



**MUQOBIL ENERGIYA MANBALARI SOHASIDA TEXNOLOGIYALAR,
QURILMALAR VA INNOVATSION YECHIMLAR //ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ,
ТЕХНОЛОГИИ И УСТРОЙСТВА В ОБЛАСТИ АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ
ЭНЕРГИИ// INNOVATIVE SOLUTIONS, TECHNOLOGIES AND DEVICES IN THE FIELD OF
ALTERNATIVE ENERGY SOURCES**

УДК: 620.93

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ПОРИСТЫХ АБСОРБЕРАХ

*Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан – доктор технических наук DSc,
ORCID 0000-0003-1156-6459, E-mail fayz@bk.ru*

*Парпиев Одилхужа Раимхужаевич - кандидат физико-математических наук,
E-mail o.parpiev@imssolar.uz ,*

*Шерматов Жавахир Зафарович – доктор философии PhD,
E-mail: shermatov-82@bk.ru*

Институт материаловедения АН РУз, Узбекистан, 100084, г.Ташкент, ул.Бодомзор йули 2-Б

*Для контактов: Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан – д.т.н.,
E-mail: fayz@bk.ru*

Аннотация. Введение. Основным критерием определения эффективности материалов для абсорберов водорода является подход, что материалы для хранения водорода должны удовлетворять ряду незамысловатых свойств – удерживать его в большом количестве при комнатной температуре, быстро высвободить его при не слишком высоких температурах, не разрушаться. Однако материал, который в полной мере соответствует запросам, так до сих пор и не был разработан. Поиск новых материалов и различные предлагаемые решения проблемы были освещены в ряде недавних обзорных статей. Поэтому разработка абсорбера водорода на основе недорогого пористого материала цеолитового состава является актуальной.

Методы и материалы. Существуют различные способы решения этой проблемы, одним из важнейших из которых является использование метода выгорающих добавок и поливинил хлора (ПВХ). Использование ПВХ является наиболее экономичным и доступным методом получения пористой керамики заданного состава. В исследованиях были использованы органические добавки – шелуха риса и ПВХ.

Результаты. Получены материалы алюмосиликатного состава с удельной поверхностью $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ могут быть использованы как абсорберы водорода с адекватным числом от 3 мас.% до 13 мас.% в температурном интервале 100°C до 190°C .

Заключение. Созданный абсорбер на основе пористой керамики цеолитового состава является высокоэффективным.

Ключевые слова: водород, получение, хранение, гидриды, абсорберы, пористая керамика.

UDC: 620.93

HYDROGEN STORAGE IN POROUS ABSORBERS

*Paizullakhanov Muhammad-Sultankhan – Doctor of Technical Sciences DSc,
ORCID 0000-0003-1156-6459, E-mail fayz@bk.ru*

*Parpiev Odilhuzha Raimkhuzhaevich - candidate of physical and mathematical sciences,
E-mail o.parpiev@imssolar.uz*





Shermatov Zhavakhir Zafarovich – Doctor of philosophy PhD,
mail shermatov-82@bk.ru

e-E-

Institute of Materials Science of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, 100084, Tashkent, Bodomzor Yuli street 2-B

Abstract. Introduction. The main criterion for determining the effectiveness of materials for hydrogen absorbers is the approach that materials for storing hydrogen must satisfy a number of simple properties - retain it in large quantities at room temperature, quickly release it at not too high temperatures, and not collapse. However, a material that fully meets the needs has not yet been developed. The search for new materials and various proposed solutions to the problem have been highlighted in a number of recent review articles. Therefore, the development of a hydrogen absorber based on an inexpensive porous material of a zeolite composition is relevant.

Methods and materials. There are various ways to solve this problem, one of the most important of which is the use of the burn-out additive method and polyvinyl chloride (PVC). The use of PVC is the most economical and affordable method for producing porous ceramics of a given composition. The studies used organic additives - rice husk and PVC.

Results. The obtained materials of aluminosilicate composition with a specific surface area of 2500 cm²/g can be used as hydrogen absorbers with an aspect number from 3 wt.% to 13 wt.% in the temperature range of 100°C to 190°C.

Conclusion. The created absorber based on porous ceramics of a zeolite composition is highly efficient.

Key words: hydrogen, production, storage, hydrides, absorbers, porous ceramics.

UDK: 620.93

VODORODNI G'OVAKLI ABSORBERLARDA SAQLASH

Payzullaxonov Muhammad-Sultonxon – texnika fanlari doktori (DSc)

ORCID 0000-0003-1156-6459, E-mail fayz@bk.ru

Parpiev Odilxuja Raimxujaevich – fizika-matematika fanlari nomzodi,

E-mail: o.parpiev@imssolar.uz

Shermatov Javahir Zafarovich – falsafa doktori PhD,

E-mail: shermatov-82@bk.ru

O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Materialshunoslik instituti,

O'zbekiston, 100084, Toshkent sh., Bodomzor yo'li ko'chasi 2-B

Muloqot uchun: Payzullaxonov Muhammad-Sultonxon – texnika fanlari doktori,

Elektron pochta: fayz@bk.ru

Annotatsiya. Kirish. Vodorod absorberlari uchun materiallarning samaradorligini aniqlashning asosiy mezonlari vodorodni saqlash uchun materiallar bir qator oddiy xususiyatlarni qondirishi kerak - uni xona haroratida ko'p miqdorda ushlab turishi, unchalik yuqori bo'lmagan haroratlarda tezda chiqarilishi va qulab tushmasligi kerakligi haqidagi yondashuv. Biroq, ehtiyojlarni to'liq qondiradigan material hali ishlab chiqilmagan. Yangi materiallarni izlash va muammoni hal qilish uchun taklif qilingan turli xil yechimlar so'nggi bir qator sharh maqolalarida ta'kidlangan. Shu sababli, zeolit tarkibidagi arzon g'ovakli materialga asoslangan vodorod absorberini ishlab chiqish dolzarbdir.

Usul va materiallar. Ushbu muammoni hal qilishning turli usullari mavjud, ulardan biri kuydiruvchi usuli va polivinilxlor (PVX) dan foydalanishdir. PVXdan foydalanish ma'lum tarkibdagi g'ovakli keramika ishlab chiqarishning eng iqtisodiy va arzon usuli hisoblanadi. Tadqiqotlarda organik qo'shimchalar - guruch qobig'i va PVX ishlatilgan.





Natijalar. Olingan o'ziga xos sirt maydoni $2500 \text{ sm}^2/\text{g}$ bo'lgan aluminosilikat tarkibidagi materiallar 100°C dan 190°C gacha bo'lgan harorat oralig'ida og'irligi 3 dan 13 og'irlik % gacha bo'lgan vodorod absorberlari sifatida ishlatilishi mumkin. .

Xulosa. Tseolit tarkibidagi g'ovakli keramika asosida yaratilgan absorber yuqori samaradorlikka ega.

Kalit so'zlar: vodorod, ishlab chiqarish, saqlash, gidridlar, absorberlar, g'ovakli keramika.

Введение

Водород, обладающий уникальным комплексом физико-химических свойств, широко используется в различных технологических процессах. Высокая удельная энергоёмкость (142 МДж/кг или 39 кВтч/кг в три раза больше, чем у традиционных жидких углеводородов), отсутствие вредных продуктов при окислении водорода кислородом, возможность реализации такого процесса в топливных элементах с КПД более 50% - все это способствует бурному росту исследований в области технологий водородной энергетики. Одна из основных проблем, препятствующих практическому использованию водорода во многих областях, связана с низкой эффективностью его хранения и транспортировки.

Сегодня в Узбекистане реализуются большие реформы в сфере развития возобновляемой и водородной энергетики. Организовано строительство завода по производству зеленого водорода на электролизере мощностью 20 МВт с выпуском 3 000 тонн водорода ежегодно.

Энергетические установки на топливных элементах имеют самый высокий на сегодняшний день КПД – 80%, а среднегодовая производительность топливного элемента составляет $19\,710 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ по цене $0,0766 \text{ \$/кВт}\cdot\text{ч}$ [1]. Такая цена является высокой по сравнению с стоимостью электрической энергии, поставляемой из городской электросети. Однако этот опыт может быть интересен в условиях дефицита электрической энергии и природного газа.

Следует отметить, что если водород в будущем станет жизнеспособным энергоносителем, то проблема его хранения становится одной из основных проблем в водородной энергетике [2]. Следует особо подчеркнуть, что системы водородного аккумулирования энергии, в отличие от других электрохимических систем (аккумуляторы и т.п.), обеспечивают длительное хранение запасенной энергии, т.к. для них не характерен саморазряд при хранении, и отсутствует зависимость энергетической емкости от температуры [3]. В работе [4] обоснована целесообразность использования твердотельного накопителя – абсорбера водорода с точки зрения емкости хранения, диапазонов рабочих температур и давлений, устойчивости к загрязнениям, долговременной циклической стабильности и стоимости.

Физические методы хранения водорода [5] основаны на компрессировании и ожижении. В первом случае используются газовые баллоны, подземные резервуары, стеклянные микросфер. А во втором - жидкий водород можно хранить в стационарных и транспортных криогенных контейнерах. Химические методы хранения водорода основаны на процессах сорбции водорода в материалах (металлогидриды, цеолиты и родственные им соединения, активированный уголь, карбоновые наноматериалы, фуллерены, аммиак, губчатые титан и железо).

Указанные методы хранения водорода имеют недостатки, связанные с дополнительными технологическими операциями – перевод газообразного водорода в сожжённое или жидкое состояние, что требует больших финансовых и энергетических затрат [6-9]. Так же не лишены недостатка и металлогидридные материалы что требуют создания специальных стерильных камер с высоким вакуумом. Кроме того, указанные методы имеют различную, невысокую, иногда и низкую эффективность. Например, гидриды металлов в зависимости от атомного веса металла относительно водорода, могут



вместить водород в количестве до 7 мас.% (в гидриде магния MgH_2) и 11 мас.% (в гидриде алюминия AlH_3) [10]

Так следует отметить, что основным критерием определения эффективности материалов для абсорберов водорода является подход, что материалы для хранения водорода должны удовлетворять ряду незамысловатых свойств – удерживать его в большом количестве при комнатной температуре, быстро высвобождать его при не слишком высоких температурах, не разрушаться. Однако материал, который в полной мере соответствует запросам, так до сих пор и не был разработан. Поиск новых материалов и различные предлагаемые решения проблемы были освещены в ряде недавних обзорных статей [11-17].

Целью данной работы была разработка абсорбера водорода на основе недорогого пористого материала цеолитового состава.

Методы и материалы

В экспериментах по синтезу материалов нами были испробованы множество составов для получения пористой керамики. Пористую керамику получали методом ввода выгорающих добавок в матрицу керамической массы состава Ангренский каолин АКС-30 + Паркентский диатомит. Химические составы компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых материалов

Table 1.

Chemical composition of raw materials

СЫРЬЕ	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	летучие примеси
Ангренский каолин	36,91	2,52	46,84	0,04	0,42	0,24	0,22	12,81
Паркентский диатомит	5,65	3,38	88,23	0,34	0,87	0,62	0,82	-

Ангренский каолин предварительно плавил на солнечной печи по выше описанной технологии. Плавленый материал мололи мокрым способом в шаровой мельнице до тонины 63мкм.

Выбор диатомита неслучаен. Так как он обычно представляет рыхлую структуру, его пористость достигает до 92 %. Содержание SiO_2 по массе составляет от 62 до 97 %. В качестве примесей в составе могут присутствовать тонкий песок (не более 10 %), глинистые минералы и органическое вещество (в небольшом количестве).

В качестве выгорающих добавок нами были использованы уголь, кокс, опилки тутовника, шелуха риса, поливинилхлорид (ПВХ) На базе выбранных сырьевых материалов приготавливали шихтовые составы (табл.2).

Таблица 2.

Химический состав сырьевых материалов

Table 2.

Chemical composition of raw materials

Состав	I	II	III	IV
Ангренский каолин	43	30	20	10
Паркентский диатомит	50	60	65	70
Выгорающие добавки	7	10	15	20

Технология получения пористой керамики включала следующие операции:

- приготовление шихты заданного состава;
- мокрый помол в шаровой мельнице;
- сушка при $200^\circ C$;
- формование в виде таблеток диаметром 20мм;





- обжиг при температуре 1150°C в течение 2 часов;
- медленное охлаждение в печи.

Полученные материалы алюмосиликатного состава, синтезированные из сырья, плавленого на солнечной печи имели следующие показатели:

- плотность 375 - 550 кг/м³;
- удельной поверхностью 2500 см²/г;
- проявляют прочность при сжатии 3,7 - 4,9 МПа.

Такие материалы могут быть использованы как абсорберы водорода для физического связывания водорода в порах силами Ван дер Вальса при высоких (30 – 50 атм) давлениях.

Эти данные с учетом значения плотности водорода 0,09 кг/м³ в нормальных условиях (300К, 1 атм) позволяют рассчитать аспектное число для пористого материала в нормальных условиях как

$$\alpha = \frac{m_{H_2}}{M_{abs}} \times 100\%,$$

где α – аспектное число, m_{H_2} – масса поглощенного водорода, M_{abs} – масса материала абсорбера. В таблице 3 приведены значения водопоглощения для разработанных составов.

Таблица 3.

Химический состав сырьевых материалов

Table 3.

Chemical composition of raw materials

Состав	I	II	III	IV
Водопоглощение, %	9	12	16	23

Результаты

Анализ показал, что пористость материалов априори связана с водопоглощением. Для материалов такого состава водопоглощение составляло от 10 до 23%, что свидетельствует о соответствующей пористости материала. Таким образом, чем выше пористость, тем больше водорода поглощает материал.

На рис.1 показана зависимость аспектного числа от экспериментально разработанных составов материалов. Аспектное число сильно зависит от плотности и удельной поверхности материала абсорбера. Видно, что при 200°C аспектное число изменяется от состава к составу. Максимальное значение аспектного числа (4,3 мас%) соответствует составу IV, т.е. способность абсорбировать водород сильно связана с содержанием диатомита 70 мас.% и выгорающих добавок 20 мас.%.

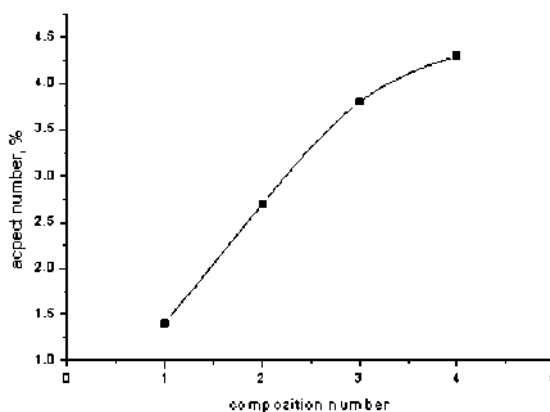


Рис.1. Зависимость аспектного числа от экспериментально разработанных составов материалов.

Fig. 1. Dependence of the aspect number on experimentally developed material compositions.

На следующем этапе экспериментов нами разработан материал на основе оксида алюминия.

Исходное сырье, использованное для получения пористой керамики, соответствовало химическому составу, приведенному в таблице 4. Химический анализ проводили на установке Ташкентского химико-технологического института.

Таблице 4.

Химический состав исходного состояния сырьевого материала.

Table 4.

Chemical composition of the initial state of the raw material.

Оксид	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Содержание, мас.%	67,12	0,21	25,21	6,88	0,02	0,56

Как видно из таблицы 4 основными элементами в керамическом материале является оксид алюминия 67мас.%, оксид кремния 25,2мас.% и оксид натрия 6,9мас.%.

На рис.2 приведена рентгенограмма разработанного нами материала на основе оксида алюминия.

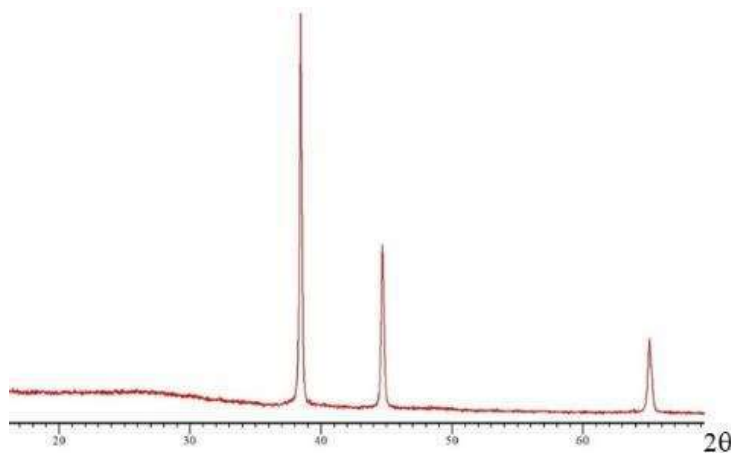


Рис.2. Рентгенограмма разработанного нами материала на основе оксида алюминия.

Анализ рентгенограммы показывает, что материал является однофазным и имеет цеолитовую структуру алюмосиликата натрия AlSiNaO с параметром решетки $a=4,056$ нм, пространственной группы Fm3m.

На рис.3 приведена зависимость аспектного числа от температуры. Видно, что с ростом температуры растет значение аспектного числа от 3мас.% при температуре 100°C до 13мас.% при 190°C.

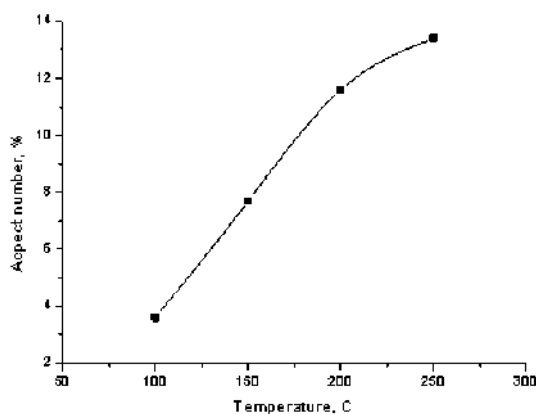


Рис.3. Зависимость аспектного числа от температуры.

**Fig. 3. Dependence of aspect number on temperature.**

Такой материал является хорошим абсорбером водорода при температуре 190°C и аспектное число для него составило 13,24мас.%.

Теперь можно оценить эффективность использования керамических пористых абсорберов в стальных реакторах. Допустим, что стальной реактор цилиндрической формы высотой 400мм при диаметре 300мм имеет внутренний объем 0,028м³.

В таком объеме содержится 450х0,028=12,6кг пористой керамики. Если насытить ее водородом при давлении 100атм то в нее можно ввести до (12,6х13,24)/100=1,67 кг водорода. Если стальной цилиндр самой использовать как сосуд контейнер для хранения водорода, то при давлении 80атм в нее можно ввести 9х0,028=0,25кг водорода.

Выводы

Показано, что материалы алюмосиликатного состава, синтезированные из сырья, плавленого на солнечной печи с удельной поверхностью 2500см²/г могут быть использованы как абсорберы водорода для физического связывания водорода в порах силами Ван дер Вальса при высоких (30 – 50атм) давлениях.

Выявлено, что аспектное число, т.е. способность материала поглотить водород при 200°C, изменяется от состава к составу. Максимальное значение аспектного числа (4,3мас%) соответствует материалу с содержанием диатомита 70мас.% и выгорающих добавок 20мас.%.

Показано, что пористый материал на основе алюмосиликата натрия AlSiNaO с параметром решетки а=4,056 нм, является хорошим абсорбером водорода. С ростом температуры процесса сорбции от 100°C до 190°C значение аспектного числа растет от 3мас.% до 13мас.%.

Литература

- [1] Бродач М.М., Шилкин Н. В. Использование топливных элементов для энергоснабжения зданий» «АВОК» за №3'2004
- [2] Kozlov S.I., Fateyev V.N. Hydrogen energy: current state, problems, prospects. Moscow: Gazprom BNII GAZ, 2009, 518 p.
- [3] Kulova T.L., Nikolayev I.I., Fateyev V.N., Aliyev A.Sh. Modern Electrochemical Systems of Energy Accumulation. Kimya Problemleri - Chemical problems. 2018, vol.16, no. 1, pp. 9-34.
- [4] Tzimas E., Filiou C., Peteves S. D., Veyret J. –B., Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective 2003: EUR 20995 EN, European Commission, The Netherlands, ISBN 92-894-6950-1 (2003)
- [5] Гладышева М.А. Доклад «Хранение водорода» / М.А.Гладышева [Электронный ресурс] // Конференция «Старт в науку» МФТИ, 2004. Режим доступа: <http://mirznani.com/a/188820/khranenie-vodoroda>
- [6] Фатеев В.Н., Алексеева Ю.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьева А.С., Алиев А.Ш. Проблемы аккумулирования и хранения водорода //chemical problems 2018 no. 4 (16)
- [7] Sanusi Kazeem Olajide, Sobowale Adeniyi Ademol, Oloyede Oloruntoba Oladapo, Ogundola Abayomi Cyril , Fadipe Abimbola Omoyemi, Aiyeola Sikiru Yommy, Adedoyin Kayode James. Hydrogen Storage Materials: A Review// International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 11, Issue 9, September-2020 29-5518
- [8] Anshul Gupta, Gino V. Baron, Patrice Perreault, Silvia Lenaert, Radu George Ciocarlan, Maarten Houllberghs, Eric Breynaert, Johan Martens, Clathrates: Next Generation Hydrogen Storage Materials// Energy Storage Materials. Volume 41, Pages 69-107



- [9] Факиоглу Э., Юрум И., Везироглу Т.Н. Обзор систем хранения водорода на основе бора и бористых соединений. Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2018;(7-9):86-94. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.07-09.086-094>.
- [10] Eberle U., Arnold G., von Helmholt R., Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives, Journal of Power Sources 154 (2006) 456-460
- [11] Sandrock G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 877-888
- [12] Schlapbach L., Züttel A., Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature 414 (2001) 353-358
- [13] Grochala W., Edwards P. P., Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, Chemical Reviews 104(3) (2004) 1283-1315
- [14] Schüth F., Bogdanović B., Felderhoff M., "Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage" Chemical Communications 20 (2019) 2249-2258
- [15] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2020) 1121-1140
- [16] Sheetal Kumar dewangan, Man Mohan, Vinod Kumar, Byungmin Ahn. A comprehensive review of the prospects for future hydrogen storage in materials-application and outstanding issues// International Journal of Energy Research 46(260) 2022, p.123-128
- [17] Zhijie Chen, Kent O.Kirlikovali, Karam B. Idrees,Megan C.Wasson, and Omar K.Farha Porous materials for hydrogen storage// Chem8,693–716,March10,2022

Correspondence: Payzullakhanov Muxammad-Sultyanxan – Doctor of sciences (DSc),
E-mail: fayz@bk.ru

