

УДК 54.19:544.344.015.3:546.11:621.51

## РАСЧЕТ ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ КОМПРЕССОРОВ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИД–ВОДОРОД

© 2022 г. М. В. Лотоцкий<sup>1, 2</sup>, Э. Э. Фокина<sup>2</sup>, И. Э. Бессарабская<sup>3</sup>, Б. П. Тарасов<sup>2, 4</sup>, \*

<sup>1</sup>Университет Западно-Капской провинции, Кейптаун, ЮАР, Private Bag X17, Bellville, 7535 South Africa

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: tarasov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Выполнено моделирование работы двухступенчатого металлгидридного термосорбционного компрессора водорода на основе интерметаллидов  $\text{LaNi}_5$  или  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  (первая ступень) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  (вторая ступень) с использованием полуэмпирической модели фазовых равновесий (PCT-диаграмм) в системах газообразного водорода с металлами и сплавами, позволяющей проводить реалистичную экстраполяцию за пределы экспериментальных диапазонов температур и давлений водорода. Показано, что замена  $\text{LaNi}_5$  на  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  в качестве гидридообразующего материала первой ступени компрессора при прочих равных условиях приводит к увеличению производительности компрессора на 10% при росте затрат теплоты на 17%. В то же время данная замена существенно повышает стабильность работы компрессора при изменении давления всасывания и температуры охлаждения. Наблюдаемые эффекты объясняются увеличением стабильности интерметаллического гидрида, снижением потерь энергии на гистерезис и ростом наклона плато при малых замещениях никеля на олово в  $\text{LaNi}_5$ .

**Ключевые слова:** водород, гидрид, интерметаллическое соединение, фазовые равновесия, моделирование, термосорбционный компрессор

DOI: 10.31857/S0002337X22110094

### ВВЕДЕНИЕ

Водород широко используется в различных отраслях, включая химическую, нефтехимическую и пищевую промышленность, металлургию, микроэлектронику. В последние десятилетия существенно возрос интерес к водороду как экологически чистому энергоносителю для водородной энергетики [1–5]. Данные обстоятельства обуславливают очень высокую мировую потребность в водороде; в 2018–2021 гг. она составляла порядка 75 млн т в год, а к 2030 г., по прогнозам различных источников, ежегодное производство водорода должно увеличиться до 100–158 млн т [6, 7].

Практически любая область использования водорода связана с необходимостью его компримирования. Несмотря на различные технические требования к водородным компрессорам, главными не в полной мере решенными проблемами технологий компримирования водорода остаются

безопасность, надежность и энергетическая эффективность компрессорного оборудования [8, 9].

Одним из перспективных путей решения данных проблем является использование гидридов металлов, сплавов и интерметаллических соединений. Помимо компактного хранения водорода [10–13], некоторые из данных материалов могут быть использованы для его термосорбционного компримирования [9, 14–17]. Технология компримирования водорода с использованием металлгидридов обладает рядом преимуществ перед традиционными методами, включая простоту конструкции компрессора, отсутствие движущихся частей, высокую чистоту выдаваемого водорода, возможность утилизации низкопотенциальной теплоты, надежность и безопасность в работе [16, 17].

Принцип работы металлгидридного термосорбционного компрессора (ТСК) основан на экзотермической абсорбции водорода низкого дав-

ления ( $P_L$ ) при пониженной температуре ( $T_L$ ) и последующей эндотермической десорбции водорода высокого давления ( $P_H$ ) при нагреве до более высокой температуры ( $T_H$ ). Диапазон давлений ( $P_L...P_H$ ) при работе в ограниченном диапазоне температур  $T_L...T_H$  может быть расширен путем введения многоступенчатой компоновки, где выход водорода из предыдущей ступени направляется на вход следующей ступени, использующей менее стабильный гидрид, который имеет более высокие равновесные давления водорода, чем гидрид предыдущей ступени при тех же температурах.

Основной проблемой разработки ТСК является подбор гидридообразующих материалов, обеспечивающих компримирование водорода в заданном диапазоне давлений всасывания/нагнетания и рабочих температур охлаждения/нагрева. Наибольшие трудности здесь представляет согласование термодинамических параметров гидридов последовательных ступеней в многоступенчатой компоновке, когда давление водорода между ступенями ( $P_M$ ), примерно равно значению  $P_H$  при  $T = T_H$  для гидрида предыдущей ступени, должно быть не ниже  $P_L$  ( $T = T_L$ ) для гидрида следующей ступени [17–20].

Моделирование фазовых равновесий в системах газообразного водорода с гидридообразующими материалами в виде семейств изотерм состав гидрида–равновесное давление водорода (*PCT*-диаграмм) является основным инструментом для подбора подходящих гидридообразующих материалов, значительно экономящим усилия экспериментаторов. Адекватная аппроксимация с использованием ограниченного числа экспериментальных изотерм абсорбции и десорбции водорода в качестве исходных данных позволяет построить модельные изотермы в условиях всасывания (абсорбция при  $T = T_L$ ) и нагнетания (десорбция при  $T = T_H$ ) и определить обратимую водородоемкость гидрида (производительность цикла компримирования) в диапазоне давлений  $P_L...P_H$ , а также оценить затраты тепловой энергии на компримирование. Принимая во внимание возможность изменения внешних условий ( $P_L$ ,  $T_L$ ,  $P_H$ ,  $T_H$ ) при работе компрессора, моделирование таких диаграмм позволяет предсказывать соответствующие изменения производительности и затрат тепла [18, 19], а также рассчитывать их в зависимости от основных параметров конструкции и режима работы компрессора, включая количество металлургического материала в компримирующих ступенях и продолжительность полного цикла компримирования [20]. Поскольку измерение изотерм в условиях, соответствующих работе компрессора (например, при высоких температурах и давлениях водорода), может оказаться проблематичным,

важным требованием к применяемой модели является ее способность к экстраполяции, учитывающей особенности реальных систем водорода с гидридообразующими металлами и сплавами, в т.ч.: сужение двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области по мере повышения температуры и ее исчезновение при критической температуре; наклон плато давления и гистерезис в двухфазной области, включая их температурные зависимости; возможность наличия нескольких плато давления для некоторых гидридообразующих материалов.

Указанные особенности были учтены в полуэмпирической модели *PCT*-диаграмм [21], использованной нами для моделирования одно- и многоступенчатых металлургических ТСК [19, 20]. Несмотря на то что при моделировании не учитывались динамические характеристики абсорбции и десорбции водорода и теплоперенос в слоях металлургии, результаты расчетов удовлетворительно соответствовали результатам испытаний одно-, двух- и трехступенчатых компрессоров водорода с расхождениями между экспериментальной и расчетной производительностью не более 12–18%.

Целью работы является моделирование двухступенчатого ТСК, использующего гидриды интерметаллидов типа  $AB_5$ , а также выработка рекомендаций по выбору гидридообразующих материалов для обеспечения оптимальной работы компрессоров данного типа, ранее разработанных в СКТБЭ и ИПХФ РАН [22].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Равновесие обратимой реакции газообразного водорода с гидридообразующим металлом, сплавом или интерметаллическим соединением подразумевает однозначное соответствие между давлением водорода ( $P$ ), его концентрацией в твердой фазе ( $C$ ) и температурой ( $T$ ):

$$P = P(C, T) \text{ или } C = C(P, T). \quad (1)$$

Соответствующие аналитические или численные соотношения для определения искомого параметра ( $P$  или  $C$ ) исходя из двух других ( $T$ ,  $C$  или  $T$ ,  $P$ ) являются моделью *PCT*-диаграммы, часто представляемой в виде семейства изотерм давление–состав.

Наиболее распространенным подходом к моделированию *PCT*-диаграмм в системах водород–металл, широко применяемым при расчетах теплообмена в металлургических реакторах, является формально-эмпирический, когда модель представляется в виде произвольно выбранных соотношений, более-менее адекватных поведению экспериментальных изотерм [23–26]. Несмотря на удобство такого подхода, он, как правило, дает не-

реалистичные результаты при выходе значений температур и давлений водорода за пределы, в которых были получены исходные экспериментальные данные.

Более эффективные подходы к моделированию основаны на классических работах Фаулера и Лэйчера, в которых был сформулирован и рассмотрен теоретически принцип исчезновения двухфазной области и вырождения плато давления в точку перегиба изотермы при критической температуре, по аналогии с фазовыми переходами жидкость—газ применительно к сорбционным равновесиям. Такие подходы используют закономерности статистической физики и/или термодинамики [27–32]; их краткий обзор по состоянию на конец 2015 г. приведен в работе [21]. Данные подходы получили свое дальнейшее развитие в работах [33, 34], что позволило существенно повысить точность расчета фазовых диаграмм систем водород—металл даже в тех случаях, когда последний представляет собой многокомпонентный “высокоэнтропийный” сплав [34]. В то же время проблемы адекватного теоретического моделирования таких отклонений от идеальности, как наклон плато изотерм и гистерезис абсорбции—десорбции, до сих пор остаются нерешенными.

Полуэмпирическая модель, представленная в работе [21], рассматривает атомы водорода в металлической матрице как решеточный газ ( $\alpha$ -твердый раствор), находящийся в равновесии с решеточной жидкостью ( $\beta$ -гидрид) и водородом газовой фазы. Первым шагом моделирования является построение фазовой диаграммы водород—металл в координатах степень заполнения ( $\theta$ )—безразмерная температура ( $T/T_c$ , где  $T_c$  — критическая температура  $\alpha$ – $\beta$ -перехода). Следующим шагом является построение “идеальной” изотермы как двух ветвей зависимости  $\theta(X)$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -областей (включая области концентраций пересыщенного  $\alpha$ - и “растянутого”  $\beta$ -твердых растворов), где значение  $X$  определяется соотношением

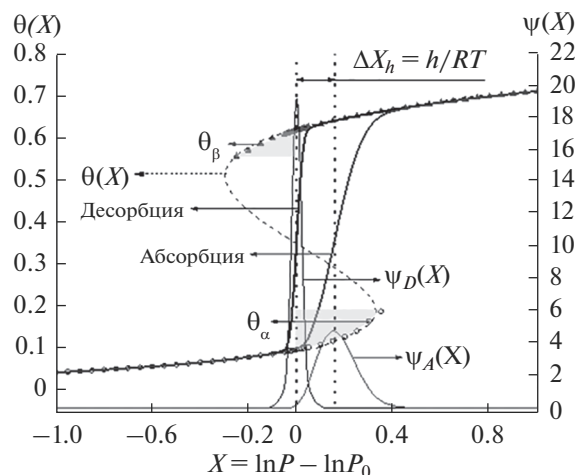
$$X = \ln P - \ln P_0, \quad (2)$$

и  $P_0$  (давление плато) рассчитывается по соотношению Вант-Гоффа<sup>1</sup>:

$$\ln P_0 = -\Delta S^0/R + \Delta H^0/RT, \quad (3)$$

где  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  — стандартные изменения энтропии и энтальпии при образовании гидрида, соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Полученная “идеальная” изотерма подвергается свертке с эмпирическими распределениями (асимметричные функции распределения типа



**Рис. 1.** Построение изотерм абсорбции и десорбции водорода при  $T < T_c$  с учетом наклона плато и гистерезиса: пунктирная кривая  $\theta(X)$  — “идеальная” изотерма с ветвями  $\theta_\alpha$  и  $\theta_\beta$  (символы), соответствующими твердым растворам водорода в металле ( $\alpha$ ) и гидриде ( $\beta$ ); затененные области соответствуют концентрациям водорода в пересыщенном  $\alpha$ - и “растянутом”  $\beta$ -растворе;  $\psi_A(X)$ ,  $\psi_D(X)$  (тонкие сплошные линии) — графики функций распределения  $X$  для абсорбции и десорбции водорода соответственно; медианы распределений показаны вертикальными точечными линиями. Жирные сплошные линии — результирующие изотермы абсорбции и десорбции, полученные путем свертки ветвей  $\theta_\alpha$  и  $\theta_\beta$  с соответствующими функциями распределения.

псевдо-Войта) значений  $X$  для абсорбции ( $\psi_A$ ) и десорбции ( $\psi_D$ ) водорода (рис. 1). При этом медиана распределения  $\psi_A$  сдвигается по отношению к давлению плато десорбции ( $X = 0$ ) на величину  $\Delta X_h$ , связанную с потерей свободной энергии вследствие гистерезиса ( $h$ ). В итоге получают двузначную функцию  $\theta(X)$ , описывающую изотермы абсорбции и десорбции (рис. 1). Поскольку модель учитывает изменение концентрационных пределов  $\alpha$ - и  $\beta$ -областей с изменением температуры и использует асимптотические функции, она дает реалистичную экстраполяцию расчетных данных.

В случае наличия нескольких сегментов плато давления зависимости степени заполнения от  $X$  рассчитываются для каждого сегмента, после чего производится сложение всех сегментов по методу Кирстеда [29].

Подробности процедуры моделирования  $PCT$ -диаграммы изложены в работе [21]. Модель включает набор подгоночных коэффициентов, некоторые из них (критическая температура, потеря энергии на гистерезис, энтропия и энтальпия гидридообразования) имеют ясный физический смысл. Остальные эмпирические коэффициенты

<sup>1</sup> Поскольку стандартные состояния относятся к давлению 1 атм = 101.32501 кПа, во избежание усложнений все давления водорода в данной работе приводятся в атмосферах.

описывают наклон плато, зависящий от температуры и концентрации водорода.

Термосорбционное компримирование водорода в диапазоне температур  $T_L \dots T_H$  и давлений  $P_L \dots P_H$  характеризуется обратимой водородемкостью металлгибрида (производительностью цикла)  $\Delta C$

$$\Delta C = C_A(P_L, T_L) - C_D(P_H, T_H), \quad (4)$$

где индексы  $A$  и  $D$  соответствуют равновесным концентрациям при абсорбции и десорбции водорода.

Зависимости  $C_A(P, T)$  и  $C_D(P, T)$  рассчитываются путем применения вышеописанной модели  $PCT$ -диаграммы для данного гидридообразующего материала. Производительность ступени компрессора ( $V$ ) определяется как

$$V = m\Delta C/\Delta\tau, \quad (5)$$

где  $m$  – масса металлгибрида,  $\Delta\tau$  – продолжительность цикла абсорбции/десорбции.

Моделирование также позволяет оценить затраты теплоты на компримирование в условиях работы путем расчета концентрационных зависимостей парциальных мольных энтальпий десорбции.

Для многоступенчатой компоновки соотношения (4) и (5) применяются для каждой ступени компрессора. При этом значения давления между ступенями ( $P_M$ ) принимаются равными давлению нагнетания предыдущей ступени ( $T = T_H$ ) и давлению всасывания следующей ступени ( $T = T_L$ ), а производительности всех ступеней по водороду принимаются равными общей производительности компрессора. Значения  $P_M$  между каждой парой последовательных ступеней рассчитываются путем итераций с использованием соотношений (4) и (5) в направлении минимизации различий между значениями  $V$ , полученными для каждой ступени компрессора.

При аппроксимации экспериментальных  $PCT$ -диаграмм методом [21] (построение фазовой диаграммы) использовали модель Ван-дер-Ваальса-Ван-дер-Ваальса решеточного газа.

Поскольку в настоящей работе рассматривается только двухступенчатая конфигурация компрессора, обобщенный алгоритм итераций варьирования нескольких значений  $P_M$ , использовавшийся в работе [20] для произвольного числа ступеней (минимизация функции нескольких переменных методом симплекса), был заменен поиском минимума функции итерационным методом, основанным на последовательном уменьшении шага по единственному аргументу  $P_M$ . Это позволило ускорить сходимость и увеличить точность итерационного процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллиды  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ , использовавшиеся в металлгибридных компрессорах ТСК1-3,5/150 и ТСК2-3,5/150 [22, 35], были поставлены компанией Whole Win (Beijing) Materials Sci. & Tech. Co. (КНР). Измерение экспериментальных изотерм проводилось на установке типа Сивертса в ИПХФ РАН на образцах, выгруженных из металлгибридных контейнеров компрессора ТСК1-3,5/150 после его работы в течение года (18 180 полных циклов абсорбции/десорбции водорода). Подробности методики отбора проб и их экспериментального исследования приведены в работе [35].

Интерметаллид  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$ , использовавшийся в качестве материала первой ступени металлгибридного компрессора водорода, разработанного в Университете Западно-Капской провинции, был приобретен в КНР (Исследовательский институт редких металлов провинции Гуангдонг). Измерение экспериментальных изотерм в диапазоне температур 20–120°C и давлений водорода 0.05–100 атм проводилось на установке типа Сивертса (газсорбционный анализатор РСТPro-2000). Подробности экспериментов приведены в работе [36].

Исходные данные для моделирования ТСК (массы материалов в компримирующих ступенях, продолжительность цикла компримирования) были близки к показателям для компрессора ТСК2-3,5/150 [22]:  $m = 123$  и  $96$  кг для материалов первой и второй ступеней соответственно,  $\Delta\tau = 38$  мин. Температуры нагрева и охлаждения, а также давления всасывания и нагнетания варьировались в пределах, близких к соответствующим значениям для ТСК1-3,5/150 и ТСК2-3,5/150:  $T_L = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_H = 160^\circ\text{C}$ ,  $P_L = 3.5$  атм,  $P_H = 150$  атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью, описанной в работе [21], сведены в табл. 1 и показаны на рис. 2. Значения наклона плато в средней точке изотерм  $d(\ln P)/dC$ , приведенные в табл. 1, соответствуют данным, рассчитанным из эмпирических коэффициентов модели для температур десорбции (160°C) и абсорбции (15°C) водорода в условиях работы компрессора.

Из рис. 2 видно, что аппроксимация хорошо согласуется с экспериментальными данными, за исключением области высоких концентраций (раствор водорода в  $\beta$ -гидриде), что может быть объяснено несовершенством ядра модели (решеточный газ Ван-дер-Ваальса) [21], а также ошибками экспериментальных измерений концентрации в  $\beta$ -области, характеризующейся резким изменением равновесных давлений водорода с изменением кон-

**Таблица 1.** Результаты аппроксимации экспериментальных данных

Интерметаллид		LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>4.9</sub> Sn <sub>0.1</sub>	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Ni <sub>5</sub>
$C_{\max}$ , нл/кг	Максимальная (асимптотическая) концентрация водорода	206	195	175
$T_c$ , К	Критическая температура	537	576	522
$\Delta S^0$ , Дж/(моль H <sub>2</sub> К)	Стандартная энтропия гидридообразования	-84.34	-113.91	-105.29
$\Delta H^0$ , кДж/моль H <sub>2</sub>	Стандартная энтальпия гидридообразования	-23.87	-34.41	-25.56
$h$ , Дж/моль	Потери энергии на гистерезис	1641	717	3103
$d(\ln P)/dC$ (D160)	Наклон плато в средней точке (десорбция при 160°C)	0.23	1.05	0.26
$d(\ln P)/dC$ (A15)	Наклон плато в средней точке (абсорбция при 15°C)	0.13	1.06	0.44
$\Delta C/C_{\max}$ , %	Средняя погрешность расчета концентрации	0.26	0.01	0.09

центрации. Тем не менее, результаты аппроксимации в целом дают хорошую адекватность: максимальная средняя погрешность (отношение среднеквадратичной погрешности расчета концентрации к максимальной концентрации водорода) не превышает 0.3% для LaNi<sub>5</sub>.

Важными особенностями изотерм абсорбции/десорбции водорода LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> (рис. 2а) по сравнению с LaNi<sub>5</sub> (рис. 2б) являются более крутая температурная зависимость логарифма давления плато (большая абсолютная величина  $\Delta H^0$ ), меньший гистерезис и больший наклон плато давления в двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области. Рост  $|\Delta H^0|$  и уменьшение гистерезиса способствуют увеличению степени сжатия ( $P_H/P_L$ ), достигаемой в том же интервале температур ( $T_L \dots T_H$ ). Положительное влияние наклона плато на характеристики компрессора менее очевидно. Однако, как показано в работе [19], системы с умеренным наклоном плато обеспечивают более стабильную (по сравнению с системами, характеризующимися горизонтальным плато) работу компрессора при внешних условиях (давление и температура), близких к условиям появления плато на изотерме абсорбции или десорбции.

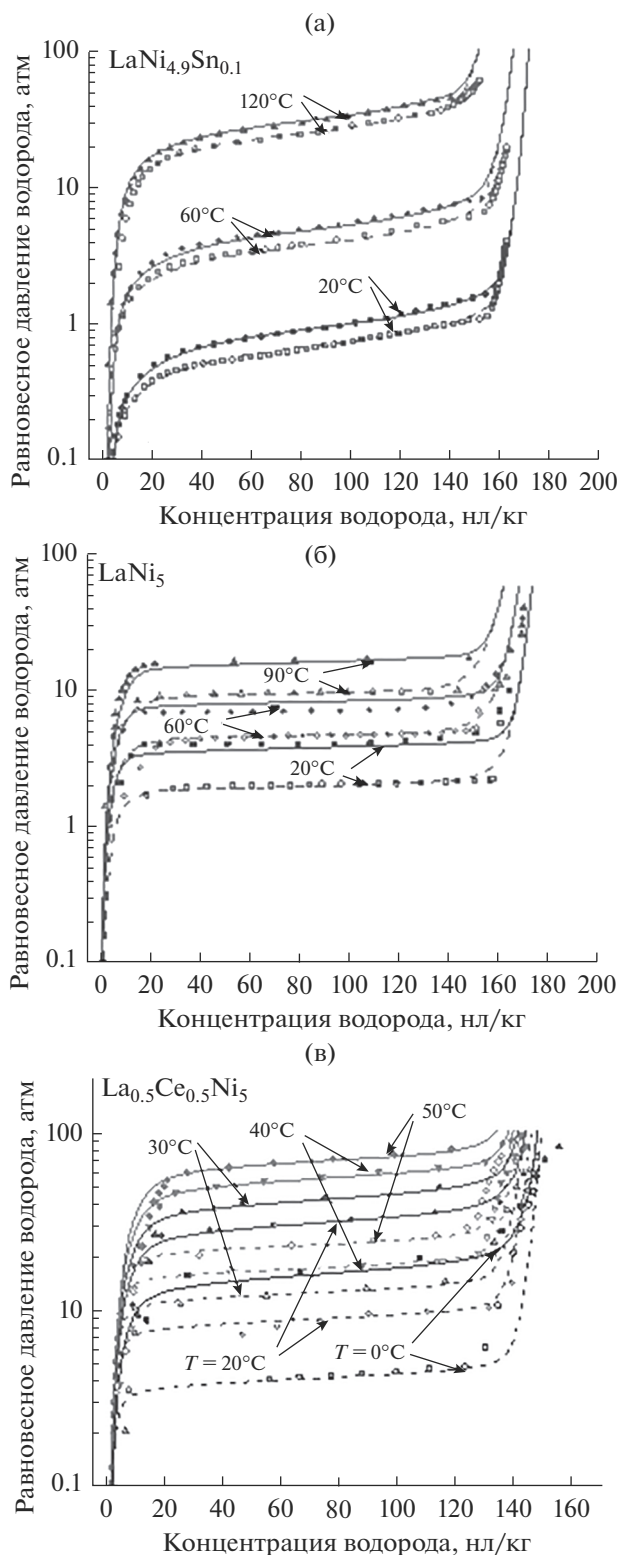
Дополнительным преимуществом интерметаллида LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> по сравнению с LaNi<sub>5</sub> являются более низкие давления плато при пониженных температурах, позволяющие осуществлять всасывание водорода под давлением, близким к атмосферному. Также известно, что замещение никеля в LaNi<sub>5</sub> на олово существенно повышает стабильность металлической матрицы [37] и тем самым значительно увеличивает стабильность водородсорбционных характеристик интерметаллида при его многократном гидрировании/дегидрировании, являющуюся основным фактором сохранения производительности компрессора при его длительной работе [35].

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным заменить материал первой ступени металлгидридного ТСК, использовавшийся в базовой конфигурации компрессора [22] (LaNi<sub>5</sub>), на LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>.

На рис. 3 показано сравнение расчетных изотерм абсорбции и десорбции водорода в базовой (а) и предлагаемой (б) конфигурациях двухступенчатого ТСК, обеспечивающего сжатие водорода от  $P_L = 3.5$  атм до  $P_H = 150$  атм в интервале от  $T_L = 15^\circ\text{C}$  до  $T_H = 160^\circ\text{C}$ , в соответствии с условиями работы компрессоров базовой конфигурации.

В обоих случаях цикл компримирования включает низкотемпературную абсорбцию водорода низкого давления материалом первой ступени (AB) и его последующую десорбцию при нагреве до повышенной температуры при промежуточном давлении  $P_M$  (BC); за этим следует абсорбция водорода при  $P = P_M$  в охлаждаемом материале второй ступени (CD) и его десорбция до давления нагнетания (DEF) при нагреве. Установившееся значение  $P_M$  в двухступенчатой конфигурации определяется равенством количеств водорода, десорбированного из гидридов материалов первой и второй ступеней ( $BC' = D'E$ ) и равного производительности цикла компримирования двухступенчатого ТСК.

Из данных рис. 3 видно, что замена LaNi<sub>5</sub> на LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> как материала первой ступени компрессора позволяет повысить производительность цикла с 115.6 до 126.9 нл/кг, т.е. на 9.8% при прочих равных условиях работы и таком же материале второй ступени (La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>). При этом степень сжатия водорода в первой ступени увеличивается с 9.4 до 13.5 при соответственном уменьшении степени сжатия во второй ступени с 4.6 до 3.2. Более высокие значения  $|\Delta H^0|$  для LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> по сравнению с LaNi<sub>5</sub> и низкие  $|\Delta H^0|$  для La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>



**Рис. 2.** PCT-диаграммы в системах  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}\text{-H}_2$  (а),  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  (б),  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5\text{-H}_2$  (в): экспериментальные данные (символы) и результаты их аппроксимации моделью [21] (линии); изотермы абсорбции показаны темными символами/сплошными линиями, десорбции — светлыми символами/пунктирными линиями.

(см. табл. 1) приведут к более высоким затратам тепла на компримирование: согласно расчетам, при равных массах гидрида в первой и второй ступенях компрессора они увеличатся с 52.1 до 60.9 кДж/моль  $\text{H}_2$ , т.е. на 16.9%.

На рис. 4 приведены расчетные производительности двухступенчатого металлгидридного ТСК на основе интерметаллидов типа  $\text{AB}_5$ , использующих  $\text{LaNi}_5$  (базовая конфигурация) или  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  (предлагаемая конфигурация) в качестве материала первой ступени и  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  как материала второй ступени. Принятые допущения — масса материала, используемого на каждой ступени, равна 100 кг; продолжительность полного цикла абсорбции и десорбции водорода в каждой ступени равна 40 мин.

В соответствии с рис. 4а компрессор базовой конфигурации способен компримировать водород с номинальной производительностью (не ниже  $15 \text{ nm}^3/\text{ч}$ ) только в случае, когда давление всасывания превышает 2.5 атм, т.е. давление плато абсорбции в системе  $\text{H}_2\text{-LaNi}_5$  при заданной температуре охлаждения (рис. 3а). В то же время предлагаемая конфигурация обеспечивает компримирование водорода с производительностью выше  $17 \text{ nm}^3/\text{ч}$  во всем изученном диапазоне давлений всасывания вплоть до атмосферного, что хорошо согласуется с изотермой абсорбции в системе  $\text{H}_2\text{-LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  при той же температуре (рис. 3б).

Использование предлагаемой конфигурации также позволяет повысить стабильность производительности компримирования при варьировании температуры охлаждения (рис. 4б), в том числе при работе, когда температура превышает  $30^\circ\text{C}$ . В то время как в данных условиях производительность компрессора базовой конфигурации падает до нуля, для компрессора предлагаемой конфигурации падение производительности ограничивается значением порядка  $7 \text{ nm}^3/\text{ч}$  при наименьшей температуре нагрева, равной  $140^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее улучшение работы двухступенчатого металлгидридного ТСК может быть достигнуто за счет замены гидридообразующего интерметаллида второй ступени, поскольку основным недостатком  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  является высокий гистерезис (табл. 1), обуславливающий низкую эффективность сжатия водорода на второй ступени. Подходящей заменой могли бы стать интерметаллиды  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  с меньшим содержанием церия (например,  $x = 0.2$ ) либо многокомпонентные интерметаллиды типа  $\text{AB}_2$  с гексагональной структурой типа фаз Лавеса, хорошо зарекомендовавшие себя как материалы для термосорбционного компримирования водорода до высоких давлений [36].

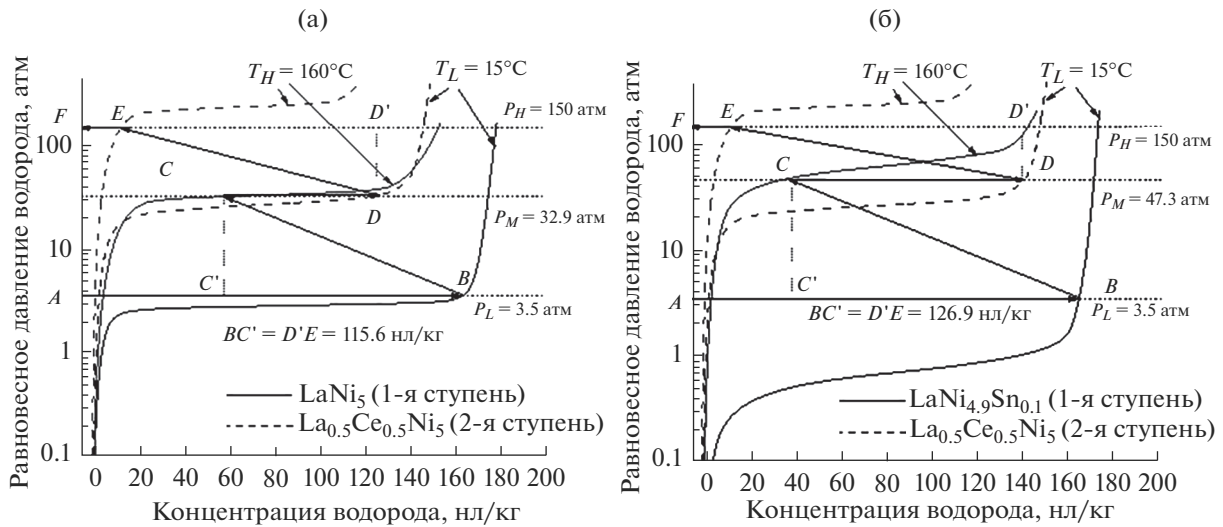


Рис. 3. Расчетные изотермы абсорбции ( $T_L = 15^\circ\text{C}$ ) и десорбции ( $T_H = 160^\circ\text{C}$ ) водорода первой (сплошные линии) и второй (пунктирные линии) ступеней металлогидридного ТСК для его базовой (а) и предлагаемой (б) конфигураций.

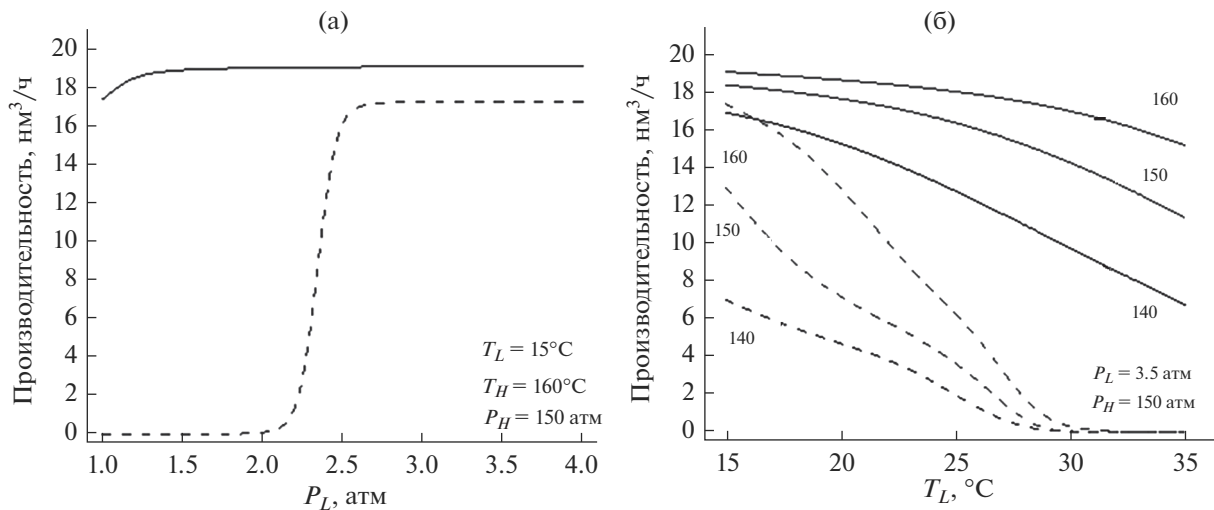


Рис. 4. Расчетная производительность базовой (LaNi<sub>5</sub>–La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>, пунктир) и предлагаемой (LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>–La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>, сплошные линии) конфигураций ТСК в зависимости от варьирования давления всасывания (а) и температуры охлаждения (стрелками показаны температуры нагрева, °С) (б) (фиксированные параметры работы компрессора – температуры охлаждения/нагрева и давления всасывания/нагнетания – указаны в правом нижнем углу каждого графика).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета двухступенчатого металлогидридного ТСК на основе моделирования изотерм интерметаллид–водород показали, что замена LaNi<sub>5</sub> на LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> как материала первой ступени в двухступенчатой конфигурации ТСК существенно повышает стабильность его работы при возможных изменениях давления всасывания и температуры охлаждения. Переход к предлагаемой конфигурации компрессора позволит повысить на ~10% производительность компри-

мирования водорода от 3.5 до 150 атм в диапазоне температур 15–160°C при росте затрат тепла на ~17%. Указанные улучшения обусловлены увеличением стабильности интерметаллического гидрида, снижением потерь энергии на гистерезис и ростом наклона плато при малых замещениях никеля на олово в LaNi<sub>5</sub>.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (мегагрант, соглашение № 075-15-2022-1126).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. Легасова В.А. М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
2. Okolie J.A., Patra B.R., Mukherjee A. et al. Futuristic Applications of Hydrogen in Energy, Biorefining, Aerospace, Pharmaceuticals and Metallurgy // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 8885–8905. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.014>
3. Rath R., Kumar P., Mohanty S., Nayak S.K. Recent Advances, Unsolved Deficiencies, and Future Perspectives of Hydrogen Fuel Cells in Transportation and Portable Sectors // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. P. 8931–8955. <https://doi.org/10.1002/er.4795>
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014?locatt+label:RUS-SIAN>
5. Liu X., Liu G., Xue J. et al. Hydrogen as a Carrier of Renewable Energies Toward Carbon Neutrality: State-of-the-Art and Challenging Issues // Int. J. Miner. Metall. 2022. V. 29. № 5. P. 1073–1089. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2449-9>
6. The Future of Hydrogen: Seizing Today's Opportunities // Report prepared by the IEA for the G20. Japan. 2019. [https://www.nzhydrogen.org/s/IEA-The\\_Future\\_of\\_Hydrogen.pdf](https://www.nzhydrogen.org/s/IEA-The_Future_of_Hydrogen.pdf)
7. Yusaf T., Laimon M., Alrefae W. et al. Hydrogen Energy Demand Growth Prediction and Assessment (2021–2050) Using a System Thinking and System Dynamics Approach // Appl. Sci. 2022. V. 12. Article 781. <https://doi.org/10.3390/app12020781>
8. Sdanghi G., Maranzana G., Celzard A., Fierro V. Review of the Current Technologies and Performances of Hydrogen Compression for Stationary and Automotive Applications // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 102. P. 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.028>
9. Sdanghi G., Maranzana G., Celzard A., Fierro V. Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities // Energies. 2020. V. 13. Article 3145. <https://doi.org/10.3390/en13123145>
10. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кузнецов Н.Т. Сплавы металлов и углеродные наноматериалы как потенциальные материалы для хранения водорода // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1266–1270.
11. Bürger I., Dieterich M., Pohlmann C. et al. Standardized Hydrogen Storage Module with High Utilization Factor Based on Metal Hydride-Graphite Composites // J. Power Sources. 2017. V. 342. P. 970–979. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.108>
12. Chen Z., Ma Z., Zheng J. et al. Perspectives and Challenges of Hydrogen Storage in Solid-State Hydrides // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 29. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024>
13. Zadorozhnyy V., Tomilin I., Berdonosova E. et al. Composition Design, Synthesis and Hydrogen Storage Ability of Multiprincipal-Component Alloy TiVZrNbTa // J. Alloys Compd. 2022. V. 901. Article 163638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163638>
14. Вербецкий В.Н., Лушиников С.А., Мовлаев Э.А. Взаимодействие сплавов ванадия с водородом при высоком давлении // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 850–853. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080199>
15. Stamatakis E., Zoulias E., Tzamalis G. et al. Metal Hydride Hydrogen Compressors: Current Developments & Early Markets // Renew. Energy. 2018. V. 127. P. 850–862. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.073>
16. Corgnale C., Bowman R.C., Jr., Motyka T. Thermal Hydrogen Compression Based on Metal Hydride Materials // Advances in Sustainable Energy / Eds. Gao Y. et al. N. Y.: Springer, 2021. P. 171–192. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-74406-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74406-9_6)
17. Lototsky M., Linkov V. Thermally Driven Hydrogen Compression Using Metal Hydrides // Int. J. Energy Res. 2022 (в печати). <https://doi.org/10.1002/er.8189>
18. Galvis E.A.R., Leardini F., Ares J.R. et al. Simulation and Design of a Three-Stage Metal Hydride Hydrogen Compressor Based on Experimental Thermodynamic Data // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6666–6676. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.052>
19. Lototsky M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P. et al. Modeling of Metal Hydride Hydrogen Compressors from Thermodynamics of Hydrogen – Metal Interactions Viewpoint: Part I. Assessment of the Performance of Metal Hydride Materials // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 2330–2338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.090>
20. Lototsky M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P. et al. Modeling of Metal Hydride Hydrogen Compressors from Thermodynamics of Hydrogen – Metal Interactions Viewpoint: Part II. Assessment of the Performance of Metal Hydride Compressors // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 2339–2350. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.080>
21. Lototsky M.V. New Model of Phase Equilibria in Metal – Hydrogen Systems: Features and Software // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 2739–2761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.055>
22. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B. et al. Metal Hydride Hydrogen Compressors for Energy Storage Systems: Layout Features and Results of Long-term Tests // J. Phys.: Energy. 2020. V. 2. Article 024005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6465>
23. Bjurstrom H., Suda S., Lewis D. A Numerical Expression for the P-C-T Properties of Metal Hydrides // J. Less-Common Met. 1987. V. 130. P. 365–370. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90130-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90130-5)
24. Jemni A., Ben Nasrallah S. Study of Two-Dimensional Heat and Mass Transfer During Absorption in a Metal – Hydrogen Reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20. P. 43–52. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)E0007-8](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)E0007-8)
25. Payáa J., Linder M., Laurien E., Corberán J.M. Mathematical Models for the P–C–T Characterization of Hydrogen Absorbing Alloys // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. P. 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.069>

26. *Oliva D.G., Fuentes M., Borzone E.M. et al.* Hydrogen Storage on  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ . Experimental and Phenomenological Model-Based Analysis // *Energy Convers. Manage.* 2018. V. 173. P. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.041>
27. *Brodowsky H., Yasuda K.* From Partition Function to Phase Diagram – Statistical Thermodynamics of the  $\text{LaNi}_5 - \text{H}$  System // *Z. Phys. Chem.* 1993. B. 179. S. 45–55. [https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part\\_1\\_2.045](https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part_1_2.045)
28. *Ledovskikh A., Danilov D., Rey W.J.J., Notten P.H.L.* Modeling of Hydrogen Storage in Hydride-Forming Materials: Statistical Thermodynamics // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. Article 014106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014106>
29. *Kierstead H.A.* A Theory of Multiplateau Hydrogen Absorption Isotherms // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 71. P. 303–309. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90213-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90213-1)
30. *Kierstead H.A.* A Generalized Theory of Multiplateau Hydrogen Absorption Isotherms // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 84. P. 253–261. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90150-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90150-3)
31. *Fang S., Zhou Z., Zhang J. et al.* Two Mathematical Models for the Hydrogen Storage Properties of  $\text{AB}_2$  Type Alloys // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 293–295. P. 10–13. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00380-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00380-1)
32. *Beeri O., Cohen D., Gavra Z. et al.* Thermodynamic Characterization and Statistical Thermodynamics of the  $\text{TiCrMn-H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) System // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 299. P. 217–226. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00798-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00798-7)
33. *Ledovskikh A.V., Danilov D.L., Vliex M., Notten P.H.L.* Modeling and Experimental Verification of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 3904–3918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.038>
34. *Zepon G., Silva B.H., Zlotea C. et al.* Thermodynamic Modelling of Hydrogen-Multicomponent Alloy Systems: Calculating Pressure-Composition-Temperature Diagrams // *Acta Mater.* 2021. V. 215. Article 117070. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117070>
35. *Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B. et al.* Cycling Stability of  $\text{RNi}_5$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{La} + \text{Ce}$ ) Hydrides during the Operation of Metal Hydride Hydrogen Compressor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 4415–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>
36. *Lototsky M., Klochko Ye., Davids M.W. et al.* Industrial-Scale Metal Hydride Hydrogen Compressors Developed at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry // *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. P. 10514–10523. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.383>
37. *Crivello J.C., Gupta M.* Electronic Properties of  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$ ,  $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ),  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$  // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 356–357. P. 151–155. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01224-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01224-0)