

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **БОЧАРНИКОВА МИХАИЛА СЕРГЕЕВИЧА** "Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода высокого давления для систем аккумулирования энергии", представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Водородные энергетические технологии – это одно из наиболее активно развивающихся в последние годы направлений в альтернативной энергетике. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в этой области ведутся во многих странах мира, координируются специальными программами Департамента энергетики США и Европейского Союза, обозначены в числе критических технологий Российской Федерации. Поскольку водород сам по себе не является первичным источником энергии, его основная функция в рамках концепции водородной энергетики состоит в аккумулировании и передаче энергии наиболее эффективным и наименее экологически вредным способом. Металлогидридные термосорбционные компрессоры (ТСК) представляют собой одно из технических решений, обеспечивающих работоспособность разнообразных стационарных и мобильных систем хранения водорода в широком диапазоне давлений. Высокая чистота водорода, надежность конструкции и возможность использования низкотемпературного тепла являются очевидными преимуществами ТСК по сравнению с традиционными поршневыми и мембранными компрессорами. Несмотря на то, что теоретические основы термосорбционного компримирования водорода хорошо известны уже несколько десятилетий, некоторые технические вопросы, связанные с выбором наиболее эффективных для конкретных рабочих параметров металлгидридных материалов, оптимизацией конструкции и режима работы ТСК, нуждаются в дополнительной детальной проработке. В связи с этим, направление исследований, выбранное в диссертационной работе М.С. Бочарникова, безусловно, является актуальным и в полной мере соответствует специальности энергетические системы и комплексы.

Представленная к защите диссертация изложена на 186 страницах и содержит 172 библиографические ссылки. Текстовый материал проиллюстрирован 103 рисунками и 24 таблицами. Структура работы состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору по теме исследования. Здесь автором описан принцип водородного аккумулирования энергии и его место в энергетических системах, основанных на использовании возобновляемых источников энергии. Проведен сравнительный анализ известных способов компримирования водорода, включая поршневые, мембранные и электрохимические компрессоры, четко сформулированы их преимущества и недостатки. Большой раздел литературного обзора отведен методу металлгидридного термосорбционного компримирования водорода и обсуждению наиболее перспективных для этой цели гидридообразующих сплавов. Досадно, что в этой "химической" части часто встречаются опечатки при указании символов химических элементов: Ni вместо H (уравнение 5), Fr вместо Er и Ca вместо Ga (стр. 25). В целом, представленной информации вполне достаточно для обоснованного выбора объектов для дальнейшего исследования.

Различные конструкции металлгидридных реакторов и существующие на настоящий момент системные решения на основе ТСК рассмотрены в разделах 1.4 и 1.6,

соответственно. Особо хочется отметить, что автор использует и самые свежие данные (2017-2018 гг.), что позволяет оценить действительно актуальное состояние вопроса.

Наибольшие вопросы вызывает раздел 1.5 литературного обзора. Озаглавленный "Математические методы моделирования процессов теплопереноса в металлгидридных системах", он почему-то не содержит ни одной математической формулы, хотя из последующего текста диссертации (раздел 2.3) становится очевидным, что автор достаточно хорошо ориентируется в методах математического моделирования.

Литературный обзор завершается выводами, в которых сформулированы и актуальность исследования, и те задачи, которые необходимо решить при его проведении.

В главе 2 описана методическая часть выполненной работы. В некоторых случаях подробности проведения эксперимента (например, последовательность открывания и закрывания вентилей при проведении волюметрических измерений на стандартной установке типа Сиверта, раздел 2.1.3, или при активации интерметаллидов, раздел 2.2.2) представляются избыточными в кандидатской диссертации. Большой интерес вызывает раздел 2.3, посвященный математическому моделированию процессов теплопереноса. Здесь не только представлены основные уравнения, использованные для расчетов, но и проанализировано влияние отклонения от идеальности для водорода в области экспериментальных давлений, а также корректность выбора температурных параметров.

Глава 3 посвящена вопросам, связанным с выбором гидридообразующих интерметаллических соединений, исследованием их элементного и фазового составов, измерением параметров абсорбции и десорбции водорода. Автор убедительно обосновывает преимущества металлгидридных материалов типа AB_5 , в первую очередь, сочетанием в них высокой скорости взаимодействия с водородом, циклической стабильности и устойчивости к воздействию примесей. Проведено детальное исследование четырех соединений этого типа, установлено влияние замещающих компонентов (алюминия и церия) на параметры элементарной ячейки интерметаллической фазы. Методом измерения изотерм «давление-состав» показано, что их водородсорбционные свойства обеспечивают работоспособность ТСК в требуемом диапазоне температур и давлений. Для протекающих при взаимодействии с водородом реакций рассчитаны термодинамические параметры, имеющие принципиальное значение при последующем анализе тепловых процессов в рабочем режиме термосорбционного компримирования. К сожалению, как и в случае с разделом 1.5 литературного обзора, рассуждения о моделировании изотерм на странице 78 и в выводах к главе 3 ограничиваются лишь ссылкой на некую полуэмпирическую модель в работе [153]. Остается непонятным, что именно и как моделировалось, какую дополнительную к экспериментальным данным информацию такое моделирование дает. Главным результатом исследований, описанных в главе 3, является обоснование выбора двух соединений – $LaNi_5$ и $La_{0,5}Ce_{0,5}Ni_5$ – в качестве оптимальных для первой и второй ступеней компрессора, соответственно.

В четвертой главе приведены результаты изучения процессов теплопереноса при сорбции/десорбции водорода. Для проведения исследований автором на основе анализа литературных данных разработаны два типа реакторов для каждой из ступеней компрессора. Основное их отличие заключается в размещении рабочего вещества – металлгидридного порошка: свободная засыпка в корпусе реактора или засыпка в каркас из пеномеди. Установлено, что во втором случае за счет улучшенного теплообмена

повышается скорость абсорбции и десорбции водорода и, таким образом, результирующая производительность компрессора. Аналогичный эффект обеспечивается при увеличении расхода теплоносителя и снижении его температуры при зарядке реактора.

На маломасштабной модели двухступенчатого компрессора была проведена верификация модели теплообменных процессов при взаимодействии рабочего вещества с водородом (раздел 4.5), показавшая качественное и количественное согласие расчетных и экспериментальных параметров. Автором сделано важное заключение о том, что при заданных условиях поглощение водорода второй ступенью компрессора является лимитирующей стадией процесса компримирования в целом.

В главе 5 результаты предшествующих исследований металлгидридных материалов и маломасштабных модельных реакторов использованы для создания опытно-промышленных термосорбционных компрессоров ТСК2–3,5/150 и ТСК1–3,5/150, предназначенных для компримирования электролизного водорода с 0,35 до 15 МПа с производительностью до 15 м³/ч. Были проведены долговременные (12 месяцев) испытания ТСК обоих типов, в ходе которых суммарный объем переработанного водорода достиг 100000 м³. В результате испытаний зафиксировано заметное снижение производительности и детально проанализированы его причины. Было установлено, что данный эффект обусловлен частичной потерей водородсорбционной емкости металлгидридным наполнителем реактора первой ступени компрессора – интерметаллическим соединением LaNi₅, при том, что характеристики второго компонента – La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅ – остались практически неизменными. По данным рентгенофазового и электронномикроскопического анализов делается вывод о заметном уменьшении областей когерентного рассеяния и увеличении микродеформаций интерметаллических фаз, а также появлении фаз металлического никеля и гидрида лантана (хотя его присутствие на представленных рентгенограммах небесспорно) в случае LaNi₅. Автор рассматривает две химические причины обнаруженных изменений: окисление примесями в водороде и гидрогенолиз – разложение интерметаллической фазы в условиях высоких температур и давлений. В пользу второго варианта приводятся результаты термодинамического анализа соответствующих реакций, свидетельствующие о повышенной устойчивости к гидрогенолизу церийсодержащего интерметаллида.

Важнейшим с практической точки зрения итогом диссертационной работы явилось создание на предприятии АО «СКТБЭ» опытно-экспериментального комплекса производства, компримирования и хранения водорода (раздел 5.3). Этот комплекс позволил интегрировать и электролизный генератор водорода, и разработанный автором термосорбционный компрессор, и наполнительную систему с баллонами и металлгидридными аккумуляторами. Введение комплекса в эксплуатацию обеспечило производство без дополнительной очистки до 13 м³/час особо чистого водорода (99,9999%) под давлением 15 МПа.

В заключении автор формулирует основные результаты работы по всем ее направлениям.

Содержание диссертационной работы и форма представления материала однозначно свидетельствуют о научной новизне и практической значимости полученных результатов. Достоверность приводимых данных и обоснованность сделанных выводов определяются тщательно проведенными экспериментами и квалифицированной их интерпретацией. Публикации в рецензируемых научных журналах, в том числе

высокорейтинговом International Journal of Hydrogen Energy, апробация на авторитетных специализированных конференциях являются тому дополнительным подтверждением. Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание и включает все необходимые сведения о проведенных исследованиях и полученных результатах.

Не вызывает сомнений, что выносимые на защиту положения могут быть использованы при подготовке специалистов в ВУЗах химического, физического и инженерного профиля, в научных работах в области водородной энергетики, проводимых в институтах РАН, НИЦ «Курчатовский институт», МЭИ, МГУ, МИСиС и др. Разработанные автором ТСК будут востребованы во многих технологических процессах, связанных с производством и хранением водорода, аккумулированием энергии в системах на основе ВИЭ.

Столь объемное исследование, каким является диссертация М.С. Бочарникова, не лишено мелких огрехов и не может не вызывать некоторых вопросов.

1. Часть замечаний относится к литературному обзору и уже упоминалась в тексте отзыва. Наиболее существенное из них касается раздела 1.5, посвященного математическому моделированию и, при этом, полностью лишено каких-либо математических выражений. Такое представление литературного материала выглядит тем более странно, учитывая подробный анализ этих моделей в разделе 2.3 экспериментальной части. Именно в литературном обзоре встречаются досадные опечатки в представлении символов химических элементов: Ni вместо H (уравнение 5), Fr вместо Er и Ca вместо Ga (стр. 25).

2. Еще один вопрос относится к литературному обзору. На стр. 29-30 автор анализирует данные о влиянии теплопроводящих добавок к металлогидридным материалам на коэффициент теплопроводности получаемых композиций. Обращает на себя внимание тот факт, что одни и те же добавки оказывают существенно различный эффект на весьма близкие по составу сплавы. Чем это можно объяснить?

3. В разделе 3.3 на рисунках 29-31 наряду с экспериментальными точками представлены «расчетные кривые». Как эти кривые были получены? Какую дополнительную информацию по отношению к экспериментальным данным они несут?

4. В разделе 4.5.1 автор отмечает, что «первоначальное тестирование математической модели было проведено на доступных литературных данных [68, 160]. Результаты расчета хорошо совпали с экспериментальными данными для всего диапазона варьируемых в эксперименте параметров». Однако ни сами данные, ни результаты расчета в работе не приводятся. Вероятно, имело бы смысл представить их хотя бы в качестве приложения, если автор считает такого рода верификацию важной для последующих проведенных теоретических исследований.

5. При объяснении причин более выраженной деградации соединения LaNi_5 по сравнению с $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ автор явно склоняется в пользу частичного гидрогенолиза, а не окисления. Принимается ли при этом во внимание, что именно первая ступень компрессора (LaNi_5) подвержена многократному воздействию неочищенного водорода и фактически является геттером для всех содержащихся в нем примесей? В то же время присутствие гидроксида лантана, которое однозначно указывало бы на протекание гидрогенолиза в деградированном сплаве, весьма спорно, так как основные рефлекссы этой фазы из-за наложения сложно идентифицировать (рисунок 100).

Все сделанные замечания не относятся к категории критических, их, скорее, можно рассматривать как приглашение к дискуссии или пожелания к выбору направления дальнейшего развития исследований. Общий высокий уровень диссертации М.С. Бочарникова не подвергается сомнению. Это качественное научное исследование, удачно сочетающее в себе интересную теоретическую составляющую и несомненно значимый практический выход.

Диссертационная работа "Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода высокого давления для систем аккумулирования энергии" удовлетворяет всем критериям, определенным в п.9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Бочарников Михаил Сергеевич, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.01 – энергетические системы и комплексы.

Отзыв составлен официальным оппонентом, профессором химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, доктором химических наук, доцентом **Клямкиным Семеном Нисоновичем**.

Официальный оппонент,
профессор химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
д.х.н., доцент

С.Н. Клямкин

06.11.2019

119234, Москва г, Ленинские Горы ул, 1, 3
Телефон: 8 (495) 939-45-76
E-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор



С.Н. Калмыков

119234, Москва г, Ленинские Горы ул, 1, 3
Телефон: 8 (495) 939-35-71
E-mail: dekanat@chem.msu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет МГУ

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3
8 (495) 939-16-71, <http://chem.msu.ru>.