

ВОДОРОДНАЯ МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ УКРАИНЫ

Е.Н.Любименко, М.В. Гольцова  
Донецкий национальный технический университет

*Проведені експериментальні дослідження щодо формозмін пластини з чистого паладію під впливом тиску водню при підвищених температурах. Отримані результати показують, що вигин паладію при насиченні воднем є пружним навіть в умовах, коли при механічних навантаженнях він вже становить пластичним. Це демонструє особливу природу напружень, викликаних воднем, від чисто механічних напружень.*

Донбасс, обладая наибольшими запасами угля, не располагает собственными запасами природного газа, что обуславливает необходимость его импорта. Между тем, технология получения генераторного газа методом газификации угля насчитывает уже более 200 лет и с успехом используется в развитых странах мира[1]. Очень важно, что газификация угля позволяет добиться серьезных преимуществ: во-первых, она переводит твердый, трудно транспортируемый уголь в транспортабельную газообразную форму, обладающую большими технико-экономическими преимуществами для теплоэнергетических технологий. Во-вторых, решает ряд экологических проблем.

Существует несколько технологических процессов газификации, и в составе генераторного газа, полученного любым из них, присутствует водород (от 20 до 56%, в зависимости от технологии). Это означает, что в современных условиях, когда мировое сообщество всё более ужесточает требования к охране окружающей среды, Донбасс находится в нескольких шагах от решения сразу двух проблем: получения собственного газообразного топлива и перехода к экологически чистой водородной энергетике.

К настоящему времени известно много методов очистки газов, но для получения высокочистого водорода из водородных смесей традиционно используется мембранная технология. Только она позволяет получать высокочистый водород с количеством примесей  $10^{-6} \div 10^{-8}\%$ . Кроме того, водородная мембранная технология позволяет решить комплекс различных проблем[2]:

- решить некоторые задачи водородной энергетики и технологии для производства, транспорта и хранения водорода как экологически чистого энергоносителя и технологического реагента для применения водорода в транспортных аппаратах и в промышленности,

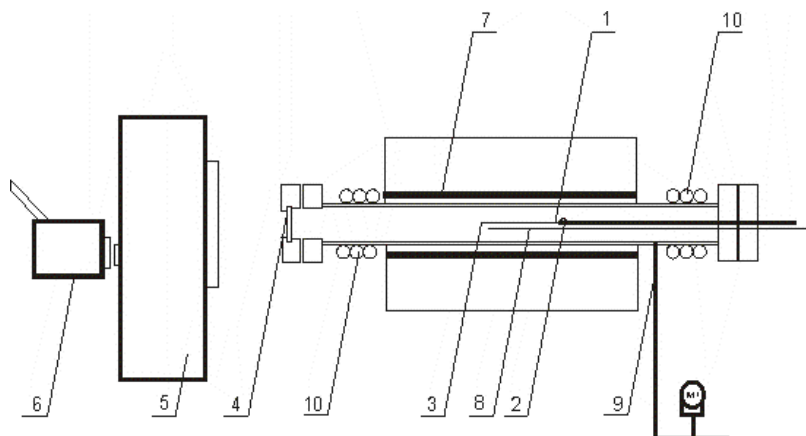
- создать новые безотходные и экологически чистые технологии разделения и утилизации промышленных водородсодержащих газов: отходящих газов синтеза аммиака и метанола, продуктов конверсии углеводородного пара, кокса и дутьевых газов, продуктов сгорания и т.д.;

- обеспечить металлургию дешевым высокочистым водородом для отжига электротехнических и нержавеющей сталей специального назначения и получать высокочистые редкие, цветные и благородные металлы;

- получать высокочистый водород для производства полупроводников, применения в пищевой, фармацевтической и некоторых других отраслях промышленности, в физических и химических экспериментах, и ряд других.

При этом, палладий – единственный металл, который пропускает водород и поэтому традиционно используется как материал для металлических мембран. Во время эксплуатации мембраны подвергаются повторно-переменным водородным, тепловым и механическим нагрузкам. Процесс диффузии водорода сопровождается объёмным расширением материала, что так же оказывает влияние на работоспособность мембран. Однако исключительную важную роль при проникновении водорода в палладий играют внутренние напряжения, индуцированные градиентами концентрации водорода. Эти напряжения называются водородными градиентными концентрационными напряжениями. В нашей работе была поставлена задача изучить закономерности поведения палладиевой пластины при воздействии на неё газообразного водорода и генерации в ней водородных градиентных концентрационных напряжений.

Для решения поставленной научной задачи была создана новая водородо-вакуумная установка (ВВУ-4), которая позволяет выполнить исследования вплоть до 350°C и в интервале рабочих давлений водорода от 0,01 МПа до 2,5 МПа.



**Рис. 1. Рабочая камера установки ВВУ-4 и блок для наблюдения:**

1– образец; 2– держатель; 3– свободный конец образца; 4– окно; 5– катетометр; 6– электропечь; 7– хромель–алюмелевая термопара; 8– патрубок; 9– холодильники.

Рабочая камера установки выполнена из нержавеющей стали Х18Н10Т. Отожжённый металлический образец в форме тонкой палладиевой пластинки (68x5,5x0,27 мм), предварительно с одной стороны электролитически покрывается медью (металл, не пропускающий водород), затем закрепляется одним концом в держателе, таким образом, чтобы сверху была сторона образца с медным покрытием. Другой конец образца свободный. После установки образца в рабочую камеру он подвергается дополнительному низкотемпературному вакуумному отжигу путем медленных нагревов до 200 °С со скоростью 3 °С/мин и последующих охлаждений с печью для снятия остаточных напряжений.

Нагрев образца и поддержание постоянной температуры осуществляется электропечью, температура контролируется хромель–алюмелевой термопарой. Газообразный водород подается и откачивается из рабочей камеры через патрубок, при этом давление водорода в рабочей камере можно повышать до 1 Мпа. Давление водорода измеряется манометром ЭКМВ-1У с классом точности 1,5.

В рабочей камере предусмотрено кварцевое окно, которое позволяет наблюдать «*in situ*» поведение свободного конца пластинки при водородном воздействии с одновременным измерением величины изгиба катетометром вплоть до ± 5 мм с точностью ±0,02 мм. Через это же кварцевое окно к установке подсоединяется видеочкамера Samsung и поведение пластинки в экспериментальных условиях регистрируется путём видеозаписи, которая далее расшифровывается в программах Pinnacle Studio или Adobe Premiere.

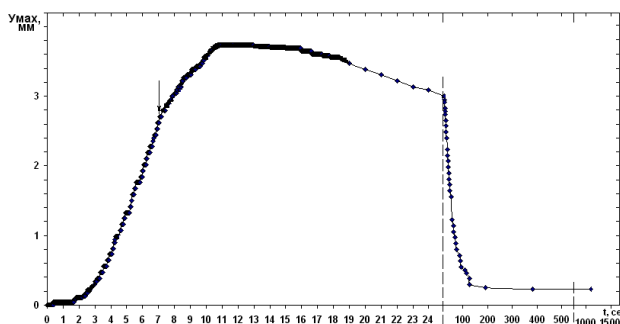
Общая схема экспериментов была такова. Образец в рабочей камере нагревался в вакууме до температуры эксперимента, выбранной из интервала (150-300°C), затем в рабочую камеру подавали водород до давлений от 0,3 до 3 МПа. После подачи водорода в рабочую камеру сразу регистрировали развитие изгиба пластинки, вызванное возникновением в ней градиентных водородо-концентрационных напряжений, обусловленных проникновением водорода в палладий. Длительность достижения максимальной величины изгиба например, при 220°C составила 10,36 с. По мере дальнейшего насыщения образца водородом стрела прогиба постепенно уменьшалась, что свидетельствовало о выравнивании напряжений в образце в результате всё более равномерного распределения водорода по сечению образца. Образец возвращался в исходное положение, при этом могло сохраняться некоторое остаточное формоизменение, не превышающее ~6% максимального формоизменения. Далее величина стрелы прогиба стабилизировалась и не изменялась в течение последующей выдержки.

При дегазации водорода из рабочей камеры создавался градиент концентраций водорода, обратный тому, который имел место при насыщении металла. В результате регистрировали обратный изгиб пластинки, со стрелой прогиба, максимальной в начальные этапы эвакуации водорода. Затем стрела прогиба постепенно уменьшалась, и образец возвращался практически обратимо в исходное положение.

В целом было выполнено 16 экспериментов при давлениях водорода от 0,03 до 0,3 МПа и при температурах от 110 до 350°C. Характерная кривая представляющая формоизменение (изменение стрелы прогиба образца) в зависимости от времени представлена на рис.3. где приведены экспериментальные данные об изменении величины стрелы прогиба пластинки во времени при 220°C при конечном давлении подаваемого водорода 0,1 МПа.

Важно, что непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке и нарастания давления водорода в течение времени напуска  $\Delta\tau_n = 7\text{с}$  образец претерпел существенный изгиб, величина которого отмечена на рис.2 стрелкой. В последующем при постоянном давлении водорода  $P_{H_2}$ , равном 0,1 МПа, образец продолжал интенсивно изгибаться и стрела прогиба достигла своего максимума  $y_{\max} = 3,7\text{ мм}$  через промежуток времени  $\Delta\tau_{\max} = 10,4\text{с}$  от начала подачи водорода. Затем, после некоторого периода (~9 с), когда изгиб образца лишь чуть уменьшился, образец стал медленно закономерно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента

концентрации водорода по сечению образца. Через 392 с от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ( $y_{ст}=0,2$  мм), которое в последующем в течении 820 с до завершения эксперимента оставалось неизменным. Подчеркнем, что  $y_{ст}$  составляет примерно 6% от величины максимального изгиба  $y_{max}=3,7$  мм. Качественно аналогичные временные зависимости  $y = f(t)$  были получены и при других давлениях водорода. Однако, в целом наблюдалась чёткая однотипная картина. При этом при постоянной температуре характер и величины изгиба пластинки зависели от конечного давления водорода.



**Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при одностороннем насыщении водородом при 220°С при подаче водорода и изобарической выдержке при  $P_{H_2} = 0,1$  МПа**

Водород, растворённый в палладии, существенно расширяет его кристаллическую решётку. При одностороннем насыщении водородом палладиевой пластинки возникают градиент концентрации водорода и градиент расширения кристаллической решётки. Соответственно, в металле генерируются концентрационные (градиентные) водородные напряжения, вызывающие изгиб консольно закреплённой пластинки. Максимальный изгиб пластинки, как можно полагать, соответствует максимальному уровню возникших внутренних градиентных напряжений. С течением времени водород все более равномерно распределяется по сечению образца, градиент расширения кристаллической решётки уменьшается, соответственно уменьшаются внутренние водородо-концентрационные градиентные напряжения, и образец возвращается к первоначальной форме. Несомненно, что сам факт «распрямления» пластинки свидетельствует о том, что возникающие градиентные напряжения не вызывали пластической необратимой деформации металла.

Обращаем внимание, что мы были в праве ожидать, что на определённом этапе нагружения водородом градиентные напряжения

достигнут уровня, превышающего предел упругости чистого палладия, и изгиб пластинки станет необратимым. Поэтому представляло интерес провести дополнительный эксперимент, аналогичный выше описанным, но при чисто механическом нагружении пластинки. Такой эксперимент, выполненный нами при чисто механическом нагружении палладиевой пластины при 20°C показали, что необратимая деформация наступала после достижения величины стрелы прогиба 4,06 мм. Однако, нагружение палладиевого образца водородом, описанное выше, дало принципиально иные результаты: при 220°C и  $P_{H_2} = 0,3 \text{ МПа}$  весьма большой изгиб образца (7,86 мм), почти вдвое превышающий максимальный обратимый изгиб при механическом нагружении, оказался полностью обратимым. Это является чрезвычайно важным и интересным экспериментальным результатом. Он демонстрирует принципиальное различие природы эффектов изгиба образца при его нагружении водородом, и при чисто механическом нагружении при приложении внешнего усилия.

Итак, описанные выше экспериментальные результаты однозначно указывают на то, что физическая природа индуцированного формоизменения (коробления) металла принципиально отлична от физической природы чисто упругого формоизменения, вызываемого внешней нагрузкой и (или) внутренними напряжениями, например, термоупругой природы. Иными словами, явление изгиба палладиевой пластинки при её одностороннем насыщении водородом нельзя рассматривать как чисто механическое явление, вызываемое только работой возникающих внутренних водородных концентрационных напряжений.

### **Выводы**

1. Обсуждены возможности использования водородной мембранной технологии для комплексного решения энергетических и экологических проблем Донбасса.

2. Проведены эксперименты по исследованию формоизменений палладиевой пластинки при её насыщении водородом.

3. Экспериментально установлено, что максимальные обратимые изгибы палладиевой пластины, при её одностороннем насыщении водородом могут достигать величин, практически в два раза больших, чем упругие обратимые изгибы палладиевой пластины под воздействием чисто механического нагружения. Это свидетельствует о фундаментальном отличии физической природы явления

обратимого изгиба пластины при её нагружении водородом и при чисто механическом нагружении металла.

#### **Библиографический список**

1. Иванов А.И. Перспективная технология получения заменителя природного газа / А.И.Иванов, В.В.Кравцов, Г.Г.Махов, В.А.Юргилевич, В.Г.Луговской // Вестник водородной энергетики и экологии. – 2004, № 1. – с. 29-31.
2. Гольцова М.В., Жиров Г.И. Палладиевые мембраны для получения особо чистого водорода: структурно фазовые превращения и надёжность эксплуатации / М.В. Гольцова, Г.И. Жиров //Тяжёлое машиностроение. – 2007, № 12. – с.29-32.