

ДВТОР
Ш

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. М. Е. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
Зна. № _____

87

Шмалько Юрий Федорович

ФИЗИКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДОРОДА С МЕТАЛЛОГИДРИДАМИ В ПОЛИАУНИЦИОНАЛЬНЫХ
ТЕПЛОИСПОЛЬЗУЮЩИХ УСТАНОВКАХ

Специальность 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата технических наук
(в форме научного доклада)

Одесса-1991

Одесса-1991

ДСП. Исх. №	73
Осн.	л. Прилож.
„04“	01 1992г.

сн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена в отделах тепловых двигателей и гибридных энергоустановок Института проблем машиностроения АН Украины.

Научный руководитель - доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Соловей В. В.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук,
профессор
Мазур В. А.

- доктор технических наук,
Гетманец В. Ф.

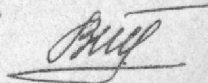
Ведущая организация - Научно-исследовательский
институт электрофизической
аппаратуры им. Д. В. Ефремова
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 6 февраля 1992 г. в 11⁰⁰ часов на
заседании специализированного совета К 068.35.04 при Одесском
технологическом институте пищевой промышленности им. М. В. Ломо-
носова (270039, г. Одесса - 39, ул. Свердлова, 112).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского
технологического института пищевой промышленности им. М. В. Ломо-
носова.

Автореферат разослан 4 января 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук,
доцент



В. Н. Тищенко

Актуальность темы. В настоящее время во всех промышленно развитых странах мира особое внимание уделяется проблемам повышения эффективности использования традиционных топливно-энергетических ресурсов, а также выявления и освоения новых источников энергии и энергоносителей. Водород по своим качествам наиболее полно отвечает требованиям, предъявляемым к перспективным энергоносителям, и при этом является "экологически чистым" топливом.

Рост потребления водорода в химической технологии, металлургии, энергетике (в том числе транспортной), а также расширение областей его применения настоятельно требует разработки эффективных систем его комплексной энерготехнологической переработки.

В связи с этим большая роль придается металлгидридным устройствам, реализующим некоторые традиционные функции, входящие в понятие комплексной энерготехнологической переработки водорода (сжатие в металлгидридных компрессорах, аккумулирование в металлгидридных модулях, сорбционная очистка). Однако, широкое использование обратимых металлгидридов в таких устройствах ограничивается высокой стоимостью рабочего тела и дефицитом ресурсов для их производства. Наиболее приемлемый выход из данной ситуации - совмещение нескольких функций системы переработки водорода (в зависимости от конкретных требований потребителя) в одном устройстве. Прогресс в данной области техники во многом определяется результатами расчетно-теоретических и экспериментальных исследований теплофизических свойств систем "металлогидрид - водород - газовые примеси" ("МГ-В-ГП") в широком диапазоне термодинамических параметров.

Кроме этого, применение водорода и его изотопов в нетрадиционных энергопреобразующих системах (таких, как электрохимические генераторы, ускорительные системы комплексов термоядерной энергетики, газовые лазеры и мазеры) ставит в разряд актуальных задачу исследования и разработки для них устройств газового питания, позволяющих повысить газовую и энергетическую эффективность энергоустановок. Эта задача также может быть успешно решена посредством применения в качестве рабочего

тела обратимых металлгидридов.

Таким образом, комплексное исследование теплофизических и молекулярных свойств систем "МГ-В-ГП" дает возможность создания полифункциональных устройств, осуществляющих требуемое количество функций на одном рабочем веществе, что позволяет существенно повысить их технико-экономические показатели и расширить сферы применения.

Работа выполнена в отделах тепловых двигателей и гидридных энергоустановок Института проблем машиностроения (ИПМаш) АН Украины в период с 1977 по 1991 гг. в соответствии с:

- координационными планами НИР АН СССР по проблемам "Водородная энергетика" на 1981 - 1985 гг. (шифр 1.9.9, раздел 2.3.2.1. "Исследование процессов тепломассообмена в системах хранения, транспортировки и компримирования водорода на основе интерметаллических соединений") и "Водородная энергетика и технология" на 1985 - 1990 гг. (шифр 1.9.7., разделы 2.2.3. "Исследование и разработка систем хранения и транспортировки водорода на основе интерметаллических соединений для различных областей техники" и 3.2.5. "Исследование и разработка методов, процессов и схем использования водородно-гидридных систем для решения задач энергетич., создания опытных образцов энергоустановок и систем аккумуляирования и регенерации тепла");
- координационными планами НИР АН Украины по проблемам "Теплофизика" на 1981 - 1985 гг. (шифр 1.9.7., пункт 1.9.7.8.II.Г "Исследование тепловых процессов в различных устройствах ... в металлгидридных элементах систем хранения и компримирования водорода ...") и "Теплофизика и тепловыделительная энергетика" на 1986 - 1990 гг. (шифр 1.9.I., пункт 1.1.3. "Исследование теплофизических характеристик гидридообразующих материалов в термосорбционных процессах энерготехнологических установок ...");
- с планами НИР ИПМаш АН Украины по госбюджетным темам с № № Г.Р.79030527, 01860072690, а также по хозяйственным с № № Г.Р. 01820074343, 01840083112, 01850060750, 0180056325, 019000003202.

Цель работы - разработка структурной схемы построения полифункциональных металлгидридных энерготехнологических установок, исследование теплофизических и молекулярно-кинетических свойств рабочих веществ данных систем, создание и внедрение в практику теплоиспользующих установок комплексной энерготехно-

логической переработки водорода.

Для достижения намеченной цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

- разработка принципов построения полифункциональных теплоиспользующих устройств на базе единого рабочего тела, анализ стадий переработки водорода и формулирование программы экспериментального исследования необходимых теплофизических и молекулярно-кинетических свойств систем "МГ-В-ГП";
- разработка методики и создание комплекса экспериментальных установок для исследования параметров массообмена (в том числе изотопного обмена) в присутствии газовых примесей и электропереноса в динамическом термосорбционном процессе;
- изучение взаимодействия фаз в системах "МГ-В-ГП" экспериментальными и расчетно-теоретическими методами;
- исследование процессов термодиссипации водорода в неравновесном энергетическом состоянии из металлгидридов;
- определение вакуумно-геттерных свойств обратимогидрируемых интерметаллидов;
- использование результатов проведенных исследований систем "МГ-В-ГП" для определения оптимальных составов и эксплуатационных параметров рабочего тела; создание, испытание и внедрение в практику ряда теплоиспользующих установок комплексной энерготехнологической переработки водорода.

На защиту выносятся следующие новые научные результаты и положения:

1. Экспериментальные методики и комплекс установок для исследований фазовых равновесий и теплофизических параметров систем "МГ-В-ГП", а также параметров электропереноса в газовой фазе указанных систем.

2. Результаты экспериментального и расчетно-теоретического исследований сорбционных и кинетических свойств ряда образцов металлгидридов при наличии различных газообразных примесей (в том числе изотопов) в перерабатываемом водороде, а также вакуумно-геттерных параметров, представленные в виде диаграмм фазовых равновесий и аналитических зависимостей.

3. Зависимости характеристик тлеющего разряда, потенциалов и сечений ионизации десорбируемого водорода от степени разложения обратимых металлгидридов различного состава, а также результаты испытаний макетных источников ионов электро-

физических установок с металлгидридными энергопреобразующими элементами.

4. Принципы построения полифункциональных металлгидридных систем энерготехнологической переработки водорода и расчета режимов их работы; ряд созданных оригинальных конструкций установок и устройств, входящих в указанные системы.

Достоверность результатов работы основана на использовании современных измерительных средств с обработкой данных на ЭВМ и определением среднестатистических ошибок измерений, а также на согласовании (в рамках погрешности) полученных в настоящей работе результатов и литературных данных. О достоверности установленных закономерностей и выводов свидетельствуют положительные результаты лабораторных и натурных испытаний, а также многолетняя эксплуатация ряда образцов металлгидридных устройств энерготехнологической переработки водорода в промышленных условиях.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Полученные экспериментальные и расчетно-теоретические результаты исследования теплофизических и молекулярно-кинетических свойств ряда систем "МГ-В-ГП" позволили сформулировать принципы построения полифункциональных металлгидридных теплоиспользующих систем. На их основе разработаны и созданы реальные устройства для энерготехнологической переработки водорода, включающей его связанное хранение, очистку от газовых примесей (в том числе разделение изотопов), программированную подачу с заданным давлением и/или расходом, эмиссию водорода в энергетически неравновесном состоянии, а также вакуумную откачку. Способы работы и конструкции разработанных устройств защищены 10 авторскими свидетельствами СССР.

Полученные научные результаты и созданные образцы полифункциональных металлгидридных систем внедрены на предприятиях различных отраслей и в ведущих научных центрах страны с экономическим эффектом, приходящимся на долю автора - 786,14 тыс. руб., в том числе: в НПО "Кварц" при создании систем хранения, очистки и подачи очищенного водорода в квантовый водородный стандарт частоты; в Сухумском физико-техническом институте при разработке и создании металлгидридных систем энерготехнологической переработки водорода для физико-энергетических установок; в НИИ электрофизической аппаратуры им.Ефремова при

разработке металлгидридных систем газового питания ускорителей различного назначения, а также при выполнении работ по теме "Омега".

Результаты работы в виде методики определения режимных параметров внедрены в практику конструирования металлгидридных систем энерготехнологической переработки водорода в СКTB ИПМаш АН Украины.

Публикации. Результаты диссертационного исследования изложены в 27 опубликованных работах, в том числе 10 авторских свидетельствах СССР.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на: VII Всемирной конференции по водородной энергетике (Москва, СССР, 1988 г.); Всесоюзной научной конференции "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов" (Москва, 1979 г.); Всесоюзной научной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнений токсичными выбросами транспортных средств" (Харьков, 1981 г.); V Всесоюзной конференции по кристаллографии интерметаллических соединений (Львов, 1990 г.); I Всесоюзной научно-технической конференции "Прогнозирование создания гибких производственных систем и робототехнических комплексов в условиях интенсификации производства" (п.Малый Маяк Крымской обл., 1990 г.); I и II Всесоюзных семинарах "Синтез, свойства и применение интерметаллических соединений" (Москва, 1980 г., 1983 г.); III Всесоюзном семинаре "Водород в металлах" (Донецк, 1982 г.); I Всесоюзном семинаре "Методы получения, структура и свойства гидридов переходных металлов" (Одесса, 1987 г.); Всесоюзном семинаре "Использование водорода и других неэлектрических энергоносителей" (Москва, 1988 г.); Всесоюзном семинаре "Нераспыляемые геттеры" (г.Протвино Московской обл., 1989 г.); Всесоюзном семинаре "Материалы для водородной технологии и энергетики" (Львов, 1991 г.); XII Всесоюзном семинаре по линейным ускорителям заряженных частиц (Харьков, 1991 г.); Всесоюзном семинаре "Новые вакуумные методы получения тонких пленок и сплавов" (Харьков, 1991 г.); Всесоюзном научно-техническом семинаре "Перспективные вакуумные технологические процессы, оборудование и элементная база" (г.Сочи, 1990 г.); VII, IX, XI, XII и XV Межотраслевых семинарах "Атомно-водородная энергетика и технология" (Москва, 1982, 1984, 1986, 1988, 1990 г.г.); Межре-

гиональном семинаре "Вакуумная техника и вакуумная технология" (Харьков, 1991 г.); I, III Всесоюзных рабочих совещаниях по проблеме водорода и его аномальных состояний (Москва, 1977, 1984 г.г.); Методических семинарах секции "Синтез, свойства и применение гидридов интерметаллических соединений" Комиссии АН СССР по водородной энергетике (Москва, 1979 г., Минск, 1981 г., Москва, 1982 г.); Заседании секции "Физика и техника ускорителей заряженных частиц" XXV зимней школы ЛЯФ им. Б.П. Константинова АН СССР по физике ядра и элементарных частиц (п. Усть-Нарва, ЭССР, 1990 г.); Заседании II школы ИАЭ им. И.В. Курчатова "Исследования и технология нераспыляемых геттеров" (г. Протвино Московской обл. 1991 г.).

Созданные по результатам диссертационного исследования образцы металлгидридной техники экспонировались на выставках достижений народного хозяйства СССР и УССР, а также за рубежом. Постановлениями Главного Комитета ВДНХ СССР №619-Н от 18.10.84 г. и №1229-Н от 07.12.87 г. автор отмечен бронзовой (за разработку металлгидридной системы хранения и подачи водорода) и серебряной (за разработку металлгидридной системы напуска водорода) медалями.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение.

К концу 70-х годов были достигнуты значительные успехи в области синтеза новых сплавов и интерметаллических соединений, гидриды которых обладают уникальными сорбционными свойствами, обеспечивающими высокие скорости обратимых процессов поглощения и выделения водорода в широких диапазонах термодинамических параметров. Это открыло перспективы для создания принципиально новых теплоиспользующих устройств энергетического и технологического назначения. В них гидриды выполняют роль основных функциональных элементов конструкции - рабочего тела, обеспечивающего прием, безопасное связанное хранение и подачу под заданным давлением водорода. Однако, широкое использование металлгидридов в таких устройствах ограничивается относительно высокой стоимостью и дефицитом ресурсов для их производства. Было показано /8/, что наиболее приемлемым выходом из этой ситуации является совмещение нескольких стадий переработ-

ки водорода (в зависимости от конкретных требований потребителя) в одном устройстве, что делает металлгидридные системы конкурентоспособными и по технико-экономическим показателям. С другой стороны, освоение новых типов энергофизических установок, работающих на водороде или его изотопах, требует разработки систем геттерной откачки водорода, термосорбционного его компримирования, очистки от газовых примесей и использования энергии возбужденного водорода. Это существенно расширяет круг проблем, которые необходимо решать с помощью металлгидридных установок и, соответственно, ставит новые задачи экспериментального и расчетно-теоретического исследований теплофизических и молекулярно-кинетических свойств систем "МГ-В-ГП" в расширенных диапазонах термодинамических параметров.

I. Особенности стадий энерготехнологической переработки водорода.

Систематизация имеющихся литературных данных об устройствах и процессах металлгидридной переработки водорода проведена в работе /8/, а в данном разделе ограничимся иллюстрацией предлагаемой структурной схемы комплексной энерготехнологической переработки водорода (см. рис. I), а также более подробным описанием особенностей некоторых стадий, определяющих выбор объектов и методов исследований, вошедших в данную работу.

Традиционные металлгидридные системы переработки водорода обеспечивали прием /I/ (при давлении выше атмосферного), хранение /4/ в связанном виде (стадия 2) и подачу под заданным (в том числе повышенным, по сравнению с исходным) давлением (стадия 3) водорода потребителю. Однако, этот перечень не содержит ряд практически важных этапов, таких как прием водорода под пониженным давлением /I3/, сорбционная очистка от газообразных примесей (в том числе разделение изотопов) /3,4,5/ и активирование (перевод молекул в энергетически неравновесное состояние) водорода при десорбции /9,10/ (соответственно стадия I, 4, 6). Как показано в цитируемых работах, реализация указанных стадий переработки водорода на одном рабочем теле (в зависимости от задаваемого извне теплового режима) приводит к существенному повышению технико-экономических показателей ме-

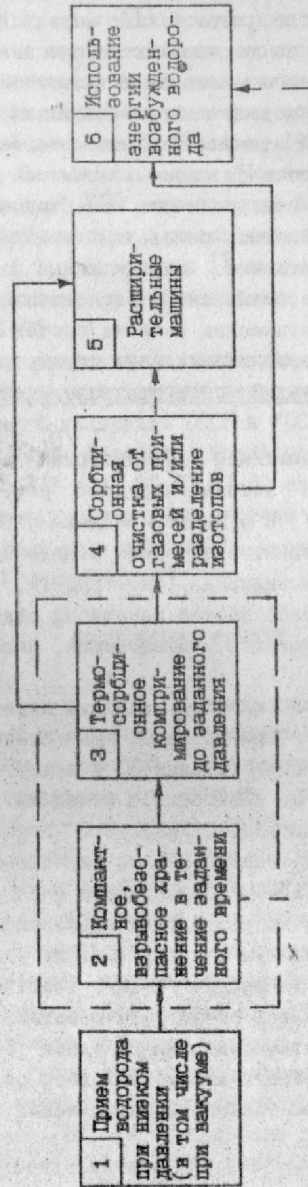


Рис. 1 Структурная схема комплексной энерготехнологической переработки водорода

таллогидридных систем. Поэтому имеет смысл более подробно остановиться на особенностях этих стадий.

Из вышеперечисленных задач наибольшую сложность в плане выбора гидридообразующего материала представляет откачка водорода, т.е. прием его при пониженных давлениях. При этом определяющими параметрами водородгеттерных материалов являются скорость сорбции водорода низкого давления (от 10^{-7} до $10 \dots 100$ Па), а также предельно достижимый вакуум в системе (остаточное давление). Эти параметры, в первую очередь, определяются физико-химической природой материала и могут быть установлены путем прямых измерений в указанной области давлений либо оценены путем экстраполяции сорбционных характеристик, полученных при более высоких давлениях, к низким давлениям и малым степеням насыщения водородом /12,13/. В настоящее время значительное распространение имеют геттерные материалы на основе циркония, в частности, сплавы и интерметаллиды систем $Zr-Al$, $Zr-Fe$, $Zr-Si$, $Zr-V-Fe$. Последняя представляет наибольший интерес, т.к. является основой одного из самых отработанных геттерных составов ST-707, выпускаемых фирмой SAES Getters /12,14/. По аналогии с системой $Zr-V$, сплавы $Zr-V-Fe$ должны при взаимодействии с водородом образовывать гидриды, что делает актуальным выполнение исследований фазово-структурных равновесий в указанных сплавах, а также водородсорбционных свойств и динамических параметров гидрирования.

Процесс сорбции водорода интерметаллидами носит селективный характер, что дает возможность использовать металлогидриды для глубокой очистки водорода /1,2,4/. Основным преимуществом металлогидридного способа очистки перед традиционными является значительное сокращение количества стадий очистки (в том числе при разделении изотопов) /3/. Действительно, в зависимости от характера примесей, их содержания в очищаемом газе и требуемой чистоты, процесс очистки водорода традиционными методами будет включать от трех до шести стадий (очистка от окиси углерода каталитической конверсией с водяным паром; удаление двуокиси углерода путем промывки жидким поглотителем; каталитическая очистка от кислорода; адсорбция или вымораживание влаги и т.п.). В то же время, проведение цикла сорбции - десорбции водорода металлогидридом позволяет осуществить эти процессы в одну стадию. Причем, в зависимости от загрязненности исходного

водорода и режима очистки /5/, объемная доля примесей в выдаваемом водороде будет составлять $1 \cdot 10^{-4}$... $1 \cdot 10^{-2}\%$. Однако, газовые примеси, присутствующие в очищенном водороде, могут оказывать существенное влияние на процесс сорбции, изменяя его емкостные и динамические характеристики. Это вызывает необходимость исследования фазовых равновесий и молекулярнокинетических параметров в системах "МГ-В-ГП". Выбор металлгидридных образцов, перспективных для указанных целей, выполнялся после анализа /8/ свойств известных ранее материалов. Анализ показал, что интерметаллиды элементов II и IV групп (TiFe , $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$, Mg_2Cu и др.), а также индивидуальных металлов, обладают высокой чувствительностью к "отравлению" примесями O_2 , H_2O , CO , подавляющими сорбцию, если они присутствуют в водороде даже в незначительных (доли процента) концентрациях. Определено, что наиболее устойчивыми к действию примесей являются интерметаллиды на основе редкоземельных металлов с высоким содержанием второго (негидридообразующего) компонента, в первую очередь, LaNi_5 и его производные. Это определило выбор объектов исследований фазовых равновесий и кинетики сорбции в системах "водород-металлогидрид" при наличии различных примесей.

Среди упомянутых выше стадий энерготехнологической переработки водорода особое внимание заслуживают данные /7/ о повышенной каталитической активности обратимых гидридов в процессах, связанных с переносом водорода, в том числе при насыщении водородом трудногидрируемых металлов; эффект спилловера атомарного водорода при его взаимодействии с катализаторами, содержащими гидридообразующий металл-активатор; появление электрического тока в вакууме порядка 10^{-4} Па при диффузии водорода через палладиевый и стальной электроды и т.п.

В некоторых работах проводилась идентификация частиц, эмиттируемых в газовую фазу гидридами и твердыми растворами водорода в гидридообразующих металлах. Было показано, что диффузия водорода через палладиевую мембрану сопровождается эмиссией ионов H^+ и H_2^+ , а при фотолизе гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов в газовую фазу эмиттируются ионы H^- . Упомянутые результаты дали основание предположить, что процессы "сорбции-десорбции" водорода металлгидридами в ряде случаев сопровождаются его "активированием", вызванным, в зависимости от условий процесса, диссоциацией молекулы H_2 или

ионизацией молекул H_2 и атомов H , а также их переходом в неравновесное для данных термодинамических условий энергетическое состояние. Анализ литературных данных, а также необходимость интенсификации процессов ионизации, диссоциации и возбуждения водорода в различных устройствах физико-энергетических установок, позволили сформулировать задачи по исследованию энергетического состояния десорбируемого водорода. Гидриды интерметаллических соединений в качестве объектов исследования, в данном случае, представляют особый интерес, поскольку, с учетом геттерных свойств, они могут оказаться перспективным рабочим телом для нового типа устройств, сочетающих в одном металлгидридном элементе функции геттера и генератора (эмиттера) водорода в зависимости от направления и интенсивности теплового воздействия на них.

2. Экспериментальное оборудование и методики для исследования фазовых равновесий и параметров электропереноса.

Для выполнения данной работы был разработан комплекс методик и экспериментальных установок: стенд для исследования фазовых равновесий в системах "МГ-В-ГП" в широком диапазоне температур, концентраций и давлений (включая вакуум) /2, 3/ и установки для измерения параметров электропереноса в газовой фазе указанных систем /7, 9, 10/. Более подробно установки и методики описаны ниже.

Установка /3/ для исследования фазовых (в том числе изотопного) равновесий и ресурсных испытаний металлгидридов собрана на базе U-образного термостатируемого реактора проходного типа. Реактор включен в циркуляционный контур, содержащий электромагнитный импульсный циркуляционный насос высокого (до 15,0 МПа) давления. Отбор проб газа осуществляется непосредственно над границей "газ-твердое тело" в процессе установления фазового равновесия. Оперативный анализ выполнялся модернизированным аналитическим масс-спектрометром типа МН-1201 либо газовым хроматографом типа ЛХМ-8МД на колонке, заполненной молекулярными ситами 0,5 мк, в потоке газа-носителя He с детектором по теплопроводности. Состав твердой фазы фиксированной навески образца на стадии сорбции определялся объемно-манометрическим методом Сиверта, а при десорбции - учетом объема выделяемого газа через газовый барабанный счетчик. В ряде случаев /7/ осуществлялось параллельное измерение

электропроводности металлгидридного образца. Регистрация и обработка экспериментальных результатов, поступающих по 20 каналам измерения, осуществлялись в реальном масштабе времени при помощи разработанной автоматизированной системы управления на базе микро-ЭВМ типа "Электроника ДЗ-28". В качестве газовых примесей использовались N_2 , O_2 , CO , CH_4 , Az , H_2O . Образцы (интерметаллиды $LaNi_5$, $FeTi$ и сплавы $Ti-V-Cu$, $Ti-V-Cz$) подвергались активации в течение 5-7 циклов при давлении водорода до 15,0 МПа с прогревом на стадии десорбции до 570 К и последующей откачкой до 2 Па. Анализ смесей газов выполнялся перед подачей в установку, затем в ходе установления фазового равновесия через 200 с и 250 с.

Установка для определения геттерных свойств обратимогидрируемых интерметаллидов включала системы измерения водородосорбционной емкости и динамики гидрирования образцов методами калиброванного потока и объемно-манометрическим (рабочий диапазон давления $10^{-2} \dots 10^5$ Па). Регистрацию пониженного давления осуществляли манометрическим преобразователем термпарного типа, индивидуально отградуированным на водород по специально разработанной методике. Фазовые составы сплавов и продуктов их гидрирования определялись рентгеновским порошковым методом на дифрактометрах ДРОН-3,0 или ДРОН-2,0 с $Cu-K\alpha$ либо $Fe-K\alpha$ - излучением.

Параметры электропереноса в газовой фазе систем "металлогидрид-водород" исследовались при помощи разработанных специальных экспериментальных методик. Первая [9] базируется на модернизированном автором для данных экспериментов источнике ионов масс-спектрографа рекордной разрешающей способности ($3 \cdot 10^4$) с ионно-оптическим преобразователем* для визуализации ионно-энергетического спектра и электрометрической приставкой для измерения интенсивностей линий положительных и отрицательных ионов. Для источников ионов была сконструирована и изготовлена система напуска водорода. Образец, представляющий собой цилиндрическую таблетку на основе $LaNi_5$ с фторопластовым связующим, размещался в особом криостатирующем блоке (рабочие температуры 100 ... 400 К), помещенном в вакуумной камере

* Этот цикл исследований выполнялся на масс-спектрографической установке Сухумского физико-технического института.

источника ионов. Для отключения вакуумной камеры от криостатирующего блока в процессе насыщения образца водородом служил отдельный вакуумный затвор с герметичным ручным приводом. Образец активировался в течение пяти циклов, включающих его вакуумирование до 10 МПа при 400 К и последующее насыщение водородом при давлении 0,3 ... 0,5 МПа и комнатной температуре. После этого образец охлаждали до 100 К, при этом содержание водорода в нем увеличивалось по сравнению с исходным на 15...20%. Затем, с помощью автоматической системы управления криостатом поддерживали температуру (в диапазоне 100...293 К) образца, соответствующую заданному давлению в источнике ионов. Регистрацию масс-спектров положительных и отрицательных ионов в диапазоне $m/e = 1...30$ проводили либо визуально на флуоресцентном экране приемника ионов, либо электрометрически.

Вторая методика, предназначенная для определения потенциалов и сечений ионизации водорода над гидридными образцами $/IO/$, основывалась на масс-спектрометрическом методе снятия кривых эффективности ионизации (КЭИ) молекул водорода электронным ударом. Показано, что при исследовании ионов легких элементов использование метода КЭИ для определения сечения ионизации возможно только при использовании эталонов с известным значением сечения ионизации. В этом случае, при равенстве давлений напуска исследуемого газа и эталона, а также при идентичных параметрах настройки источников ионов (вытягивающие и ускоряющие напряжения, ток электронной пушки), сечения ионизации исследуемого газа σ_0 и эталона σ_s связаны следующим образом:

$$\sigma_0 = \sigma_s \frac{I_0}{I_s} \quad (1)$$

где I_0 и I_s - ионные токи исследуемого образца и эталона, соответственно. Эти исследования выполнялись на газовом источнике ионов закрытого типа в составе масс-спектрометра МИ-1201. Модернизированный блок питания источника ионов позволял проводить измерения в диапазоне энергий ионизирующих электронов 10...150 эВ. Вытягивающее и фокусирующее напряжения (при постоянном токе эмиссии ионизирующих электронов) подбирали по максимуму тока ионов H_2^+ при каждом значении ионизирующего напряжения. Специально разработанная автором система напуска газа на базе пьезострикционного электроимпульсного клапана поз-

воляла проводить измерения дифференциальным методом при подаче как обычного молекулярного водорода в качестве эталонного, так и водорода, десорбируемого из металлгидрида (в диапазоне давлений $3 \cdot 10^{-4} \dots 4 \cdot 10^{-5}$ Па и температур от комнатной до 900 К).

Более подробно разработанные методики и конструкции установок освещены в /3, 5, 7, 9, 10, 14/.

3. Фазовые равновесия в системах "металлгидрид - водород - газовые примеси".

В данный раздел кратко сведены результаты расчетно-теоретических и экспериментальных исследований параметров фазовых равновесий в системах "МГ-В-ГП" в расширенном диапазоне термодинамических параметров (в том числе вакуумно-геттерных свойств), а также теплофизических свойств исследуемых образцов, которые более подробно изложены в /2,3,5,8,13,14,15/.

Для понимания роли тонких эффектов при гомомолекулярном сорбционном процессе в качестве эталонного состава был избран наиболее исследованный интерметаллид LaNi_5 .

Экспериментально была получена температурная зависимость коэффициентов разделения дейтерия и водорода. Поскольку процесс гомомолекулярного изотопного обмена на интерметаллиде является экзотермическим, он может быть отнесен к фазовым переходам второго рода; температурная зависимость коэффициентов разделения α_{HD} описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\lg \alpha_{\text{HD}} = - \frac{\Delta H_{\text{HD}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{HD}}}{R}, \quad (2)$$

где ΔH_{HD} - теплота реакции изотопного (H - D) - обмена; ΔS_{HD} - изменение энтропии системы в результате реакции. По экспериментальным данным для зависимости $\alpha_{\text{HD}}(T)$ определены для системы " H_2 - D_2 - $\text{LaNi}_5\text{H}_x\text{D}_x$ " величины теплоты: реакции изотопного обмена ($\Delta H_{\text{HD}} = -1710,6$ кДж/моль H_2), активации интерметаллида водородом ($\Delta H_{\text{H}} = -31,4$ кДж/моль H_2) и дейтерием ($\Delta H_{\text{D}} = -33,8$ кДж/моль D_2). Для выяснения физических факторов, влияющих на разделение изотопов и орто-пара конверсию водорода, проведены теоретические расчеты коэффициентов разделения. Они выполнены на основе квантово-механического подхода к описанию изотопных и спин-изомерных эффектов с учетом вида потенциалов адсорбированных молекул и экспериментальных данных о структурных параметрах сорбента. С учетом начальных условий, а также колебательной (q^{vib}), враща-

тельной (q^{rot}) и трансляционной (q^{tr}) составляющих полного гамильтониана системы частиц в газовой и сорбированной фазах, получено общее выражение для коэффициента разделения:

$$\alpha_{\text{HD}} = \left(\frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{D}}} \right)^{3/2} \frac{(q_{\text{D}}^{\text{tr}})^{\text{сорб}} (q_{\text{H}}^{\text{vib}})^{\text{газ}} (q_{\text{D}}^{\text{rot}})^{\text{сорб}} (q_{\text{H}}^{\text{tr}})^{\text{газ}}}{(q_{\text{H}}^{\text{tr}})^{\text{сорб}} (q_{\text{D}}^{\text{vib}})^{\text{газ}} (q_{\text{H}}^{\text{rot}})^{\text{газ}} (q_{\text{D}}^{\text{tr}})^{\text{газ}}} \quad (3)$$

(в случае разделения спин-изомерных молекул водорода индексы H и D относятся к вращающемуся и невращающемуся изомерам, соответственно). Проведено сравнение результатов расчета $\lg \alpha_{\text{HD}}(1/T)$ в соответствии с (3) и литературных данных расчета, учитывающих только колебательную составляющую движения атомов водорода и дейтерия, а также полученных автором экспериментальных данных. В области температур (173...198 К) расчетная зависимость, полученная в данной работе, расположена значительно ближе к экспериментальной кривой, что, по-видимому, связано с более существенным влиянием орто-пара конверсии H_2 и D_2 на вращательную статсумму в этой области температур. При температурах выше 250 К описанная модель дает более точные, по сравнению с литературными, результаты, что объясняется, по всей видимости, более сильным влиянием температуры на трансляционную составляющую движения атомов в области фазового перехода.

Далее были исследованы системы "водород-интерметаллид-газовые примеси" /3,4,5/. Исследовались гидридообразующие образцы интерметаллидов LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, FeTi и сплавов Ti-V-Cu и Ti-V-Cr . В качестве примесей выбраны N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ar , водород пар в широком диапазоне концентраций. Установлено, что в процессе поглощения газовая фаза существенно обедняется водородом, а примеси могут быть классифицированы следующим образом: 1 - непоглощаемые объемом металлгидрида примеси (N_2 , O_2 , CO_2 , Ar), концентрация которых после установления равновесия повышается; 2 - поглощаемые примеси (в нашем случае CH_4 и H_2O), концентрация которых снижается. Для всех исследованных сплавов в широком диапазоне давлений и температур установлены следующие закономерности: примеси взаимодействуют преимущественно с верхними слоями сорбентов; устойчивость сплавов по отношению к примесям зависит от режима их активации; образцы способны к реактивации при условии, что суммарная концентрация примесей не превышает критической величины (что определяется

как их концентрацией в перерабатываемом водороде, так и количеством циклов сорбция-десорбция). При оценке влияния кислорода на металлогидрид установлено, что происходит каталитический процесс окисления водорода с образованием воды и окисление поверхности сорбента. Кроме этого, заслуживает внимания тот факт, что в процессе взаимодействия смесей водорода и углеводородов с металлогидридом происходит, по-видимому, гидрирование углеводородов, приводящее к уменьшению концентраций непредельных и росту предельных соединений. Это еще раз указывает на каталитические свойства активных центров на поверхности металлогидрида, чему будет уделено основное внимание в четвертом разделе настоящей работы. По методике исследования фазовых равновесий выполнены ресурсные испытания [5] указанных образцов. Для сплавов типа LaNi_5 установлено, что в течение минимума 150 циклов сорбция-десорбция (без регенерации) не наблюдается снижение сорбционной емкости при уменьшении скорости сорбции до 10% в условиях переработки водорода, содержащего в среднем до 6% об. примесей. Далее происходит заметное снижение сорбционно-кинетических свойств образца, которое обратно компенсировалось баротермической регенерацией. Для образцов FeTi , Ti-V-Oi и Ti-V-Cu установлено, что сорбционная емкость сохраняется в течение 200 и более циклов только при насыщении водородом с суммарным содержанием примесей не более 0,1% об. (N_2 , O_2 , CH_4 , Ar). При этом относительная скорость гидрирования всех образцов практически линейно уменьшается с увеличением суммарной концентрации примесей ($\Sigma X_{\text{пр}}$) и при $\Sigma X_{\text{пр}} = 0,25\%$ об. уменьшается более, чем на 7%. При дальнейшем увеличении $\Sigma X_{\text{пр}}$ кислород и кислородсодержащие газы поглощаются практически необратимо. На основании проведенных исследований сделан вывод об ограниченной применимости интерметаллида FeTi и сплавов Ti-V-Oi и Ti-V-Cu для целей очистки водорода и о более широких возможностях интерметаллида LaNi_5 и производных на его основе.

При исследовании терморазложения металлогидрида состава LaNi_5H_x , образованного в присутствии указанных газообразных примесей, определены диапазоны температур, оптимальные для выхода максимально очищенного водорода (см. рис. 2). Установлено, что пары воды (кривая 1), поглощаемые образцом в процессе гидрирования, удаляются при температурах, близких к точке кипения

воды. Затем, в диапазоне (373...473) К из гидрида выделяется практически чистый водород (объемная доля примесей не более $10^{-3}\%$). При дальнейшем повышении температуры выделяются углеводороды (кривая 2), поглощенные при гидрировании образца. Удаление остальных примесей газов (3 - N_2 , 4 - O_2 , 5 - CO_2) производилось либо кратковременной откачкой до 50 Па, либо прогревом. Известно, что до 90% поглощенного гидридом водорода

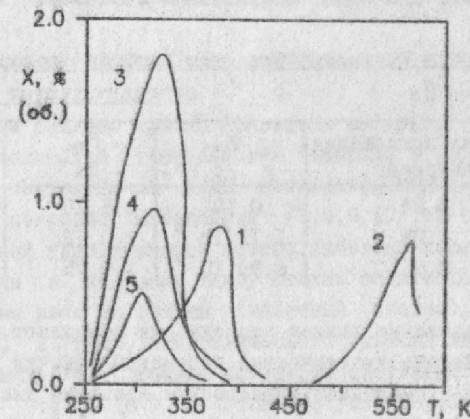


Рис. 2 Диаграмма разложения LaNi_5H_x , гидрированного при наличии газовых примесей

десорбируется в свободную атмосферу при нагревании до 373 К. Поскольку в этом же диапазоне температур зафиксирован максимальный выход паров воды, то, следовательно, при энерготехнологической переработке водорода целесообразна его предварительная осушка, если исходная концентрация влаги превышает 0,1 % об. при комнатной температуре.

С целью поиска высокоэффективных гидридообразующих составов, способных работать в качестве геттеров при пониженных давлениях водорода, изучались [12, 13, 14, 15] сплавы системы Zr-V-Fe *. Кривая динамики сорбции водорода образцом $\text{Zr}_{23}\text{V}_{10}\text{Fe}_8$ при комнатной температуре и давлениях 0,01...100 Па, как было

* Этот цикл исследований выполнен совместно с ФМИ АН Украины, Г. Львов.

установлено, аппроксимируется зависимостью:

$$S = K_s(P - P_D)^{N_s} \quad (4)$$

где S - скорость сорбции, $\text{м}^3/\text{с.кг}$; K_s - константа скорости, $\text{м}^3/\text{с.кг}$; P, P_D - текущее и равновесное давление, соответственно, Па. Показатели степени N_s для всех кривых близки к единице, т.е. реакция сорбции имеет практически первый порядок по давлению. Для различных содержаний водорода параметры уравнения (4) имеют значения, приведенные в табл. I.

Таблица I.

Параметры уравнения динамики сорбции водорода образцами $\text{Zr}_{55}\text{V}_{40}\text{Fe}_5$

Степень поглощения водорода	K_s , $\text{м}^3/\text{с.кг}$	P_D , Па	N_s
0,04	0,107	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,98
0,05	$1,73 \cdot 10^{-3}$	0,12	1,11
0,06	$6,99 \cdot 10^{-5}$	0,75	1,09

Использование данной зависимости позволяет, с одной стороны, определять кинетические параметры откачки водорода (K_s) и, с другой, - оценивать равновесные давления диссоциации (P_D). Последнее обстоятельство является немаловажным, поскольку прямое определение равновесных давлений путем снятия изотерм "давление-состав" в таких системах крайне затруднительно, вследствие большого времени установления фазовых равновесий. Установлено, что процесс активации сплавов заключается в удалении пассивирующего оксидного слоя с поверхности образца, вследствие чего образуются "окна", через которые водород проникает в объем сплава. Улучшение сорбционных свойств, следовательно, может быть достигнуто путем облегчения процесса активации. Это можно обеспечить, во-первых, путем нарушения сплошности оксидного слоя (в частности, введением в сплав добавок редкоземельных металлов) и, во-вторых, путем направленного синтеза кислородсодержащих фаз, проникаемых для водорода. Представляет определенный интерес то, что, варьируя количество добавки Al_2O_3 , можно стабилизировать либо гексагональную Λ_1 -структуру интерметаллической фазы Лавеса, либо кубическую Λ_2 -структуру, изменяя при этом соотношение компонентов в интер-

металлиде, а, следовательно, и водородсорбционные свойства сплавов. Испытание модифицированных образцов показало, что легирование скандием приводит к существенному возрастанию сорбционной емкости, однако улучшения динамики сорбции при этом не происходит. Сплавы, легированные Al_2O_3 , напротив, поглощают хоть и меньшее количество водорода, но с существенно более высокими скоростями, в частности, индукционный период гидрирования для таких образцов в 10...15 раз ниже, чем для базовых сплавов.

4. Энергетическое состояние водорода, десорбируемого из обратимых металлгидридов.

В настоящем разделе кратко приведены результаты экспериментальных исследований термоэмиссии водорода в неравновесном энергетическом состоянии из ряда металлгидридных образцов, которые более подробно изложены в [7,8,9,10]. В специально сконструированной газоразрядной камере измерены характеристики газового разряда в водороде между медным электродом и образцом, выполненным либо из латуни (инертный эталон), либо из гидрида LaNi_5H_x в виде композиционного материала с фторопластовым связующим [7]. Режимы измерения следующие: давление водорода ($2 \cdot 10^2 \dots 5 \cdot 10^3$) Па, температура образца (113...300) К, напряженность электрического поля ($0 \dots 1,2 \cdot 10^4$) В/м. Установлено, что при напуске водорода за счет принудительной термодесорбции из металлгидридного образца, находящегося под положительным потенциалом, имеет место значительное (на 2...3 порядка) увеличение тока самостоятельного (тлеющего) разряда при одновременном снижении (почти в 2 раза) относительного градиента потенциала, соответствующего зажиганию разряда. При отрицательных потенциалах образца эти различия менее выражены, причем тлеющий разряд в условиях десорбции горит неустойчиво. В обоих случаях наблюдается увеличение тока несамостоятельного разряда (в области давлений, предшествующих пробам) при переходе от эталонного к металлгидриднему образцу. Кроме этого, масс-спектрометрическим методом выполнены исследования десорбируемого при температуре 323 К и давлениях (0,25...0,35) МПа из металлгидрида LaNi_5H_x водорода, подаваемого в стандартную камеру ионизации через трубку из нержавеющей стали внутренним диаметром $1 \cdot 10^{-2}$ м и длиной 0,5 м. Анализ показал, что при неизменных условиях ионизации (давление в источнике ионов $5 \cdot 10^{-4}$

Па, энергия ионизации электронов - 100 эВ, ток электронной пушки - 0,5 мА) наблюдается значительное возрастание тока ионов H^+ и H_2^+ при переходе от напуска водорода из баллона к напуску путем принудительной термосорбции из металлгидрида. При этом, по мере десорбции (в зависимости от степени разложения металлгидрида) из предварительно гидрированного образца, ток ионов монотонно увеличивается, достигая максимума при переходе из $(\alpha + \beta)$ в α - область изотермы "давление-состав". Кроме описанных выше, получены интересные, на наш взгляд, результаты прохождения потока термодесорбируемого из аналогичных сорбентов водорода через систему формирования, ускорения и анализа ионного пучка стандартного масс-спектрометра. Условия анализа подбирались таким образом, чтобы исключить принудительную ионизацию газа в источнике ионов. При этом обнаружено, что в области температур (220...300) К и давлений ($2 \cdot 10^{-8}$... $1 \cdot 10^{-9}$) Па происходит эмиссия в газовую фазу ионов H^+ и (в меньшей степени) H_2^+ в концентрациях, заметно превышающих фоновые значения.

Следующая серия экспериментов [9] была направлена на детальное изучение характеристик плазмы тлеющего разряда в десорбируемом из металлгидридов водороде. Для этого был проведен анализ ионизированных водородных частиц при помощи масс-спектрографа разрешающей способности $3 \cdot 10^4$ со специально разработанным источником ионов и системой газового питания. Помещаемый в источник ионов металлгидридный образец (композиционный материал на основе $LaNi_5$ с фторопластовым связующим) имел диэлектрическую развязку с электродами разрядной ячейки, а площадь его поверхности, обращенная к зоне разряда, была пренебрежимо мала по сравнению с площадью электродов. Это дало возможность исключить влияние электронной эмиссии с поверхности образца на изменение параметров горения разряда. Усредненные результаты экспериментов приведены в табл.2.

Из этих данных наглядно видно, что при переходе от баллонного водорода к десорбируемому из гидрида и идентичных условиях эксперимента, устойчивое горение разряда во втором случае происходит при напряжении в 1,5 раза более низком, чем при напуске из баллона. Особый интерес представляет тот факт, что по мере обеднения образцов водородом, имеет место существенное возрастание абсолютных интенсивностей линий ионов H^+ и

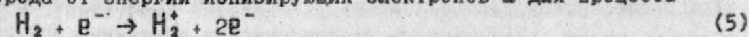
Таблица 2.

Параметры плазмы тлеющего разряда

Режим подачи водорода в зону разряда	Характеристика горения разряда		Относительные интенсивности линий ионов водорода		
	P_{H_2} , Па	U, В	H^+	H_2^+	H_3^+
Напуск из баллона	I ... 40	630	2,33	I	0,56
Десорбция из $LaNi_5H_x$	I ... 40	420	7,69	I	2,23

H_3^+ . Их величины остаются на максимально высоком уровне при продолжительной откачке образцов при 330 К, хотя давление в разрядном промежутке при этом уменьшается до 1 Па - это соответствует переходу из $(\alpha + \beta)$ - в α - фазу системы "водород-металлогидрид-интерметаллид".

Обнаруженные особенности процессов электропереноса поставили вопрос о необходимости сравнительных оценок таких фундаментальных свойств десорбируемого водорода, как потенциалы и сечения ионизации. Эксперименты [10] выполнялись масс-спектрометрическим методом. С целью исключения влияния искажающих факторов (разброс ионизирующих электронов по энергиям, изменение формы вытягивающего и ускоряющего электрических полей и др.) был выбран метод снятия кривых эффективности ионизации с применением эталонов, для которых значения сечения ионизации известны (очищенный водород). Для исследования были выбраны образцы металлгидридов $LaNi_5H_x$ (как наиболее перспективный состав с точки зрения обратимого аккумуляирования и сжатия "загрязненного" водорода) и $Zr_{0.9}V_{0.1}Fe_{1.0}H_x$, структура $A_1Zr(V,Fe)_2$ (перспективный состав, сочетающий функции геттера и источника водорода). Значения I составляли: для $LaNi_5H_x$ $I=1...2$, для $Zr_{0.9}V_{0.1}Fe_{1.0}H_x$ $I=47...53$ на формульную единицу сплава. Наиболее характерные зависимости сечения ионизации σ водорода от энергии ионизирующих электронов E для процесса



представлены на рис.3. Здесь кривая 1 соответствует молекулярному очищенному водороду (эталонная проба), кривые 2 и 3 - водороду, десорбируемому из: LaNi_5H_2 при 300 К и из гидридной фазы циркониевого сплава при 820 К соответственно. Видно, что в обоих последних случаях сечение ионизации десорбируемого водорода превышает таковое для молекулярного. В области максимума отношение σ/σ_0 составляет 1,3...1,5. Вблизи порога ионизации (см. врезку на рис.3) потенциал появления ионов H_2^+ при десорбции из цирконийсодержащего образца несколько ниже, чем для молекулярного водорода. Экстраполяция значений ΔE к $I = 0$ для подобных пар кривых, полученных при различных давлениях

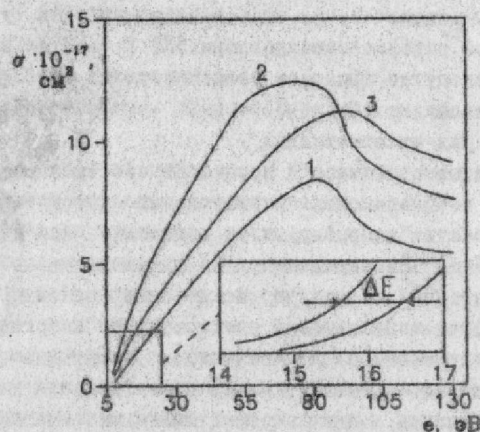


Рис.3 Кривые эффективности ионизации десорбируемого и молекулярного водорода

напуска, показывает, что потенциал ионизации десорбируемого водорода на 0,3... 0,1 эВ ниже, чем у молекулярного. Величина снижения потенциала ионизации близка к энергии первого колебательного уровня молекулы водорода в основном электронном состоянии ($X^1\Sigma_g^+$), составляющей 0,55 эВ. Снижение потенциала ионизации десорбируемого водорода, а также значительная величина времени жизни возбужденных энергетических состояний молекул, достаточная для преодоления ими значительных расстояний, явно превышающих длину свободного пробега, дали основание сделать

вывод о том, что "активирование" десорбируемого металлгидридами водорода сопровождается возбуждением колебательных уровней молекул, образующихся за счет рекомбинации выходящих на поверхность гидрода атомов.

5. Полифункциональные теплоиспользующие металлгидридные энерготехнологические системы.

Широкий круг задач, решаемых с помощью металлгидридной техники, и тенденции к расширению сфер ее использования, а также относительно высокая стоимость гидридообразующих материалов /1/ ставят в разряд актуальных задачу всесторонней оценки как физико-химических, так и технико-экономических показателей рабочего тела. Различия теплоиспользующих металлгидридных установок по реализуемым стадиям переработки водорода (см. структурную схему на рис.1), конструктивному исполнению и областям использования накладывают дополнительные требования к выбору сорбента. Имеющиеся литературные данные, а также результаты, полученные автором /8/, позволяют оценить эффективность применения конкретных металлгидридных сорбентов в полифункциональных устройствах, реализующих стадии, указанные в предложенной схеме.

Эффективность некоторых из этих стадий достаточно полно исследована другими авторами (см. /8/ и приведенные там ссылки). В частности, анализ способов хранения водорода (стадия 2) /1/ показал преимущества металлгидридного способа по сравнению с альтернативными практически по всем важнейшим показателям, с использованием широкого набора рабочих веществ. Кроме этого, в работах, выполненных в ИТЭМ АН Украины, показано, что в металлгидридном цикле компримирования водорода (стадия 3) подводимая к рабочему телу теплота преобразуется в энергию сжатого газа с эффективностью, равной превращению энергии в цикле Карно, осуществленном в том же интервале температур. На примере газотурбинных и паротурбинных (стадия 5) энергоустановок /19/ оценено улучшение технико-экономических показателей при включении в их схему водородного контура с металлгидридным термосорбционным компрессором. Эти выводы получены для гидридообразующих интерметаллических соединений на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов.

Полученные в данной работе результаты позволяют дополнить информацию, необходимую для обоснованного выбора и определения

оптимальных режимов работы металлгидридных сорбентов на любой (или нескольких одновременно) из стадий, приведенных в структурной схеме. В частности, зависимость скорости откачки (поглощения) водорода и предельного разрежения в объеме с металлгидридным геттером от составов сорбента, количества и вида легирующих добавок, позволяют предложить реальные рабочие вещества для практического использования (стадия I). Оценка влияния легирующих добавок (таких как Al_2O_3 , B_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 , Yb_2O_3 и др.) в базовый сплав на основе $Zr-V-Fe$ дает возможность целенаправленного выбора геттерных составов, в зависимости от конкретных условий /12,15/. Выбор оптимальных диапазонов рабочих температур и оценка энергозатрат на разделение водородсодержащих газовых смесей (в том числе водородоизотопных) с помощью металлгидридов различного состава выполняется на основе данных, приведенных в разделе 3 данной работы, что соответствует стадии № 4 приведенной схемы. Зависимость чистоты и стоимости очищенного водорода от потерь при продувке /3,5/ и других параметров дает возможность оценить технико-экономические показатели рабочего устройства. Оценка применимости образцов металлгидридов для стадии № 6, а также определение основных эксплуатационных параметров основываются на результатах, приведенных в разделе 4 данной работы. Кроме этого, эффективность этого процесса также оценивалась на примере работы источника отрицательных ионов водорода. Результаты анализа полученных экспериментальных данных об ионном составе, потенциалах и сечении ионизации газа, десорбируемого из различных образцов металлгидридов, сопоставлялись с результатами испытаний макетного источника ионов H^+ . Установлено /13/ значительное повышение КПД источника ионов по питанию (до 4,5%) при установке в него металлгидридного термоэммитера на основе $LaNi_{5-x}H_x$. При этом зафиксировано значительное (до 50%) увеличение удельной мощности пучка ионов, что вполне удовлетворительно согласуется с ранее полученными автором данными. В качестве дополнительных факторов представляют интерес повышение газовой эффективности источника и стабильности разряда. Аналогичные результаты получены для других образцов металлгидридов на основе системы $Zr-V-Fe$, в том числе при ускорении ионов H^+ .

*Эти испытания выполнялись совместно с НИИЗФА им. Д.В.Ефремова

В заключение кратко опишем некоторые из разработанных и внедренных в практику металлгидридных устройств, соответствующих структурной схеме комплексной энерготехнологической переработки водорода (последовательность и количество реализуемых стадий определялось требованиями конкретного потребителя).

Многофункциональная металлгидридная система хранения, очистки и программированного напуска водорода /6/ в физико-энергетические установки включает в себя металлгидридный модуль с аналоговым блоком управления, а также блок напуска с программной системой на базе микро-ЭВМ. Система /20/ имеет несколько режимов работы, как при автономном (автоматическом), так и ручном управлении. Полученные в диссертации результаты положены в основу расчета рабочих параметров системы в режимах очистки водорода /18/ и стабилизации /22/ (по давлению или расходу) напуска. На их основе разработаны алгоритмы работы системы управления во всех режимах /24/. Способ работы и конструкция системы защищены четырьмя авторскими свидетельствами СССР. Система используется в Суяумском физико-техническом институте с 1984 г. и с 1987 г. - в Научно-исследовательском институте электрофизической аппаратуры им. Д.В.Ефремова.

Автономная система хранения, заправки, очистки и напуска водорода с транспортируемым виброзащищенным аккумулятором включает в себя многофункциональный блок заправки, который совмещает в себе термосорбционный компрессор, блок очистки водорода и заправки им транспортируемых аккумуляторов для питания электрофизических установок различного назначения. Несколько экземпляров различных вариантов системы используются с 1985 г. в НПО "Кварц" и с 1986 г. в Суяумском физико-техническом институте. Способ работы и конструкция системы защищены авторскими свидетельствами СССР /22,23,25/.

Кроме этого, разработанная система хранения, очистки и стабилизированного напуска водорода в источник ионов используется при испытаниях макетных и натуральных образцов ускорительной техники в Научно-исследовательском институте электрофизической аппаратуры. Режим работы и конструкция этой системы рассчитывались с учетом полученных данных о термоэмиссионных свойствах металлгидридов и защищены двумя авторскими свидетельствами СССР /21,27/.

Результаты натуральных испытаний разработанных систем и их

многолетней эксплуатации различными заказчиками показали полное соответствие их эксплуатационных характеристик расчетным данным. Таким образом, подтверждается достоверность и надежность полученных в настоящей работе экспериментальных и расчетно-теоретических данных.

Основные результаты и выводы:

1. Создан комплекс экспериментальных установок и разработаны методики исследования параметров массообмена (в том числе изотопного) в ходе установления фазового равновесия в системах "металлогидрид-водород-газовые примеси", а также электропереноса в динамическом термодесорбционном процессе.

2. Уточнена физическая модель изотопного и спин-изомерного обменов в системе $H_2-D_2-LaNi_5$ на основе квантово-механического подхода. Учет колебательной, вращательной и трансляционной составляющих полного гамильтониана системы частиц в газовой и сорбированной фазах позволил выполнить уточненный, по сравнению с литературными данными, расчет температурной зависимости коэффициентов разделения изотопов и спиновых изомеров. Выполнено сравнение расчетных результатов с полученными экспериментальными данными, в том числе с учетом термодинамических эффектов поглощения различных изотопов.

3. По результатам экспериментальных исследований сорбционно-кинетических свойств ряда образцов интерметаллидов при поглощении водорода в присутствии газовых примесей, установлен оптимальный для целей очистки водорода состав на основе интерметаллида $LaNi_5$. Полученные диаграммы выхода компонентов водородсодержащих смесей из различных металлогидридов положены в основу расчета баротермических параметров процессов очистки водорода. На основе экспериментальных результатов проведены оценки технико-экономических показателей металлогидридных модулей очистки (цикловый ресурс и потери основного продукта при продувке).

4. Результаты выполненных исследований сорбционно-кинетических свойств интерметаллидов в условиях вакуума представлены в виде кривых динамики сорбции. Для ряда составов системы $Zr-V-Fe$ впервые установлены показатели уравнения динамики геттерирования. Предложен метод выбора состава геттеров на базе обратимых металлогидридов и показаны способы целенаправленного изменения их сорбционно-кинетических свойств путем легирования.

5. Впервые экспериментально установлено значительное (на 2...3 порядка) увеличение тока самостоятельного (глюющего) разряда при одновременном снижении (почти в 2 раза) относительного градиента потенциала, соответствующего закиганию разряда в водороде, термодесорбируемом из гидрида $LaNi_5H_x$, по сравнению с обычным молекулярным. Определен диапазон составов гидрида, соответствующий максимуму выхода из него ионов H^+ и H_2^+ . Впервые выполнена оценка таких фундаментальных свойств, как потенциалы и сечения ионизации водорода, десорбируемого из гидридов интерметаллидов типа $LaNi_5$ и системы $Zr-V-Fe$. Сечения ионизации термодесорбируемого водорода на 30-50% превышают таковые для молекулярного. Полученная величина снижения потенциала ионизации при термодесорбции (около 0,5 эВ) близка к энергии первого колебательного уровня молекулы водорода в основном электронном состоянии ($X^1\Sigma_g^+$), что дало возможность объяснить обнаруженные аномально высокие значения длины свободного пробега "активированного" термодесорбцией водорода.

6. Разработана структурная схема комплексной энерготехнологической переработки водорода. Выполнен анализ не исследованных другими авторами стадий переработки водорода при помощи металлогидридов, в частности поглощения в вакууме, сорбционной очистки и термодесорбции "активированного" водорода. Испытания макетного источника ионов с металлогидридным эмиттером показали существенное увеличение КПД по питанию (до 4,5%) и удельной мощности пучка (до 50%).

7. Ряд разработанных на основе полученных результатов теплоиспользующих металлогидридных устройств для энерготехнологической переработки водорода внедрен в народное хозяйство с экономическим эффектом, приходящимся на долю автора, равным 786,14 тыс. руб. Образцы устройств экспонировались на международных выставках, ВДНХ СССР и Украины. За разработки металлогидридной системы хранения и подачи водорода автор отмечен бронзовой, а металлогидридной системы напуска водорода - серебряной медалями ВДНХ СССР. Способы работы и конструкции теплоиспользующих металлогидридных систем и устройств, в основу которых положены полученные автором экспериментальные и расчетно-теоретические результаты, защищены десятью авторскими свидетельствами СССР.

Основные опубликованные работы по теме диссертации:

1. Шмалько Ю.Ф., Соловей В.В., Степанов В.Ю., Питулько С.Е. Гидридная система энерготехнологической переработки и аккумуляирования водорода для автотранспорта. // Всесоюз. научн. конф. "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсическими выбросами транспортных средств": Тез. докл., Харьков, 1981. - С.140-141.
2. Артеменко А.Н., Дьяченко Е.И., Попович В.А., Салимон С.Г., Шмалько Ю.Ф. Решение численным методом задачи тепло-массопереноса для расчета металлургических элементов водородных энерготехнологических установок. // Тепло- и массоперенос в электрохимических генераторах энергии. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1981. - С.34-44.
3. Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф., Степанов В.Ю. Очистка водорода с помощью гидридов интерметаллических соединений. // Пробл. машиностроения. - 1982. - Вып.17. - С.103-106.
4. Шмалько Ю.Ф., Соловей В.В., Питулько С.Е., Макаров А.А. Влияние примесей на сорбционные свойства гидридов интерметаллических соединений. // III Всесоюз. семинар "Водород в металлах": Тез. докл., Донецк: ДПИ, 1982. - С.35-37.
5. Шмалько Ю.Ф., Соловей В.В., Питулько С.Е. Энерготехнологическая переработка водорода с помощью обратимых металлургических гидридов. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атом.-водород. энергетика и технология. - 1983. - Вып.2(15). - С.35-37.
6. Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В., Медведев Г.И., Макаров А.А., Курсанов Ю.В., Шмидберский П.А., Соловей В.В. Металлогидридная система хранения, очистки и программированного запуска водорода. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атом.-водород. энергетика и технология. - 1985. - Вып.2(21). - С.49-51.
7. Подгорный А.Н., Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В., Прогнимак А.Н., Литулько С.Е., Валуйская С.Б. "Активирование" водорода в системах "водород-гидрид интерметаллида". // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атом.-водород. энергетика и технология. - 1987. - Вып.1. - С.68-72.
8. Подгорный А.Н., Шмалько Ю.Ф., Соловей В.В., Лотоцкий М.В. Металлогидридная технология переработки водорода. // Hydrogen Energy Progress. VII: Proc. 7-th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, Sept. 1988. /Ed. by T.N.Vezirgözü, A.N.

Pzotzenko. - Przegląd Przem. - 1988. - Т.2. - С.1401-1417 - (яз. англ.).

9. Галчанская С.А., Дорохов В.В., Лазарев Н.Ф., Лотоцкий М.В., Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф. Исследование процесса "активирования" водорода металлургическими. I. Масс-спектрографический анализ плазмы тлеющего разряда. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерн. техника и технология. - 1989. - Вып.1. - С.55-59.
10. Валуйская С.Б., Лотоцкий М.В., Скрипаль Л.П., Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф. Исследование процесса "активирования" водорода металлургическими. II. Масс-спектрометрическое определение потенциала и сечения ионизации водорода. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерн. техника и технология. - 1989. - Вып.1. - С.58-61.
11. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов электролиза тяжелой воды. / Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В., Прогнимак А.Н. Препринт ИПМаш АН УССР. - 1990. - № 325 - 19 с.
12. Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В., Шмалько Ю.Ф. Сплавы цирконий-ванадий-железо - эффективные геттеры водорода. // V Всесоюз. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений.: Тез. докл., Львов, 1989. - С.40-42.
13. Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В., Соловей В.В., Строкач А.П., Афанасьев Ю.В., Яртысь В.А. Металлогидридная технология комплексной переработки водорода и ее использование в физико-энергетических процессах. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерн. техника и технология. - 1991. - Вып.3. - С.8-13.
14. Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В., Булик И.И., Новосад П.Б., Шмалько Ю.Ф. Сплавы на основе Zr-V-Fe - эффективные поглотители водорода. // Физико-химическая механика материалов. - 1991. - Т.27. - № 2. - С.26-36 - (яз. укр.).
15. Лотоцкий М.В., Шмалько Ю.Ф., Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Строкач А.П., Афанасьев Ю.В. Цирконийсодержащие абсорбенты водорода низкого давления и их применение в физико-энергетических установках. // Вторая Всесоюзная школа по нераспыляемым геттерам (исследования и технология), 4-7 марта 1991 г., ИАЭ им. И.В.Курчатова. / Под ред. Ю.М.Пустовойта. - М.: 1991. - С.20-27.
16. Шмалько Ю.Ф., Кошельник В.М., Нестеренко А.В. Применение металлургических систем хранения и подачи водорода в плаз-

менной технологии. // I Всесоюзн. научно-технич. конф. "Прогнозирование создания гибких производственных систем и робототехнич. комплексов в условиях интенсификации производства": Тез. докл., Киев, 1990. - С.24-26.

17. Устройство для очистки водорода / Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф. Рекл. проспект высокоэффективных изобретений АН УССР.- Харьков: Облполиграфиздат, 1983 - 4 с.

18. А.с. 944621, М.кл. ⁵ B01D 53/04. Устройство для очистки водорода / И.Л.Варшавский, В.В.Соловей, Ю.Ф.Шмалько, В.Д.Степанов, А.И.Маркелова, Л.И.Веницкая.- Оpubл. 23.07.1982 г. в БИ № 27.

19. А.с. 1135406, М.кл. ⁵ H02K 9/00, 9/26. Способ охлаждения турбогенератора и устройство для его реализации. / В.В.Соловей, Ю.Ф.Шмалько, А.А.Макаров, С.Е.Питулько, А.А.Неонетта, В.И.Токарев, А.С.Коцюба. - Не публикуется.

20. А.с. 1265097, М.кл. ⁵ C01B 6/24, G05D 27/00. Автоматизированное металлгидридное устройство для регулирования давления. / Ю.Ф.Шмалько, М.В.Лотоцкий, Г.И.Медведев, С.Е.Питулько, А.Н.Артемченко, Ю.В.Курсанов, П.А.Шмидберский. - Не публикуется.

21. А.с. 1363810, М.кл. ⁵ F04B 37/04, F25B 15/16, F04B 19/24. Устройство для сжатия и очистки газа. / Ю.Ф.Шмалько, М.В.Лотоцкий, С.Б.Валуцкая, С.Е.Питулько, В.В.Соловей.- Не публикуется.

22. А.с. 1419238, М.кл. ⁵ F17C 11/00. Устройство для стабилизированного напуска водорода. / А.Н.Подгорный, Ю.Ф.Шмалько, В.В.Соловей, Н.А.Демидов, Е.М.Ежов, Е.К.Куприянов, С.Б.Валуцкая, М.В.Лотоцкий, С.Е.Питулько.- Не публикуется.

23. А.с. 1467980, М.кл. ⁵ C01B 6/24, G05D 27/00. Система автоматического регулирования давления в металлгидридных устройствах. / Ю.Ф.Шмалько, А.Н.Артемченко, М.В.Лотоцкий, Г.И.Медведев, С.Г.Салимон, Л.П.Скрипаль. - Не публикуется.

24. А.с. 1550687, М.кл. ⁵ B01D 53/04. Способ генерирования водорода и устройство для его осуществления. / Ю.Ф.Шмалько, В.В.Соловей, С.Б.Валуцкая, М.В.Лотоцкий.- Не публикуется.

25. А.с. 1568641, М.кл. ⁵ F17C 11/00. Генератор водорода. / Ю.Ф.Шмалько, А.Н.Артемченко, Д.В.Афанасьев, В.Д.Степанов,

М.В.Лотоцкий, А.П.Строкач.- Не публикуется.

26. А.с. 680417, М.кл. ⁵ G01N 11/00. Измеритель сплошности потока диэлектрических веществ. / В.В.Пашков, Ю.Ф.Шмалько, Д.П.Буртовой. - Не публикуется.

27. А.с. 1639322, М.кл. ⁵ H01J 7/18. Геттер водорода. / А.И.Штогрин, В.А.Яртысь, М.В.Лотоцкий, Ю.Ф.Шмалько. - Не публикуется.