обробка даних, отриманих прямим виміром. Проілюстровані PCT-діаграми характеристики матеріалів, отримані експериментальним шляхом, для матеріалів $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Cu}_{0.25}$.

Ключові слова: водень; металогідридні з'єднання; утилізація тепла; PCT-характеристика.

REFERENCES

- [1] Kolachev B. A., Shalin R. Ye., Ilin. A. *Splavy-nakopiteli vodoroda: Spravochnik* [Hydrogen accumulating alloys: Guidebook]. Moscow, Metalurgiya Publ., 1995. 384 p.
- [2] Lyakishev N. P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik v 3 T.: T. 3. Kn. 1* [State diagrams of double metal systems: Guidebook Vol. 3, Book 1]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001. 872 p.
- [3] Tarasov B. P., Burnasheva V. V., Lototskiy M. V., Yartys V. A. *Metody khraneniya vodoroda i vozmozhnosti ispolzovaniya metallogidridov* [Methods of hydrogen storage and possibilities of using metal hydrides]. *Alternativnaya energetika i ekologiya. Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal* [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology]. 2005, no. 12.
- [4] Tkach M. R., Timoshevskiy B. G., Dotsenko S. M., Galynkin Yu. N. *Vliyanie regeneratsii energii na effektivnost utilizatsii nizkopotentsialnogo tepla metallogidridnoy ustanovkoy nepreryvnogo deystviya* [Influence of energy recuperation on the recovery of low potential heat by a metal hydride plant of continuous operation]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal Combustion Engines]. 2014, no. 2, pp. 57–62.
- [5] Darren P. Broom *Hydrogen Storage Materials*. Springer-Verlag London Limited Publ, 2011. 258 p.
- [6] MAN Diesel & Turbo. Available at: <http://apps.mandieselturbo.com/ceas/client/erd.aspx>.
- [7] Mitsubishi heavy industries marine machinery & engine co. LTD. Available at: <http://www.mhi-mme.com/products/engine.html>.
- [8] Wärtsilä. Available at: <http://www.wartsila.com/en/marinesolutions/products/net>.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В составе судовых энергетических установок часто используются малооборотные двигатели. Основным преимуществом таких двигателей является их высокая эффективность. Вместе с тем, даже в самых современных моделях малооборотных ДВС около половины энергии топлива отводится в окружающую среду вместе с вторичными энергетическими ресурсами: это тепло отходящих газов, наддувочного воздуха, охлаждающей воды и масла [6, 7, 8]. Рациональным способом дальнейшего повышения эффективности судовых энергетических установок с малооборотными ДВС является утилизация тепла вторичных энергетических ресурсов.

Эффективно проводить утилизацию тепла вторичных энергетических ресурсов ДВС возможно путем применения металлгидридных утилизационных установок непрерывного действия. Рабочим телом утилизационных металлгидридных установок является пара водород – металлгидридное соединение. Характеристики металлгидридного соединения существенно влияют на параметры утилизационной установки, определяют её температурный режим, уровень давления водорода и КПД [4].

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Зависимость между равновесным давлением P , концентрацией водорода C и температурой T (PCT -диаграмма) является наиболее важной в практическом плане характеристикой металлгидридных соединений [3]. К основным характеристикам PCT -диаграммы также относятся удельная энтальпия гидридообразования ΔH , удельная энтропия гидридообразования ΔS (либо эквидистантный параметр — температура при давлении одна атмосфера T^*) [1, 5]. Незначительное отклонение от химического состава или нарушение технологии производства металлгидридного соединения ведет к изменению указанных свойств [2]. Поэтому необходимо экспериментально уточнять свойства металлгидридного материала, полученного в каждой партии.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ — получение PCT -диаграмм образцов металлгидридного соединения экспериментальным путем.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Для экспериментального получения термосорбционной характеристики металлгидридных соединений в Центре перспективных энергетических технологий Национального университета кораблестроения создан специальный стенд (рис. 1). Стенд

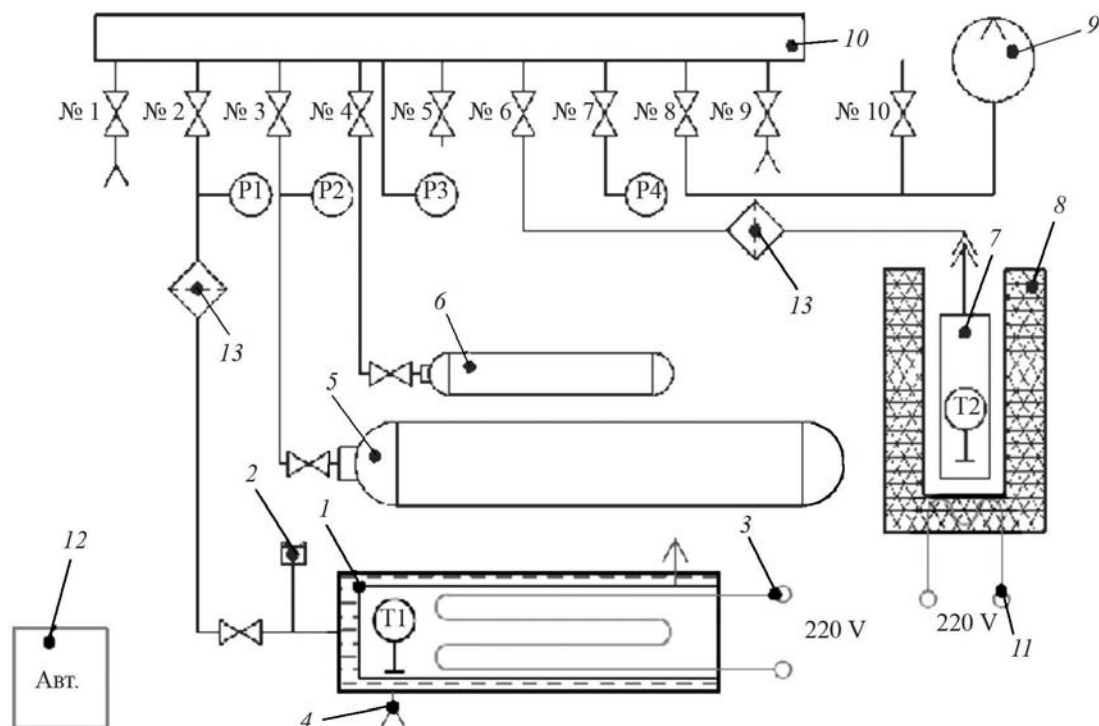


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:

1 — металлгидридный аккумулятор-компрессор; 2 — предохранительная мембрана; 3 — нагреватель металлгидридного аккумулятора-компрессора; 4 — контур охлаждения металлгидридного аккумулятора-компрессора; 5 — баллон 10–150У ГОСТ 949-73; 6 — баллон 1–150У ГОСТ 949-73; 7 — емкость с испытуемым материалом; 8 — печь; 9 — вакуумный насос; 10 — водородный ресивер; 11 — нагреватель печи; 12 — блок автоматики; 13 — фильтр тонкой очистки водородный

состоит из металлгидридного аккумулятора-компрессора 1, снабженного подрывным клапаном 2, нагревательным элементом 3 и системой охлаждения 4. Металлогидридный аккумулятор-компрессор используется для хранения водорода и корректировки давления водорода перед началом замера. В качестве мерной емкости используется большой 5 или малый 6 баллон, в зависимости от массы испытуемого образца. Для каждого образца испытуемого материала используется индивидуальная реторта 7. Нагрев реторты с экспериментальным образцом производят при помощи печи 8. Откачка воздуха осуществляется вакуумным насосом 9. Гидравлическое соединение вышеперечисленных элементов выполнено через общий ресивер 10, снабженный рядом запорных вентилей № 1...№ 10.

Безопасность работы обеспечивается системой автоматики 12, в случае достижения аварийного значения давления или температуры питание нагревателей отключается автоматически.

Измерение давления в системе осуществляется аналоговым преобразователем давления Овен ПД100 ДИ, измерение температуры — термопарой, установленной в реторте с испытуемым материалом. Регистрация данных осуществляется системой измерений, состоящей из трех измерителей-преобразователей Овен УКТ38 и преобразователя интерфейса Овен АС 2.

Для проведения исследований использовались четыре образца металлгидридных соединений $\text{LaNi}_{4,55}\text{Al}_{0,45}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{4,75}\text{Cu}_{0,25}$. Образцы поставлялись в виде слитков. Материал взвешивали, раскалывали слитки и отбирали 250 грамм каждого образца, взвешивание проводилось на весах ТВЕ-0,21-0,001. Затем материал измельчали в ручной ступе, отсеивали при помощи вибросита СО-130У2, сетка № 0,04 по ГОСТ 6613-86, загружали в реторту и проводили контрольное взвешивание. Реторту с испытуемым материалом герметично подключали к экспериментальному стенду, проводили очистку водородных контуров от воздуха, затем про-

водили активацию материала. Фиксацию параметров *PCT*-диаграммы проводили после пяти активационных циклов абсорбции/десорбции. Пример данных прямого замера приведен на рис. 2.

Пересчет данных прямого замера производится по следующим зависимостям. Изменение массы водорода Δm_{H_2} пересчитывается из изменения объема водорода ΔV_{H_2} по зависимости

$$\Delta m_{\text{H}_2} = \rho_{\text{H}_2} \Delta V_{\text{H}_2},$$

где ρ_{H_2} — плотность водорода, $\rho_{\text{H}_2} = 0,09 \text{ кг/м}^3$; ΔV_{H_2} — изменение объема водорода в измерительной емкости, взятого при атмосферном давлении:

$$\Delta V_{\text{H}_2} = P_1 V_V - P_2 V_V = V_V (P_1 - P_2),$$

где V_V — объем измерительной емкости стенда (объем большого баллона составляет 10 литров (10 дм^3)); P_1 — давление до начала процесса; P_2 — давление после окончания процесса. Знак числового значения в данном случае показывает направление процесса: если $P_1 > P_2$ — идет процесс поглощения водорода (абсорбция), если $P_1 < P_2$ — процесс выделения водорода (десорбция).

Сорбционная емкость C_{H_2} представляет собой отношение массы поглощенного водорода Δm_{H_2} к массе металлгидридного соединения $m_{\text{МГ}}$

$$C_{\text{H}_2} = \frac{\Delta m_{\text{H}_2}}{m_{\text{МГ}}}.$$

Результатом обработки является характеристика партии материала, построенная в виде *PCT*-диаграммы (рис. 3).

ВЫВОДЫ. В результате исследования получены *PCT*-диаграммы образцов $\text{LaNi}_{4,55}\text{Al}_{0,45}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{4,75}\text{Cu}_{0,25}$ при давлениях 0,5 МПа, 2,5 МПа и 5,0 МПа. Активация всех образцов проходила после первого активационного цикла. Из приведенных результатов видно, что сорбционная емкость каждого образца превышает 1,2%, это высокий показатель для материалов данного класса. У образца $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ самые высокие температуры де-

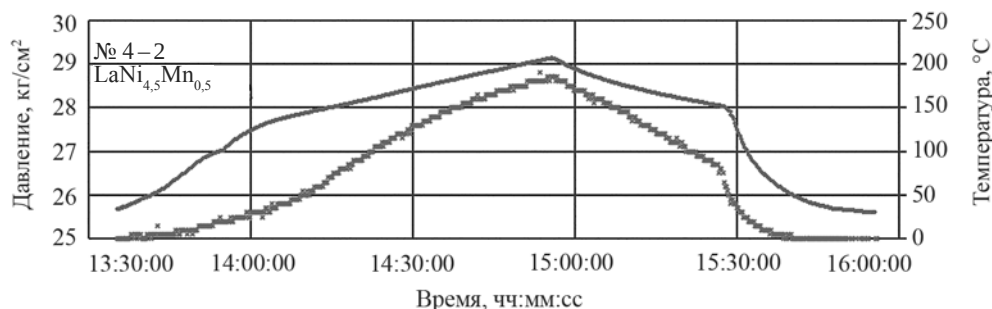


Рис. 2. Результаты экспериментального исследования материала $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$, полученные путем прямого замера:

■ — давление; ■ — температура

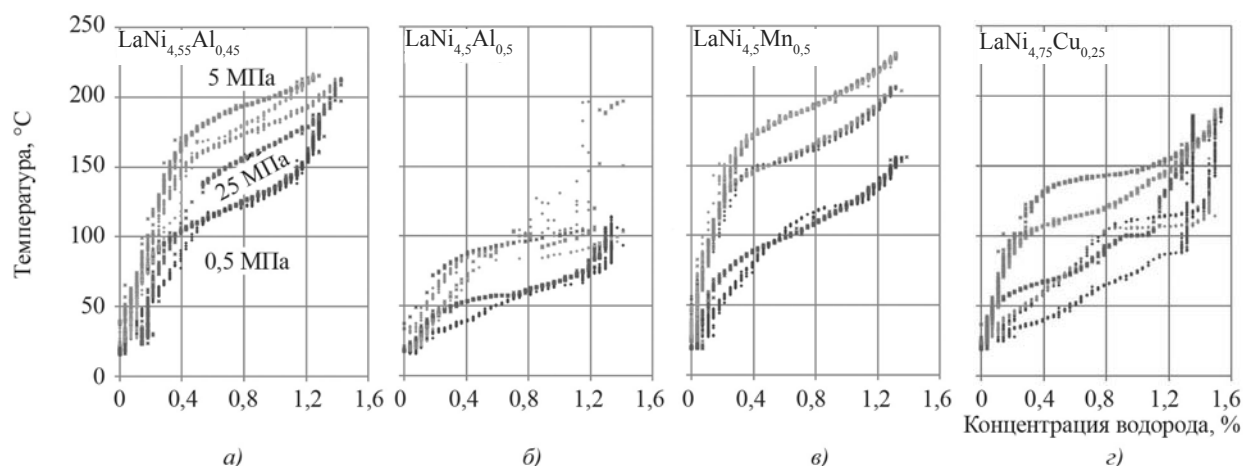


Рис. 3. PCT– диаграммы образцов металлгидридного соединения:

■ — давление; ■ — температура

сорбции в указанных диапазонах давлений. Образец $\text{LaNi}_{4.75}\text{Cu}_{0.25}$ при давлениях 2,5...5 МПа обладает большим значением гистерезиса (отношением давления десорбции к давлению адсорбции). Материал $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ является наиболее подходящим, так как

обладает температурой десорбции $T_d = 120^\circ\text{C}$ при давлении 5 МПа.

Образцы для испытаний предоставлены университетом Jiangsu University of Science and Technology, Китай, в рамках контракта 11/2014-11.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Колачѐв, Б. А. Сплавы-накопители водорода : Справочник [Текст]/Б. А. Колачѐв, Р. Е. Шалин, А. А. Ильин. — М. : Металлургия, 1995. — 384 с.
- [2] Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : Справочник в 3 т. : Т. 3. Кн. 1 [Текст]/ под общей редакцией Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 2001. — 872 с.
- [3] Тарасов, Б. П. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов [Текст]/Б. П. Тарасов, В. В. Бурнашева, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Альтернативная энергетика и экология : Международный научный журнал. — 2005. — № 12.
- [4] Ткач, М. Р. Влияние регенерации энергии на эффективность утилизации низкопотенциального тепла металлгидридной установкой непрерывного действия [Текст]/М. Р. Ткач, Б. Г. Тимошевский, С. М. Доценко, Ю. Н. Галынкин // Двигатели внутреннего сгорания. — 2014. — № 2. — С. 57–62.
- [5] Daren, P. Broom. Hydrogen Storage Materials [Text]/Darren P. Broom. — Springer-Verlag London Limited, 2011. — 258 p.
- [6] MAN Diesel & Turbo [Electronic resource]. Available at : <http://apps.mandieselturbo.com/ceas/client/erd.aspx>.
- [7] Mitsubishi heavy industries marine machinery & engine co. LTD [Electronic resource]. Available at : <http://www.mhi-mme.com/products/engine.html>.
- [8] Wärtsilä [Electronic resource]. Available at: <http://www.wartsila.com/en/marine-solutions/products/net>.

© Ю. М. Галинкін

Надійшла до редколегії 15.07.2015

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК
д-р техн. наук, проф. Б. Г. Тимошевський