

Э.Э.Шпильрайн
С.П.Мальшченко
Г.Г.Кулешов

Введение в водородную энергетику



Энергоатомиздат

ozon.ru

ББК 31.6

Ш 83

УДК 620.93:662.769.21

Д6-84
54148

384-925862

Государственное издательство научно-технической литературы СССР

Рецензент чл.-корр. АН СССР В. П. Беляков

Шпильрайн Э. Э. и др.

Ш 83 Введение в водородную энергетику /Э. Э. Шпильрайн, С. П. Малышенко, Г. Г. Кулешов; Под ред. В. А. Легасова. — М.: Энергоатомиздат, 1984.— 264 с., ил.

В пер.: 1 р. 20 к. 2750 экз.

Рассматривается круг проблем, охватываемых понятием «Водородная энергетика». Описаны физико-химические свойства водорода как наиболее универсального энергоносителя. Изложены традиционные и перспективные методы получения водорода, описаны циклы и схемы соответствующих установок. Рассмотрены вопросы хранения и транспорта водорода, использования его в качестве энергоносителя и сырья в различных отраслях народного хозяйства. Дан технико-экономический анализ различных энергетических установок с использованием водорода.

Для инженеров, работающих в области энергетики и энерго-технологии, аспирантов и студентов энергетических специальностей вузов.

Ш 2303010000-493
051(01)-84 177-84

ББК 31.6
6П2

Эвальд Эмильевич Шпильрайн
Станислав Петрович Малышенко
Геннадий Георгиевич Кулешов

ВВЕДЕНИЕ В ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ

Редактор издательства И. В. Волобуева
Художественный редактор В. А. Гозак-Хозак
Технический редактор Н. П. Собакина
Корректор М. Г. Гулина
ИБ № 2677

Сдано в набор 08.03.84 Подписано в печать 10.11.84. Т-21340
Формат 84×108¹/₃₂ Бумага типографская № 2 Гарнитура литературная
Печать высокая Усл. печ. л. 13,86 Усл. кр.-отт. 13,86. Уч.-изд. л. 16,59
Тираж 2750 экз. Заказ 12 Цена 1 р. 20к.

Энергоатомиздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
113054, Москва, М-54, Валовая, 28

© Энергоатомиздат, 1984

Предисловие	5
Предисловие редактора	6
Глава первая	
Области применения водорода и источники энергии для его производства	
1.1. Физико-химические свойства водорода	18
1.2. Объем и структура потребления водорода	22
1.3. Методы производства водорода из природных топлив	30
1.4. Источники энергии для получения водорода	37
Глава вторая	
Получение водорода с помощью угля	
2.1. Методы производства водорода с помощью угля	50
2.2. Схемы установок для получения водорода	56
2.3. Экономические показатели процессов получения водорода с помощью угля	64
Глава третья	
Получение водорода из воды путем электролиза	
3.1. Физико-химические основы процесса электролиза воды	70
3.2. Основные типы электролизеров и их характеристики	80
3.3. Электролиз морской воды	93
3.4. Техничко-экономические показатели производства водорода путем электролиза воды	94
Глава четвертая	
Термохимические и комбинированные методы получения водорода из воды	
4.1. Термодинамические основы термохимического разложения воды	102
4.2. Термохимические циклы производства водорода из воды	113
4.3. Комбинированные циклы производства водорода из воды	123
4.4. Разделение компонентов	131
4.5. Техничко-экономические показатели термохимических и комбинированных методов получения водорода из воды	137
Глава пятая	
Другие методы получения водорода из воды	
5.1. Плазменнохимические методы получения водорода	142
5.2. Прочие методы получения водорода	157

Глава шестая

Хранение, транспорт и распределение водорода

6.1. Хранение, транспорт и распределение газообразного водорода	164
6.2. Ожижение водорода и его хранение, транспорт и распределение при низких температурах	173
6.3. Применение гидридов металлов и интерметаллических соединений для хранения водорода	181
6.4. Аккумулирование водорода в инкапсулированном и химически связанном жидком состояниях	191

Глава седьмая

Процессы потребления водорода и перспективы их развития

7.1. Товарный и энерготехнологический водород	195
7.2. Перспективы использования водорода в энергетике	200
7.3. Использование водорода в химии и других отраслях народного хозяйства	217
7.4. Использование водорода в межотраслевых энерготехнологических комплексах	221
7.5. Перспективы применения водорода и синтетических топлив в автомобильном транспорте	227
7.6. Перспективы применения жидкого водорода в авиации	245
Заключение	255
Список литературы	256

Настоящая книга посвящена проблеме, которая в последнее время приобрела большую популярность и вызывает интерес широкой научной общественности. За рубежом вышло несколько книг, более или менее полно охватывающих круг вопросов, относящихся к водородной энергетике.

В Советском Союзе, несмотря на то что есть много групп и отдельных специалистов, активно работающих в различных областях этой проблемы, подобной книги не было.

Авторы взяли на себя смелость восполнить этот пробел, хотя отдают себе отчет в том, что предлагаемая книга охватывает далеко не все аспекты проблемы. Будучи теплофизиками, авторы, естественно, сконцентрировали свое внимание на направлениях, в которых они либо сами непосредственно работают, либо могут достаточно квалифицированно судить о работе других авторов.

При написании книги авторы пользовались обширной оригинальной литературой, имеющейся по этой проблеме, и материалами четырех международных конференций по водородной энергетике. При оценке различных направлений и разработок авторы принимали во внимание материалы Комиссии АН СССР по водородной энергетике. Особенно ценными были советы председателя и заместителя председателя Комиссии академиков АН СССР М. А. Стариковского и В. А. Легасова, членов Комиссии — чл.-кор. АН СССР Д. П. Великанова и И. Я. Емельянова, чл.-кор. АН УССР А. Н. Подгорного, доктора хим. наук проф. К. Н. Семененко, доктора техн. наук А. Н. Проценко, кандидатов технических наук Ю. Ф. Чернилина, Ю. А. Сарумова, В. А. Черняева, А. Я. Столяревского, канд. хим. наук Э. К. Назарова и многих других. Всем им авторы выражают сердечную признательность. Авторы благодарят чл.-кор. АН СССР В. П. Белякова за обстоятельную рецензию, которая помогла улучшить рукопись. Авторы глубоко благодарны О. В. Назаровой за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

Авторы

Понятие «водородная энергетика» появилось в литературе около 10 лет назад в период так называемого энергетического кризиса. В это время широким слоям населения развитых стран мира стало ясно то, о чем и ранее говорили специалисты — запасы органического топлива, и прежде всего дешевого топлива, на Земле ограничены, а темпы их расходования столь велики, что пора задуматься об альтернативных системах энергообеспечения человечества.

Ядерная энергия деления, а впоследствии, возможно, и синтеза уже в то время рассматривалась как практически неисчерпаемый первичный источник энергии, способный в сочетании с возобновляемыми источниками энергии полностью обеспечить людей энергией на обозримое будущее. Однако для того, чтобы быть использованной во всех возможных областях потребления, ядерная энергия нуждается в посреднике — энергоносителе, который мог бы донести энергию в то место, где она нужна, и в том виде, в котором может использовать ее потребитель.

Современная система энергоснабжения в промышленности, сельском хозяйстве и бытовом секторе включает электроснабжение, теплоснабжение — централизованное и децентрализованное, газоснабжение (от магистральных газопроводов или баллонное), снабжение жидким моторным и энергетическим топливом и снабжение твердым топливом — углем, сланцем, торфом, дровами. Если первые две статьи энергоснабжения уже сегодня в той или иной мере покрываются или могут быть покрыты за счет ядерной энергии, то остальные статьи расхода энергии жестко привязаны к конкретным энергоносителям, представляющим собой естественное углеводородное сырье или продукты его переработки. Водород или искусственные топлива на его основе в системе водородной энергетики призваны заменить эти энергоносители.

Концепция водородной энергетики в наиболее «чистом» виде предполагает получение водорода на крупных предприятиях путем разложения воды с затратой ядерной энергии, транспорт водорода к центрам его потребления и распределение с последующим использованием его в ка-

честве топлива во всех тех случаях, где сегодня используются газ, жидкое или твердое топливо. Наиболее горячие приверженцы водородной энергетики предполагают даже использовать водород у потребителей для производства электроэнергии в топливных элементах и тем самым отказаться от централизованных систем электроснабжения.

В пользу водорода как универсального энергоносителя говорят многие обстоятельства.

1. Сырьем для получения водорода может быть вода, а для получения искусственных углеводов — еще и уголь, углекислый газ или природные карбонаты, т. е. запасы сырья практически не ограничены.

2. При сжигании водорода или искусственных топлив, полученных на его основе, образуется значительно меньше вредных веществ и требуются значительно меньшие затраты на мероприятия по охране окружающей среды, чем при сжигании природных жидких и газообразных топлив, в особенности сернистых.

3. Полученные топлива сравнительно легко транспортировать, хранить и аккумулировать.

4. Водород и искусственные топлива на его основе (например, метанол) могут использоваться в существующих автомобильных и авиационных двигателях при их относительно небольших переделках.

5. Водород широко используется в современной химии, нефтехимии, а в меньших масштабах — в металлургии, при металлообработке, в пищевой и других отраслях промышленности, и потребность в нем непрерывно возрастает.

Наряду с этим водород имеет и ряд недостатков. Он в 8 раз легче природного газа, а его объемная теплота сгорания меньше, чем у метана, в 3,3 раза. Водород более взрывоопасен, он образует с воздухом взрывоопасные смеси в значительно большем диапазоне концентраций, чем природный газ. Его температура ожигения при атмосферном давлении (20 К) существенно ниже, чем у природного газа (у метана — 108 К).

Эти обстоятельства привели к тому, что по мере развития идей водородной энергетики стали говорить не только о водороде, но и о возможных синтетических энергоносителях на его основе, свободных от его недостатков.

Как это часто бывает с новыми научно-техническими направлениями, развитие водородной энергетики проходит негладко. Первоначальный повсеместный энтузиазм и представления о том, что в ближайшем будущем наступит «водородная эра», сменились здоровым скептицизмом, что

знаменовало собой постановку во многих странах мира серьезных исследований, призванных определить реальные возможности и перспективы водородной энергетики в энергетической системе мира и отдельных его регионах в ближайшем и более отдаленном будущем.

Водородная энергетика с самого зарождения представляла собой пример плодотворного международного сотрудничества. Проблемы энергетики по самой своей сути интернациональны, и поэтому неудивительно, что по ним, как и по многим другим энергетическим проблемам, сложилась международная система обмена информацией. Основой ее являются регулярные собираемые Международной ассоциацией водородной энергетики раз в 2 года международные конференции. Последняя, V конференция состоялась в 1984 г. в Канаде. В Советском Союзе работы в этой области координирует Комиссия Академии наук СССР по водородной энергетике.

Как уже отмечалось, в перспективе проблемы водородной энергетики связываются с получением водорода из воды за счет затрат ядерной энергии. Разложение воды на водород и кислород требует значительного количества энергии, которая может быть сообщена в различных формах.

При использовании в качестве первичного источника ядерной энергии разложение воды можно осуществить путем радиоллиза, воздействуя на молекулу воды тем или иным корпускулярным или электромагнитным излучением, непосредственно сопутствующим ядерной реакции. Этот путь на сегодня представляется мало экономичным и, по-видимому, и в перспективе окажется лишь вспомогательным.

Можно использовать для разложения воды и преобразованную энергию — электрическую в процессах электролиза или плазмохимических и тепловую в термохимических процессах.

Преобразование ядерной энергии деления в электрическую — это сегодня хорошо освоенный процесс. Электроэнергия, производимая на АЭС, успешно конкурирует с электроэнергией, полученной на тепловых электростанциях, использующих органическое топливо. Однако ясно, что стоимость водорода, полученного этим путем, окажется сегодня выше, чем стоимость органического топлива, что ставит под сомнение целесообразность использования такого водорода для сжигания как заменителя органического топлива.

С другой стороны, в перспективе водород, получаемый электролизом, может оказаться дешевле, чем водород, получаемый из природных органических топлив, в связи с ростом цен на природные топлива.

Положение может оказаться еще более благополучным, если на производство водорода направлять так называемую «провальную» электроэнергию, о чем подробно сказано в книге.

Что касается термохимических процессов разложения воды с использованием ядерных источников тепла, то они, во всяком случае для рассматриваемых сегодня реакций, требуют температур не ниже 1000—1300 К. В настоящее время такие высокотемпературные ядерные реакторы существуют только как опытные и на пути их промышленного внедрения есть еще много нерешенных вопросов. Кроме того, экономические преимущества термохимических процессов не столь очевидны.

Интересной представляется возможность получения водорода из воды при использовании в качестве первичного источника энергии богатых запасов угля. Однако уголь непосредственно могут использовать далеко не все потребители. Метод разложения воды с помощью угля по существу является термохимическим. За счет добавления к реагирующей системе некоторого количества кислорода можно создать такие условия автотермической реакции, когда продуктом окажется практически чистый синтез-газ — смесь водорода и окиси углерода. Последняя может быть также превращена в водород за счет слабо экзотермической реакции с водяным паром, протекающей при невысоких температурах. Процессы получения синтез-газа с помощью угля сегодня отработаны в промышленном масштабе, однако применительно к задачам водородной энергетики их экономика пока неудовлетворительна.

Наконец, в качестве первичного источника энергии для получения водорода из воды часто называют солнечную энергию. В качестве промежуточной формы чаще всего называют электрическую энергию, хотя возможно и прямое разложение воды с помощью фотолиза. Сочетание солнечной энергии с получением водорода представляется достаточно заманчивым в связи с тем, что водород при этом может служить аккумулятором энергии, сглаживающим неравномерность поступления солнечной радиации. Такие схемы, в частности, представляют интерес для сравнительно мелких автономных потребителей, когда солнечно-водо-

родный комплекс может полностью удовлетворить разнообразные потребности в энергии и энергоносителе. К сожалению, и здесь экономика является пока причиной, сдерживающей практическое внедрение подобных комплексов.

Вообще возможность получения достаточно дешевого водорода — ключевой вопрос для развития водородной энергетики. Поэтому технико-экономический анализ тех или иных конкретных процессов получения водорода должен предшествовать принятию решения о его внедрении. Конечно, в первую очередь в этом случае следует сопоставить приведенные затраты на получение водорода с приведенными затратами на получение замещаемого им энергоносителя. Однако в некоторых случаях одного этого сопоставления недостаточно, ибо водород не тождествен замещаемому энергоносителю и его применение может дать дополнительные преимущества, которые также должны быть дополнительно оценены. Так, например, применение водорода в качестве авиационного топлива вместо керосина позволяет при той же взлетной массе самолета повысить дальность его полета или при той же дальности увеличить полезную нагрузку. Для ряда приложений существенно также, что водородный самолет может летать с большими сверхзвуковыми скоростями. Поэтому, несмотря на то что при сегодняшней конъюнктуре водород практически во всех случаях оказывается дороже замещаемых им энергоносителей, уже сейчас есть области применения, где несмотря на это целесообразно начинать его использовать.

В настоящее время во многих отраслях химической промышленности и нефтепереработке, потребляющих природные жидкие и газообразные топлива, в цикле производства конечных продуктов (аммиака, метанола и др.) в качестве промежуточного реагента используется водород, получаемый из природных топлив. В перспективе для энергообеспечения этих отраслей могут быть использованы ядерная энергия и уголь, а водород может быть получен из воды в электрохимических, термохимических, плазмохимических и других процессах. Применение таких энерготехнологических схем позволяет вытеснить природные органические топлива из энергоемких производств. В этом случае стоимость самого водорода как промежуточного продукта не имеет столь определяющего значения, и целесообразность реализации таких схем производства определяется изменением затрат на конечную продукцию при

замещении органических энергоресурсов ядерной энергией и углем. Поскольку дешевые органические энергоресурсы ограничены и в перспективе природный газ и нефть будут дорожать быстрее, чем ядерное топливо и уголь, следует ожидать, что создание таких крупномасштабных химических производств будет экономически оправданным в достаточно близкой перспективе.

Принимая во внимание, что для становления всякой новой технологии необходимы десятилетия, развертывание исследовательских работ во всех областях водородной энергетики представляется необходимым уже сейчас. Именно это обстоятельство, а также то, что проблемы водородной энергетики затрагивают интересы специалистов самых разных областей науки и техники, определило целесообразность издания этой книги.

Предлагаемая читателю книга представляет собой по существу введение в проблему. В ее основу положены проанализированные и критически отобранные оригинальные статьи, доклады на конференциях, результаты собственных исследований авторов. Разумеется, личные устремления авторов наложили определенный отпечаток на отбор материалов, на относительный объем отдельных глав и параграфов, расставляемые акценты. Но тем не менее книга даст достаточно объективное представление о сегодняшнем состоянии проблемы, о работах, ведущихся в основных направлениях, и о перспективах.

Наибольшее внимание в книге уделено проблеме получения водорода. Поскольку, как уже говорилось, в основе водородной энергетики лежит получение водорода путем разложения воды, собственно анализу существующих методов предпослано общее термодинамическое рассмотрение этого процесса. Такой подход позволяет подвести под казалось бы различные методы единую теоретическую базу.

Сегодня практически весь водород, потребляемый промышленностью, производят путем конверсии природного газа или путем переработки другого углеводородного сырья. В чистом виде этот путь лежит в стороне от основных задач водородной энергетики, поскольку он не ведет к экономии углеводородного сырья. Однако если теплоту, необходимую для конверсии или пиролиза, вводить не за счет сжигания части того же сырья, как это делается теперь, а за счет ядерной энергии или за счет сжигания угля, то такая технология также приведет к желаемой экономии углеводородного сырья. Поэтому для лучшего понимания этих процессов в книге кратко рассмотрены и

методы получения водорода из природного углеводородного сырья.

Получение водорода из воды рассматривается в книге в четырех главах, каждая из которых посвящена одному из возможных методов разложения воды — электрохимическому, термохимическому, с помощью угля и некоторым другим. В этих главах рассмотрены принципиальные основы соответствующих методов, наиболее типичные технологические схемы, оценено энергетическое совершенство и определены технико-экономические показатели. Отмечены также недостатки и нерешенные проблемы, на которых следует сосредоточить внимание в исследованиях ближайшего будущего.

Еще несколько лет назад в большом числе публикаций в качестве наиболее эффективного метода разложения рассматривался термохимический метод, основанный на так называемых термохимических циклах. В таких циклах основная реакция разложения воды осуществляется в несколько стадий (2—3 и более) с привлечением дополнительных реагентов, которые теоретически в конце цикла должны полностью возвращаться в исходное состояние. Этим способом удастся термическую реакцию разложения воды осуществить при умеренных температурах, достижимых для высокотемпературных ядерных реакторов. В ряде публикаций доказывалось, что этот термохимический путь заведомо экономичнее, например, электролиза, поскольку не сопровождается обычными энергетическими потерями, связанными с преобразованием теплоты в электроэнергию. В работах советских авторов было показано, что это не так и что в лучшем случае термохимический путь может иметь более высокий КПД, чем электролиз, лишь в той мере, в какой начальная температура термохимического цикла выше начальной температуры цикла электростанции. Кроме того, в последние годы выяснились многие трудности на пути реализации термохимических циклов, связанные с особенностями промежуточных реагентов. В связи с этим вновь оживился интерес к электролитическому методу получения водорода, и, в частности, были сформулированы условия, позволяющие существенно повысить эффективность электролизеров и снизить их стоимость. В этом направлении во многих странах, в том числе в Советском Союзе, активно ведутся исследования и опытно-конструкторские работы.

Учитывая преимущества и недостатки термо- и электрохимических методов разложения воды, были предложены

комбинированные циклы, реализация которых представляется наиболее простой. По-видимому, по этому пути будут осуществлены первые эффективные промышленные установки получения водорода из воды.

В последнее время в Советском Союзе предложен еще один перспективный комбинированный (электро- и термохимический) путь получения водорода из воды, в основе которого лежит неравновесное разложение CO_2 на CO и O_2 при низких температурах в условиях СВЧ-разряда. Собственно разложение воды осуществляется термохимически за счет хорошо известной реакции сдвига $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Этот метод сейчас отрабатывается на опытных установках и позволяет надеяться на получение более дешевого водорода.

Получение водорода с помощью угля объединяет проблемы водородной энергетики с проблемами получения из угля синтетических, в том числе моторных, топлив. В основе получения водорода с помощью угля лежит его газификация с использованием в качестве окислителей водяного пара, кислорода и углекислоты. При этом получается уже упомянутый выше синтез-газ, из которого путем осуществления реакции сдвига можно получить практически чистый водород. Эти процессы газификации сегодня широко применяются в промышленности, хотя целевым продуктом обычно является не водород, а синтез-газ, используемый как чистое, в частности бытовое, топливо. Но поскольку, как уже отмечалось, реакция сдвига хорошо освоена промышленностью, можно достаточно надежно подсчитать стоимость водорода, получаемого с помощью угля. При этом расчеты показывают, что водород, получаемый за счет газификации дешевого угля Канско-Ачинского бассейна, окажется не намного дороже, чем водород, традиционно получаемый из природного газа.

Наряду с производством важнейшим аспектом проблемы является хранение и транспорт водорода.

Принципы хранения и транспорта газообразного и жидкого водорода во многом сходны с таковыми для других газов, в частности для природного газа. Однако есть и отличия, связанные с уже отмечавшимися особенностями физико-химических свойств водорода. В результате как хранение, так и транспорт водорода оказываются технически более сложными и, следовательно, более дорогостоящими. Следует отметить, что опыт обращения с большими количествами и потоками водорода пока невелик, и по мере совершенствования техники упомянутые трудности, по-видимому, будут отпадать.

Применительно к водороду существует еще один тип хранения, особенно привлекательный для транспортных установок. Речь идет о хранении водорода в виде гидридов некоторых интерметаллических соединений, способных на каждую молекулу соединения связывать несколько атомов водорода. В результате плотность водорода в единице объема такого гидрида в ряде случаев превышает плотность жидкого водорода. На пути практического применения гидридного хранения водорода есть еще много нерешенных задач, однако этот путь, подробно рассматриваемый в книге, представляется достаточно перспективным.

В последнее время предложены новые методы хранения водорода — в инкапсулированном и химически связанном состояниях (жидкие гидриды). Их технические и экономические преимущества и недостатки еще не выявлены полностью — эти методы только начали изучаться, однако первые обнадеживающие результаты уже имеются. Эти новые методы также описаны в книге.

Наконец, говоря о водородной энергетике, следует сказать о том, как и для чего применяется водород сейчас и будет применяться в перспективе. Сегодня мировое производство водорода превышает 40 млн. т в год. Из них 70% используется в химической промышленности для производства аммиака, метанола, капролактама и других продуктов, около 25% — в процессах нефтепереработки и нефтехимии и 5—6% — в металлургии, пищевой и других отраслях промышленности.

Если предположить, что структура потребления останется прежней, то прогнозируется рост производства водорода к 2000 г. до 80—100 млн. т и более.

Однако в этой структуре потребления и в этом прогнозе нет новых статей, которые связаны с описанными выше концепциями водородной энергетики. Вопрос состоит в том, в какой мере и в какие сроки они будут реализовываться. По-видимому, новые области применения водорода будут прежде всего связаны с энерготехнологическими комплексами — энергохимическими, энергометаллургическими и т. п. Расчеты показывают, что уже при сегодняшней конъюнктуре ядерно-технологические водородные комплексы экономически более выгодны, чем традиционные. При этом экономический эффект оказывается наибольшим, если одновременно решаются как энергетические, так и технологические задачи. Перспективы таких комплексов во многом определяются успехом в освоении высокотемпературных ядерных реакторов, которые сегодня интенсивно разраба-

тываются. Но и комплексы, в которых водород получается электролизом в часы провала электрической нагрузки, оказываются экономически оправданными. Такой комплекс позволяет иметь в энергосистеме только обычные АЭС, работающие на базовую нагрузку, а переменность графика потребления электроэнергии удовлетворять, направляя избыточную электроэнергию на электролиз воды. При этом для непрерывной работы технологической части комплекса, использующей электролитический водород, должно предусматриваться промежуточное хранилище водорода достаточной вместимости.

Наряду с энерготехнологическими комплексами новой областью применения водорода или производных на его основе явятся транспортные установки. Уже сегодня находятся в опытной эксплуатации десятки автомобилей разных типов, использующих в качестве топлива водород или работающих на смесях водорода с обычными топливами. При этом решаются как вопросы собственно водородного двигателя, так и вопросы хранения водорода на автомобиле.

Определенный научный и технологический задел имеется в использовании водорода в авиации. В частности, фирма «Локхид» (США) еще на I Международной конференции по водородной энергетике докладывала об экспериментах с использованием водорода в самолетных двигателях.

Таким образом, уже сегодня проводятся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, сооружаются установки и устройства, изучаются, отрабатываются и осваиваются различные процессы, характерные для водородной энергетике и энерготехнологии.

Это делает выход в свет данной книги весьма своевременным. Мы надеемся, что книга привлечет внимание широкого круга ученых и инженеров к проблемам водородной энергетике, а это в свою очередь даст новый толчок развитию соответствующих работ.

Акад. АН СССР В. А. Легасов

Глава первая

Области применения водорода и источники энергии для его производства

В настоящее время человечество затрачивает большое количество первичных источников энергии в качестве топлива для производства электроэнергии, для технологических, бытовых и транспортных нужд, а также для нужд химии, нефтехимии и других отраслей промышленности. Большую часть природных органических топлив мы используем непосредственно, сжигая их в стационарных и транспортных установках. При этом около 20—25% исходных энергоресурсов используется для производства электроэнергии (предполагается, что эта цифра в будущем возрастет). По мере истощения и удорожания природных жидких и газообразных топлив их место в балансе первичных источников энергии будут занимать уголь и ядерная энергия, вначале на основе реакции деления, а в более отдаленной перспективе — и синтеза. Трудно предположить, чтобы ядерное топливо и уголь могли быть непосредственно использованы во всех тех случаях, где мы сегодня используем органическое топливо. Таким образом, возникает вопрос как о заменителях газообразных и жидких топлив, используемых как химическое сырье, так и о посредниках — энергоносителях, которые могли бы удобным образом передать энергию от ядерного топлива и угля многочисленным и разнохарактерным потребителям. По мнению многих авторов, эти функции могли бы выполнять водород и искусственные жидкие и газообразные топлива на его основе, получаемые из воды и угля с затратой первичных энергоресурсов [1, 2]. Вытеснение природных жидких и газообразных топлив из энерготехнологических производств в химии, нефтехимии, нефтепереработке, металлургии будет происходить путем создания крупных энерготехнологических комплексов, использующих ядерную энергию и уголь.

Большинство схем таких энерготехнологических комплексов, а также процессов и схем получения искусственных жидких и газообразных топлив с затратой ядерной энергии и путем переработки угля включают в себя в качестве важнейших элементов блоки для получения водоро-

да или водородсодержащих газов в сочетании с источником первичной энергии. Таким образом, определяющим для развития нескольких крупных направлений энергетики и энерготехнологии становится комплекс проблем, связанных с получением и использованием водорода, что и определяет название этого нового научного направления — водородная энергетика и технология.

Собственно проблема водородной энергетики и технологии включает несколько аспектов.

Во-первых, речь идет о разработке экономичных и технически приемлемых методов получения водорода. При этом в первую очередь должны рассматриваться методы получения водорода из воды, которые включают в себя электролиз, термохимические методы и их комбинации, фотоллиз, радиоллиз и некоторые другие. Далее интерес представляют методы получения водорода, связанные с переработкой угля. Наиболее распространенный в настоящее время метод получения водорода из природного газа не решает проблемы полного замещения газового топлива, однако представляет большой интерес в связи с возможностью производства водорода из природного газа с использованием ядерного топлива для компенсации теплового эффекта эндотермической реакции конверсии, что позволяет сэкономить до 40% природного газа.

Во-вторых, важным аспектом является хранение, транспорт и распределение водорода. Здесь необходимо рассматривать хранение, транспорт и распределение как газообразного, так и жидкого водорода, а также хранение водорода в связанном виде в гидридах и другие методы.

В-третьих, большой частью проблемы является изучение вопросов использования водорода в химической промышленности, энергетике, авиации и на транспорте, в нефтепереработке и нефтехимии, в металлургии и некоторых других отраслях народного хозяйства.

Разумеется, каждый из этих аспектов включает в себя вопросы техники безопасности, технологии, материаловедения, измерительной техники и многие другие.

Однако, прежде чем перейти к рассмотрению этих вопросов следует оценить существующие и перспективные масштабы производства и потребления водорода в различных областях народного хозяйства, а также общие особенности процессов производства, транспорта, хранения и использования водорода, связанные с особенностями энергоисточников, возможных потребителей и физико-химическими свойствами самого водорода как энергоносителя.

1.1. Физико-химические свойства водорода

Водород очень широко распространен в природе, он входит в состав многих органических и неорганических соединений (соединений водорода известно больше, чем какого-либо другого элемента) и встречается в свободном, несвязанном состоянии. В свободном состоянии при нормальных условиях водород является газом, не обладающим ни цветом, ни запахом, ни вкусом. В газообразной форме это самый легкий газ, в жидком (при $T < 33 \text{ K}$) и твердом (при $T < 13 \text{ K}$) состояниях — самые легкие жидкость и кристалл. Энергия связи для молекулы H_2 составляет $429 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, межъядерное расстояние — $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. Для молекулярного иона водорода H_2^+ энергия связи составляет $255 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, межъядерное расстояние $1,06 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Энергия ионизации атома водорода равна $1312 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, сродство к электрону $71 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молекулярный водород может существовать в шести изотопных модификациях: H_2 , HD , D_2 , DT , HT , T_2 . Последние 3 молекулы нестабильны.

Молекулярный водород, как и его изотопы тритий и дейтерий, в зависимости от относительной ориентации ядерных спинов атомов существует в двух модификациях: параводород ($p\text{H}_2$), который имеет антипараллельную ориентацию ядерных спинов и четные ротационные квантовые числа и ортоводород ($o\text{H}_2$), имеющий параллельные ядерные спины и нечетные ротационные квантовые числа.

Спонтанное превращение одной модификации в другую происходит настолько медленно, что эти модификации можно рассматривать как вещества, различающиеся термическими и другими физическими свойствами в широкой области параметров состояния. Заметные различия в свойствах этих газов наблюдаются при низких температурах ($T \leq 200 \text{ K}$) и относительно невысоких давлениях ($P \leq 10 \text{ МПа}$). В жидкой фазе $o \rightarrow p$ конверсия H_2 может происходить с заметной скоростью, особенно при наличии катализатора, и сопровождается выделением теплоты. Равновесный орто — пара состав водорода зависит от температуры. При относительно высоких температурах ($T > 200 \text{ K}$) состав практически постоянен и составляет 75% $o\text{H}_2$ и 25% $p\text{H}_2$. Водород такого состава называют нормальным водородом. При температуре вблизи нормальной точки кипения $T = 20,4 \text{ K}$ равновесный состав соответствует 99,8% $p\text{H}_2$. Водород такого состава в литературе иногда называют равновесным ($e\text{H}_2$). Физико-химические свойства водорода в газообразном и жидком состояниях изучались довольно подробно в различных лабораториях мира, и в настоящее время существует ряд подробных обзоров, обобщающих эти исследования [3—8]. Некоторые физико-химические свойства водорода приведены в табл. 1.1—1.4.

Как энергоноситель и топливо молекулярный водород обладает рядом уникальных характеристик: наивысшей теплотой сгорания на единицу массы (по низшей теплоте сгорания 1 т H_2 эквивалентна в

2* Таблица 1.1. Физико-химические свойства водорода

Газ при нормальных условиях ($T=273,15\text{ К}$ и $p=101\,325\text{ Па}$)						
Молекулярная масса M_{H_2} по шкале C_{12}	Плотность $\rho_{г'}$, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	Вязкость $\eta_{г'}$, $\text{Н}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	Теплопроводность $\lambda_{г'}$, $\text{Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$	Теплоемкость c_p , $\text{Дж}\cdot(\text{моль}\cdot\text{К})^{-1}$	Теплоемкость c_v , $\text{Дж}\cdot(\text{моль}\cdot\text{К})^{-1}$	Скорость звука a , $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
2,01594	$8,99\cdot 10^{-2}$	$8,24\cdot 10^{-5}$	1,2	24,4	15,95	725

Продолжение табл. 1.1

Форма водорода	Критическая точка			Нормальная точка кипения				Тройная точка			
	Давление $P_{к'}$, МПа	Температура $T_{к'}$, К	Плотность $\rho_{к'}$, кг·м ⁻³	Температура $T_{н.к'}$, К	Плотность $\rho_{газ'}$, кг·м ⁻³	Плотность $\rho_{ж'}$, кг·м ⁻³	Теплота испарения $\Delta H_{исп'}$, кДж·кг ⁻¹	Температура $T_{тр'}$, К	Давление $P_{тр'}$, Па	Плотность $\rho_{газ'}$, кг·м ⁻³	Плотность $\rho_{ж'}$, кг·м ⁻³
pH ₂	1,293	32,976	31,43	20,274	7,338	70,78	446,1	13,805	7042,1	0,134	77,03
mH ₂	1,297	33,22	30,67	20,39	1,350	70,98	454,2	13,95	7393,7		

Продолжение табл. 1.1

Жидкость (при $T=20\text{ К}$ и $p=101\,325\text{ Па}$)					Теплота плавления при 13,95 К $\Delta H_{пл'}$, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	
Поверхностное натяжение σ , $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$	Теплоемкость $c_{ж'}$, $\text{Дж}\cdot(\text{кг}\cdot\text{К})^{-1}$	Вязкость $\eta_{ж'}$, $\text{Н}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	Теплопроводность $\lambda_{ж'}$, $\text{Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$		Плотность твердого тела $\rho_{ТВ}$, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	
$1,912\cdot 10^{-3}$	$9,63\cdot 10^3$	$1,304\cdot 10^{-4}$	0,12	58,15	85,7	

Таблица 1.2. Орто—пара состав водорода при равновесии

Т, К	Содержание pH_2 (равновесный состав), %	Теплота конверсии oH_2 в pH_2 , Дж·моль ⁻¹	Теплота конверсии от нормального состава до равновесного, Дж·моль ⁻¹
10	99,9999	1417,86	1058,63
20	99,821	1417,86	1055,91
30	97,021	1417,86	1015,72
40	88,727	1417,78	896,94
50	77,054	1417,06	730,85
100	38,620	1295,56	177,48
200	25,974	440,45	4,14

Таблица 1.3. Кривая инверсии (кривая Джоуля—Томсона) для pH_2

Т, К	р, МПа	Т, К	р, МПа	Т, К	р, МПа
28	1,000	50	10,024	140	14,236
30	2,035	60	12,605	180	5,164
32	3,024	80	15,553	200	0,055
40	6,545	100	15,553		

Таблица 1.4. Кривые фазовых равновесий pH_2

Т, К	Твердое тело— жидкость		Жидкость—газ			Теплота испарения $\Delta H_{исп}$, кДж·кг ⁻¹	Теплота плавления $\Delta H_{пл}$, кДж·кг ⁻¹
	$P_{пл}$, МПа	$P_{ж}$, кг·м ⁻²	$P_{с}$, МПа	$P_{ж}$, кг·м ⁻²	$P_{газ}$, кг·м ⁻²		
14	0,597	77,37	0,008	76,87	0,14	453,88	59,53
16	7,112	80,60	0,022	75,07	0,34	452,89	64,49
20	22,707	86,36	0,093	71,10	1,24	448,92	78,87
25	46,316	92,51	0,329	64,49	4,02	411,22	100,20
30	74,008	—	0,823	53,83	10,88	292,17	125,00
40	140,639	—	—	—	—	—	185,52
50	221,496	—	—	—	—	—	257,45

Таблица 1.5. Характеристики водорода как топлива

Характеристика	Значение
Вышая удельная теплота сгорания, МДж·кг ⁻¹	142
Низшая удельная теплота сгорания, МДж·кг ⁻¹	120
Вышая объемная теплота сгорания, МДж·м ⁻³	12,8
Низшая объемная теплота сгорания, МДж·м ⁻³	10,8
Пределы воспламенения в воздухе, объемное содержание, %	4—75
Стехиометрическое отношение воздух—топливо по массе (состав воздуха: 21 % O ₂ , 78 % N ₂ , 1 % Ar)	34,5
Пределы воспламенения в кислороде, объемное содержание, %	4—95
Диапазон детонации в воздухе, объемное содержание, %	18—60
Диапазон детонации в кислороде, объемное содержание, %	15—90
Скорость распространения ламинарного пламени, см·с ⁻¹	310
Температура ламинарного пламени в воздухе при стехиометрическом составе смеси, К	2300
Температура самовоспламенения стехиометрической смеси в воздухе, К	850
Минимальная энергия, инициирующая воспламенение в стехиометрической смеси в воздухе при нормальных условиях, МДж	0,018
Минимальное расстояние гашения пламени, см	0,06

пересчете на условное топливо 4,1 т, а 1 м³ H₂*—3,6·10⁻⁴ т), широким диапазоном воспламенения, высокой температурой сгорания. Скорость распространения ламинарного пламени для водорода в 10 раз выше, а минимальная энергия, необходимая для индуцирования воспламенения в 16 раз меньше, чем для метана. Важным достоинством водорода как топлива является отсутствие в продуктах сгорания окиси углерода и радикалов CN_x. Некоторые характеристики водорода как топлива приведены в табл. 1.5.

Как химический реагент водород является активным восстановителем и в этом качестве широко используется в химии, металлургии, металлообработке и других отраслях народного хозяйства. Он активно взаимодействует с металлами и другими веществами, образуя широкий спектр гидридов с разнообразными свойствами. Взаимодействуя с конструкционными материалами, водород, в особенности при высоких давлениях и экстремальных температурах, легко диффундирует в объем многих металлов, вызывая водородную хрупкость материалов. Физико-химия взаимодействия водорода с металлами и исследования свойств систем водород—металл бурно развиваются в последнее время. Подробный обзор этих исследований дан в коллективной монографии [7].

* Здесь и далее объем водорода дается при нормальных условиях.

1.2. Объем и структура потребления водорода

Развитие новых методов получения, хранения, транспорта и использования водорода в перспективе будет, естественно, определяться потребностью в нем тех или иных отраслей народного хозяйства. Понятно, что в первую очередь водород, производимый из воды, будет использоваться там, где мы сегодня используем водород, производимый из природных жидких и газообразных топлив. Рассмотрим в связи с этим структуру потребления водорода и ее возможные изменения в перспективе.

В настоящее время водород находит достаточно широкое применение в различных отраслях хозяйства:

1) в химической промышленности в процессах производства аммиака, метанола, альдегидов и кетонов, спиртов, соляной кислоты, нафталина, полиэтиленовых и пропиленовых пленок высокой прочности;

2) в нефтехимической промышленности в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и каталитического риформинга, а также в процессах нефтехимического синтеза;

3) в металлургии в процессах прямого восстановления металлов;

4) в пищевой промышленности в процессах гидрогенизации пищевых органических жиров для производства пищи и в процессах гидрогенизации непищевых жиров для производства кормов и мыла;

5) в металлообрабатывающей промышленности для создания водородно-азотной восстановительной атмосферы в процессах обработки металлов;

6) в процессах приготовления и обработки стекла и кварца для создания восстановительной атмосферы и в качестве горючего в водородно-кислородных горелках;

7) в фармацевтической промышленности при производстве многих препаратов;

8) в электротехнике в качестве теплоносителя для охлаждения мощных электрогенераторов;

9) в энерготехнологии при производстве синтетических газообразных и жидких топлив из угля;

10) в ракетной технике в качестве топлива (жидкий водород);

11) в малой автономной энергетике (в топливных элементах);

12) в плазмохимии как топливо в водородно-кислородных горелках и для создания восстановительной водородно-азотной атмосферы.

Из всех перечисленных потребителей водорода крупнейшими являются предприятия химической промышленности по производству аммиака и метанола и нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). Эти предприятия потребляют около 95% всего производимого водорода.

Объем мирового производства водорода в 1970 г. составлял 18 млн. т, к 1980 г. он более чем удвоился и сейчас превышает 40 млн. т в год. Структура потребления водорода, существующая в настоящее время и предсказываемая на близкую перспективу, иллюстрируется табл. 1.6 и 1.7 на примере США.

Таблица 1.6. Структура мирового потребления водорода [2, 9, 10—13]

Потребитель	Доля общего потребления, %	
	1970 г.	1980 г.
Химическая промышленность	63,5	71
Нефтепереработка и нефтехимия	31,5	23
Металлургия, пищевая и другие отрасли промышленности	5	6

Таблица 1.7. Объем и структура потребления водорода в США по данным EPRI [9]

Потребитель	1974 г.		1980 г.		1985 г.		1990 г.	
	млн. т	%	млн. т	%	млн. т	%	млн. т	%
Производство аммиака	11,4	51	13,9	46	16,2	32,5	19	17,4
Производства метанола	2,1	9,4	2,81	9,3	2,98	5,9	3,75	3,4
Нефтепереработка, гидрокрекинг	5,7	25,6	5,8	19,4	5,8	11,6	5,8	5,3
Гидроочистка	2,1	9,4	3,1	10,3	3,1	6,2	3,1	2,8
Металлургия	0,18	0,7	0,34	1,1	0,5	1,0	0,73	0,6
Пищевая промышленность	0,07	0,3	0,08	0,2	0,08	0,2	0,09	0,1
Синтетические топлива	—	—	3,1	10,2	20,3	40	75,3	69,0
Прочие	0,82	3,6	1,05	3,5	1,28	3,6	1,56	1,4
Всего	22,37	100	30,18	100	50,24	100	109,33	100

Примечание. Потребление (млн. т) дано в пересчете на условное топливо.

На рис. 1.1 приведены ретроспективные и прогнозные данные о потреблении водорода в США, полученные в результате анализа литературных данных. Характерно, что прогнозируемый резкий рост потребления водорода в США на рубеже 1990 г. связывается в основном с произ-

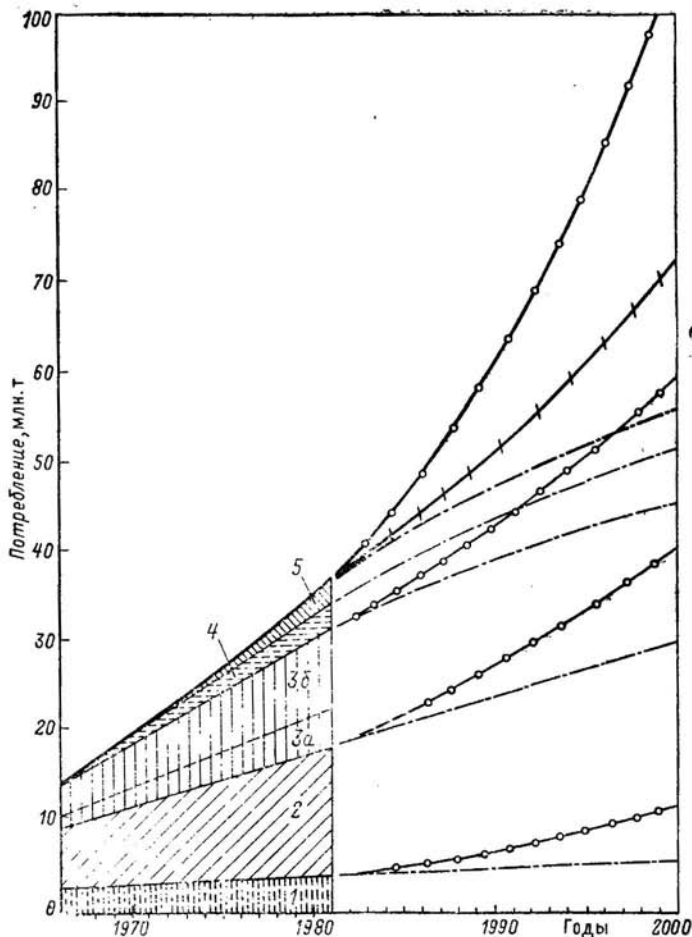


Рис. 1.1. Потребление водорода в США (в переводе на условное топливо):

1 — производство метанола; 2 — производство аммиака; 3а — гидроочистка; 3б — гидрокрекинг; 4 — металлургия, металлообработка, фармацевтическая и пищевая промышленности; 5 — товарный водород; — — — — прогноз минимальный; —○— — прогноз максимальный; —/— — вероятные значения

водством синтетического топлива, причем значительная доля этого прироста приходится на получение топлива из угля и сланцев. Следует отметить, что данные различных авторов существенно расходятся между собой. Однако все существующие прогнозы предсказывают резкий рост производства и потребления водорода на уровне 1990—2000 гг.

В настоящее время быстро возрастает производство и потребление водорода во всех промышленно развитых странах. Оценка потребления водорода в мире приведена в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Потребление водорода (млн. т в пересчете на условное топливо) в различных странах мира [10—17]

Страны, регионы	1974 г.	1980 г.
Западная Европа	29	34
Восточная Европа (без СССР)	16	25
СССР	16	24
США	28	36
Япония	10	16
Остальные	32	48
Всего	131	183

Характеристика сырьевой базы для сегодняшнего производства водорода в развитых капиталистических странах дана в табл. 1.9.

Таблица 1.9. Источники сырья для производства водорода (%)

Страна	Газы				Мазуты и нефть	Электролиз воды	Прочие
	природный и попутный	нефтепереработки	ко: соевый	годушной			
Бельгия	—	14	59	5	22	—	—
Голландия	12	—	55	23	10	—	—
Италия	61	17	15	3	2	2	—
Норвегия	—	—	—	—	—	100	—
США	77	8	2	8	2	—	3
ФРГ	19	2	55	13	11	—	—
Франция	30	12	48	6	4	—	—
Япония	15	7	32	—	10	11	25

В нашей стране за период с 1975 по 1980 г. производство и потребление водорода существенно возросли. Оценка потребления водорода в СССР по данным различных авторов приведена в табл. 1.10.

Таблица 1.10. Потребление водорода в химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР (млн. т в пересчете на условное топливо [10, 13—15, 17])

Потребитель	1975 г.	1980 г.
Производство аммиака	12,0	17
Производство метанола	1,2	1,8
Прочие химические производства	0,3	0,4
Нефтепереработка	3	4,0
В том числе целевое производство	—	0,5
Всего	16,5	23,7

Как видно из табл. 1.10, в СССР потребление водорода в настоящее время возрастает в основном за счет роста производства аммиака и метанола. При этом сырьевая база этих производств за последние годы изменилась, и в настоящее время в основном для получения водорода в химической промышленности используется природный газ (табл. 1.11).

Таблица 1.11. Изменение сырьевой базы для получения водорода в процессах производства аммиака и метанола (%)

Сырье	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Кокс и уголь	32	15,9	10,4	5,7	2,9
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	5,2
Природный газ	16,3	59,8	72,3	79,6	90,2
Прочие виды сырья	19,6	6,1	3,1	3,0	1,7

В 1980 г. общее потребление природного газа для получения аммиака и метанола в СССР достигло 7,5% общего количества добываемого в стране газа. При этом из каж-

дых 1100 м³ природного газа только около 650 м³ используется как сырье, а остальная часть сжигается для удовлетворения потребностей в энергии.

Динамика роста производства аммиака в СССР представлена на рис. 1.2 [10]. К 2000 г. ожидается значительное увеличение производства аммиака по сравнению с 1980 г.

Метанол является одним из важнейших продуктов химической промышленности и широко используется во многих отраслях народного хозяйства. Потребность народного хозяйства СССР в 1975—1980 гг. в метаноле плюстрируется табл. 1.12 [10].

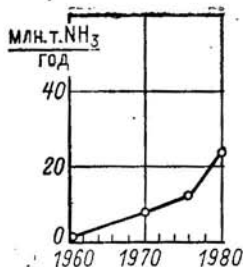


Рис. 1.2. Рост производства аммиака в СССР

Таблица 1.12. Потребности народного хозяйства СССР в метаноле

Потребитель	1975 г.		1980 г.	
	тыс. т	%	тыс. %	%
Производство формальдегида	659,8	42,9	913,1	30,5
Производство синтетического каучука	201,0	13,0	392,2	13,2
Прочие потребители химической промышленности	283,5	18,5	563,4	18,7
Нефтеперерабатывающая промышленность	50,3	3,3	135,9	4,5
Газовая промышленность	109,0	7,2	154,5	5,2
Прочие отрасли народного хозяйства	233,7	15,1	832,8	27,9
Всего	1537,3	100	2991,9	100

В настоящее время СССР занимает второе место в мире (после США) по производству метанола. Производство метанола в ведущих в промышленном отношении странах мира в последнее время резко возрастает со временем удвоения 5—7 лет. До настоящего времени это происходило в основном в связи с ростом производства полимерных материалов. В перспективе ожидается сохранение или даже увеличение такого темпа роста как за счет традиционных производств, так и в связи с появлением новых потребителей метанола — производств синтетического кормового белка, уксусной кислоты и др., а также в связи с

перспективами использования метанола в качестве моторного топлива и добавок к нему. В частности, широкое использование метанола в качестве добавки к моторному топливу в условиях СССР потребовало бы дополнительного производства метанола около 4 млн. т в год. В нашей стране на рубеже 1990—2000 гг. прогнозируется увеличение производства метанола в несколько раз по сравнению с сегодняшним уровнем. В целом для химической промышленности только для удовлетворения нужд основных традиционных потребителей водорода — предприятий по производству аммиака и метанола к 1990—2000 гг. потребуется значительный рост производства водорода в стране по сравнению с сегодняшним уровнем.

Следует отметить, что хотя приведенные оценки являются ориентировочными, из них с определенностью следует, что потребность народного хозяйства СССР в водороде в близком будущем будет довольно быстро возрастать. При этом в отличие от США в СССР будет также возрастать потребность в целевом производстве водорода для нужд НПЗ как в связи с существенным углублением переработки нефти (развитием гидрокрекинга и гидроочистки), так и в связи с расширением ее добычи. Если в 70-х годах в СССР практически вся потребность НПЗ в водороде удовлетворялась за счет производства его как побочного продукта в процессах каталитического риформинга бензина, то к середине 80-х годов ожидалось, что потребность в водороде, производимом на специальных установках для нужд НПЗ, возрастет до 50% полного потребления водорода на НПЗ, т. е. (в пересчете на условное топливо) до 2 млн. т. В связи с возрастанием цен на нефть на мировом рынке целесообразно увеличение глубины переработки нефти на НПЗ, связанное со значительным ростом потребления товарного водорода, особенно при переработке высокосернистой нефти. Таким образом, только для нужд традиционных потребителей нашей стране в 2000 г. потребуется большое количество водорода. В связи с этим становится весьма актуальной задача разработки новых методов крупномасштабного производства дешевого водорода из воды и частичного или полного вытеснения природных газообразных и жидких топлив из цикла производства водорода.

Еще более значительного повышения потребления водорода в перспективе можно ожидать, если начнет быстро развиваться производство синтетического жидкого топлива на базе дешевых канско-ачинских углей.

В соответствии со структурой потребления водорода, существующей в настоящее время и прогнозируемой на будущее, всех потребителей водорода можно условно разделить на три категории.

1. К первой относятся потребители, использующие для производства конечного продукта природные топлива, производящие водород из этих природных топлив и потребляющие его на месте в цикле производства конечного продукта. При этом в цикле производства используются и другие продукты, получаемые из природного топлива наряду с водородом. К этой категории относятся крупнейшие потребители водорода — предприятия по производству аммиака, метанола и частично НПЗ, а также ряд мелких. Для этих потребителей вытеснение природных топлив из цикла производства товарным синтетическим водородом связано с существенным изменением технологии производства. Естественно, что целесообразность и этапность такого вытеснения будут определяться сравнением затрат на производство конечного продукта по той или иной технологии, а не на производство водорода.

2. Ко второй категории потребителей относятся отрасли, потребляющие в настоящее время товарный водород. На нужды этих потребителей сейчас расходуется менее 10% общего потребления водорода. Ко второй категории относятся также НПЗ, использующие водород, производимый на специальных установках, металлургическая и металлообрабатывающая отрасли промышленности, пищевая промышленность, некоторые потребители жидкого водорода и многие другие предприятия и отрасли промышленности. Некоторые из этих потребителей в настоящее время используют дорогой электролитический водород, так как требования к чистоте водорода у многих из них достаточно высоки. Целесообразность и этапность более широкого использования потребителями второй категории товарного водорода будет определяться его стоимостью на месте потребления при получении по той или иной технологии.

3. К третьей категории относятся новые возможные потребители водорода: автотранспорт, авиация, в энергетике — пиковые электростанции, установки малой энергетики и автономные энергетические системы, в металлургии — установки для прямого восстановления металлов из руд и ряд других потребителей в различных областях народного хозяйства. Развитие этих областей потребления водорода связано с созданием ряда новых технологий в различных отраслях народного хозяйства. Масштаб потребления во-

дорода потребителями этой категории будет определяться не только разработкой новых методов производства дешевого водорода, но и темпами разработки новой технологии его потребления в отдельных областях народного хозяйства. Следует ожидать, что по мере развития методов получения дешевого водорода и разработки технологии его потребления будут появляться новые области крупномасштабного потребления водорода.

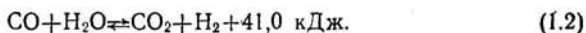
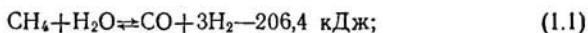
1.3. Методы производства водорода из природных топлив

Конверсия природных газообразных топлив

В настоящее время большая часть промышленного крупномасштабного производства водорода основана на конверсии углеводородов и прежде всего природного газа. При этом основными технологическими процессами являются каталитическая паровая конверсия и парокислородная конверсия.

Паровая конверсия

В процессах паровой каталитической конверсии углеводородов в качестве исходного сырья и реагентов используются природный газ, состоящий на 95—99 % из метана, сухие газы нефтепереработки, бензин и водяной пар (сопутствующий продукт — двуокись углерода). Полная конверсия протекает в две стадии: первая (частичная конверсия) — паровая конверсия гомологов метана преимущественно в метан на начальном участке реакционной зоны и вторая — конверсия метана с получением водорода и окислов углерода. Конверсия метана водяным паром описывается реакциями



Константы равновесия реакций (1.1), (1.2) выражаются уравнениями

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где p_{CO} , p_{H_2} , p_{CO_2} , p_{CH_4} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальные давления соответствующих компонентов равновесной смеси, которые в литературе обычно выражены в физических атмосферах (табл. 1.13).

Результирующей для реакций (1.1) и (1.2) является реакция



Гомологи метана C_2-C_{10} менее устойчивы при равных температурных условиях, чем метан, поэтому уже при 600 К они присутствуют в конвертированном газе в ничтожных количествах.

Процесс паровой конверсии углеводородов, как правило, проводят с подводом теплоты через стенку реактора. Количество подводимой теплоты может быть определено по уравнению теплового баланса [17].

Таблица 1.13. Константы равновесия реакций (1.1) и (1.2)

Температура, К	K_1	K_2	Температура, К	K_1	K_2
473	—	$2,279 \cdot 10^2$	773	$9,442 \cdot 10^{-3}$	—
523	—	$8,651 \cdot 10$	873	$5,029 \cdot 10^{-1}$	—
573	$6,378 \cdot 10^{-8}$	$3,922 \cdot 10$	973	$1,214 \cdot 10$	—
623	$2,483 \cdot 10^{-6}$	$2,034 \cdot 10$	1073	$1,644 \cdot 10^2$	—
673	$5,732 \cdot 10^{-5}$	$1,170 \cdot 10$	1173	$1,440 \cdot 10^3$	—
723	$8,714 \cdot 10^{-4}$	7,311			

Режим паровой каталитической конверсии углеводородов должен обеспечить получение технического водорода с содержанием чистого водорода 95—98 %. Водород такой концентрации может быть получен соответствующим выбором давления, температуры и соотношения компонентов пар — метан. Стехиометрический расход пара на конверсию метана должен составлять 2 : 1, однако, при таком соотношении реакция имеет малый выход. Поэтому обычно на 1 м³ метана при низком давлении (около 1 МПа) подводят не менее 3 м³ пара, а при давлении около 2 МПа необходимый расход пара возрастает до 4—5 м³. Максимально допустимая температура процесса зависит от давления, диаметра реактора, качества стали.

Выбор температуры и давления для процесса паровой конверсии нефтезаводских газов, а также бензина определяется теми же факторами, что и для конверсии метана или природного газа.

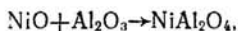
Освоение термически стойких палладиевых мембран позволяет вести паровую конверсию метана с непрерывным выводом водорода из зоны реакции через мембрану, сдвигая тем самым равновесие реакции (1.1) в сторону продуктов реакции. Так, при давлении 2 МПа, отношении компонентов пар — метан, равном 3:1, и парциальном давлении водорода в остаточном газе 0,16 МПа степень конверсии метана достигает 1 при выводе водорода уже при 823 К, в то время как без вывода водорода степень конверсии 0,9 может быть достигнута только при 1153 К. Количество чистого водорода, получаемого за мембраной, разумеется, определяется также парциальным давлением водорода в газе на выходе из реактора. С повышением температуры растет и парциальное давление водорода в газе, а это в свою очередь интенсифицирует диффузию водорода через мембрану. Характеристики процесса

Таблица 1.14. Основные характеристики процесса паровой конверсии метана

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Давление, МПа	2,0	Состав остаточного газа, %:	
Температура, К	1000	H_2	15,2
Отношение компонентов пар—метан	2:1	CO	17,5
Парциальное давление водорода в остаточном газе, МПа	0,3	CO ₂	39,6
Выход, м ³ ·м ⁻³ :		CH ₄	3,5
водорода (100%-ного)	3,23	H ₂ O	24,2
остаточного газа	1,65	Степень конверсии метана	0,94
		Степень извлечения водорода	0,93

паровой конверсии метана с постоянным выводом водорода из зоны реакции приведены в табл. 1.14.

Процессы паровой конверсии углеводородов протекают на активной поверхности катализатора. В условиях развитой паровой конверсии соотношение между окислителем (водяным паром) и восстанавливающими компонентами (CO и H₂) таково, что реакции восстановления преобладают над реакциями окисления и никель на большей части катализатора находится в восстановленном состоянии. На входе в реактор при 700 К конверсия еще не идет, поэтому на участке протяженностью от 1 до 3 м процессы окисления преобладают, и этот участок реактора работает практически только как подогреватель углеводородов и пара. Восстановление катализатора, в котором никель окислился, не является принципиально сложным; если же произошло образование алюмината никеля



то требуется восстановление катализатора водородом при 1073 К.

Газ, полученный в процессе паровой конверсии по реакции (1.1), содержит наряду с водородом метан, окись и двуокись углерода. Концентрация окиси углерода в газе, полученном при конверсии различного углеводородного сырья, колеблется от 6 до 20 %, а в газе, полученном газификацией мазута, достигает 45 %. В результате конверсии окиси углерода водяным паром по реакции (1.2) получается дополнительное количество водорода, эквивалентное содержанию в газе CO. Реакция (1.2) протекает без изменения общего объема реагентов, сопровождается выделением теплоты. С понижением температуры равновесие смещается в сторону образования водорода и двуокиси углерода. С целью повышения производительности процесса конверсию окиси углерода проводят в две стадии: на первой при температурах 623—673 К применяют высокотемпературный железохра-

мовый катализатор, на второй при 493—523 К — низкотемпературный медный.

При получении водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов газ после конверсии окиси углерода подвергают очистке от двуокиси углерода и сернистых компонентов.

Реальный КПД современных установок производства водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов составляет 60—65 %, так как значительная часть теплоты теряется в холодильниках, а также через стенки печей, аппаратов, коммуникаций, с выбрасываемыми в атмосферу двуокисью углерода и водяными парамн.

По материалам VIII Мирового нефтяного конгресса удельные капитальные затраты на установку для получения очищенного водорода методом паровой конверсии метана колеблются от 107 до 172 руб·ч·м⁻³ H₂ для производительностей соответственно от 92·10³ до 23·10³ м³ H₂·ч⁻¹. Для неочищенного водорода удельные капитальные затраты составляют от 87 до 142 руб·ч·м⁻³ H₂. Следовательно, для установки производительностью 100 тыс. м³ H₂·ч⁻¹ капитальная составляющая в расчетных затратах составит (при 7500 ч работы в год, нормативном коэффициенте 12 % и годовых отчислениях на реновацию 3 %) 0,2 коп. м⁻³ H₂, или в пересчете на условное топливо 5,42 руб·т⁻¹. К этому следует добавить стоимость метана, идущего на конверсию с учетом приведенного выше КПД процесса. Итак, расчетные затраты на производство водорода методом паровой конверсии составляют

$$z = 5,42 + 1,67 C,$$

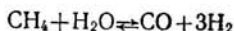
где C — стоимость, руб·т⁻¹ (в пересчете на условное топливо) природного газа (метана) на месте производства водорода. Для европейской части СССР $C = 42 \div 45$ руб·т⁻¹, а расчетные затраты на производство очищенного водорода (в пересчете на условное топливо) — от 75,6 до 80,6 руб·т⁻¹.

Парокислородная конверсия

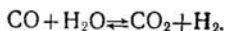
Основными реакциями этого процесса являются



и уже упомянутые



с последующей конверсией CO по реакции



Состав реагирующих газов подбирается таким, чтобы реакции (1.1) и (1.4) в совокупности давали нулевой тепловой эффект. Существенное преимущество парокислородной конверсии по сравнению с паровой состоит как раз в том, что стенки реактора, в котором протекают реакции (1.1) и (1.4), могут быть холодными — через них не

нужно осуществлять передачу теплоты. Это в свою очередь позволяет несмотря на более высокие температуры процесса (1123—1173 К) вести его при повышенном давлении — до 4 МПа.

Несколько усложняет и удорожает процесс парокислородной конверсии необходимость в кислороде, получение которого связано с существенными затратами электроэнергии. С учетом затрат теплоты на очистку водорода КПД процесса парокислородной конверсии составляет 67—70 %.

По данным VIII Мирового нефтяного конгресса капитальные вложения в установку парокислородной конверсии на 5—10 % выше, чем в установку паровой конверсии той же производительности. Такое сравнительно небольшое удорожание определяется тем, что увеличение стоимости за счет кислородной установки частично компенсируется применением более дешевого реактора шахтного типа вместо дорогого трубчатого реактора, применяемого в предыдущем случае.

Расчетные затраты на производство высокоочищенного водорода методом парокислородной конверсии могут быть определены следующим образом. Вклад капитальной составляющей при нормативном коэффициенте 12 % и годовых отчислениях 3 % для установки производительностью $100 \text{ тыс. м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ составит $0,191 \text{ коп. м}^{-3}$, или в пересчете на условное топливо $5,2 \text{ руб. т}^{-1}$. Эксплуатационные расходы включают в себя стоимость метана, затрачиваемого на конверсию с учетом приведенного выше КПД, и стоимость производства кислорода, которую можно оценить по количеству затрачиваемой электроэнергии. Если принять затраты электроэнергии $0,37 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3} \text{ O}_2$, стоимость электроэнергии $1 \text{ коп. (кВт} \cdot \text{ч)}^{-1}$ и затраты кислорода $0,6 \text{ м}^3$ на 1 м^3 метана, или $0,17 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ (из расчета $3,5 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ на $1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$), то вклад стоимости кислорода составит $0,063 \text{ коп. м}^{-3} \text{ H}_2$, или в пересчете на условное топливо $1,72 \text{ руб. т}^{-1}$, тогда расчетные затраты оказываются равными

$$z = 6,9 + 1,47 \text{ С,}$$

что с учетом приведенной выше стоимости природного газа дает около 73 руб. т^{-1} — экономический показатель, практически не отличающийся от такового для паровой конверсии. Поэтому выбор одного из этих методов определяется главным образом необходимой чистотой конечного продукта — водорода.

Производство водорода в процессах нефтепереработки

В настоящее время на предприятиях нефтехимии и нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в качестве сырья для производства водорода используют природный газ, а в случае удаленности НПЗ от газовых месторождений или газопроводов широко используют также нефтезаводские газы и нефтяные остатки или любые фракции нефтепродуктов.

Основным методом производства водорода на НПЗ является паровая каталитическая конверсия углеводородов. Этот метод хорошо освоен и экономически наиболее эффективен. Находит применение и метод парокислородной газификации нефтяных остатков. Особенно значительны ресурсы водорода, получаемого при каталитическом риформинге бензина, за счет него в основном и покрываются нужды отечественных НПЗ в водороде.

Таблица 1.15. Объемный состав газов НПЗ, %

Компонент	Процессы				
	Прямая перегонка нефти	Каталитический риформинг бензина	Гидроочистка дизельного топлива	Каталитический крекинг	Термический крекинг
H_2	—	38,7	36,8	37,3	19,8
CH_4	5,3	16,4	19,4	22,7	39,6
C_2H_6	16,2	29,6	18,7	11,0	23,6
C_2H_4	—	—	—	7,4	12,6
C_3H_8	45,1	9,6	17,6	6,7	2,6
C_3H_6	—	—	—	10,1	1,8
ΣC_4H_x	30,6	4,4	7,5	4,8	—
ΣC_5H_y	2,8	1,3	—	—	—

Сухие нефтезаводские газы (табл. 1.15) очищают от сероводорода и используют в настоящее время главным образом в качестве топлива для основных технологических процессов НПЗ. Использование части этих газов для производства водорода неизбежно должно привести к увеличению расхода жидкого топлива, однако такое производство водорода все же может оказаться целесообразным, поскольку в сухих газах НПЗ содержится водорода больше, чем в жидких углеводородах.

Выделение водорода из водородсодержащих газов НПЗ, представляющих собой смеси углеводородов с водородом, достигается методами глубокого охлаждения, адсорбции, абсорбции, диффузии через мембраны.

Концентрирование водорода криогенными методами основано на большой разности парциальных давлений водорода и углеводородов (главным образом метана, так как другие углеводороды конденсируются при более высоких, чем метан, температурах). Благодаря низкой растворимости водорода (при температурах около 100 К и давлениях до 10 МПа молярное содержание водорода в жидкой фазе раствора не превышает нескольких процентов) он выводится с метаном сравнительно мало и степень его извлечения достигает 95 %.

Наиболее распространенная схема разделения, основанная на использовании для охлаждения газа эффекта Джоуля — Томсона, показана на рис. 1.3. Эта схема находит применение для разделения метано-водородной фракции нефтезаводского газа с объемным содержанием водорода 50—60 %.

При более высокой исходной концентрации водорода необходимо предварительное охлаждение газа НПЗ дополнительным источником холода, что, естественно, усложняет и удорожает газоразделение.

Для выделения водорода из газов НПЗ с нестабильным его содержанием применяются более сложные и энергоемкие установки с азотным холодильным циклом. Несмотря на то что в этом холодильном цикле можно использовать стандартное оборудование, применяемое для получения кислорода из воздуха методом глубокого охлаждения, капитальные затраты на реализацию схемы с азотным циклом на 15 %, а экс-

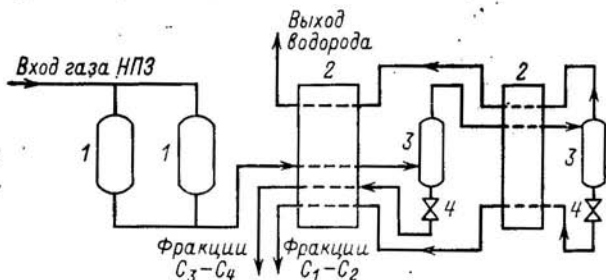


Рис. 1.3. Схема установки для выделения водорода из нефтезаводских газов методом фракционированной конденсации:

1 — адсорберы; 2 — теплообменники; 3 — сепараторы; 4 — дросселирующие устройства

плуатационные на 30% выше, чем на схему, в которой используется эффект Джоуля — Томсона. Замена азотного холодильного цикла метановым позволяет вдвое снизить энергозатраты, однако первый цикл безопаснее, в нем применяется стандартное оборудование, поэтому его обычно предпочитают второму.

Криогенные методы применяют также для выделения окиси углерода из газов паровой каталитической конверсии углеводородов, в этом случае водород получают как побочный продукт.

Мощность современных установок выделения водорода из газов нефтепереработки и нефтехимических производств криогенным методом достигает $5 \cdot 10^4$ т водорода в год [17].

Для выделения водорода и в еще большей степени для его очистки и осушки применяются адсорбенты, поглощающие водяные пары, углеводороды, окислы углерода, сернистые соединения. Наиболее распространена адсорбция на цеолитах — естественных минералах или синтетических алюмосиликатах некоторых щелочных металлов. Такой процесс очистки водорода получил название цикловой адсорбции, он позволяет получать водород высокой чистоты (до 99,99%) при степени извлечения до 85 %.

Для получения сверхчистого водорода используют также проницаемые для водорода мембраны, изготовленные из сплавов на основе палладия или из полимерных материалов. Механизм «просачивания»

Водорода через палладиевую мембрану не является обычным процессом диффузии: водород адсорбируется на поверхности металла, диссоциирует, теряет электрон и через атомарную решетку палладия диффундирует только протон (ядро атома водорода), который затем вновь присоединяет электрон, образуя атом водорода на противоположной стороне мембраны. В последние годы проведены обширные исследования влияния состава сплавов, давления, температуры, толщины мембран на проницаемость водорода [17, 22].

Оценить затраты на производство водорода на ИПЗ затруднительно как ввиду большого различия в данных о стоимости сырья, так и в связи с большой неопределенностью данных о капитальных затратах. По данным различных нефтяных компаний США эти затраты составляют в пересчете на условное топливо от 50 до 100 руб. $\cdot$ т⁻¹ [9], при этом верхнее значение, по-видимому, ближе всего к действительности, так как основано на данных предприятий, производящих водород с целевым назначением; нижнее значение скорее относится к случаю, когда исходным сырьем являются побочные продукты нефтепереработки, стоимостью которых пренебрегают.

1.4. Источники энергии для получения водорода

В различных процессах и технологических схемах получения водорода затрачиваются теплота и работа (электроэнергия), которые могут быть получены от различных источников энергии: природных жидких и газообразных топлив, угля, ядерных, а в перспективе и термоядерных реакторов различных типов, от источников возобновляемых энергоресурсов (солнечная и геотермальная энергия, гидроэнергия и др.). Эти источники различаются многими характерными показателями: уровнем рабочих температур, удельными мощностями, режимами работы, эффективностью преобразования энергии, удельными капитальными затратами и т. д. Использование того или иного источника энергии для производства водорода в значительной степени определяет как выбор наиболее подходящих процессов, так и конкретную технологическую схему производства и ее технико-экономические показатели [10, 13—15].

Для многих производств необходимы большие единичные мощности энергоисточника (от нескольких сотен мегаватт до нескольких гигаватт), причем непосредственно для производства водорода используется лишь часть энергии, остальная энергия расходуется на обеспечение других процессов технологического цикла. При производстве аммиака и метанола значительная часть затрачиваемой исходной энергии используется для производства

электроэнергии и генерации пара, в процессах переработки нефти и в металлургии — для производства высокотемпературной теплоты. В связи с этим при использовании в качестве первичного источника ядерной энергии полное энергообеспечение процессов производства аммиака и метанола может быть осуществлено как с помощью обычных ядерных реакторов (типа ВВЭР и РБМК), так и с помощью высокотемпературных ядерных реакторов (ВТЯР), а для металлургии и переработки нефти это возможно только с помощью ВТЯР. При применении низкотемпературных ядерных реакторов крупномасштабное производство водорода может быть осуществлено только с использованием электроэнергии путем электролиза или плазмохимическими методами, при применении же ВТЯР для получения водорода могут быть использованы высокопотенциальная теплота и электроэнергия, что позволяет реализовать и другие процессы — конверсионные, термохимические или комбинированные. Важными показателями, определяющими целесообразность использования того или иного источника первичной энергии для производства водорода, являются и другие технические характеристики энергоисточника: надежность, возможность резервирования, возможность работы в пусковых, переходных и аварийных режимах, продолжительность пуска и останова, радиационная, ядерная и пожаровзрывобезопасность, возможность высокой степени автоматизации управления процессами и т. д. При этом соответствие технических и эксплуатационных характеристик источника энергии требованиям, предъявляемым к существующим и вновь проектируемым предприятиям, является обязательным. Например, для предприятий азотной промышленности такими требованиями, в частности, являются длительная безаварийная работа в течение установленных сроков эксплуатации (до 30 лет) и продолжительный межремонтный период (до 8000 ч).

В некоторых случаях возможности использования энергоисточника ограничиваются присущими ему физическими ограничениями плотности потока энергии в процессах ее производства и преобразования. Например, при использовании солнечной энергии с 1 м^2 площади освещенной Солнцем поверхности может быть получено в среднем не более 100 Вт электроэнергии. Таким образом, для агрегата по производству водорода мощностью 100 МВт необходимо снимать электроэнергию (или водород при использовании фотолиза) с площади 10^6 м^2 [16]. Ни один из

предложенных сегодня методов преобразования солнечной энергии из-за больших капитальных затрат не позволяет это сделать так, чтобы получаемый водород был сравним по стоимости с водородом, полученным, например, электролизом с использованием энергии угольных КЭС или АЭС.

Для каждого типа энергоисточника приведенные затраты на вырабатываемую им электроэнергию (или теплоту) зависят от его мощности и, как правило, с ростом мощности уменьшаются, т. е. для производства водорода более экономично использование энергоисточников больших мощностей. Вместе с тем масштабы энергопотребления отдельных химических, нефтехимических или металлургических производств могут не соответствовать оптимальным значениям мощности энергоисточника того или иного типа. Этот «масштабный фактор» в значительной степени определяет целесообразность использования энергоисточника того или иного типа и технологическую схему производства в целом. Наконец, важным фактором является возможность использования имеющихся технических решений при замещении природных жидких и газообразных энергоресурсов другим энергоисточником, т. е. подготовленность отрасли к переходу на новые источники энергии.

Использование энергии низкотемпературных ядерных реакторов для производства водорода

В этом случае водород может быть получен электролизом или плазмохимическими методами с использованием электроэнергии, получаемой от АЭС. В отдаленных районах и других специальных случаях это может быть изолированная АЭС, однако в большинстве случаев это АЭС, работающие в составе той или иной энергосистемы. При этом стоимость электроэнергии, используемой для производства водорода, определяется замыкающими затратами на электроэнергию для данной энергосистемы, а возможные масштабы производства водорода — всей структурой энергосистемы, включающей различных производителей и потребителей электроэнергии. При этом сами АЭС будут работать в базовом режиме. С увеличением доли АЭС в составе энергосистемы будет все более возрастать провальная часть графика нагрузки, в которой стоимость электроэнергии относительно низка, и электроэнергия может быть эффективно использована для производства водорода. Оценки, исходящие из прогнозов развития атом-

ной энергетики в нашей стране, показывают, что при использовании «провальной» электроэнергии к 2000 г. станет возможным производство электролитического водорода в крупных масштабах. При этом водород может быть частично использован и для нужд самой энергетики, например для покрытия пиковых нагрузок, для транспорта энергии и для организации перегрева пара на АЭС. При получении водорода электролизом воды в качестве сопутствующего продукта помимо кислорода может быть получена при некотором усложнении схемы производства тяжелая вода. Технология получения электролитического (или «плазмохимического») водорода удачно сочетается с АЭС — она допускает практически полную автоматизацию процессов, обеспечивает необходимую экологическую чистоту производства.

Использование угля для производства водорода

Уголь можно использовать для производства водорода в качестве энергоресурса и химического реагента. Полученный водород находит применение как у внешних потребителей (например, производств аммиака и метанола), так и в дальнейшей переработке угля — в процессах получения искусственных жидких топлив. Для всех этих производств характерны большие требуемые единичные мощности агрегатов и отсутствие существенных ограничений по потокам энергии. В связи с тем что дальний транспорт угля существенно дороже транспорта газообразного или жидкого энергоносителя, предприятия по переработке угля целесообразно размещать вблизи от мест его добычи. В некоторых случаях это обстоятельство может в известной мере ограничивать целесообразные масштабы производства.

Для производства водорода с помощью угля могут быть применены высокотемпературные процессы. При этом обеспечение высокопотенциальной теплотой и электроэнергией может осуществляться как за счет самого угля, так и за счет стороннего энергоисточника — высокотемпературного ядерного реактора (ВТЯР). Как энергоисточник и химический реагент уголь хорошо сочетается с производствами, являющимися крупнейшими потребителями водорода, — химическими предприятиями по производству аммиака и метанола, металлургическими, предприятиями для получения искусственных жидких топлив и др.

Возможности использования высокотемпературных ядерных реакторов для крупномасштабного производства водорода

Наиболее перспективным способом энергообеспечения процессов получения водорода в настоящее время считают использование ВТЯР. Это обусловлено, во-первых, возможностью подвода высокопотенциальной (1200 К и выше) теплоты в энерготехнологических процессах производства водорода (конверсия природного газа, термохимическое и термоэлектрохимическое разложение воды, высокотемпературный электролиз, газификация угля) и, во-вторых, возможностью обеспечения высокой суммарной термодинамической эффективности использования энергии первичного источника, в данном случае ядерного топлива.

По уровню температур теплоносителя газоохлаждаемые ядерные реакторы соответствуют температурам технологических процессов в химии, металлургии и других отраслях промышленности. Так, на реакторе AVR (ФРГ) тепловой мощностью 40 МВт достигнута температура теплоносителя на выходе из реактора 1220 К. В зависимости от потребности в теплоте низкого и среднего потенциалов и соотношения параметров в реакторном и технологическом контурах могут быть приняты различные технические решения [10—15].

Рассмотрим некоторые конкретные схемы возможного включения ВТЯР в технологические процессы, связанные с производством водорода [1, 10, 13—15].

Как уже было отмечено выше, конверсия метана в настоящее время является одним из основных способов получения водорода и водородсодержащих газов, на использовании которых базируются крупные производства азотной промышленности — синтез аммиака, метанола и некоторые другие. Эти же производства являются крупномасштабными потребителями природного газа в качестве топлива: до 40—45 % потребляемого газа сжигается для получения высокопотенциальной теплоты. Доля стоимости топливного газа в себестоимости конечной продукции может достигать 30 % и имеет тенденцию к увеличению в связи с ростом цен на природный газ. В то же время единичные мощности энергоисточников, необходимых для перспективных предприятий азотной промышленности (500—1000 МВт), приемлемы для применения ядерных реакторов. Поскольку паровая конверсия метана в большинстве случаев осуществляется в трубчатых печах при внешнем подводе высокотемпературной теплоты через

стенку трубы, применение ВТАР удобно и в конструктивном отношении: используемые в аммиачном производстве реакционные трубы ($T \approx 1175$ К, $p \approx 4$ МПа, ресурс до 10^5 ч) могут служить инженерной основой для создания модифицированных трубчатых печей, получающих теплоту от теплоносителя ядерного реактора.

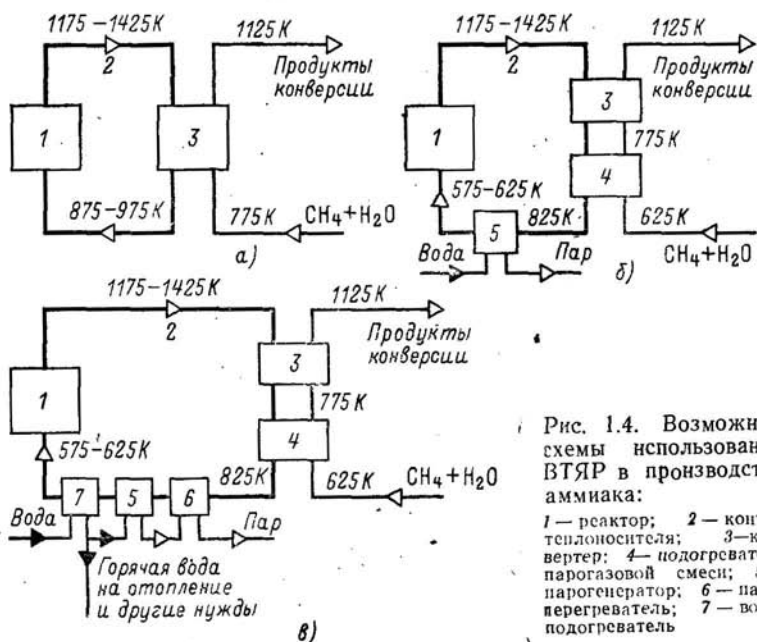


Рис. 1.4. Возможные схемы использования ВТАР в производстве аммиака:

1 — реактор; 2 — контур теплоносителя; 3 — конвертер; 4 — подогреватель парогазовой смеси; 5 — парогенератор; 6 — пароперегреватель; 7 — водоподогреватель

Варианты включения ВТАР в производство аммиака на базе двухступенчатой каталитической конверсии метана и основные параметры технологических процессов и рабочих сред показаны на рис. 1.4. В схеме на рис. 1.4,а теплота ядерного реактора используется только в высокотемпературной части производства (в первой ступени конверсии метана) для обогрева реакционных труб. Подогрев парогазовой и паровоздушной смеси, питательной воды, газовой смеси, генерация насыщенного пара и его перегрев осуществляются в этом случае за счет сжигания природного газа. Все оборудование, кроме высокотемпературного блока, который претерпевает незначительные изменения, а также условия реализации пусковых и переходных режимов остаются неизменными. Основное достоинство этого варианта — относительная простота конструкции реактор-

ной установки, которая обогревает только один поток — парогазовую смесь в процессе конверсии. Важно и почти полное (за исключением трубчатой печи) сохранение основного технологического оборудования производства аммиака. Недостаток — небольшая доля вытесняемого природного газа (около 20 % общей потребности производства).

В схеме, показанной на рис 1.4,б, реакторная установка используется не только для паровой конверсии метана, но и для производства насыщенного пара давлением от 4 до 11 МПа и для подогрева парогазовой смеси. На рис. 1.4,в приведена схема, позволяющая практически полностью отказаться от использования природного газа в качестве топлива: теплота, необходимая для проведения паровой конверсии метана, для подогрева парогазовой смеси и питательной воды, а также для генерации и перегрева пара, подводится от ВТЯР.

Вследствие сравнительно небольшого размера требуемой суммарной тепловой мощности (500—1000 МВт) для технологических производств выработка высокопотенциальной теплоты и энергетического пара может быть обеспечена одним реактором.

Энергия ВТЯР может быть использована аналогичным образом и для газификации угля [11, 12]. В первом случае теплота, получаемая от ВТЯР, расходуется в процессе паровой каталитической конверсии метана и на производство пара. При паровой газификации угля теплота реактора расходуется на обогрев газогенератора и производство пара. Требуемые температуры теплоносителя ядерного реактора зависят от сорта угля и лежат в пределах от 1000 до 1200 К. По существующим оценкам [11] применение теплоты ядерных реакторов в процессах газификации угля позволяет снизить его расход в 1,6 раза на единицу получаемого продукта.

В металлургическом производстве за счет теплоты от ВТЯР можно получать и нагревать восстановительные газы, используемые затем в доменном производстве или в прямом восстановлении железа из руды. В этом случае в топливно-энергетическом балансе черной металлургии можно уменьшить потребление кокса (на 20—50 %), природного газа (на 30—45 %), а также энергоресурсов, требуемых для получения электроэнергии и низкопотенциальной теплоты (горячей воды и пара), на производство которых обычно расходуются доменный и коксовый газы.

В качестве исходных веществ для производства восстановительных газов могут быть использованы уголь, природный газ или вода. Любой из этих видов сырья может быть преобразован в водород или смесь водорода с окисью углерода при помощи энергии ВТЯР.

Бескоксовая металлургия хорошо сочетается с ядерными реакторами как по требуемому уровню температур (1025—1145 К), так и по структуре энергопотребления.

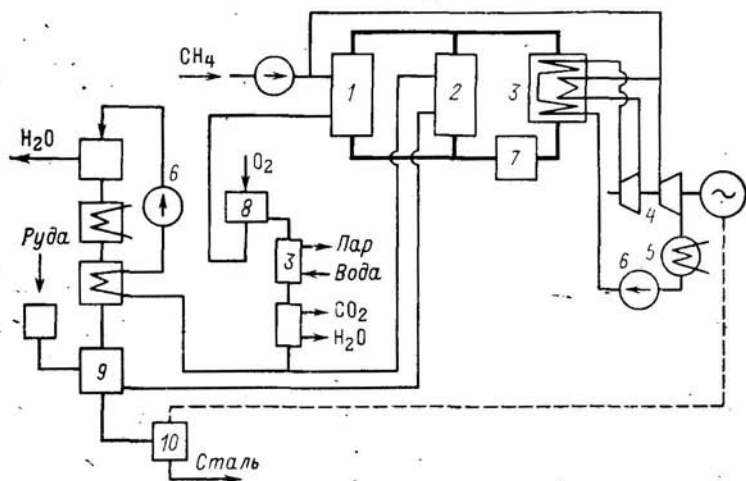
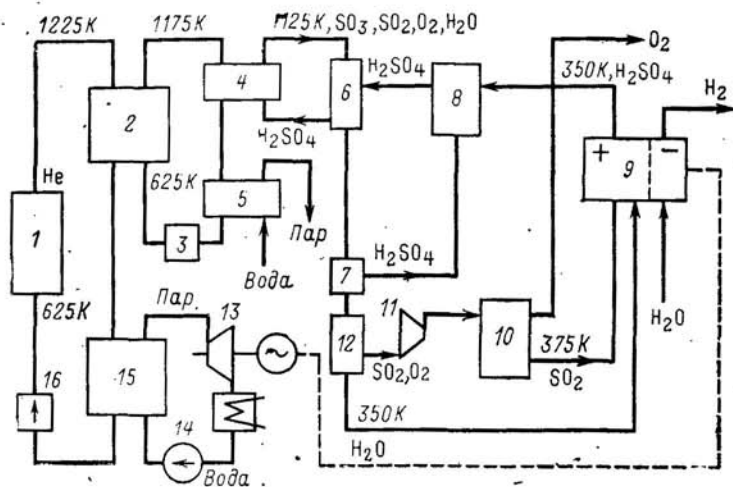


Рис. 1.5. Принципиальная схема ядерно-металлургического комплекса: 1 — агрегат первичной конверсии метана; 2 — подогреватель водорода; 3 — парогенератор; 4 — турбоагрегат; 5 — конденсатор; 6 — насос; 7 — ядерный реактор; 8 — агрегат вторичной конверсии метана; 9 — агрегат прямого восстановления железа; 10 — электропечь

При прямом восстановлении железа удается получить свободную от примесей серы и фосфора железную губку — полуфабрикат для производства высококачественных углеродистых и легированных сталей. Возможная схема использования теплоты ядерного реактора при производстве губчатого железа показана на рис. 1.5. Ядерно-энергетическая установка базируется на реакторе типа ВТГР с температурой гелия на выходе из активной зоны 1225 К и служит для обеспечения электроэнергией и высокопотенциальной теплотой процессов паровой конверсии природного газа и подогрева водорода, используемого для получения губчатого железа. Контур восстановления железа является по существу контуром циркуляции водорода при давлении 2,5—3,0 МПа. Большой восстановительный потен-

циал водорода позволяет использовать трудновосстановимые железорудные материалы, что может расширить сырьевую базу черной металлургии [10, 13, 14].

Высокотемпературные ядерные реакторы могут быть использованы для производства товарного водорода путем термохимического или термоэлектрохимического разложе-



термодинамической эффективности представляется и высокотемпературный электролиз водяного пара (см. гл. 3).

Важная особенность современной атомной энергетики — невыгодность использования атомных электростанций в переменных режимах. Поэтому целесообразно использование крупных ядерных энергетических установок в режиме постоянной базовой нагрузки. Наилучшие результаты могут быть получены при многоцелевом комплексном использовании энергии ядерных реакторов. Такое решение позволит обеспечить необходимую эксплуатационную гибкость этих установок, существенно расширить масштабы их использования с целью более полного замещения органического топлива ядерным. Полная номинальная нагрузка особенно важна для вводимых в настоящее время в строй атомных электростанций с реакторами на быстрых нейтронах.

При проектировании ВТЯР полезно использовать и энергию мощных источников гамма-излучения для крупномасштабных радиационных производств. Создание подобных энергорadiационно-химических установок может существенно повлиять на масштабы и экономические показатели развития водородной энергетики на базе ВТЯР.

Замена энергоисточников на органическом топливе ядерными сопровождается изменением структуры стоимости конечной продукции, которое связано с сокращением затрат на топливо и возрастанием удельных капиталовложений, сильно зависящих от мощности реактора. Поэтому экономическая эффективность использования ядерных энергоисточников тем выше, чем больше удельное вытеснение органического топлива ядерным горючим, ниже удельный расход ядерного горючего на выработку теплоты, выше коэффициент использования теплоты в энерготехнологическом цикле рассматриваемого производства, больше единичная мощность используемых ядерных реакторов и производительность технологических агрегатов, проще и дешевле технические средства передачи теплоты из активной зоны ядерного реактора в рабочий объем технологического агрегата, меньше тепловые потери и энергозатраты на циркуляцию теплоносителя.

В более далекой перспективе после освоения управляемого термоядерного синтеза и создания промышленных термоядерных высокотемпературных реакторов рассмотренные энерготехнологические процессы могут осуществляться с использованием этих реакторов. Эффективность преобразования энергии нейтронов 14 МэВ вblankете

таких реакторов в теплоту при 2000—2500 К с последующим получением водорода в термохимических, комбинированных и высокотемпературных электрохимических процессах по предварительным оценкам может достигать 60—70 %.

Возможности использования солнечной энергии и других возобновляемых энергоресурсов для производства водорода

Энергия излучения Солнца может быть использована для получения водорода из воды либо непосредственно в фотохимических процессах, либо после преобразования ее в другие виды энергии—теплоту или электроэнергию. Важными особенностями излучения Солнца как энергисточника являются относительно низкий поток энергии солнечного излучения (несколько сотен ватт на квадратный метр) и большие суточные и сезонные колебания интенсивности излучения, т. е. низкие значения фактора годовой работы источника, не превышающие 25—30 %, а в среднем составляющие 15—20 %. В связи с этим затрудняется непосредственное использование солнечной энергии для производства электроэнергии, теплоты и водорода как промежуточного продукта в крупномасштабных энерготехнологических комплексах. В настоящее

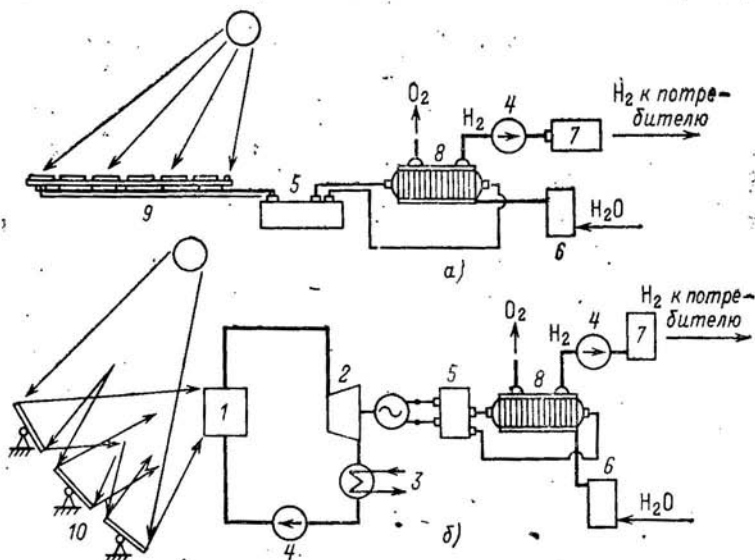


Рис. 1.7. Возможные схемы получения водорода электролизом воды за счет солнечной энергии:

1 — парогенератор; 2 — турбоагрегат; 3 — конденсатор; 4 — насос; 5 — преобразовательное устройство; 6 — приготовление раствора; 7 — хранилище водорода; 8 — электролизер; 9 — фотоэлектрогенератор; 10 — концентратор солнечного излучения

время непосредственное использование солнечной энергии для производства водорода рассматривается главным образом как метод аккумулялирования солнечной энергии и как один из возможных способов получения товарного водорода.

Возможны, например, следующие схемы электролитического получения водорода за счет солнечной энергии: электролиз воды электрическим током, вырабатываемым путем прямого преобразования энергии излучения Солнца в электроэнергию с помощью солнечных батарей, и электролиз воды электрическим током, вырабатываемым тепловой солнечной станцией в паровом цикле обычного типа (рис. 1.7). Общая эффективность схемы, показанной на рис. 1.7,а, составляет от 5 до 12 % (при КПД электролизера 75—80 % и КПД кремниевых фотобатарей 16—20 %). Общая эффективность схемы на рис. 1.7,б при прежнем значении КПД электролизера достигает 21 % при температуре пара на входе в турбину 825 К и на выходе 300 К.

При использовании фотобатарей вольт-амперные характеристики источника и электролизера должны быть согласованы таким образом, чтобы работа установки в целом осуществлялась в оптимальном режиме с максимальным КПД. Однако вольт-амперная характеристика фотобатареи изменяется в зависимости от мощности падающего излучения и температуры фотобатареи. В [16] на основе экспериментального изучения работы фотобатарей различных типов установлено, что средний КПД системы кремниевая фотобатарея — электролизер составляет 5—6 %, а производительность ее на единицу площади фотобатарей — 1,6—2 кг $\text{H}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ в год. Таким образом, для установки такого типа сравнительно небольшой производительности — 10^4 т $\text{H}_2 \cdot \text{год}^{-1}$ (в пересчете на условное топливо 41 000 т $\cdot \text{год}^{-1}$) требуются фотобатареи площадью $5 \cdot 10^6$ м².

При использовании солнечных коллекторов к электролизеру предъявляются менее жесткие требования и площадь коллектора для установки той же производительности несколько меньше, чем площадь фотобатарей, однако необходимы дополнительные затраты на системы преобразования энергии солнечного излучения в теплоту и электроэнергию (парогенератор, турбина, электрогенератор и т. д.). Кроме того, в связи с неравномерностью производства водорода установки обоих типов требуют создания систем хранения водорода для согласования их работы с графиком потребления водорода. И в том, и в другом случае в настоящее время капитальные затраты в солнечную энергоустановку, производящую электроэнергию, весьма велики, а единичная электрическая мощность установок относительно невелика (для наиболее крупных из проектируемых сегодня электростанций она не превышает 100 МВт).

Анализ использования термохимических и термоэлектрохимических циклов для крупномасштабного производства водорода за счет солнечной энергии показывает, что полная эффективность преобразования

энергии (КПД процесса) в этом случае может достигать 30 %, однако необходимость аккумуляирования высокопотенциальной теплоты и более сложное и громоздкое оборудование этих процессов по сравнению с электролизом приводят к тому, что стоимость получаемого водорода оказывается на 30—40 % выше, чем в схемах с использованием электролиза. Прямое использование солнечной энергии возможно также в комбинированных фототермохимических, фотоэлектрохимических и фототермоэлектрохимических процессах разложения воды. В этих случаях производительность установок дополнительно ограничивается фотохимической стадией процесса, поскольку для проведения фотохимических реакций используется лишь часть энергии солнечного излучения в достаточно узком спектральном интервале. Эффективность преобразования энергии в таких схемах может оказаться, однако, больше, чем в рассмотренных выше случаях, поскольку часть энергии солнечного излучения используется непосредственно для разложения воды без промежуточных стадий преобразования энергии.

Прямое преобразование энергии солнечного излучения для получения водорода возможно также и в различных фотобиохимических процессах. В этом случае также используется лишь часть спектра излучения Солнца и, кроме того, фотобиохимические процессы эффективно протекают в достаточно узком интервале температур среды. Например, анаэробные бактерии *Rhodospseudomonas capsulata* в подходящем водном растворе органических веществ под действием солнечного света выделяют водород при температуре раствора от 283 до 313 К, максимальная же производительность по водороду достигается в интервале температур 305—313 К. Эффективность преобразования энергии солнечного излучения в водород составляет около 5 %. Сточные воды некоторых предприятий могут служить подходящей средой для этих бактерий, при этом установки для производства водорода могут удачно сочетаться с системой очистных сооружений. Однако площадь реакторов, т. е. площадь, с которой необходимо собрать образующийся водород, для установок относительно небольшой производительности, как и в случае фотобатарей, весьма велика (порядка 10^6 м² и более).

Биомасса — древесина, растения и водоросли, отходы лесной промышленности, сельского хозяйства, торф — может быть использована для получения водорода путем ее переработки различными методами. Однако многие исследователи отмечают, что наиболее эффективные пути использования биомассы как возобновляемого энергоресурса состоят в получении из нее газообразных и жидких моторных, котельных и бытовых топлив (биогаза, метана, метанола, этанола и других углеводородов) и в прямом сжигании в виде топлива (в основном для сельской энергетики).

Такие возобновляемые энергоресурсы, как энергия ветра, теплота верхних слоев океанской и морской воды, гидроэнергия, геотермальная

энергия и энергия приливов, тоже могут быть использованы для получения водорода после преобразования энергии первичных источников в электроэнергию. Возможные масштабы производства водорода за счет энергии ветровых, геотермальных и приливных электростанций ограничиваются прежде всего их единичными мощностями, которые по существу сегодня разработкам не будут превышать нескольких десятков или сотен мегаватт.

В настоящее время в мире работает большое количество установок и заводов по производству водорода электролизом воды за счет электроэнергии, полученной от ГЭС. Сегодня это наиболее отработанный и экономичный путь производства водорода из воды, получивший широкое развитие в странах, бедных топливными и богатых гидроэнергоресурсами, таких как Норвегия и Япония. Возможные масштабы производства водорода в этом случае определяются гидроэнергетическим потенциалом рек.

Необходимо подчеркнуть, что для возобновляемых энергоресурсов с непостоянным графиком поступления одним из наиболее рациональных способов их использования является производство водорода или других энергоносителей на его основе.

Глава вторая

Получение водорода с помощью угля

Как ясно из названия этой главы, речь в ней пойдет не о получении водорода из угля, хотя, например, в буром угле его содержание достигает нескольких процентов. Как и в большинстве случаев в этой книге, получение водорода связывается с разложением воды. Таким образом, в данной главе рассматривается разложение воды с использованием либо непосредственно угля, либо каких-нибудь легко получаемых из него веществ. При этом уголь отождествляется с углеродом (особенно при рассмотрении термодинамики соответствующих процессов). В описаниях технологических процессов будет, разумеется, рассматриваться реальный уголь, содержащий влагу, минеральную часть, летучие, гетероатомы и т. п.

2.1. Методы производства водорода с помощью угля

Разложение 1 моля жидкой воды при стандартной температуре (298 K) при полностью обратимых процессах по реакции



требует затраты работы, равной $\Delta G_{1ж} = 237,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В то же время максимальная работа, которая может быть получена при полном окислении угля при стандартной температуре реакции



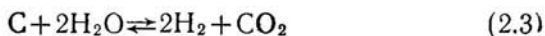
составляет $\Delta G_2 = 394,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ CO}_2$.

Таким образом, при полностью обратимых процессах для получения 1 кмоль водорода (2 кг водорода) потребовалось бы

$$\frac{237,4}{394,6} = 0,6 \text{ кмоль C} = 7,22 \text{ кг C},$$

т. е. 3,61 кг углерода на 1 кг водорода.

При разложении воды в виде пара (чаще всего на практике встречается именно такой случай) с учетом того, что $\Delta G^0_{1п} = 228,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, теоретический расход углерода составит 0,58 моля C или 3,48 кг C на 1 кг водорода и КПД в расчете на низшую теплоту сгорания водорода ($241,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ H}_2$) будет равен 1,06. Значение КПД, большее единицы, связано с тем, что при обратимом протекании реакции



при стандартной температуре энтропия возрастает на 78,59 энтропийной единицы (э. е.), что означает возможность подвода из окружающей среды $98,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ C}$. Эта теплота и прибавляется к теплоте сгорания израсходованного угля.

Однако на практике процессы разложения воды углеродом не являются обратимыми, вследствие чего затраты углерода на получение водорода возрастают.

Прежде всего следует отметить, что реакция (2.3) является эндотермичной и для ее реального осуществления к системе необходимо подводить теплоту. Эта теплота в конечном итоге может быть получена за счет дополнительного сжигания некоторого количества угля. При этом можно представить себе подвод этой теплоты через стенку реактора аллотермическим способом или непосредственным добавлением кислорода в реакционный объем для обеспечения автотермичности системы.

Термодинамические характеристики процессов проще всего рассмотреть в аллотермическом варианте. Стандартный тепловой эффект реакции (2.3) при условии, что вода

участвует в реакции в виде пара, составляет $\Delta H^0_{298} = +90\,170$ кДж·кмоль⁻¹ С и в первом приближении от температуры не зависит. Если эта теплота будет подводиться к системе за счет сжигания углерода в кислороде по реакции

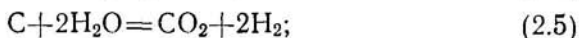


то с учетом того, что для этой реакции $\Delta H^0_{298} = -393,7$ кДж·моль⁻¹ С, на 1 моль С, участвующий в реакции (2.3), понадобится сжечь до CO_2 дополнительно 0,23 моля С.

Следовательно, на получение 2 кмолей H_2 (4 кг водорода) надо будет затратить 1,23 моля С, или 14,76 кг углерода (3,69 кг С на 1 кг H_2). Очевидно, что КПД этого процесса, рассчитанный по низшей теплоте сгорания водорода, должен составлять 100%. Но этим затраты углерода не исчерпываются. В соответствии с реакцией (2.3) водород будет получен в смеси с CO_2 , причем равновесные концентрации H_2 и CO_2 будут являться функциями температуры. Минимальная работа разделения этой газовой смеси (см. гл. 4) составляет 739,3 кДж·моль⁻¹ H_2 . Если считать, что эта работа будет получена преобразованием теплоты, получаемой при сжигании углерода, с КПД 33%, то понадобится затратить 0,01 кмоль С на 1 кмоль H_2 , или 0,06 кг С на 1 кг H_2 .

Таким образом, в этом варианте суммарные затраты углерода в лучшем случае должны составлять около 3,75 кг С на 1 кг H_2 и максимальный КПД, рассчитанный по низшей теплоте сгорания, будет равен 98%.

В связи с высоким уровнем температур протекания реакций газификации аллотермический принцип на практике обеспечить сложно. Поэтому обычно автотермичность процесса достигается одновременным воздействием на углерод водяного пара и кислорода (так называемая парокислородная конверсия). При этом в основном происходят следующие реакции:



Из этих 4 реакций только 3 являются независимыми.

Основные термодинамические характеристики, относящиеся к этим реакциям, приведены в табл. 2.1,

Таблица 2.1. Термодинамические характеристики реакций парокислородной конверсии

Реакция	ΔH_{298}^0 кДж·кмоль ⁻¹	ΔG_{298}^0 кДж·кмоль ⁻¹	ΔS_{298}^0 кДж·кмоль ⁻¹ ·К ⁻¹
$C + O_2 = CO_2$	-393 701	-394 568	2,89
$C + 2H_2O^* = CO_2 + 2H_2$	+90 170	+62 860	91,59
$C + H_2O^* = CO + H_2$	+131 360	+91 510	133,66
$C + CO_2 = 2CO$	+172 550	+120 150	175,73

* В этой таблице H_2O принято в газообразном состоянии при $p=0,1$ МПа, $T=298$ К

При заданных давлении p и температуре T в газификаторе, в который подаются углерод, кислород и водяной пар, будут в пределе устанавливаться равновесные концентрации всех газообразных реагентов, определяемые константами равновесия соответствующих реакций (табл. 2.2).

На рис. 2.1 в функции температуры при $p=0,1$ МПа приведены равновесные концентрации всех основных реагентов парокислородной газификации (при условии авто-термичности реакции), а также количества O_2 и H_2O , не-

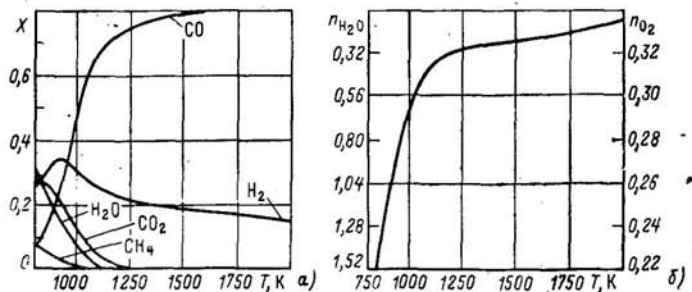


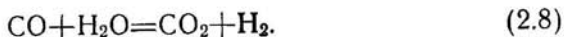
Рис. 2.1. Термодинамика автотермической парокислородной газификации углерода:

а — равновесные концентрации реагентов при давлении 0,1 МПа; б — состав дутья, обеспечивающего автотермичность реакции при заданной температуре продуктов реакции

обходимые для газификации 1 моля углерода. Влияние давления на выход продуктов газификации обычно мало.

Расчеты показывают, что равновесные концентрации O_2 и H_2O в продуктах газификации при всех представляющих интерес для практики температурах пренебрежимо малы (это видно из рис. 2.1). Таким образом, продукты парокислородной газификации представляют собой смесь CO_2 ,

СО и Н₂. На этой стадии еще не весь углерод полностью окислен, окись углерода обладает возможностью окислиться до СО₂, восстанавливая водород воды в соответствии с известной реакцией сдвига



Основные термодинамические характеристики этой реакции в стандартных условиях следующие:

$$\Delta H^0_{298} = -41\,190 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$\Delta G^0_{298} = -28\,650 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$\Delta S^0_{298} = -10,05 \text{ энтропийной единицы.}$$

Равновесие в реакции (2.8) практически не зависит от давления, а зависимость равновесных концентраций от температуры показана на рис. 2.2.

Прежде чем осуществлять реакцию сдвига, от смеси СО₂, СО и Н₂ необходимо отделить СО₂. На это должна быть затрачена работа разделения, которая также в конечном итоге должна быть получена за счет окисления некоторого количества углерода. Без учета работы разделения и в этом варианте теоретический КПД процесса, рассчитанный по анизшей теплоте сгорания водорода, должен составлять 100%, т. е. на получение 1 кг Н₂ в смеси реагентов выходящих из реактора, и в этом случае должно теоретически затрачиваться 3,69 кг С. Анализ, приведенный выше, не учитывает затрат теплоты на нагрев исходных веществ до температуры реакции Т. Это правомерно в предположении применения регенерации теплоты, т. е. использования теплоты продуктов реакции для подогрева исходных веществ.

Представляет интерес еще одна возможная схема получения водорода с помощью угля. Речь идет о последовательном осуществлении процесса окисления углерода до СО



и реакции сдвига (2.8)

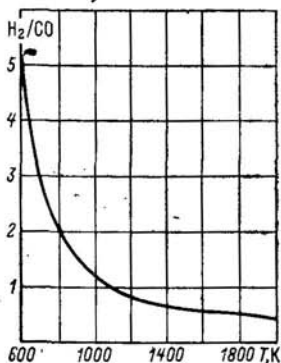


Рис. 2.2. Термодинамическое равновесие реакции сдвига

Таблица 2.2 Константы равновесия основных реакций газификации в физических атмосферах в соответствующей степени

Реакция	T, K						
	600	800	1000	1200	1500	2000	3000
$C + CO_2 = 2CO$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,90	57,1	$1,62 \cdot 10^3$	$3,97 \cdot 10^4$	$6,77 \cdot 10^5$
$C + H_2O = CO + H_2$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$	2,61	39,8	$6,01 \cdot 10^2$	$5,31 \cdot 10^3$	$9,74 \cdot 10^4$
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	$1,16 \cdot 10^{20}$	$7,85 \cdot 10^{13}$	$1,58 \cdot 10^{10}$	$5,52 \cdot 10^7$	$1,97 \cdot 10^5$	$7,30 \cdot 10^3$	3,210
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	27,08	4,04	1,37	0,70	0,37	0,209	0,144

Таблица 2.3. Константы равновесия реакции (2.9) в физических атмосферах в соответствующей степени

Реакция	T, K						
	600	800	1000	1200	1500	2000	3000
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	$2,169 \cdot 10^{14}$	$8,549 \cdot 10^{11}$	$3,004 \cdot 10^{10}$	$3,150 \cdot 10^9$	$3,19 \cdot 10^8$	$2,90 \cdot 10^7$	$2,17 \cdot 10^6$

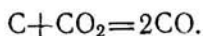
Термодинамические характеристики реакции (2.9) следующие:

$$\Delta H^0_{298} = -110\,577 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$\Delta G^0_{298} = -137\,209 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Константа равновесия для этой реакции приведена в табл. 2.3.

В реальных условиях реакция (2.9) происходит в две стадии: вначале углерод окисляется до CO_2 , а затем CO_2 восстанавливается углеродом до CO по реакции



Выше при рассмотрении автотермических процессов предполагалось, что окислителем углерода для производства недостающего количества теплоты является чистый кислород. На практике с этой целью в ряде случаев применяют воздух, ибо получение чистого кислорода из воздуха требует значительных затрат. При аллотермическом осуществлении процесса принципиального различия между использованием чистого кислорода или воздуха нет. При автотермическом осуществлении процесса применение воздуха приводит к тому, что в продуктах реакции оказывается азот, удаление которого требует соответствующих затрат работы или теплоты.

2.2. Схемы установок для получения водорода

Как уже отмечалось, всякая газификация угля может рассматриваться как шаг на пути получения водорода. Поэтому в данном параграфе рассматриваются установки для газификации. При их описании указывается непосредственный выход водорода в газификаторе и отмечаются пути для получения чистого водорода.

История газификации угля насчитывает уже около 200 лет, однако старые способы газификации с целью получения светильного и водяного газа в настоящее время не имеют практического значения. В настоящее время газификация угля используется:

для получения горючего газа для промышленных установок, главным образом различных печей, в последнее время — для парогазовых энергетических установок;

для получения синтез-газа (смеси $\text{CO} + \text{H}_2$, иногда с N_2);

для получения заменителя природного газа, допускающего дальний трубопроводный транспорт.

В связи с получением водорода наибольший интерес представляют процессы газификации, в которых промежуточным продуктом является синтез-газ.

В соответствии с их назначением процессы строятся так, чтобы состав и параметры газа, получаемого в газификаторе, наилучшим образом отвечали соответствующим требованиям.

Процессы газификации угля классифицируют по различным признакам:

во-первых, по состоянию угля, подаваемого в газификатор. Здесь различаются газификаторы с неподвижным слоем угля, газификаторы с кипящим слоем угля, пылеугольные газификаторы и, наконец, газификаторы, в которые уголь подается в виде водоугольной суспензии или в виде пасты, представляющей собой смесь угольной пыли с каким-либо минеральным маслом;

во-вторых, по характеру подвода теплоты в газификатор. Здесь наиболее распространены случаи автотермического ведения процесса газификации, но существуют схемы и с аллотермическими процессами, когда недостающая теплота либо вводится в газификатор с тем или иным теплоносителем (газообразным или твердым), либо передается газификатору через стенку;

в-третьих, по типу применяемого окислителя. Здесь применяются воздух, кислород, водяной пар и двуокись углерода и различные их комбинации;

в-четвертых, различают газификаторы с жидким и твердым шлакоудалением, что, естественно, зависит от уровня температуры в газификаторе;

наконец, в-пятых, существенно давление в газификаторе. В связи с этим различают газификаторы атмосферного и повышенного давления.

К середине 50-х годов нашего столетия были разработаны и достигли стадии промышленного применения три основных метода газификации угля, рассматриваемые ниже.

Еще перед второй мировой войной в Германии был разработан процесс **Лурги**, который по тому времени был весьма прогрессивным. И сегодня с учетом различных усовершенствований этот процесс является наиболее распространенным в производстве синтез-газа. Процесс Лурги представляет собой процесс газификации угля в неподвижном слое с использованием паровоздушного или парокислородного дутья с давлением около 3 МПа,

Рис. 2.3. Схема газификатора Лурги

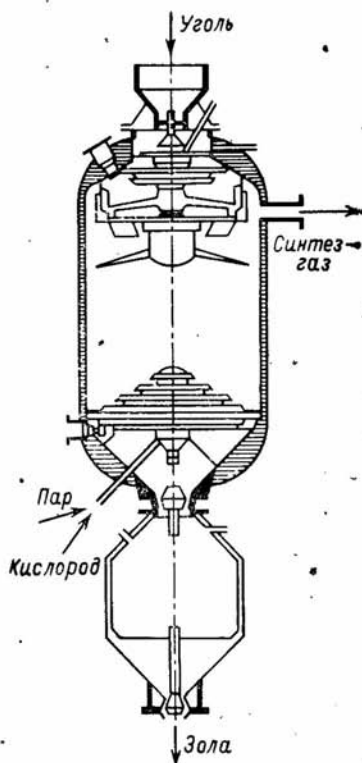


Схема газификатора Лурги показана на рис. 2.3. Сортированный уголь с размерами кусков 5—30 мм подается в газификатор через шлюз. Вращающийся питатель распределяет поступающий уголь равномерным слоем по вращающейся решетке. Парокислородное дутье подается под решетку противотоком к реагирующему опускающемуся углю. По мере движения газифицирующей парокислородной смеси сквозь слой угля происходят следующие процессы. Вначале смесь проходит сквозь слой горячего шлака, лежащего на решетке, и подогревается. Затем газы поступают в зону горения кокса, где температура достигает 1300—1500 К. Из этой зоны горячие газы попадают в зону газификации, где протекают эндотермические реакции, и тем-

пература газов начинает снижаться. При температуре 1000—1123 К (в зависимости от реакционной способности угля) реакции прекращаются и продукты газификации, продолжая подниматься, осуществляют термическое разложение сырого угля в верхней части слоя и уносят с собой его продукты. На выходе из слоя газы имеют температуру 600—800 К и с этой температурой покидают газификатор. Непосредственно к газификатору примыкает скруббер-холодильник, в котором полученный газ промывается водой и охлаждается. Шлак проваливается сквозь решетку и попадает в бункер, откуда периодически удаляется через шлюз.

Основные недостатки процесса Лурги связаны, во-первых, с необходимостью использования сортированного угля — всю мелочь приходится использовать в других процессах. Во-вторых, в этом процессе наряду с газификацией происходит пиролиз угля, продукты которого (смола, пирогенетическая влага и другие) уносятся с газом, что требует более сложной его очистки. Кроме того, в описанном

процессе с твердым шлакоудалением степень использования водяного пара невысока (30—40%). Это увеличивает как затраты энергии на газификацию, так и количество воды, требующей очистки перед выбросом из установки.

Усовершенствование процесса Лурги идет по пути увеличения температуры в зоне горения и газификации. При этом степень конверсии водяного пара возрастает, а удаление шлака осуществляется в жидком виде.

Состав газа, получаемого по методу Лурги, существенно зависит от уровня температур. При парокислородном дутье и жидком шлакоудалении получается газ, содержащий (по объему) 58 % CO, 6 % CO₂, 26 % H₂, 9 % CH₄ и 1 % N₂.

В последнее время ведутся работы, направленные на повышение давления в процессе Лурги до 8 МПа. Однако при использовании метода Лурги для получения водорода выбор давления должен быть предметом технико-экономического анализа.

В основу процесса Копперс-Тотцека положена газификация угольной пыли при атмосферном давлении. Первая промышленная установка, использующая этот процесс, была пущена в начале 50-х годов нашего столетия.

Схема газификатора Копперс-Тотцека изображена на рис. 2.4. Предзарительно подготовленная угольная пыль с частицами размером менее 100 мкм смешивается с кислородом и водяным паром и подается в футерованную камеру газификатора. В камере угольная пыль и газифицирующая смесь движутся прямотоком. Процесс проходит весьма интенсивно. Соотношение пара и кислорода подбирается таким, чтобы температура оказалась более 1800 К и шлак расплавился. Удаление большей части шлака осуществляется в жидком виде.

Газ, получаемый в газификаторе Копперс-Тотцека из бурого угля, со-

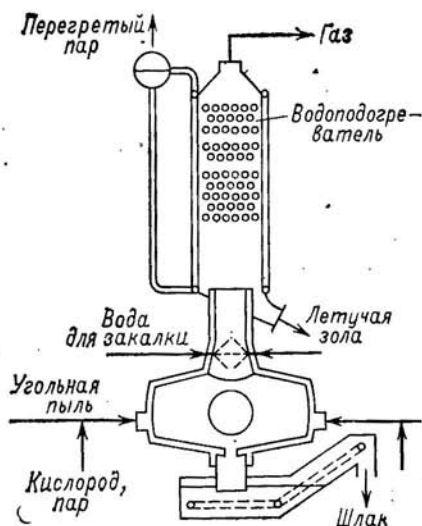


Рис. 2.4. Схема газификатора Копперс-Тотцека с котлом-утилизатором

держит (по объему): 57% CO , 10% CO_2 , 31% H_2 и менее 1% CH_4 (прочие компоненты — около 1%).

С точки зрения получения водорода процесс Копперс-Тотцека достаточно эффективен. Он имеет также технологические преимущества, поскольку при высоких температурах смолы и прочие высокомолекулярные соединения разлагаются, что упрощает очистку газа и сбросной воды. Однако этот процесс имеет и ряд недостатков. Прежде всего высокая температура получаемого газа требует утилизации содержащейся в нем физической теплоты. Поскольку сырой газ содержит много пыли и имеет атмосферное давление, его теплоту можно использовать только в котле-утилизаторе для производства технологического пара. Атмосферное давление является недостатком еще и потому, что ограничивает единичную производительность газификатора, которая вряд ли может превзойти несколько десятков тысяч кубометров газа в час (20—30 т угля в час).

Интересны попытки усовершенствовать метод Копперс-Тотцека путем повышения давления в газификаторе до 1—2 МПа, однако при этом надо считаться с увеличением в газе содержания метана.

В методе Винклера использована газификация угля в кипящем слое. Первые такие газификаторы были пущены еще в 20-е годы нашего столетия. Во время второй мировой войны такие газификаторы использовались для получения синтез-газа для последующего синтеза моторных топлив по методу Фишера — Тропша.

Процесс Винклера предусматривает парокислородную газификацию при атмосферном давлении. Сам газификатор представляет собой футерованную шахту, в нижней части которой за счет дутья, подаваемого снизу, создается кипящий слой угля. Часть парокислородной смеси подается выше слоя для газификации вынесенных из слоя мелких частиц. Тепло- и массообмен в кипящем слое достаточно интенсивны, что обеспечивает высокую степень газификации углерода (90%).

В газификаторе Винклера предусмотрено твердое шлакоудаление, что обуславливает сравнительно низкую температуру процесса (около 1300 К). В верхней части шахты газификатора установлены парогенерирующие трубы, которые служат для утилизации теплоты газов и выделения из них части золы, унесенной в расплавленном состоянии газами.

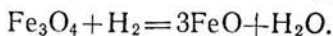
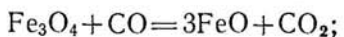
Газ, получаемый в газификаторе Винклера, содержит (по объему): 48 % CO, 14 % CO₂, 35 % H₂, 1—2 % CH₄ (прочие компоненты — около 1 %).

Усовершенствование метода Винклера возможно путем повышения температуры и давления процесса.

Наряду с рассмотренными выше методами газификации угля, которые можно сейчас уже назвать классическими, начиная с середины нашего столетия в разных странах интенсивно разрабатываются более прогрессивные методы. В ряде случаев они представляют собой усовершенствованные варианты методов, рассмотренных ранее, например метод Лурги с жидким шлакоудалением или методы Винклера и Копперс—Тотцека с повышенным давлением. Однако имеются и принципиально новые методы, основанные на использовании многоступенчатых процессов.

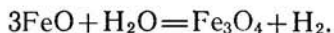
В качестве примера такого процесса можно рассмотреть метод Хай-газ, разработанный Технологическим институтом США. Этот метод предназначен для получения газа со средней теплотой сгорания (около 20 000 кДж·м⁻³) с максимально возможным выходом метана непосредственно из газификатора. Для этого газификация осуществляется при высоком давлении (7—10 МПа) и в газифицирующей смеси повышается содержание водорода. При этом равновесие реакции смещается в сторону образования метана.

Одна из разновидностей метода Хай-газ — производство водорода железопаровым способом. Поскольку этот способ прямо направлен на получение водорода из кокса, ниже он рассматривается несколько подробнее. Вначале кокс газифицируется с помощью паровоздушного дутья, в результате чего получается газ, содержащий CO, H₂ и N₂. Наличие азота не является недостатком, так как промежуточные процессы позволяют от него избавиться. Полученный газ используется для восстановления оксида железа Fe₃O₄ до FeO в соответствии с реакциями



Образовавшиеся в результате этих реакций CO₂, H₂O и N₂ после утилизации теплоты выбрасываются в атмосферу. Если исходное дутье имеет повышенное давление, то наиболее целесообразно использовать эти газы в газотурбинной установке. При этом КПД процесса получения водорода достигает 63 %, из которых 18 % приходится на вырабатываемую электроэнергию.

Полученная окись железа FeO направляется в окислитель, где при более низкой температуре одна из двух прежних реакций происходит в обратном направлении:



При обычных для этого процесса температурах равновесие реакции таково, что ее продукты содержат около 37 % водорода (остальное — в основном водяной пар, который удаляется конденсацией).

В целом газообразные продукты, получаемые в процессе Хай-газ, имеют состав, приведенный в табл. 2.4.

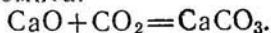
Таблица 2.4. Состав продуктов, получаемых в процессе Хай-газ (% по объему)

Компонент	При парокислородной газификации кокса	При железопаровом способе газификации кокса	Компонент	При парокислородной газификации кокса	При железопаровом способе газификации кокса
CO	18	7	CH ₄ *	15	28
CO ₂	18	7	Водяной пар и др.	26	35
H ₂	23	23			

* Вместе с высшими углеводородами.

Все рассмотренные выше методы газификации основываются на автотермическом проведении реакции. Поэтому газифицирующая газовая смесь содержит водяной пар и кислород (или воздух), соотношение которых определяет конечную температуру процесса газификации. При этом для получения газа с более высокой теплотой сгорания и для уменьшения затрат на очистку от азота предпочитают использовать не паровоздушное, а парокислородное дутье. Это существенно удорожает процесс за счет включения в него установки для разделения воздуха.

Однако есть и другая возможность получить недостающую теплоту для эндотермической реакции угля с водяным паром. Среди схем с аллотермическим подводом теплоты, реализующих эту возможность, представляют интерес схемы, в которых недостающая теплота образуется за счет побочной химической реакции с участием дополнительно вводимого в зону реакции реагента. В качестве примера такого способа следует упомянуть метод CO_2 -акцептор, разработанный в США. Здесь теплота вводится в зону газификации за счет реакции CaO с двуокисью углерода с образованием доломита:



ла уносятся газами вверх, а CaCO_3 выводится из газификатора и направляется на регенерацию.

Регенерация представляет собой эндотермический процесс, происходящий при температуре около 1300 К:



В регенераторе также организуется кипящий слой. Здесь теплоту для реакции регенерации поставляет сжигание в воздухе части полукокса, выводимого из камеры термического разложения (см. рис. 2.5). Регенерированный доломит возвращается в газификатор, а дымовые газы из регенератора вместе с золой направляются на утилизацию теплоты, в частности на производство водяного пара в котле-утилизаторе. Таким образом, в конечном итоге теплоту для эндотермической реакции газификации угля водяным паром поставляет горение того же угля, но так как продукты сгорания не смешиваются с продуктами газификации, может быть использовано дешевое воздушное дутье.

Недостатком процесса CO_2 — акцептор является сравнительно низкая температура газификации, лимитируемая термической стойкостью доломита (~ 1123 К). Из-за этого в газе, как уже отмечалось, остаются продукты пиролиза и требуется специальная очистка как газов, так и воды.

Газ, получаемый по этому методу, содержит (по объему): 16 % CO , 11 % CO_2 , 56 % H_2 , 15 % CH_4 (прочие компоненты — около 2 %).

Таким образом, содержание водорода достаточно велико, но велико и содержание метана, связанное с высоким давлением.

2.3. Экономические показатели процессов получения водорода с помощью угля

Как уже отмечалось, для получения водорода с помощью угля пригоден любой способ газификации. Продуктом газификации является синтез-газ (смесь CO и H_2), состав которого лишь в незначительной степени зависит от способа газификации и свойств исходного угля. Отличительной особенностью процесса газификации, направленного на получение водорода, является необходимость проведения реакции сдвига (2.8), превращающей в пределах синтез-газ в чистый водород.

Сегодня в нашей стране нет действующих промышленных установок для получения из угля синтез-газа, что не позволяет привести надежные экономические характеристики соответствующих процессов.

В то же время за рубежом, и прежде всего в США и ФРГ, подобные установки имеются, и в литературе приводятся их экономические показатели. Несмотря на то, что система подсчета стоимости производства какого-либо продукта в нашей стране и за рубежом различна, а также на то, что в разных источниках приводятся подчас расходящиеся данные, использование зарубежных экономических показателей позволяет получить некоторые оценки, которые могут помочь судить о потенциальных возможностях метода получения водорода с помощью угля.

За рубежом достаточно распространены установки для получения различных продуктов из угля, основанные на газификации по методу Копперс-Тотцека. Западногерманская фирма «Крупп — Копперс» построила и продолжает сооружать заводы по производству из угля синтетических жидких топлив, аммиака, метанола, водорода с газификаторами Копперс-Тотцека во многих странах мира. Единичная производительность такого газификатора достигла $50\,000\text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ по синтез-газу.

Применительно к получению водорода в [18] приводится расход сырого угля предприятием, производящим $2\,400\,000\text{ м}^3$ водорода в сутки:

Для газификации, ГДж на 1000 м^3	18,03
Для производства энергии, ГДж на 1000 м^3	5,77
Итого, ГДж на 1000 м^3	23,8

Отметим, что это соответствует довольно низкому КПД процесса, равному 46%. Стоимость предприятия составляет 280 млн. марок ФРГ [вместе со всеми вспомогательными установками, необходимыми для работы предприятия (кислородной установкой, электростанцией и пр.)] без учета средств на социальные сооружения, мастерские, центральную лабораторию и т. п.

В оценочных расчетах обычно принимается, что удельная стоимость продукции (аналог расчетных затрат в нашей системе экономических подсчетов) может быть определена по формуле

$$z = \frac{0,24K}{\Pi} + bc,$$

где K — стоимость предприятия; Π — годовая продукция предприятия; b — расход сырья на единицу продукции; c — стоимость единицы сырья.

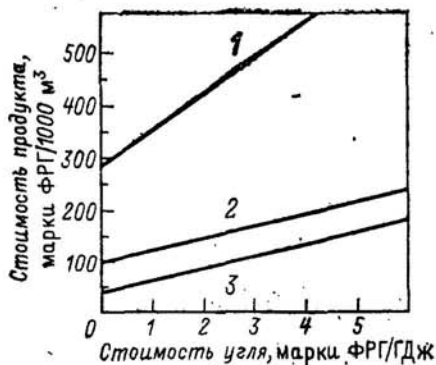


Рис. 2.6. Зависимость стоимости газообразных продуктов газификации от стоимости угля:

1 — заменитель природного газа с теплотой сгорания 36 820 кДж/м³; 2 — водород; 3 — топливный газ с теплотой сгорания 11 715 кДж/м³

Коэффициент 0,24 учитывает процент с капитала, отчисления на амортизацию, стоимость текущих ремонтов и оплату персонала.

С учетом приведенных выше цифр стоимость водорода (аналог расчетных затрат), полученного из угля на предприятии с газификаторами Копперс-Тотцека, приведена на рис. 2.6. Так, для бурого угля стоимостью 3 марки ФРГ/ГДж и каменного угля стоимостью 6 марок ФРГ/ГДж стоимость водорода составляет соответственно 150 и 240 марок ФРГ за 1000 м³.

В [23] приведена стоимость получения синтез-газа из различного сырья, в том числе из угля. В табл. 2.5, заимствованной из этого источника, приводится сравнение стоимости

Таблица 2.5. Стоимостные показатели процессов производства синтез-газа

Показатель	Способ газификации		
	Лурги	К-Т	Тексако
Расход угля в установке в пересчете на условное топливо, 10 ⁶ т·год ⁻¹	4,32	3,80	3,60
Количество производимого газа, млрд. м³·год ⁻¹	6,70	5,70	5,70
Стоимость установки, млрд. марок ФРГ	4,04	2,245	2,82
Стоимость синтез-газа, марок ФРГ за ГДж Q _p :			
капитальная составляющая	8,30	5,45	6,34
стоимость угля*	12,26	12,67	12,00
эксплуатационные расходы	1,63	1,21	1,38
продажа побочных продуктов	-0,62	—	—
Итого	21,57	19,33	19,72
Стоимость синтез-газа**, пфеннигов за 1 м³	26,97	24,16	24,64

* Стоимость угля в пересчете на условное топливо принята равной 237,5 марки ФРГ, в ценах 1982 г.

** В 1 марке 100 пфеннигов.

мости получения синтез-газа из угля при использовании газификаторов Лурги, которые установлены на южноафриканском заводе Сасол, газификаторов Копперс-Тотцека (К-Т), описанных выше, и процесса Тексако, который пока находится в стадии опытного освоения.

Обратим внимание на то, что капитальная составляющая, приведенная в табл. 2.5, принята равной всего 17 % удельной стоимости установки, а не 24 %, как в [18]. Отчасти это связано с тем, что в [23] отдельно учитываются эксплуатационные расходы, которые в [18] учтены как доля удельной стоимости установки. Если эти расходы сложить с капитальной составляющей, то вместе они составят 21 % удельной стоимости установки. Остаточное различие, по-видимому, связано с тем, что автор [18] исходит из деления капитала на собственный (30 %) и посторонний (70 %), определяя для последнего годовые отчисления всего в 9 %. Различия в методике подсчета стоимости производства, подобные тем, которые проанализированы выше, затрудняют сопоставление экономических показателей, приводимых в различных работах.

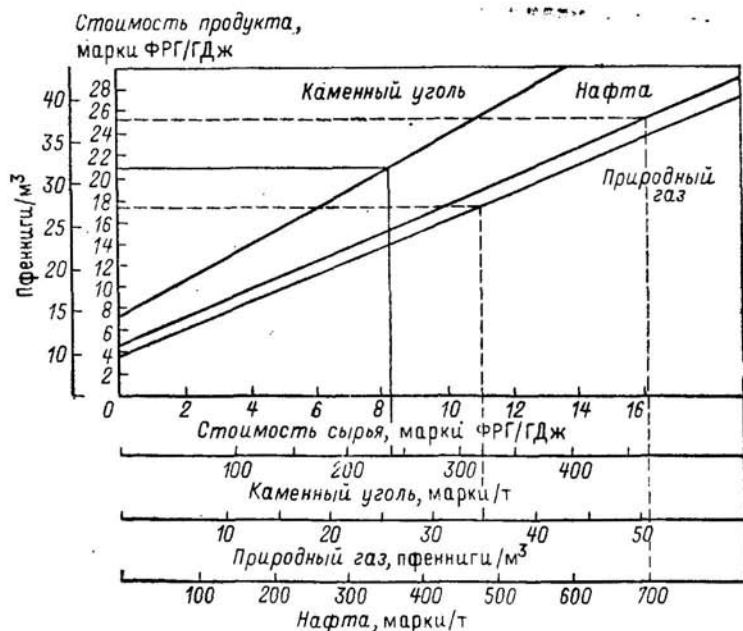


Рис. 2.7. Зависимость стоимости синтез-газа от стоимости сырья

Таким образом, стоимость синтез-газа мало зависит от способа газификации, причем стоимость угля составляет более половины стоимости продукта. Это последнее обстоятельство связано с тем, что в приведенных выше расчетах стоимость угля принята очень высокой. Соотношение составляющих стоимости существенно изменилось бы для более дешевых углей. В частности, в предыдущем примере стоимость бурого угля в пересчете на условное топливо принята 90, а каменного — 180 марок ФРГ/т.

На рис. 2.7 стоимость синтез-газа приведена в функции стоимости сырья (по ценам ФРГ), причем для сопоставления показана стоимость синтез-газа, полученного из природного газа и нефти. Стоимость синтез-газа, полученного из природного газа ценой 0,35 марки/м³, лишь немногим ниже, чем полученного из угля.

Представляет интерес оценить стоимость синтез-газа в случае, когда теплота эндотермической реакции газификации водяным паром покрывается не за счет сжигания части угля, а за счет ядерного источника энергии. В [23] эти значения стоимости приведены на основании проекта PNP («прототипная ядерная технологическая установка»), предполагающего газификацию угля водяным паром (табл. 2.6).

Некоторые экономические характеристики процессов получения водорода из угля приведены в [19]. В частности, указано значение КПД процесса получения водорода из угля, равное 57%, вне зависимости от способа газификации (водород получается под давлением 20 МПа для использования в качестве моторного топлива). Это соответствует расходу теплоты угля 1,75 ГДж на 1 ГДж водорода.

Удельные капитальные вложения в производство водорода в соответствии с [19] составляют 15,26 доллара США за 1 ГДж H₂ в год, или 27,47 марки ФРГ за 1 ГДж H₂ в год (в ценах первой половины 1979 г.). Относительный вклад капитальной составляющей равен 24,2% удельных капиталовложений, причем эта цифра складывается из следующих составляющих: 15,2% — процент на капитал с учетом графика капитальных вложений в период строительства и дисконтирования 10% в год за период жизни установки 15 лет; 3% — текущие и капитальные ремонты; 2,5% — заработная плата; 1% — прибыль с оборотного капитала; 2% — страхование и местные налоги; 0,5% — катализаторы и химикалии.

Абсолютный вклад капитальной составляющей в стои-

Таблица 2.6. Стоимостные показатели процессов производства синтез-газа с использованием ядерного источника энергии

Показатели	Способ газификации		
	без катализа- тора	с катализато- ром, повышаю- щим произво- дительность на 65%	с катализато- ром, повышаю- щим произво- дительность на 85%
Тепловая мощность реактора, МВт	3000	3000	3000
Расход угля в установке в пересчете на условное топливо, 10^6 т·год ⁻¹	2,7	4,46	5,0
Количество производимого газа, млрд. м ³ ·год ⁻¹	8,41	13,87	15,5
Стоимость установки, млрд. марок ФРГ:			
реактор	2,690	2,690	2,690
электростанция	1,310	1,310	1,310
газовый завод	2,585	3,285	3,460
Итого	6,585	7,285	7,460
Стоимость синтез-газа, марок ФРГ за 1 ГДж:			
капитальная составляющая	11,88	7,97	7,28
уголь и катализаторы	6,60	7,64	7,64
ядерное топливо	1,42	0,86	0,76
эксплуатационные расходы	1,37	0,83	0,74
продажа побочных продук- тов	-2,88	-1,63	-1,44
Итого	18,39	15,67	15,00
Стоимость синтез-газа, пфени- нгов за 1 м ³	21,34	18,11	17,32

мощность производства водорода в этом случае равен 3,69 долл. США за 1 ГДж H₂.

Зависимость стоимости производства водорода от стоимости угля показана на рис. 2.8. Стоимость бурого угля, который может использоваться для газификации, рекомендуется принимать равной 0,5 долл. США за 1 ГДж (или в пересчете на условное топливо 15 долл. США за 1 т). При этом стоимость производства водорода составит 4,6 долл. США за 1 ГДж (или в пересчете на условное топливо 138 долл. США за 1 т, или 550 долл. США за 1 т H₂).

Для пересчета приведенных по зарубежным данным стоимостей в рубли может быть использован следующий

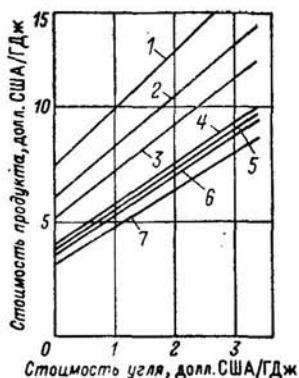


Рис. 2.8. Зависимость стоимости производства водорода от стоимости угля:

1 — бензин по методу Фишера—Тропша; 2 — бензин по методу Мобил; 3 — метанол; 4 — СЖТ методом гидрогенизации; 5 — водород при давлении 20 МПа; 6 — СЖТ+заменитель природного газа методом Фишера—Тропша; 7 — метанол + заменитель природного газа

прием. Сопоставление капитальных затрат на сооружение одинакового оборудования в США и в Советском Союзе на примере угольных электростанций показывает, что стоимость установки в СССР в рублях в 2,5 раза ниже стоимости установки в США в

долларах США 1979 г. Процент удельных капитальных затрат для расчета вклада стоимости установки в стоимость производства продукта может быть взят тот же (24 %). Стоимость угля должна приниматься непосредственно по отечественным данным.

Используя данные последнего примера, получаем: вклад капитальной составляющей $3,69 : 2,5 = 1,48$ руб. за 1 ГДж H_2 ; стоимость (приведенные затраты), например, канско-ачинского угля в пересчете на условное топливо 10 руб. $\cdot t^{-1}$, что соответствует 0,33 руб. за 1 ГДж. Тогда стоимость производства водорода составит $1,48 + 0,33 \times 1,75 = 2,06$ руб. за 1 ГДж (или в пересчете на условное топливо 61,7 руб. $\cdot t^{-1}$, т. е. 247 руб. $\cdot t^{-1} H_2$).

По данным [18] капитальная составляющая соответствует 2,05 руб. за 1 ГДж H_2 , а стоимость угля 0,73 руб. за 1 ГДж. Это приводит к стоимости 2,78 руб. за 1 ГДж H_2 (или в пересчете на условное топливо 83,4 руб. $\cdot t^{-1}$, или 333 руб. $\cdot t^{-1} H_2$).

Из этих данных видно, что, как и отмечалось в начале параграфа, результаты получаются достаточно разноречивыми и могут рассматриваться только как весьма приближенные оценки.

Глава третья

Получение водорода из воды путем электролиза

3.1. Физико-химические основы процесса электролиза воды

В электрохимии под электродом в простейшем случае понимается некоторый электронный проводник, погруженный в ионный проводник (раствор электролита, расплав)

или соприкасающийся с ним. На межфазной границе раздела электрод — раствор протекают электродные процессы, в результате которых между электродом и раствором устанавливается разность потенциалов — электродный потенциал, значение которого зависит от природы протекающей на поверхности электрода электрохимической реакции. Непосредственно измерить можно только разность электродных потенциалов нескольких электродов. Практическое значение имеют относительные электродные потенциалы, представляющие собой разность электродного потенциала рассматриваемого электрода и электрода сравнения, обычно нормального водородного электрода, электродный потенциал которого условно принят равным нулю. То, что мы обычно называем равновесным электродным потенциалом, есть напряжение ячейки, составленной из этого электрода и электрода сравнения, при условии, что на всех фазовых границах ячейки установилось равновесие. Электродный потенциал E , соответствующий условиям равновесия, связан с изменением энергии Гиббса ΔG электрохимической реакции, протекающей на электроде, так называемой электродной реакции, соотношением

$$E = - \frac{\Delta G}{zF}, \quad (3.1)$$

где z — число электронов, участвующих в электрохимическом равновесии; F — число Фарадея:

$$F = N_A e; \quad (3.2)$$

здесь N_A — число Авогадро, а e — заряд электрона. Значение электродного потенциала в этом случае зависит от концентрации c или активности a веществ, участвующих в электрохимическом равновесии. Для металлических электродов

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}, \quad (3.3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; E_0 — нормальный электродный потенциал, соответствующий электродному потенциалу системы, в которой активность находящихся в электрохимическом равновесии веществ равна единице.

Электрод может состоять из нескольких последовательно включенных фаз, и на каждой из межфазных границ может осуществляться какая-то отдельная стадия полной электродной реакции. Поэтому электродную реакцию следует рассматривать как суммарный, итоговый

процесс, который складывается из ряда последовательных стадий.

Если вместо изменения энергии Гиббса подставить алгебраическую сумму химических потенциалов μ_i всех компонентов полной реакции, то ЭДС ячейки может быть выражена формулой

$$E = - \frac{\Delta G}{zF} = - \frac{1}{zF} \sum \nu_i \mu_i, \quad (3.4)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент компонента i в суммарной реакции ячейки.

Продифференцировав уравнение (3.1) по температуре, получим температурный коэффициент ЭДС ячейки

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{zF}, \quad (3.5)$$

где ΔS — изменение энтропии в полной реакции.

Обратимое выделение или поглощение теплоты в электрохимической ячейке определяется величиной

$$-T\Delta S = -\Delta H + \Delta G, \quad (3.6)$$

где ΔH — изменение энтальпии в полной реакции или ее тепловой эффект. Если $\Delta H < \Delta G$, то энергия, освобождаемая при реакции, оказывается больше той, которая может быть превращена во внешнюю работу, и ячейка разогревается. Если, напротив, $\Delta H > \Delta G$, то в работу превращается больше энергии, чем освобождается при реакции, и ячейка охлаждается. Итак, выделение или поглощение теплоты W при обратимой работе ячейки определяется соотношением

$$W = \Delta G - \Delta H = -T\Delta S = -zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (3.7)$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (3.8)$$

и формулами (3.1) и (3.5), то можно получить простую зависимость для теплового эффекта реакции

$$\Delta H = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (3.9)$$

Зависимость ЭДС ячейки от давления, особенно важная для газовых электродов, может быть получена из (3.1):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{zF}, \quad (3.10)$$

где ΔV — изменение объема системы при стехиометрическом превращении в расчете на 1 моль образовавшегося газа. Если пренебречь изменениями объемов жидких и твердых фаз, то

$$\Delta V = - \frac{\tilde{R}T}{p}, \quad (3.11)$$

и вместо (3.10) получим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \frac{\tilde{R}T}{zF} \frac{1}{p}. \quad (3.12)$$

ЭДС или равновесное напряжение ячейки E зависит не только от температуры и давления, но и от концентраций c_i (активностей a_i) веществ, участвующих в электродных реакциях.

В соответствии с суммарным уравнением процесса разложения воды



для получения 1 м³ (90 г) водорода требуется 805 г воды и 2394 А·ч электричества. Затраченная в этом процессе электроэнергия, кВт·ч, равна произведению количества электричества на падение напряжения на ячейке $U(B)$:

$$W_{\text{эл}} = 2,394U.$$

Теоретическое значение ЭДС ячейки E_T , необходимой для осуществления обратимой реакции разложения воды, определяется соотношением (3.1) — оно соответствует той части энергии, которую необходимо подвести в виде работы. Тепловой эффект реакции разложения воды равен ΔH и представляет собой сумму работы и теплоты, затраченных в процессе. Соответствующее этому тепловому эффекту напряжение ячейки $E_q = \Delta H / zF$ носит название термонеutralного напряжения. Оно равно напряжению ячейки в гипотетическом изобарно-изотермическом обратимом процессе, при котором отсутствует тепломассообмен с внешней средой и вся необходимая для реакции энергия (сумма необходимых теплоты и работы) подводится в виде электроэнергии. Поскольку тепловой эффект разложения воды ΔH очень слабо зависит от температуры, E_q практически постоянно и при электролизе воды с учетом теплоты испарения составляет $E'_q = 1,481$ В, а при электролизе водяного пара $E''_q = 1,25$ В. Доля работы, необходимой для разложения воды, по отношению к полным затратам энергии в электрохимическом процессе η

равна, таким образом, отношению E_T/E_q , и, поскольку E_T для воды с ростом T уменьшается (при атмосферном давлении $\partial E_T/\partial T = -0,25 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$), при повышении температуры доля теплоты возрастает и при $T \approx 5000 \text{ К}$ практически вся энергия, необходимая для разложения воды, используется в виде теплоты ($\eta \approx 0$).

Зависимость E_T и других параметров реакции от температуры приведены в табл. 3.1, где теоретические значения $W_T^{\text{эл}}$ и $W_T^{\text{тепл}}$ найдены как $W_T^{\text{эл}} = 2,394 E_T = 2,394 E_q \eta \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ и $W_T^{\text{тепл}} = 2,394 (E_q - E_T) = 2,394 E_q (1 - \eta) \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.

Таблица 3.1. Теоретические значения ЭДС и затраты энергии в реакции разложения воды при $p=0,1 \text{ МПа}$

Параметр реакции	T, К							
	298	353	423	473	573	773	1273	2273
$E_T, \text{ В}$	1,23	1,18	1,15	1,10	1,04	0,95	0,80	0,50
η	0,83	0,80	0,92	0,88	0,83	0,76	0,64	0,4
$W_T^{\text{эл}}, \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$	2,94	2,82	2,75	2,63	2,49	2,27	1,91	1,20
$W_T^{\text{тепл}}, \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$	0,60	0,72	0,24	0,36	0,5	0,72	1,08	1,79

Примечания: 1. Для температур 298 и 353 К предполагается электролиз воды, для более высоких — пара.

2. Если в исходном состоянии вода находится в жидкой фазе, в полном балансе энергии необходимо учитывать теплоту испарения, что приведет к возрастанию затрат теплоты по сравнению с $W_T^{\text{тепл}}$ при $T > 373 \text{ К}$.

Таким образом, в обратимой реакции при электролизе воды наряду с затратами электроэнергии принципиально возможно непосредственное преобразование теплоты, подводимой к ячейке, в химическую энергию топливно-окислительной композиции (водорода и кислорода) в количестве $W_T^{\text{тепл}}$.

На рис. 3.1 показано изменение E_T и E_q в зависимости от температуры при атмосферном давлении. При напряжении ячейки $U < E_T$ (область 1) получение водорода из воды электролизом невозможно. При $E_T < U < E_q$ электролиз сопровождается поглощением теплоты из внешней среды, разложение воды осуществляется не только за счет подведенной электроэнергии, но и за счет теплоты, подводимой к ячейке (области 2 и 3) в количестве $Q = (E_q - U) zF$, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}^{-1}$, где $E_q = E'_q$ при электролизе воды и $E_q = E''_q$ при электролизе водяного пара. В области $E_T \leq U \leq E''_q$ (область 2) при электролизе водяного пара подводи-

мая извне теплота затрачивается непосредственно на разложение молекулы воды, а при электролизе жидкой воды — как на испарение, так и на разложение воды. В области $E''_q \leq U \leq E'_q$ (область 3) при электролизе воды подводимая извне теплота затрачивается на испарение воды, при электролизе же водяного пара теплота, выделяющаяся в ячейке, отдается во внешнюю среду. В области 2 затраты электроэнергии на электролиз меньше низшей теплоты сгорания водорода в кислороде, а в области 3 — больше низшей, но меньше высшей. При $U > E'_q$ выделяющаяся в ячейке теплота отдается во внешнюю среду и затраты

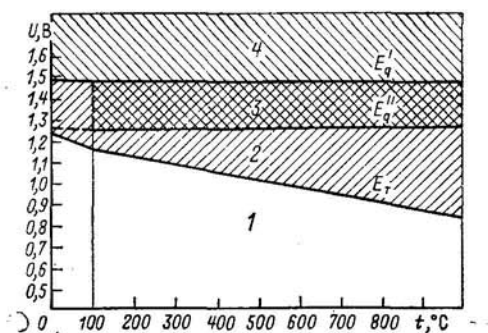


Рис. 3.1. Условия реализации электролиза

электроэнергии на производство водорода превышают высшую теплоту сгорания получаемой топливно-окислительной композиции (область 4). Понятно, что термодинамически более выгодно вести процесс электролиза при высоких температурах и значениях U , близких к E_T , с подводом теплоты от внешнего источника. Однако в реальных электролизерах процесс разложения воды сопровождается потерями энергии вследствие необратимости электродных реакций и омических потерь в электролите и самих электродах.

В условиях электрохимического равновесия поверхность электрода в растворе имеет нулевой заряд и скорости разряда ионов и ионизации на ней сбалансированы. Скорости прямой и обратной электродных реакций при равновесном электродном потенциале, выраженные в электрических единицах, называются током обмена. Ток обмена является важной кинетической характеристикой электрохимической реакции и зависит от активности реагирующих ионов a и энергии активации электродной реакции.

При значительных отклонениях электродного потенциала от равновесного его значения результирующая плотность тока на электроде может быть определена как скорость прямой реакции

$$I = I_0 a^{1-\alpha} \exp \left(\frac{\alpha z F |\varphi - \varphi_0|}{RT} \right), \quad (3.14)$$

где I_0 — стандартный ток обмена (при $\alpha=1$); α — кажущийся коэффициент переноса ионов в растворе; z — заряд иона; F — число Фарадея; φ — фактический электродный потенциал; φ_0 — равновесный электродный потенциал.

Величина $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ показывает, насколько должен быть удален электродный потенциал от равновесного его значения для обеспечения необходимой скорости реакции разряда или образования ионов I , и называется перенапряжением (поляризацией) электрода.

При постоянной активности ионов в растворе, как следует из (3.14), $\Delta\varphi$ является линейной функцией логарифма I , что выражается известным уравнением Тафеля

$$\Delta\varphi = A - B \ln I, \quad (3.15)$$

где A и B — константы.

Константа B , называемая тафелевским наклоном, как следует из (3.14), пропорциональна температуре, обратно пропорциональна кажущемуся коэффициенту переноса и определяется процессами в растворе и материалом электрода, но не состоянием его поверхности. Константа A определяется процессами на межфазной границе и в большей степени зависит от материала электрода и состояния его поверхности.

Поляризация электродов, вызванная конечной скоростью разряда или образования ионов (химическая поляризация), оказывает существенное влияние на протекание электродных процессов, однако часто является не единственным фактором, определяющим падение напряжения в электролизере. При значительных плотностях тока и продолжительном электролизе, например, наблюдается концентрационная поляризация $\Delta\varphi_{\text{конц}}$, связанная с замедленной скоростью поступления ионов из объема раствора к поверхности электродов, которое осуществляется диффузией через тонкий слой раствора вблизи поверхности. На поверхности электрода в единицу времени нейтрализуется I/zF ионов. С ростом поляризации электрода поток ионов к его поверхности возрастает, так как уменьшается их концентрация на самой поверхности. Это возрастание ограничено предельным током $I_{\text{пред}}$, который соответствует кон-

центрации ионов на поверхности электрода, равной нулю, т. е. такому процессу, при котором все ионы, способные за счет диффузии в единицу времени попасть из объема раствора к поверхности электрода, немедленно разряжаются. Дальнейший рост поляризации электрода уже не приводит к возрастанию I .

Предельная плотность тока определяется, таким образом, уравнением

$$I_{\text{пред}} = \frac{D_i z F c}{\delta(1 - n_i)} = K_D c, \quad (3.16)$$

где D_i — коэффициент диффузии ионов; c — объемная концентрация ионов; δ — толщина диффузионного пограничного слоя; n_i — число переноса ионов; K_D — константа скорости диффузии.

Концентрационная поляризация $\Delta\varphi_k$ логарифмически зависит от плотности тока:

$$\Delta\varphi_k = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{пред}}} \right). \quad (3.17)$$

С ростом температуры K_D и $I_{\text{пред}}$ возрастают и $\Delta\varphi_k$ падает. Перемешивание раствора приводит к уменьшению δ и снижению $\Delta\varphi_k$. При протекании тока в растворе возникает омическое падение напряжения $\Delta\varphi_{\text{ом}}$ в электролите и в диафрагме, разделяющей электроды. Кроме того, выделение на электродах газообразных продуктов электролиза в виде пузырьков газа приводит к увеличению удельного сопротивления электролита вблизи электрода и уменьшению площади поверхности контакта электролит — электрод, т. е. к увеличению омических потерь.

Падение напряжения в электролизной ячейке определяется как

$$U = E_{\tau} + \Delta\varphi_{\text{ом}} + \Delta\varphi_{\text{кат}} + \Delta\varphi_{\text{ан}}, \quad (3.18)$$

где $\Delta\varphi_{\text{ом}}$ — омические потери в электролите и пористой диафрагме; $\Delta\varphi_{\text{кат}}$ — катодное перенапряжение (суммарное $\Delta\varphi$, определяемое процессами на катоде); $\Delta\varphi_{\text{ан}}$ — анодное перенапряжение (суммарное $\Delta\varphi$, определяемое процессами на аноде).

В реальных электролизерах всегда $U > E_{\tau}$, т. е. в обычных условиях их работы теплота выделяется в окружающую среду. Распределение потерь напряжения в современном щелочном электролизере при $I = 300 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, $T = 353 \text{ К}$, $E_{\tau} = 1.18 \text{ В}$ и $U = 2.40 \text{ В}$ приведено в табл. 3.2

Суммарные энергетические потери в электролизной ячейке складываются главным образом из энергетических

Таблица 3.2. Распределение потерь напряжения

Величины	Потери напряжения			
	на аноде	на катоде	омические	общие
$\Delta\varphi$, В	0,48	0,32	0,41	1,22
Потери, %	39	26	35	100

потерь на электродах, характеризующихся тафелевской зависимостью поляризационных кривых, и из омических потерь в электролите и местах контактов, пропорциональных плотности тока. Таким образом, обобщенная вольт-амперная характеристика электролизной ячейки имеет вид

$$U = A + B \ln I + rI, \quad (3.19)$$

а эффективное сопротивление ячейки $r_{\text{эф}} = dU/dI$ зависит от плотности тока:

$$r_{\text{эф}} = B \frac{1}{I} + r \quad (3.20)$$

и не зависит от активности (каталитичности) электродов.

При отсутствии утечек тока все составляющие теплового баланса ячейки без большой погрешности можно выразить в электрических единицах.

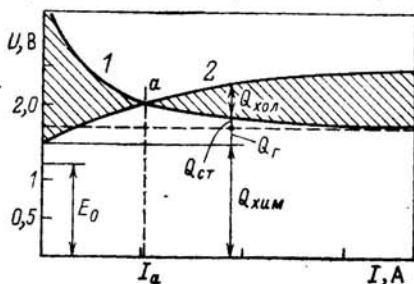


Рис. 3.2. Изменение теплового баланса ячейки электролизера с ростом нагрузки

В ячейке выделяется джоулева теплота. С уходящими газами отводится теплота $Q_{\text{г}}$, через холодильники $Q_{\text{хол}}$, путем потерь через стенки $Q_{\text{ст}}$. Кроме того, в общем балансе надо учесть отвод энергии в виде химической энергии $Q_{\text{хим}}$ (теплоты сгорания в условиях работы ячейки) полученных водорода и кислорода. На рис.

3.2 представлено изменение теплового баланса ячейки (на единицу продукции) при увеличении нагрузки и постоянной температуре. С ростом нагрузки доля потерь теплоты через стенки $Q_{\text{ст}}$ в общем балансе теплоты уменьшается, а $Q_{\text{хим}}$ и $Q_{\text{г}}$ остаются неизменными. Суммарные потери теплоты $Q_{\text{пот}} = Q_{\text{хим}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ст}}$ в зависимости от нагрузки представлены кривой 1. Выделение энергии в ячейке определяется ее вольт-амперной характеристикой (кривая 2). В точке *a* энерговыделение и потери равны. При рабо-

те в режиме $I < I_a$ для поддержания постоянной температуры ячейки к ней надо подводить теплоту, а при $I > I_a$ необходим отвод теплоты через холодильники. Практически работа электролизера всегда осуществляется при $I > I_a$.

Затраты электроэнергии на единицу продукции при электролизе зависят от плотности тока. С увеличением I возрастают перенапряжения на аноде и катоде, омические потери, утечки тока и другие потери энергии, что приводит к росту затрат электроэнергии на единицу продукции. В табл. 3.3 приведены в качестве примера затраты энергии на получение водорода в отечественном электролизере типа ФВ-500 в зависимости от плотности тока.

Таблица 3.3. Характеристики электролизера ФВ-500

Плотность тока, кА·м ⁻²	Напряжение на ячейке, В	Производительность по водороду, м ³ ·ч ⁻¹	Расход энергии постоянного тока, кВт·ч·м ⁻³ Н ₂
0,5	1,77	100,8	4,31
1	1,89	201,6	4,61
1,5	2,00	302,4	4,86
2	2,09	403,2	5,10
2,5	2,18	503,4	5,31
3	2,28	604,8	5,57
3,5	2,33	705,6	5,76

Для количественной характеристики эффективности работы электролизера используют обычно следующие показатели:

коэффициент полезного использования тока («выход по току») η_i , который определяется как отношение количества электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимого для получения единицы продукции, к практически затраченному;

коэффициент полезного использования напряжения $\eta_E = E_q / U$;

коэффициент полезного использования энергии (эффективность процесса электролиза), равный отношению теоретически необходимого количества энергии на получение единицы продукции в адиабатическом процессе при напряжении, равном E_q , и выходе по току $\eta_i^0 = 1$ к действительно израсходованному:

$$\eta_w = \eta_i \eta_E$$

При отсутствии посторонних реакций, утечек тока и потерь реагентов $\eta_i = 1$ и $\eta_w = \eta_E$. Определяемая таким образом

эффективность при $U < E_q$ может быть больше единицы, так как в этом случае процесс будет идти с поглощением теплоты из окружающей среды.

Поскольку минимальное напряжение ячейки, при котором возможен электролиз, составляет теоретически $U = E_T$, максимальный теоретический предел η_w составляет $\eta_w^m = E_q/E_T = \Delta H^0/\Delta G^0$ и, например, при $T = 298$ К $\eta_w^m = 1,06$. С увеличением температуры, как видно из рис. 3.1, разность между E_T и E_q , а следовательно, и η_w^m возрастают.

Под КПД электролизера η_z обычно принимают отношение низшей теплоты сгорания 1 м³ водорода к количеству электроэнергии, которую нужно затратить для его получения при той же температуре. Таким образом, при электролизе водяного пара теоретически $\eta_z = \eta_w$, если не учитываются потери в выпрямителях, вспомогательных системах и т. д.

3.2. Основные типы электролизеров и их характеристики

В настоящее время применяется и разрабатывается довольно большое число электролизеров различных типов и конструкций для электролиза воды. По конструкции и схеме включения в цепь электродов все электролизеры можно подразделить на два типа — с монополярными (рис. 3.3, а) и биполярными (рис. 3.3, б) электродами. Электролизеры с монополярными электродами изготовляют обычно ящичного (баночного), а с биполярными — фильтр-прессного ти-

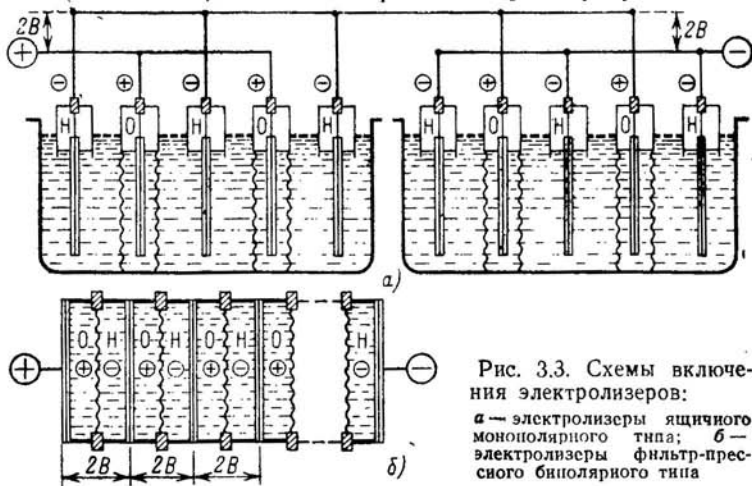


Рис. 3.3. Схемы включения электролизеров:
а — электролизеры ящичного монополярного типа; б — электролизеры фильтр-прессного биполярного типа

пов. В последних анод (катод) каждой ячейки соединен электрически с катодом (анодом) соседней ячейки, т. е. ячейки соединены последовательно. По виду электролита различают три основных типа электролизеров: с водным щелочным электролитом (рабочая температура — до 500 К); с катионообменной мембраной (рабочая температура — до 423 К); с твердым окисным электролитом, имеющим достаточно высокую проводимость по ионам кислорода при температурах 1100—1300 К.

Электролизеры со щелочным электролитом

подавляющее большинство таких электролизеров относится к фильтр-прессному типу. В них применяются два типа конструкций электролизных ячеек. В ячейке на рис. 3.4,а каталитический слой 2 нанесен непосредственно на плоскую биполярную металлическую пластину 3 и генерация газа происходит на наружной поверхности каталитического слоя; пористая диафрагма-сепаратор 1 укреплена на распорках 4 в зазоре, заполненном электроли-

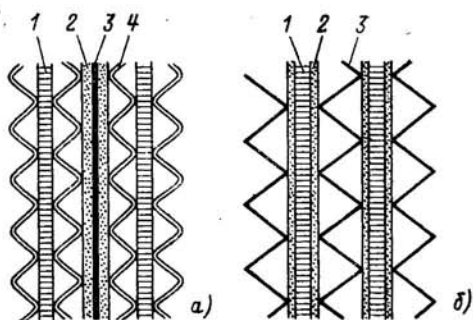


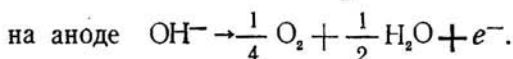
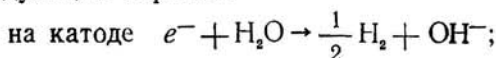
Рис. 3.4. Конструкции электролизных ячеек

том. В ячейке на рис. 3.4,б каталитический слой 2 нанесен непосредственно на заполненную электролитом пористую диафрагму-сепаратор 1, генерация газа происходит на внутренней поверхности каталитического слоя; контактирующая с каталитическими слоями биполярная металлическая пластина 3, как и в предыдущем случае, разделяет две соседние ячейки и, кроме того, обеспечивает сепарацию продуктов электролиза.

В ячейках первого типа омические потери складываются из потерь в диафрагме и в объеме электролита, содержащем газовую фазу, в ячейках второго типа — из

потерь в диафрагме и на контактном сопротивлении между электродами и биполярной пластиной. Ячейки первого типа более просты в изготовлении, однако при возрастании тока газосодержание и омические потери в электролите возрастают довольно резко и для их уменьшения приходится применять циркуляцию электролита и повышать давление. В ячейках второго типа применяются специальные меры для уменьшения контактного сопротивления. Например, в электролизере типа ФВ-500 катализатор наносится на металлическую сетку, хорошо контактирующую с биполярной пластиной. В настоящее время применяются ячейки обоих типов.

Электродные реакции в щелочном электролизере протекают следующим образом:



Как отмечено выше, при электролизе воды наиболее существенны поляризационные потери на электродах и омические потери в электролите. Снижение поляризации электродов достигается увеличением тока обмена электродных реакций, развитием удельной поверхности катализаторов и повышением эффективности ее использования.

Ток обмена реакций зависит от материала (каталитичности) электродов и в соответствии с законом Аррениуса увеличивается с ростом температуры. Наиболее активными катализаторами катодного процесса выделения водорода являются металлы Ni, Pd, Pt, хорошо адсорбирующие водород. С точки зрения экономики целесообразно использовать неплатиновые катализаторы. Как показали исследования никелевых катодов, при температурах 298—373 К энергия активации процесса выделения водорода при $i=1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ составляет около $41 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}_2$, при увеличении температуры от 298 до 363 К ток обмена возрастает от 10^{-7} до $2\cdot 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ [25]. Среди других перспективных неплатиновых катализаторов катодного процесса в литературе отмечаются молибдат железа и молибдат кобальта.

Особое внимание исследователей в настоящее время обращено на разработку катализаторов анодного процесса выделения кислорода. Ряд электрохимической активности металлов для этого процесса имеет вид $\text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt}$. Ниже приведены типичные характеристики анодного процесса выделения кислорода на металлических катализаторах на основе Ni при электролизе водного раствора 30 % КОН при 353 К, $i=2\cdot 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ [26]:

Катализатор	Ток обмена, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	Анодное перенапряжение, В
Ni	$2,3\cdot 10^{-7}$	0,31
50Ni—50Ir	$2,0\cdot 10^{-5}$	0,27
75Ni—25Ru	$2,4\cdot 10^{-8}$	0,28
75Ni—25W	$4,6\cdot 10^{-5}$	0,30
NiTi	$2,8\cdot 10^{-6}$	0,35

При потенциалах анодного выделения кислорода многие металлы существуют в виде окислов. В связи с этим большое число исследований посвящено определению кинетических параметров и механизма анодной реакции выделения кислорода на окисных катализаторах и разработке катализаторов оптимального состава. Важным параметром, характеризующим окисный катализатор, является равновесный потенциал системы металл — окисел металла или низший окисел — высший окисел. Когда этот потенциал близок к потенциалу равновесного кислородного электрода или более отрицателен, анодный процесс выделения кислорода протекает активно. Например, поскольку потенциал системы $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{—NiO}_2$ составляет 1,434 В, окисел никеля с добавками лития для увеличения электропроводности является хорошим анодным катализатором. Потенциал смешанных окислов типа шпинелей CO_2NiO_4 близок к 1,4 В, эти соединения электропроводны без применения специальных добавок, поэтому они весьма перспективны как катализаторы анодного процесса. Результаты недавних отечественных и зарубежных исследований указывают на перспективность использования в качестве анодных катализаторов также соединений типа перовскитов NiMe_2O_4 , где Me — металлы группы лантаноидов (Pr, La, Nd и др.).

Развитие поверхности катализатора является эффективным методом увеличения электрохимической активности электродов. С этой целью катализаторы делают пористыми с высокой удельной поверхностью. Экспериментальные исследования показывают, что для катодной реакции выделения водорода на никелевом катализаторе увеличение отношения истинной поверхности катода к видимой до 140 приводит к возрастанию активности катода примерно в 30 раз, причем процесс выделения водорода осуществляется как на внешней поверхности пористого слоя, так и в его глубине. Для анодной реакции выделения кислорода развитие поверхности катализатора приводит к существенно меньшему возрастанию активности анода. Следует отметить, что создание электродов с высокоразвитой поверхностью катализаторов при условии сохранения их механической прочности и каталитической активности в течение длительного срока эксплуатации является весьма сложной задачей, в особенности для окисных катализаторов.

Одним из путей увеличения электрохимической активности электродов является их гидрофобизация. Гидрофобизация электродов приводит к уменьшению отрывных диаметров газовых пузырьков, уменьшению степени заполнения поверхности газовой фазой и к увеличению поверхности контакта электролит — катализатор, т. е. к увеличению активности электродов. Гидрофобизация в большей степени влияет на эффективность анодного процесса выделения кислорода, чем на процессы на катоде, в связи с меньшими диаметрами пузырьков водорода.

Наряду с исследованиями и разработками, направленными на уменьшение анодного и катодного перенапряжений, в настоящее время большое внимание уделяется совершенствованию пористых разделительных диафрагм (мембран) с целью уменьшения в них омических потерь. Материал пористой диафрагмы зависит от типа ячейки. В ячейках, показанных на рис. 3.4,а, диафрагма отделена от электродов слоем электролита и может быть изготовлена из пористого металла, в ячейках на рис. 3.4,б диафрагма должна быть изолятором.

Металлокерамические диафрагмы обладают хорошей коррозионной стойкостью при повышенных температурах и относительно низким со-

противлением. Например, в современных никелевых пористых дифрагмах с пористостью около 50 %, размерами пор от 2 до 30 мкм и толщиной от 0,4 до 0,7 мм потери напряжения в 30 % КОН при $T=353$ К и $I \approx 2$ А·см⁻² составляют от 0,1 до 0,25 В. Такие мембраны стабильно работают до температур около 600 К [27].

Пористые диафрагмы, не обладающие электронной проводимостью, могут быть использованы в ячейках обоих типов. При этом уменьшается опасность коротких замыканий и увеличивается надежность работы электролизера. Наиболее распространенным материалом для таких диафрагм сегодня является асбестовая ткань или асбокартон, который, однако, недостаточно стабилен и подвержен коррозии при температурах $T \geq 350$ К. В связи с этим одной из важнейших задач является разработка коррозионно-стойких при повышенных температурах и прочных пористых материалов, не обладающих электронной проводимостью, для диафрагм щелочных электролизеров. В качестве таких исходных материалов в последнее время активно исследуются сульфонированный тетрафторэтилен, титанат бария, гексатитанат калия ($K_2Ti_6O_{13}$), материалы на основе полусульфамной кислоты и некоторые другие. Эти материалы в некоторых случаях имеют волокнистую структуру, диафрагмы из них изготавливаются путем прессования со связующим, что обеспечивает достаточную механическую прочность при высокой пористости. Весьма перспективным материалом для диафрагм может оказаться пористый окисленный никель.

Ниже приведены типичные характеристики современных щелочных электролизеров (по литературным данным):

Плотность тока, кА·м ⁻²	1,5—2,5
Напряжение на ячейке, В, при $I=2$ кА·м ⁻²	1,8—2,2
Затраты энергии на производство водорода, кВт·ч·м ⁻³	4,3—5,4
Рабочая температура, К	340—360
Рабочее давление, МПа	0,1
Тип электролита	25—30 % КОН
Выход по току, %	99—99,5
Производительность единичного агрегата по водороду, м ³ ·ч ⁻¹	700—800

Наиболее перспективным путем совершенствования щелочных электролизеров является увеличение их рабочей температуры и давления. Увеличение температуры в щелочных электролизерах обычно сопровождается повышением давления для предотвращения выкипания щелочи. На рис. 3.5 приведены поляризационные характеристики никелевых анодов и катодов в 50% КОН в интервале температур 353—538 К по данным [26]. Как видно на рисунке, ток обмена процессов выделения водорода и особенно кислорода с ростом температуры существенно возрастает и перенапряжение уменьшается.

Увеличение давления в соответствии с уравнением (3.10) приводит к росту E_t , однако падение напряжения на ячейке при этом уменьшается, в особенности для ячеек типа показанных на рис. 3.4,а. Это связано с тем, что при возрастании p , во-первых, уменьшаются размеры газовых

пузырьков и объемное газосодержание электролита, т. е. уменьшаются омические потери в нем, во-вторых, уменьшается степень заполнения поверхности электродов газовой фазой и отрывные диаметры газовых пузырьков и, в-третьих, увеличивается объемное заполнение пористого электрода жидким электролитом, т. е. повышается эффективность использования поверхности электродов. При электролизе под давлением появляется возможность существенно увеличить температуру ячейки без выкипания щелочи и увеличения газонаполнения электролита.

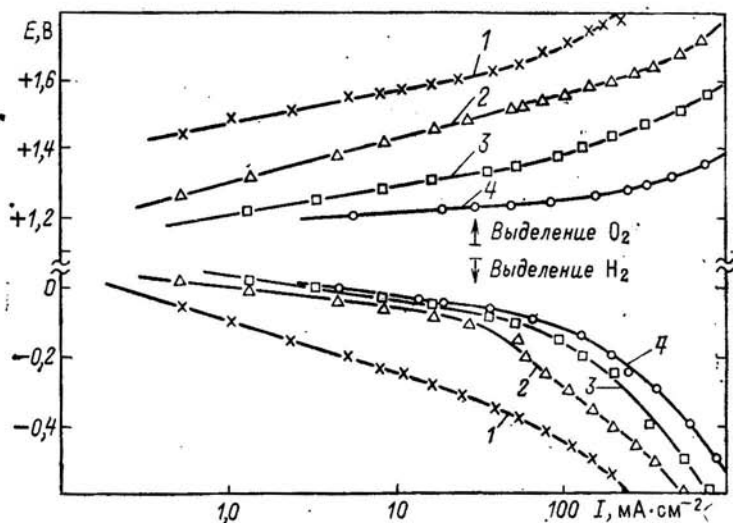


Рис. 3.5. Поляризационные характеристики никелевых электродов: Температуры: 1 — 353; 2 — 423; 3 — 483; 4 — 538 К

Проведение электролиза под давлением, кроме того, позволяет отказаться от установки газгольдеров и компрессоров после электролизера и обеспечивает экономию на сжатие в компрессоре получаемых водорода и кислорода. Поскольку при разложении 1 л воды при атмосферном давлении образуется около 1200 л H_2 и 600 л O_2 , вообще говоря, при проведении процесса в замкнутом объеме можно увеличить давление до 150 МПа и более, т. е. возможность увеличения давления практически не ограничена. Наиболее существенный эффект, однако, достигается при переходе от атмосферного давления к давлениям до 1—5 МПа. При этом температура ячейки может быть увеличена до 393—433 К. Дальнейший рост давления не приводит к существен-

ному возрастанию экономии электроэнергии и в ряде случаев оказывается, что если, например, потребителю необходим водород давлением $p > 20$ МПа, то экономически более целесообразно получить его электролизом под давлением около 5 МПа с последующим сжатием в компрессоре до $p > 20$ МПа.

С ростом давления увеличивается растворимость водорода и кислорода в электролите и уменьшается выход по току. Например, для электролизеров типа ЭФ при изменении давления от 0,1 до 10 МПа выход по току уменьшается со 100 до 95,5%. Однако в связи с отмеченными выше обстоятельствами эффективность процесса в целом возрастает [28].

Электролиз воды под давлением был предложен еще в XIX в. и впервые нашел техническое применение в нашей стране в 30-х годах нашего столетия, когда были построены установки с электролизерами типа ЭФ для работы под давлением 1,0—1,5 МПа. В 50-х годах XX в. фирма «Лурги» (ФРГ) выпустила электролизеры Зданского — Лонца производительностью до $740 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \text{ H}_2$ для работы под давлением до 3—4 МПа. В настоящее время в промышленности работают электролизеры со сравнительно невысоким давлением — до 1—4 МПа и широко проводятся работы по созданию электролизеров различных типов на повышенные давления. Ниже приведены основные характеристики современных мощных щелочных электролизеров для работы под давлением (по литературным данным):

Плотность тока, $\text{KA} \cdot \text{м}^{-2}$	1—2
Напряжение на ячейке, В	1,75—1,9
Затраты энергии на производство водорода, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$	4,2—4,7
Рабочая температура, К	380—400
Рабочее давление, МПа	3—4
Тип электролита	25—30 % КОН
Производительность единичного агрегата по водороду, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	100—750

В последние годы широко проводятся научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки, направленные на создание мощных эффективных щелочных электролизеров для крупномасштабного производства водорода из воды при атмосферном и повышенных давлениях. Эти работы развиваются в нескольких направлениях. Совершенствуются существующие типы и конструкции мощных электролизеров фильтр-прессного биполярного и ящичного униполярного типов, широко используемые в настоящее время — электролизеры завода Уралхиммаш, фирм «Броун — Бовери», «Динора», «Лурги», «Норск — Гидре».

«Электролайзер корпорейшн» и др. В результате усовершенствования существующих фильтр-прессных биполярных электролизеров в близкой перспективе будут созданы аппараты, работающие при температурах 353—363 К, плотностях тока 300—500 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ с эффективностью 75—80% и энергозатратами 4,2—4,5 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3} \text{H}_2$. Необходимые производственные площади для таких электролизеров составят от 10 до 40 м^2 на 100 $\text{м}^3 \text{H}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$ [29] в зависимости от типа электролизера и производительности предприятия.

Эффективные униполярные электролизеры ящичного типа разработаны в Канаде фирмой «Электролайзер корпорейшн». Агрегаты производительностью 42 $\text{м}^3 \text{H}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$ работают при атмосферном давлении и температуре 343 К, электролит — 25% КОН, эффективность электролиза составляет 81%, а энергозатраты в номинальном режиме при плотности тока 240 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ равны 4,4 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3} \text{H}_2$. Путем объединения отдельных агрегатов может быть создана установка нужной производительности, при этом необходимые производственные площади составят от 14 до 27 м^2 на 100 $\text{м}^3 \text{H}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$ в зависимости от мощности производства. Целью дальнейших разработок фирмы является снижение энергозатрат до 4,2—4,3 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3} \text{H}_2$ и необходимых производственных площадей до 4—14 м^2 на 100 $\text{м}^3 \text{H}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$, увеличение номинальной плотности тока до 500 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и рабочей температуры до 358 К, снижение капитальных затрат на 25%. Реализация этой программы и создание крупномасштабных производств водорода с такими электролизерами запланированы на конец 80-х — начало 90-х годов [29, 30, 31].

В результате исследований и разработок последних лет в ряде лабораторий созданы новые эффективные бесплатиновые катализаторы на основе никеля и другие виды катализаторов, опытные электроды и диафрагмы для электролиза воды в растворах 25—30% КОН и 15% NaOH при температурах 353—393 К и давлениях 0,1—2 МПа, созданы экспериментальные электролизеры относительно небольшой мощности и проведены их всесторонние испытания [32—38].

На рис. 3.6 приведены «коридоры» вольт-амперных характеристик современных и перспективных электролизеров различных типов, полученные в результате обобщения многочисленных литературных данных. Для современных аппаратов они основаны на их паспортных данных и опыте эксплуатации, для перспективных получены по результатам экспериментов на опытных образцах аппаратов и в некото-

рых случаях на экспериментальных ячейках. Как ясно из рисунка, в перспективных промышленных щелочных электролизерах эффективность процесса электролиза может достигать 80—85% при плотностях тока 500—1000 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$, а с энергозатраты составят 4,1—4,8 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3} \text{H}_2$. Удельная производительность таких щелочных электролизеров на единицу видимой поверхности электродов будет в 3—4 раза превышать производительность существующих аппаратов.

В рассмотренных выше аппаратах увеличение температуры ячейки сверх 370 К связано с увеличением давления для предотвращения выкипания щелочи. Вместе с тем рабочая температура щелочного электролизера может быть повышена и без существенного повышения давления, однако при этом необходимо увеличивать концентрацию раствора щелочи. В частности, в 10 н. растворе КОН при атмосферном давлении электролиз воды может осуществляться при

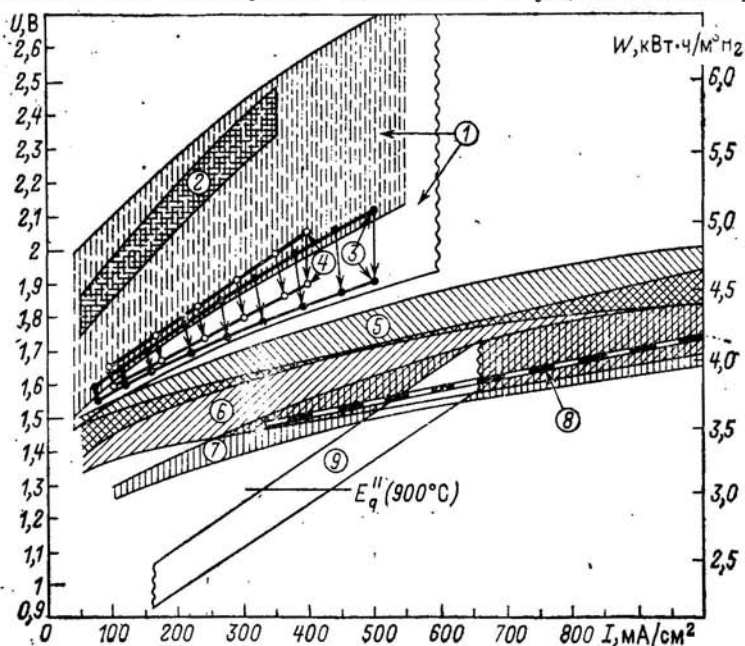


Рис. 3.6. Вольт-амперные характеристики существующих и перспективных промышленных электролизеров:

1 — промышленные щелочные электролизеры и их усовершенствованные модификации (70—95 °С); 2 — фильтр-прессные биполярные типа ФВ-500 (75—95 °С); 3 — ящичные монополярные фирмы «Электролайзер Корпорейши»; 4 — фильтр-прессные биполярные фирмы «Динора»; 5 — перспективные фильтр-прессные (25—30% КОН, 90—120 °С, 0,1—2,0 МПа); 6 — то же (10 н. КОН, 100—140 °С, 0,1—1,0 МПа); 7 — электролизеры для электролиза в расплавах (NaOH, NaOH/LiOH, 0,5—4,0% H_2O , 330—400 °С, 0,1—1,0 МПа); 8 — электролизеры с твердополимерным электролитом (150 °С, 0,1 МПа); 9 — высокотемпературные электролизеры (900 °С, 0,1 МПа).

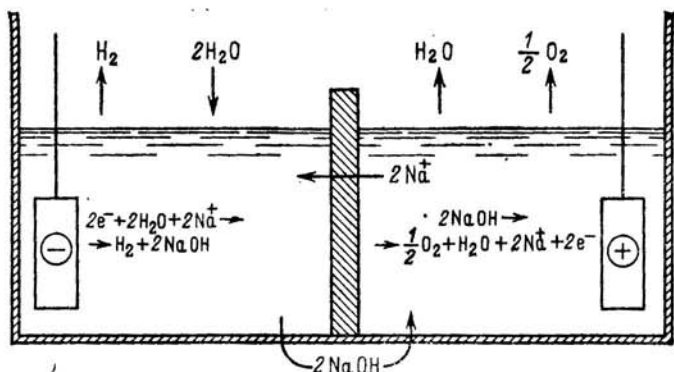


Рис. 3.7. Схема процесса электролиза в расплаве

температурах до 400 К, а при давлении 0,8 МПа — при температурах до 420 К. В последнее время созданы эффективные катализаторы на основе никеля Реня и стабильные диафрагмы на основе окиси никеля, которые позволяют реализовать такой процесс электролиза воды в ячейках типа показанных на рис. 3.4,6 [39]. Вольт-амперные характеристики таких ячеек получены в работах [39, 40], на основании которых на рис. 3.6 построен «коридор» ожидаемых вольт-амперных характеристик перспективных аппаратов такого типа. В этом случае напряжение на ячейке существенно снижается, эффективность электролиза достигает 85—98% при плотностях тока 500—1000 мА·см⁻², а энергозатраты составляют 3,6—4,3 кВт·ч·м⁻³ H₂. Высокопроизводительные щелочные электролизеры такого типа по своим характеристикам будут сопоставимы с электролизерами с твердым полимерным электролитом.

Электролиз воды при более высоких температурах (около 573—673 К) может быть осуществлен в среде расплавов гидроокисей — NaOH, LiOH, NaOH/LiOH или других веществ [39—43] при температуре, превышающей их температуру плавления. Концентрация водяного пара в расплаве не превосходит нескольких процентов.

При электролизе воды в расплавах гидроокисей процесс осуществляется в щелочной среде. При электролизе в расплаве NaOH концентрация H₂O составляет менее 4%, а в расплаве смеси NaOH/LiOH — 0,5%. При возрастании давления содержание H₂O в расплавах может быть повышено. Схема процесса представлена на рис. 3.7. Используются пористые никелевые электроды.

При проведении электролиза в расплавах NaOH без пористой разделительной диафрагмы выход по току не пре-

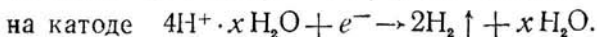
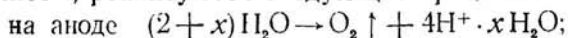
восходит 90%, а при наличии пористой диафрагмы достигает практически 100%. Выход по току повышается также при изменении состава расплава, например при электролизе воды в расплаве NaOH/LiOH с молярным содержанием LiOH, равным 50%; без разделительной диафрагмы выход по току достигает 100%. Однако при этом предельная концентрация H_2O при атмосферном давлении составляет 0,5%. Эффективность электролиза воды в ячейках с NaOH при наличии диафрагмы и с NaOH/LiOH без диафрагмы почти одинакова. Важнейшей проблемой, определяющей возможность создания мощных электролизеров такого типа, является разработка коррозионно-устойчивых эффективных диафрагм и электродов [40]. В качестве материалов для пористых разделительных диафрагм могут быть использованы окислы Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , ThO_2 или пористый никель. В отношении коррозионной устойчивости приемлемы диафрагмы на основе βAl_2O_3 , однако ячейки с такими диафрагмами эффективно работают лишь при температурах выше 673 К в связи с уменьшением проводимости Al_2O_3 при более низких температурах.

На основании данных, полученных в [39—43], на рис. 3.6 приведен «коридор» вольт-амперных характеристик ячеек перспективных электролизеров для электролиза в расплавах гидроокисей при температурах 620—680 К. В электролизерах такого типа, по-видимому, можно будет осуществлять электролиз воды с энергозатратами 3,5—4,3 кВт·ч·м⁻³ H_2 и эффективностью 90% при плотностях тока 500—1000 мА·см⁻². На рис. 3.6 приведены для сравнения вольт-амперные характеристики перспективных электролизеров с твердым полимерным электролитом и высокотемпературных электролизеров водяного пара по данным [44, 45]. Из рис. 3.6 видно, что усовершенствованные существующие и новые перспективные щелочные электролизеры могут быть использованы для крупномасштабного производства водорода из воды с относительно высокой полной эффективностью преобразования первичной энергии, равной 28—36% при КПД электростанции 35—40%.

Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)

Реальная возможность создания таких электролизеров появилась после разработки беспористых полимерных мембран на основе перфторированного углерода, обладающих удовлетворительной механической прочностью, химической стойкостью и высокой электропроводностью в смо-

ценном водой состоянии при температурах от 300 до 420 К. Переносчиком заряда в таких мембранах является гидратированный протон, т. е. полимерная мембрана представляет собой твердый кислый электролит. При электролизе воды на электродах, контактирующих с мембранным электролитом, реализуются следующие процессы:



Как видно из этих уравнений, при протекании в ячейке тока с анода на катод переносится некоторое количество воды. Удельное сопротивление пропитанного водой твердого электролита при 300 К составляет около 15 Ом·см, т. е. падение напряжения на мембране толщиной 0,25 мм при $I \approx 1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ составит примерно 0,38 В. Твердый электролит работоспособен до давлений около 20 МПа, его газонепроницаемость обеспечивает высокую частоту генерируемых газов и безопасность работы электролизера. При сравнительно небольшом напряжении ячейки могут быть достигнуты большие плотности тока — до 2—3 А·см⁻².

Поскольку твердый электролит является кислотой, материалы электродов, непосредственно контактирующих с мембраной, должны быть коррозионно-стойкими в кислых средах при рабочих параметрах электролизера. В кислых средах ряд каталитической активности катодной реакции выделения водорода имеет вид



а ряд каталитической активности анодной реакции выделения кислорода — вид



В существующих опытных образцах электролизеров с ТПЭ используются катализаторы на платиновой основе, при этом на 1 см² видимой поверхности электрода расходуется несколько миллиграммов платиновых металлов.

В электролизере фирмы «Дженерал электрик» используется мембрана из ТПЭ толщиной 0,25 мм, количество платиновых металлов на поверхности электродов составляет около 1—1,5 мг·см⁻². При этом при $T=423 \text{ К}$ и $I=1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ напряжение ячейки составляет около 1,7 В при ресурсе работы ячейки более 5 тыс. ч. Уменьшение толщины мембраны до 0,125—0,15 мм позволяет снизить напряжение ячейки до 1,6 В. В последнее время в ряде исследовательских организаций ведутся разработки электролизеров с ТПЭ, не содержащих драгоценных металлов, однако несмотря на некоторые успехи в решении этой задачи для специальных электролизеров с малым ресурсом работы приемлемого решения для промышленных электролизеров в настоящее время не найдено.

Высокотемпературный электролиз водяного пара производится при температуре 1073—1273 К в ячейках с твердым электролитом на основе двуокиси циркония с модифицирующими добавками для увеличения ионной проводимости. В качестве добавок используются окислы CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 и др. Перенос заряда в таком электролите осуществляется ионами кислорода, образующимися при диссоциации воды

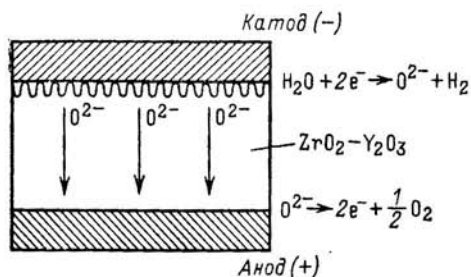


Рис. 3.8. Высокотемпературный электролиз водяного пара

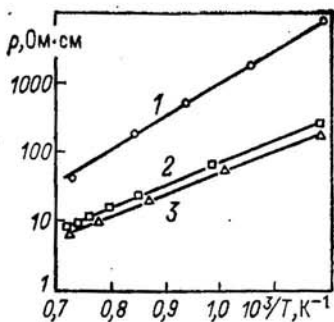
и выделении водорода на катоде (рис. 3.8). Требования к электродным материалам в жестких условиях высокотемпературного электролиза весьма высоки. Они должны обладать высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и иметь термический коэффициент расширения, близкий к термическому коэффициенту расширения твердого электролита. Парциальное давление кислорода на катодной стороне ячейки составляет 10^{-13} — 10^{-17} МПа, поэтому в качестве основы катодных материалов могут быть использованы никель и кобальт с добавками циркония. Высокие температуры, окислительная среда и высокий анодный потенциал делают задачу выбора материала анода весьма сложной. В некоторых исследованиях предлагается в качестве анодных материалов использовать благородные металлы — золото, платину, серебро, сплавы редкоземельных металлов — кобальтит лантана и празеодима. Однако использование этих материалов нежелательно как в связи с их высокой стоимостью, так и вследствие образования их летучих окислов и изменения свойств пористой структуры электрода со временем при высоких температурах.

По-видимому, весьма перспективными для использования в качестве анодных материалов являются смешанные окислы типа перовскитов со специальными добавками, электронная проводимость которых при 673—1273 К достигает $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что достаточно для нормальной работы ячейки.

Рис. 3.9. Зависимость сопротивления твердых электролитов от температуры:

1 — $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$; 2 — $(\text{ZrO}_2)_{0,9}$

$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$; 3 — $(\text{ZrO}_2)_{0,92} (\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$



Важным элементом энергобаланса ячейки являются потери на электрическом сопротивлении твердого электролита, так как в условиях высокой температуры и больших плотностей тока основные потери носят омический характер. Например, электролит из ZrO_2 с молярным содержанием 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3 + 4\% \text{Y}_2\text{O}_3$ имеет сопротивление при 1073 и 1273 К соответственно 20—30 и 8—10 Ом·см, что существенно превышает сопротивление растворов КОН и NaOH оптимального состава в щелочных электролизерах при 353—363 К, равное 0,7—0,9 Ом·см (рис. 3.9). Тем не менее высокотемпературный электролиз может быть осуществлен при более низком напряжении ячейки, чем в щелочных электролизерах. Это связано со снижением E_T при повышении температуры, уменьшением до практически несущественной величины перенапряжения на электродах и с возможностью уменьшения толщины слоя электролита до 0,2—0,5 мм. В ряде конструкций ячеек для снижения омических потерь в электролите тонкий слой электролита наносят на пористый электродный материал. Электролизные ячейки делают плоскими или в форме трубы. Подвод тока к электродам осуществляется через слой пористых материалов на основе Ni и Cr с крупными порами для отвода газов. Водяной пар подается непосредственно к краю пористого катода [45].

В настоящее время высокотемпературные электролизеры разрабатываются в различных лабораториях мира, однако несмотря на большие успехи в этом направлении еще не создано промышленного аппарата, в котором разложение воды осуществлялось бы с использованием теплоты от внешнего источника, т. е. при $U < E''_q$.

3.3. Электролиз морской воды

В отличие от пресной воды ресурсы морской воды на Земле практически неограниченны, она легко доступна и является сложным раствором электролитов. В связи с этим использование ее для получения водорода путем электролиза представляет большой интерес. Однако

использование морской воды для электрохимического производства водорода имеет ряд особенностей и представляет собой достаточно сложную техническую задачу [46].

С термодинамической точки зрения вопрос об электролизе морской воды сводится к сопоставлению двух возможных электрохимических ячеек: $\text{H}_2\text{—O}_2$ и $\text{H}_2\text{—Cl}_2$. Термодинамические напряжения для водородно-кислородной ячейки с морской водой в качестве электролита лежат в интервале 1,25—2,04 В в зависимости от состава воды и других условий проведения процесса. При тех же условиях термодинамические напряжения для водородно-хлорной ячейки составляют от 1,76 до 2,16 В. Значения напряжений этих ячеек связаны с током тафелевской зависимостью (3.15), токи обмена анодных реакций для ячеек $\text{H}_2\text{—O}_2$ и $\text{H}_2\text{—Cl}_2$ составляют соответственно 10^{-10} и 10^{-3} А·см⁻². Реализация хлорной и кислородной реакции на аноде определяется соотношением конкурирующих величин: перенапряжения и кислотности среды. Последняя сильно зависит от условий перемешивания.

При качественном анализе процесса можно пренебречь различием перенапряжений на катоде при высоких плотностях тока и исключить из рассмотрения омическое падение напряжения, считая его для обеих ячеек одинаковым. Тогда из сопоставления термодинамических напряжений ячеек следует, что при $U-IR > 1,8$ В в случае электролиза морской воды на аноде одновременно с выделением кислорода начнется активное выделение хлора. Поскольку $(I_0)_{\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2} \gg (I_0)_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2}$, с ростом $U-IR$ выход хлора возрастает сильнее, чем выход кислорода, — вплоть до $U-IR \approx 2,2$ В, после чего дальнейший рост выхода хлора ограничивается предельной плотностью тока ионов хлора. Таким образом, при $1,8 \text{ В} \leq U-IR \leq 2,2 \text{ В}$ содержание хлора в выделяющихся на аноде газах максимально. При увеличении $U-IR$ примерно до 2,6 В содержание хлора в кислороде будет уменьшаться.

Предельная плотность тока ионов хлора в растворе, как показывают расчеты, составляет около 0,4 А·см⁻². Однако уже при достижении плотности тока ионов хлора 0,04 А·см⁻² концентрационное перенапряжение возрастает настолько, что при применяемых на практике напряжениях ячейки предельная плотность тока ионов хлора практически не достигается. Увеличение напряжения ячейки до $U-IR \geq 2,6$ В и плотности тока до 1 А·см⁻² и выше практически весьма сложно в связи с резким возрастанием омического падения напряжения и увеличением тепловыделения в растворе. С другой стороны, электролиз морской воды при $U-IR \leq 1,8$ В, когда выделение хлора практически несущественно, требует проведения дорогостоящих мероприятий по уменьшению анодного перенапряжения (дорогие катализаторы, применение деполяризации анода, специальная структура поверхности анода и др.) и осуществляется при малых плотностях тока, что приводит к большому удорожанию установок.

В связи с этим при электролизе морской воды на аноде практически всегда будет выделяться одновременно с кислородом большое количество хлора и возникают проблемы его утилизации на месте производства и связанные с этим вопросы защиты окружающей среды, что также приводит к существенному удорожанию установок.

3.4. Техничко-экономические показатели производства водорода путем электролиза воды

Общий объем производства водорода путем электролиза воды в настоящее время относительно невелик. Электролизное производство водорода рассредоточено по

многим отраслям промышленности, и точных сведений о его объеме в различных странах нет. Различные оценки мирового производства колеблются от 1,5 до 2,5 млрд. м³ в год с расходом электроэнергии от 9 до 15 млрд. кВт·ч. Крупномасштабное производство водорода электролизом развивается в основном в странах, не имеющих крупных ресурсов природного газа и нефти и богатых гидроэнергоресурсами.

Промышленное производство осуществляется как с помощью отдельных маломощных электролизеров (10—20 кВт), так и на крупных специализированных заводах. Наиболее крупные заводы, расположенные в Канаде (г. Трейль, электролизеры фирмы «Коминко»), в Норвегии (фирма «Норск — Гидро» в г. Рюкан, электролизеры Зданского — Лонца), в Индии (г. Нангал, электролизеры фирмы «Диннора») и в АРЕ (г. Кима, мощные электролизеры «Демаг»), обладают производительностью по водороду 20—30 тыс. м³·ч⁻¹ при мощности электролизных установок 130—200 МВт.

В Советском Союзе наибольшее распространение имеют большие электролизеры типа ФВ-500 мощностью 2,5—3 МВт и небольшие электролизеры серий ЭФ и СЭУ мощностью 50—150 кВт. Большие электролизеры используются на предприятиях по производству аммиака, а маломощные — на электростанциях (для систем водородного охлаждения), в пищевой промышленности (для гидрирования жиров), в производстве полупроводников и в других отраслях промышленности.

Прежде чем перейти к более детальному технико-экономическому анализу затрат на производство товарного водорода электролизом воды, необходимо сделать некоторые предварительные замечания.

Как показано выше, реальные затраты электроэнергии на производство 1 м³ водорода существенно зависят от плотности тока. Применяя малые плотности тока и катализаторы из благородных металлов, можно существенно повысить КПД электролиза, однако при этом уменьшится производительность агрегата и возрастут удельные капитальные затраты на единицу продукции. Таким образом, для каждого типа электролизера существует оптимальная плотность тока и тем самым оптимальный КПД (не обязательно максимально возможный), обеспечивающие минимум затрат на производство водорода. При этом оптимальный режим работы электролизера будет зависеть не только от его конструкции, но и от схемы и конструк-

ции всей энерготехнологической установки, в состав которой входит электролизер. В дальнейшем мы будем полагать, что электролизер согласован с установкой в целом, т. е. что его номинальный режим работы соответствует оптимальным плотности тока и КПД в указанном смысле.

Данные различных авторов о капитальных затратах на электролизные установки в ряде случаев не вполне согласуются между собой, так как используются различные методы их оценок. В качестве примера ниже приведены капитальные затраты, тыс. руб., на электролизную установку на базе электролизера ФВ-500, состоящего из 156 ячеек с площадью электродов 3 м^2 номинальной производительностью $500 \text{ м}^3 \text{ Н}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$ (по данным завода-изготовителя, 1975 г.):

Электролизер + вспомогательное оборудование	143,8
Оборудование подстанции	25
Распределительное устройство	35
Бак для приготовления раствора	1
Устройство для очистки воды	2
Производственное помещение электролизера	61,5
Производственное помещение подстанции	30

Из этих данных видно, что капитальные затраты на электролизную установку могут существенно изменяться в зависимости от учета или неучета тех или иных составляющих и в зависимости от того, в составе какой энерготехнологической установки работает электролизер, т. е. в зависимости от того, нужны или не нужны специальная трансформаторно-выпрямительная подстанция и хранилища для водорода, от стоимости производственных площадей и т. д. Часто принимают, что полные капитальные затраты на установку могут быть оценены как стоимость основного оборудования, увеличенная в 1,5—2 раза. Из приведенных данных видно, что эта оценка может быть использована в качестве первого приближения.

Поскольку номинальный режим работы электролизера в составе энерготехнологической установки оптимизирован по минимуму затрат на единицу продукции, при технико-экономическом анализе удобно использовать значения удельных капитальных затрат на единицу электрической мощности, подведенной к электролизеру. При этом оптимизация номинального режима сказывается главным образом на величине КПД и в меньшей степени — на значениях удельных капитальных вложений.

Затраты на производство электролитического водорода сильно зависят от стоимости электроэнергии. Стои-

мость электроэнергии составляет не менее $1 \text{ коп} \times \times (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$ (в пересчете на условное топливо $81,5 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$) в базисном режиме, в связи с чем при использовании базисной электроэнергии затраты на получение электролитического водорода в пересчете на условное топливо не могут быть ниже $90\text{—}100 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$. Замыкающие затраты на электроэнергию в часы провала графика нагрузки существенно ниже, чем $1 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$, и, казалось бы, используя «провальную» электроэнергию, можно снизить стоимость электролитического водорода. При этом, однако, как общая мощность электролизеров, использующих «провальную» электроэнергию, так и число часов в году, в течение которых может использоваться «провальная» электроэнергия, определяются графиком нагрузки, т. е. структурой электрогенерирующей и электропотребляющей систем в целом. До тех пор, пока суммарная мощность электролизеров, потребляющих «провальную» электроэнергию для электролиза воды, существенно меньше глубины провала графика нагрузки, вид графика нагрузки сохраняется неизменным и замыкающие затраты на «провальную» электроэнергию практически не изменяются. Таким образом, возможные масштабы производства электролитического водорода за счет дешевой «провальной» электроэнергии ограничены.

Имея в виду сделанные замечания, проведем более детальные оценки технико-экономических показателей процесса получения водорода из воды путем электролиза.

Расчетные затраты на получение водорода при указанных выше ограничениях определяются соотношением

$$z_{\text{H}_2} = \frac{c_э}{\eta_{\text{эл}}} + \frac{Pk_{\text{уд}}}{\eta_{\text{эл}} \tau} 100, \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}, \quad (3.21)$$

где $c_э$ — стоимость электроэнергии, подводимой к электролизеру, $\text{коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$; $\eta_{\text{эл}}$ — КПД электролизера; P — постоянная часть ежегодных расходов, принимаемая в наших расчетах равной $0,24$, включая нормативный коэффициент эффективности капиталовложений $0,12$, годовые амортизационные отчисления, расходы на текущие и капитальные ремонты и зарплату персонала; τ — число часов работы электролизера в году; $k_{\text{уд}}$ — удельные капитальные затраты на электролизное оборудование, $\text{руб. на } 1 \text{ кВт}$ электрической мощности, подведенной к электролизеру.

Если использовать для получения водорода «провальную» электроэнергию как наиболее дешевую, можно существенно снизить вклад в расчетные затраты первого слагаемого в формуле (3.21). Однако, как показывает

график нагрузки, обеспечить электролизер «провальной» электроэнергией можно лишь в течение нескольких тысяч часов в году. При этом увеличивается роль второго слагаемого. Если использовать более дорогую «базисную» электроэнергию, то работу электролизера можно обеспечить в течение 7000 ч в году.

При расчетном сравнении указанных вариантов будем использовать данные по различным типам электролизеров: существующим отечественным типа ФВ-500 и перспективным зарубежным фирм «Лурги» и «Дженерал электрик», которые приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Стоимостные показатели характеристики электролизеров

	Тип электролизера		
	Со щелочным электролитом, $\eta_{эл}=0,75$	«Дженерал электрик», $\eta_{эл}=0,79$	ФВ-500, $\eta_{эл}=0,55$
Стоимость основного оборудования $k_{уд}$, руб·кВт ⁻¹ :			
электролизера со вспомогательным оборудованием трансформаторов и выпрямителей	146	50	53
Итого	34	34	22
	180	84	75
Общая стоимость установки, вычисленная как стоимость основного оборудования $\times 1,5$:			
без учета стоимости трансформаторов и выпрямителей	219	75	79
с учетом стоимости трансформаторов и выпрямителей	270	126	112

Рассмотрим следующие три варианта производства водорода [48].

Первый вариант — использование «провальной» электроэнергии от АЭС по цене $c_3 = c_{АЭС}^{пр} = 0,25$ коп·(кВт·ч)⁻¹ в течение не более 1500 ч в год. Расчетные затраты определены по формуле (3.21).

Второй вариант — использование «провальной» электроэнергии как от АЭС в течение не более 1500 ч в год, так и от КЭС в течение не более 2500 ч в год при ценах $c_{АЭС}^{пр} = 0,25$ коп·(кВт·ч)⁻¹, $c_{КЭС}^{пр} = 0,65$ коп·(кВт·ч)⁻¹.

Расчетные затраты определены из соотношения

$$z_{H_2} = \frac{1500 c_{AЭС}^{пр} + (\tau - 1500) c_{KЭС}^{пр}}{\eta_{эл} \tau} + \frac{Pk_{уд} \cdot 100}{\eta_{эл} \tau} (\tau \geq 1500). \quad (3.22)$$

Третий вариант — использование «базисной» электроэнергии в течение 7000 ч в году при цене на электроэнергию $c_3 = c_{AЭС}^6 = 1$ коп. (кВт·ч)⁻¹. Расчетные затраты определены по формуле (3.21). В этом варианте из стоимости электролизного оборудования исключалась стоимость трансформаторов и выпрямителей, поскольку предполагается,

Таблица 3.5. Расчетные затраты на производство электролитического водорода (в пересчете на условное топливо)

Вариант использования электроэнергии	Электролизеры					
	Со щелочным электролитом		„Дженерал Электрик“		ФВ-500	
	коп. (кВт·ч) ⁻¹	руб. г ⁻¹	коп. (кВт·ч) ⁻¹	руб. г ⁻¹	коп. (кВт·ч) ⁻¹	руб. г ⁻¹
1. „Провальная“ электроэнергия от АЭС, $\tau = 1500$ ч·год ⁻¹ , $c_{AЭС}^{пр} = 0,25$ коп. (кВт·ч) ⁻¹	6,1	499	3,2	262	4,1	335
2. Провальная электроэнергия от АЭС и КЭС, $\tau_{AЭС}^{пр} = 1500$ ч·год ⁻¹ , $c_{AЭС}^{пр} = 0,25$ коп. (кВт·ч) ⁻¹ , $\tau_{KЭС}^{пр} = 2500$ ч·год ⁻¹ , $c_{KЭС}^{пр} = 0,65$ коп. (кВт·ч) ⁻¹ , $\tau = \tau_{AЭС} + \tau_{KЭС} = 4000$ ч·год ⁻¹	2,8	229	1,7	139	2,3	188
3. Базисная электроэнергия от АЭС, $c_3^6 = 1$ коп. (кВт·ч) ⁻¹ , $\tau = 7000$ ч·год ⁻¹	2,3	188	1,7	139	2,37	194

лось, что на электролиз работает специальная базисная АЭС, оборудованная генератором постоянного тока, согласованным с электролизером.

Полученные значения расчетных затрат на производство товарного электролитического водорода приведены в табл. 3.5. Анализ результатов приведенного расчета показывает, что вариант использования базисной электроэнергии для производства водорода по значению расчетных затрат имеет значительные преимущества перед вариантом использования «провальной» энергии только от АЭС и сравним с вариантом использования «провальной» энергии от АЭС и КЭС.

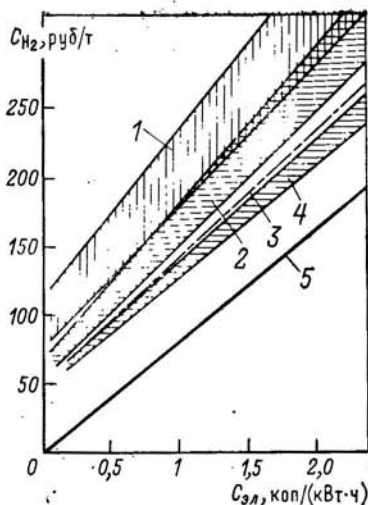


Рис. 3.10. Зависимость стоимости электролитического водорода в пересчете на условное топливо от стоимости электроэнергии:

1 — биполярные электролизеры; 2 — монополярные электролизеры; 3 — перспективные монополярные электролизеры; 4 — электролизеры с твердым полимерным электролитом; 5 — теоретический предел при нулевых капитальных затратах

основную долю расчетных затрат составляет стоимость электроэнергии, которая в будущем вряд ли будет ниже, чем $1 \text{ коп.} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$.

Данные отечественных и зарубежных технико-экономических исследований производства товарного водорода электролизом воды с использованием электроэнергии от АЭС, КЭС, ГЭС и других источников и с применением электролизеров различных существующих и перспективных типов и конструкций вполне согласуются с результатами расчета, приведенного выше. По наиболее надежным из этих данных построен рис. 3.10 [47]. Сделанный в большинстве упомянутых исследований вывод о том, что электролитический товарный водород при крупномасштабном производстве даже в перспективе будет иметь нижнюю границу стоимости (в пересчете на условное топливо) около $90\text{--}110 \text{ руб.} \cdot \text{т}^{-1}$, представляется сегодня вполне достоверным.

В вариантах использования «провальной» электроэнергии, где расчетные затраты на производство водорода при малой стоимости электроэнергии и малом числе часов использования электролизера определяются в значительной степени капитальными затратами, есть резерв для уменьшения расчетных затрат путем снижения стоимости электролизного оборудования. Однако даже для перспективных электролизеров типа «Дженерал электрик» расчетные затраты на тонну условного топлива в водороде превышают $100 \text{ руб.} \cdot \text{т}^{-1}$.

В варианте использования «базисной» электроэнергии также трудно рассчитывать на существенное снижение расчетных затрат на производство водорода, поскольку в этом варианте

Дополнительными резервами снижения стоимости водорода могут быть кислород и тяжелая вода, получаемые как сопутствующие продукты. В том случае, если кислород может быть реализован на месте производства водорода, возможно снижение стоимости тонны условного топлива в водороде на 5—10 руб., дальний же транспорт получаемого кислорода, по-видимому, нерентабелен. В настоящее время предложено несколько схем электролитического производства водорода с одновременным получением тяжелой воды различными методами. При условии реализации получаемой тяжелой воды по ценам мирового рынка (около 200 долл. за 1 кг) можно ожидать некоторого снижения стоимости водорода (в пределах 10—40 руб. $\cdot$ т⁻¹ в пересчете на условное топливо). Эти предложения, однако, пока экспериментально не подтверждены. Следует также отметить, что возможные масштабы производства электролитического водорода, удешевленного за счет реализации сопутствующих продуктов, дополнительно ограничиваются возможными масштабами реализации этих продуктов.

Снижения затрат на производство водорода электролизом воды можно ожидать при использовании щелочных перспективных электролизеров (с $k_{уд} = 50 \div 75$ руб. $\cdot$ кВт⁻¹), электролизеров с расплавами, электролизеров с ТПЭ и высокотемпературных электролизеров, работающих при $U \leq E''_a$. В настоящее время опыт создания и эксплуатации промышленных установок для высокотемпературного электролиза водяного пара отсутствует, поэтому технико-экономические показатели этих процессов могут быть оценены лишь сугубо приблизительно. Определяющую роль при этом играют технико-экономические показатели энергоисточника (ВТЯР), которые также в настоящее время оцениваются по проектным и опытно-конструкторским разработкам, а не по данным их эксплуатации. Такие приблизительные оценки приводят к значениям затрат на получение товарного водорода высокотемпературным электролизом в пересчете на условное топливо около 90—120 руб. $\cdot$ т⁻¹ при температуре процесса около 1000—1300 К и КПД преобразования энергии около 40 %. Близкие значения затрат на получение водорода приводятся в литературе и для электролизеров с ТПЭ.

Следует отметить, что при многоцелевом энерготехнологическом использовании ВТЯР затраты на водород, получаемый высокотемпературным электролизом в составе энерготехнологической установки, могут существенно снизиться.

Многочисленные прогнозные оценки, учитывающие рост цен на природные жидкие и газообразные топлива в перспективе, а также совершенствование существующих и развитие новых типов электролизеров в будущем указывают на то, что к 2000 г. производство товарного водорода из воды электролизом может оказаться дешевле, чем получение его из природных топлив.

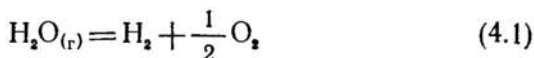
Глава четвертая

Термохимические и комбинированные методы получения водорода из воды

4.1. Термодинамические основы термохимического разложения воды

Термодинамика реакции разложения воды

Реакция разложения воды



при $T=298,15 \text{ К}$ и при стандартном давлении $p=0,1013 \text{ МПа}$ характеризуется следующими величинами:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^0_{(298,15)} &= 228,78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \Delta H^0_{(298,15)} &= 241,98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \Delta S^0_{(298,15)} &= 44,497 \text{ Дж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

где индекс 0 означает, что все реагенты находятся при стандартном давлении. Эти величины связаны между собой уравнением

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T), \quad (4.3)$$

вытекающим из определения энергии Гиббса и из условия, что до реакции и после нее реагенты находятся при одинаковой температуре.

Приведенные характеристики реакции разложения воды позволяют непосредственно определить необходимые затраты работы и теплоту при условии, что водяной пар, как и водород и кислород, находится при указанных давлении и температуре. Для проведения обратимого изо-

термического процесса в соответствии со вторым законом термодинамики необходимо затратить теплоту

$$Q = T\Delta S. \quad (4.4)$$

В то же время для осуществления обратимой изобарно-изотермической реакции необходимо затратить работу

$$-L' = \Delta G. \quad (4.5)$$

Очевидно, что если процессы хоть в какой-то части необратимы, то в соответствии с основными законами термодинамики необходимая затрата работы возрастает.

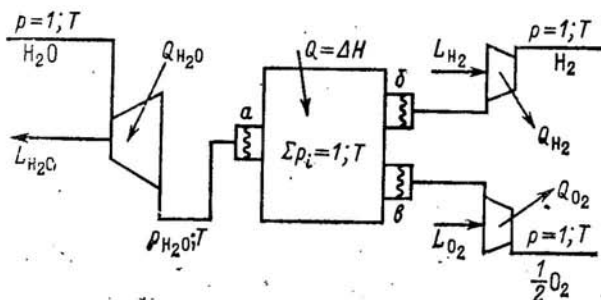


Рис. 4.1. К определению необходимой работы разложения воды

Смысл работы, необходимой для проведения обратимой реакции (4.1), поясняет рис. 4.1, на котором стандартное давление условно принято за единицу.

В реакторе в условиях термодинамического равновесия при заданных $p=1$ и T устанавливаются равновесные парциальные давления всех компонентов p_{H_2O} , p_{H_2} и p_{O_2} , определяемые уравнением изотермы реакции

$$\ln K_p(T) = \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} = - \frac{\Delta G^0(T)}{RT}. \quad (4.6)$$

Поскольку реакция является одновременно изотермической и изобарной и по предположению равновесной (обратимой), должно выполняться равенство

$$\Delta H(T) = T\Delta S(T), \quad (4.7)$$

где $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$ взяты для равновесных парциальных давлений реагентов. В предположении, что последние могут рассматриваться как идеальные газы (для небольших давлений это вполне допустимо), имеем

$$\Delta H(T) = \Delta H^0(T).$$

Что касается величины $\Delta S(T)$, то она в большинстве случаев существенно отличается от $\Delta S^0(T)$:

$$\Delta S(T) = \left[S_{\text{H}_2}(T, p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}(T, p_{\text{O}_2}) \right] - S_{\text{H}_2\text{O}}(T, p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4.8)$$

тогда как

$$\Delta S^0(T) = \left[S_{\text{H}_2}^0(T) + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^0(T) \right] - S_{\text{H}_2\text{O}}^0(T). \quad (4.9)$$

Так как для идеального газа в общем случае

$$S(T, p) = S^0(T) - R \ln p, \quad (4.10)$$

то из (4.8) и (4.9) следует

$$\Delta S(T) = \Delta S^0(T) - \tilde{R} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.11)$$

или с учетом (4.6)

$$\Delta S(T) = \Delta S^0(T) + \frac{\Delta G^0(T)}{T}. \quad (4.12)$$

Для равновесной реакции, когда выполняется (4.7), исходя из определения энергии Гиббса должно быть справедливо

$$\Delta G(T) = 0 \quad (4.13)$$

и соответственно для самого реактора $L' = 0$. При этом выражение для $\Delta G(T)$, так же как и для $\Delta S(T)$, относится к равновесным парциальным давлениям и его не следует путать с $\Delta G^0(T)$.

Вернемся к рис. 4.1. Обратимое протекание всего процесса в целом обеспечивается в этой схеме тем, что водяной пар, поступающий для реакции при давлении $p = 1$, предварительно изотермически расширяется до равновесного парциального давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Для того чтобы при этом давлении пар мог быть подан в реактор, где общее давление $p = 1$, необходимо применить полупроницаемую перегородку a (существование такой перегородки, проницаемой для молекул только одного сорта, в данном случае молекул H_2O , не противоречит основным законам термодинамики). При обратимом изотермическом расширении исходного пара будет получена работа

$$L_{\text{H}_2\text{O}} = \tilde{R} T \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.14)$$

за счет подвода извне равного этой работе количества теплоты

$$Q_{H_2O} = L_{H_2O} = \tilde{R}T \ln \frac{p}{p_{H_2O}}. \quad (4.15)$$

Водород и кислород, полученные в реакторе при соответствующих парциальных давлениях, для обратимого протекания всех процессов должны быть выведены из реактора через полупроницаемые перегородки б и в и изотермически сжаты до давления $p=1$. При этом в алгебраическом смысле будет получена работа

$$\left. \begin{aligned} L_{H_2} &= \tilde{R}T \ln \frac{p_{H_2}}{p}; \\ L_{O_2} &= \frac{1}{2} \tilde{R}T \ln \frac{p_{O_2}}{p}, \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

а соответствующие количества подведенной теплоты определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} Q_{H_2} &= \tilde{R}T \ln \frac{p_{H_2}}{p}; \\ Q_{O_2} &= \frac{1}{2} \tilde{R}T \ln \frac{p_{O_2}}{p}. \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

Полное количество полученной работы в рассмотренной схеме при условии, что $p=1$, составит

$$\Sigma L = L_{H_2O} + L_{H_2} + L_{O_2} = \tilde{R}T \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}. \quad (4.18)$$

Сопоставляя (4.18) с (4.6) и учитывая знаки составляющих работ, получаем количество работы, необходимое для обратимого проведения реакции по схеме, показанной на рис. 4.1:

$$-\Sigma L = \Delta G^0(T) = -L'. \quad (4.19)$$

Таким образом, затраты работы на осуществление обратимой реакции в идеально-газовой смеси связаны только с необходимостью обратимого расширения и сжатия реагентов от исходного давления до равновесного парциального и наоборот. Распространенным заблуждением является утверждение, будто разделение компонентов газовой смеси требует затраты работы. Как показано выше, с термодинамической точки зрения разделение компонентов смеси производится с помощью полупроницаемых перегородок без какой-либо затраты работы. Но при этом разделенные компоненты имеют давления, равные их парциальным давле-

ниям в смеси. Работа нужна для того, чтобы сжать каждый компонент от парциального давления до конечного (в нашем случае до $p=1$).

Величина $\Delta G^0(T)$ изменяется с температурой в соответствии с известным термодинамическим соотношением

$$d\Delta G^0/dT = -\Delta S^0(T). \quad (4.20)$$

Поскольку в рассматриваемом случае $\Delta S^0(T) > 0$, с ростом температуры ΔG^0 уменьшается. Для реакции (4.1) это приводит к тому, что при $T \approx 5000\text{ K}$ ΔG^0 обращается в нуль. Значит ли это, что для обратимого проведения реакции (4.1) при этой температуре источники работы вообще не нужны? Из приведенного выше рассмотрения очевидно, что это не так.

При $\Delta G^0(T) = 0$ из (4.6) получаем $\ln K_p(T) = 0$, откуда с учетом $p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ и $p_{\text{H}_2} = 2p_{\text{O}_2}$ получаем $p_{\text{H}_2} = 0,5$; $p_{\text{O}_2} = 0,25$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25$, т. е. работа для расширения и сжатия реагентов будет нужна и в этом случае. Условие $\Delta G^0(T) = -L' = 0$ означает, что работы расширения и сжатия сбалансированы: работа, полученная при расширении водяного пара от 1 до $p_{\text{H}_2\text{O}}$, будет как раз достаточна для сжатия водорода и кислорода от p_{H_2} и p_{O_2} до 1.

Рассмотрим теперь баланс теплоты для схемы рис. 4.1. Так как все количества теплоты на этой схеме подводятся или отводятся при одной и той же температуре T , их можно просто алгебраически сложить. Тогда теплота, которую необходимо подвести извне, окажется равной

$$\Sigma Q = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{O}_2} + \Delta H, \quad (4.21)$$

что с учетом выражений (4.15) и (4.17) дает

$$\Sigma Q = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \Delta H^0(T),$$

или, вновь используя (4.6) и (4.3),

$$\Sigma Q = -\Delta G^0(T) + \Delta H^0(T) = T\Delta S^0(T). \quad (4.22)$$

Возможность замены работы теплотой в процессе разложения воды

Согласно второму закону термодинамики теплота не эквивалентна работе, поскольку теплоту, отобранную от одного источника с температурой T , нельзя полностью

превратить в работу. Максимальное количество работы, которую можно получить из теплоты, отобранной от источника с температурой T , называют работоспособностью, или эксергией теплоты $E_Q(T)$:

$$E_Q(T) = Q(T) (1 - T_0/T) = Q(T) \eta_K(T), \quad (4.23)$$

где T_0 — температура окружающей среды, рассматриваемой как неисчерпаемый источник теплоты; $\eta_K(T)$ — КПД цикла Карно, осуществляемого в интервале температур от T до T_0 .

Таким образом, если для осуществления реакции (4.1) требуется затратить работу

$$-L' = \Delta G^0(T),$$

то минимально возможное количество теплоты, которое может заменить эту работу, определится из условия, что эксергия этой теплоты равна необходимой работе:

$$Q(T) = \Delta G_0(T) / \eta_K(T). \quad (4.24)$$

Однако просто подвести к системе при температуре T указанное количество теплоты еще не значит реализовать ее эксергию. Для ее реализации необходимо, отобрав теплоту от источника с температурой T , осуществить с ним обобщенный цикл Карно, т. е. включить в последовательность процессов, составляющих цикл, по крайней мере один такой процесс, в котором теплота в окружающую среду отдавалась бы при температуре T_0 . Количество этой теплоты должно быть таким, чтобы убыль энтропии системы $\Delta S_2(T_0)$ при отводе теплоты окружающей среде была равна ее приращению $\Delta S_1(T)$ при подводе теплоты от источника с температурой T :

$$\Delta S_2(T_0) = \Delta S_1(T) = \frac{Q(T)}{T} = \frac{\Delta G^0(T)}{T(1 - T_0/T)} = \frac{\Delta G^0(T)}{T - T_0}. \quad (4.25)$$

При этом количество теплоты, отдаваемой в окружающую среду,

$$Q(T_0) = T_0 \Delta S_2(T_0) = [T_0 / (T - T_0)] \Delta G^0(T). \quad (4.26)$$

Нетрудно видеть, что, как и следовало ожидать,

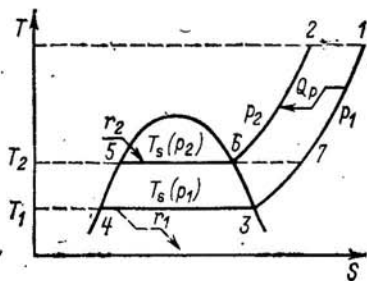
$$Q(T) - Q(T_0) = [T / (T - T_0) - T_0 / (T - T_0)] \Delta G^0(T) = \Delta G^0(T). \quad (4.27)$$

Итак, последовательность процессов, используемых для термохимического разложения воды, должна включать в себя процессы (реакции), идущие с возрастанием энтропии, и процессы с соответствующим ее убыванием.

Распространено мнение, что реакцию (4.1) нельзя провести, затрачивая лишь теплоту, если рабочая температура ниже той, при которой $\Delta G^0(T)$ обращается в нуль. Исходя из этой неверной предпосылки, многие авторы предлагают в качестве единственной возможности (при условии затрат только теплоты) осуществления реакции (4.1) использовать серию промежуточных реакций, т. е. термохимический цикл.

Ранее было показано, что работа необходима для сжатия реагентов от их равновесных давлений при температуре T до давления $p=1$ (см. рис. 4.1). Таким образом, для проведения реакции (4.1) при любой температуре необходимо либо подвести недостающую работу, либо осуществить сжатие газов за счет использования теплоты. Существует несколько способов реализации таких процессов.

$$L = RT \ln (p_2/p_1).$$



ка 3). За счет отвода теплоты конденсации q_1 в окружающую среду газ конденсируется (точка 4). Сжатие жидкости практически не требует работы, поэтому точку 4 можно одновременно считать относящейся и к давлению p_2 . Затем жидкость при давлении p_2 нагревается (процесс 4—5) до температуры $T_2 = T_s(p_2)$, при этом же давлении за счет подвода теплоты q_2 (точка 6) испаряется и, наконец, изобарно нагревается до температуры T (точка 2). Таким образом, необходимый результат (сжатие газа от состояния 1 до состояния 2) достигнут.

поэтому необходимое сжатие газа может быть достигнуто за счет подвода теплоты r при температуре T_2 и отвода такого же количества теплоты при температуре T_1 . Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в рассматриваемой последовательности процессов 1-7-3-4-5-6-2 алгебраическая сумма количеств теплоты, подведенной к сжимаемому газу, равна нулю. Равна нулю и подведенная к газу работа. Следовательно, внутренняя энергия газа в результате происходящих процессов не изменилась. Этого и нужно было ожидать, поскольку для идеального газа внутренняя энергия в состояниях 1 и 2, лежащих на одной изотерме, должна быть одинакова. Собственно сжатие в рассматриваемой последовательности процессов происходит за счет изменения эксергии теплоты. Теплота r_2 , подведенная при температуре T_2 , имеет эксергию

$$E_2 = r_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right), \quad (4.28)$$

а равная ей теплота r_1 , отведенная при температуре T_1 , — эксергию

$$E_1 = r_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right). \quad (4.29)$$

Отсюда потеря эксергии теплоты составит

$$\Delta E = E_2 - E_1 = r \left(\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} \right) = r T_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.30)$$

Температуры T_1 и T_2 в предположении, что пар является идеальным газом, связаны интегральной формой уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$\ln (p_2/p_1) = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.31)$$

Подставив выражение (4.31) в (4.30), получим

$$\Delta E = R T_0 \ln (p_2/p_1), \quad (4.32)$$

т. е. потеря эксергии оказывается равной работе изотермического сжатия 1 моля идеального газа от давления p_1 до давления p_2 при температуре T_0 . То обстоятельство, что значение ΔE определяется работой изотермического сжатия при температуре T_0 , а не T , не случайно, ибо всегда, даже затрачивая на сжатие работу, целесообразно перед сжатием охладить газ до температуры T_0 , сжать его, а затем вновь нагреть до температуры T , используя для этого регенерацию теплоты.

Вернемся к проведению реакции (4.1) за счет затрат теплоты. Осуществляя с водородом и кислородом процессы, аналогичные изображенным на рис. 4.2, можно сжать их до $p=1$, затратив при этом только теплоту. Полная эксергия теплоты, необходимой для осуществления реакции (4.1), определится формулой

$$\Delta E = \tilde{R} T_0 \ln [p_{\text{H}_2\text{O}} / (p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2})] = \frac{T_0 \Delta G^0(T)}{T}. \quad (4.33)$$

Этот результат отличается от (4.24) наличием множителя T_0/T . Причина его появления ясна из предыдущего изло-

жения, поскольку было показано, что сжатие газов выгоднее проводить не при температуре T , а при наименьшей возможной температуре T_0 . В соответствии с этим и минимально необходимая эксергия теплоты должна соответствовать проведению процесса сжатия при температуре T_0 .

Учитывая формулу (4.23) для эксергии теплоты, найдем, что минимально необходимое количество теплоты, отбираемой от источника с температурой T , необходимое для обратимого проведения реакции (4.1) при этой температуре, равно

$$Q(T) = \frac{\Delta E}{\eta_K(T)} = \frac{T_0}{T} \frac{\Delta G^0(T)}{\eta_K(T)}. \quad (4.34)$$

Подставляя сюда

$$\frac{1}{\eta_K(T)} = \frac{T}{T - T_0}, \quad (4.35)$$

окончательно получаем

$$Q(T) = \frac{T_0}{T - T_0} \Delta G^0(T). \quad (4.36)$$

Таким образом, реакцию (4.1) в принципе можно осуществить обратимо при любой температуре, затрачивая только теплоту. Однако на практике реализовать эту возможность удастся не всегда. Действительно, если бы мы захотели осуществить эту реакцию при комнатной температуре (298 К), то значение константы равновесия оказалось бы равным

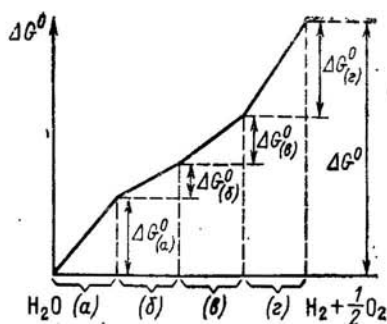
$$\ln K_p = \Delta G^0_{298} / 298R = -92,3,$$

или

$$K_p \approx 10^{-40},$$

т. е. настолько малым, что равновесные парциальные давления кислорода и водорода можно было бы считать равными нулю. Разумеется, никакого реального выхода водорода при этом получить нельзя. Даже при 1270 К значение K_p составляет всего лишь около 10^{-8} , что также соответствует пренебрежимо малым равновесным парциальным давлениям p_{H_2} и p_{O_2} при общем давлении, равном 1. По-видимому, приемлемым с точки зрения технической возможности реализации соответствующих процессов следует считать значение $K_p \approx 0,1$ ($\ln K_p = -2,3$). Для реакции (4.1) такое значение K_p может быть достигнуто при $T \approx 3600$ К, что лежит далеко за пределами сегодняшних технологических возможностей.

Именно поэтому возникла идея осуществить реакцию (4.1) не непосредственно, а через промежуточные стадии, для каждой из которых величины $\Delta G^0(T)$, а значит, и $\ln K_p$ имели бы приемлемые значения при достижимых на практике температурах. Схематически эта идея иллюстрируется рис. 4.3. Пусть реакция (4.1) осуществляется через четыре промежуточные реакции (а), (б), (в), (г). Для каждой из



них ΔG^0 имеет определенное значение: $\Delta G^0_{(a)}$, $\Delta G^0_{(b)}$, ... В промежуточных реакциях могут использоваться дополнительные реагенты. Условия, которые при этом должны быть выполнены, сводятся к тому, чтобы все реагенты в результате промежуточных реакций вернулись в первоначальные состояния и чтобы единственным результатом совокупности реакций (а) — (г) была реакция (4.1). Но тогда очевидно, что должно выполняться равенство

Рис. 4.3. Изменение энергии Гиббса в многостадийном процессе разложения воды

$$\sum_i \Delta G^0_i = \Delta G^0_{(4.1)}, \quad (4.37)$$

где ΔG^0_i — изменение энергии Гиббса в i -й реакции.

Это и показано на рис. 4.3. Каждое из ΔG^0_i может быть существенно меньшим $\Delta G^0_{(4.1)}$. Если, например, при 1000 К $\Delta G^0_i = 20\,000$ кДж·кмоль⁻¹, то для этой реакции

$$\ln K_p = -\Delta G^0_i / RT = -2,5,$$

откуда $K_p = 0,08$, что может оказаться уже приемлемым для технического осуществления реакции.

С точки зрения технической осуществимости вся последовательность реакций может происходить при какой-то одной температуре T . Однако если для осуществления этих реакций использовать не работу, а теплоту, то, как уже отмечалось, для реализации эксергии теплоты необходимо иметь процессы как с подводом, так и с отводом теплоты. Наиболее удобно в качестве таких процессов использовать сами реакции (а), (б), ..., проводя их при различных температурах. При этом в числе реакций (а), (б), ... должны быть такие, для которых $\Delta S > 0$, и такие, для которых $\Delta S < 0$, причем необходимо, чтобы знак «больше» относился

к реакциям, происходящим при высшей температуре в последовательности процессов, а знак «меньше» — к реакциям, происходящим при низшей температуре, в качестве которой для получения максимального эффекта следует принимать температуру T_0 . Разумеется, что для обратимого проведения всех этих процессов теплота подогрева и охлаждения должна регенерироваться.

На рис. 4.4 изображено изменение энтропий при использовании последовательности реакций (а)—(г). Изменения

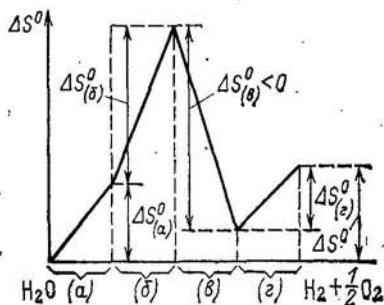


Рис. 4.4. Изменение энтропии в многостадийном процессе разложения воды

1275 К, перспективной следует считать последовательность из 4—5 реакций, часть из которых — эндотермические, протекающие при температуре источника теплоты, а часть — экзотермические, протекающие при температуре, по возможности близкой к T_0 . Эндотермические и экзотермические реакции здесь следует различать не по знаку теплового эффекта ΔH , а по знаку изменения энтропии ΔS , поскольку именно эта величина определяет теплообмен с окружающей средой при обратимом протекании реакции.

Теоретический КПД процесса термохимического разложения воды

Коэффициентом полезного действия процесса термохимического разложения воды называют величину

$$\eta = \Delta H^0(T) / Q(T), \quad (4.38)$$

где $\Delta H^0(T)$ — тепловой эффект реакции, обратной реакции (4.1), являющийся тем самым полезным эффектом, ради которого и осуществляется реакция (4.1); $Q(T)$ — затраты

энтропии при подогреве и охлаждении реагентов на рис. 4.4 не показаны, однако при условии, что все реагенты в результате последовательности процессов должны вернуться в свои первоначальные состояния, это обстоятельство не имеет принципиального значения.

Таким образом, для термохимического разложения воды при температурах, не превышающих примерно

теплоты, отбираемой при температуре T для осуществления реакции (4.1).

В соответствии со сказанным выше теплота $Q(T)$ при обратимом проведении всех процессов должна, с одной стороны, заменить необходимую работу $\Delta G^0(T)$, а с другой, скомпенсировать собственно теплоту, затраченную на протекание обратимой реакции, $T\Delta S^0(T)$, поэтому

$$Q(T) = \frac{\Delta G^0(T)}{\eta_K(T)} + T\Delta S^0(T). \quad (4.39)$$

Подставляя это выражение для $Q(T)$ в (4.38) и учитывая, что

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T),$$

получаем

$$\eta = \eta_K \Delta H^0(T) / [\Delta H^0(T) - T_0 \Delta S^0(T)]. \quad (4.40)$$

Поскольку для реакции (4.1) $\Delta S^0(T) > 0$, из уравнения (4.40) следует, что

$$\eta > \eta_K.$$

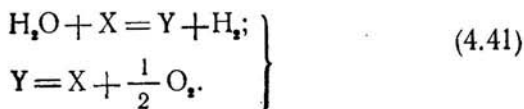
Справедливость этого неравенства не должна вызывать сомнений, поскольку в термохимическом процессе только часть теплоты, заменяющая работу, используется с КПД, равным КПД цикла Карно. Та же часть теплоты, которая определяется членом $T\Delta S^0(T)$, теоретически используется полностью (с КПД 100%) [52].

4.2. Термохимические циклы производства водорода из воды

Термохимическое разложение воды — относительно новый метод производства водорода, однако в настоящее время уже имеется обширная литература по этому вопросу. Первые публикации [53] подчеркивали возможность использования ВТЯР для производства универсального энергоносителя — водорода. Итоги исследований по реализации термохимических циклов содержатся в ряде обзоров [54—58], где приведены основные характеристики конкретных термохимических циклов и сделаны сравнительные оценки их перспективности.

Принципиальная схема термохимического разложения воды изображается, как правило, в виде некоторого «черного ящика», в котором происходят химические реакции, потребляющие теплоту и воду, с выделением водорода, кислорода и сбросной теплоты (рис. 4.5). Эта общая схема применима к обоим способам разложения воды: чисто термохимическому и комбинированному, включающему стадию электролиза.

В общем случае простейший двухстадийный термохимический процесс разложения воды может быть записан в виде



В качестве основных реагентов X и Y, а для многостадийных циклов и дополнительных, выбирались разнообразные химические соединения: металлы и неметаллы, окислы, хлориды, бромиды, сульфиды и т. п.

При выборе подходящего термохимического цикла, работоспособного и экономичного, необходимо удовлетворить многим критериям, таким как эффективность процесса, доступность и относительная дешевизна реагентов, возмож-

ность разделения продуктов и т. д., но важнейшим критерием является стоимость водорода при его массовом производстве. Поэтому относительная важность всех других критериев определяется степенью их влияния на стоимость производства водорода.

В последнее время для отыс-

кания возможных термохимических циклов разложения воды стали применять машинный поиск по специально составленным программам [57, 59]. Число химических процессов, рассчитываемых на ЭВМ, чрезвычайно велико, однако требуется последующий анализ для отбора тех из них, которые потенциально перспективны с точки зрения возможностей реализации. Дело в том, что при машинном поиске термохимических циклов учитывается прежде всего их термодинамическая осуществимость, определяемая термодинамическими свойствами реагентов. Но практическая реализуемость той или иной химической реакции зависит, кроме того, от ее кинетики, которая в большинстве случаев неизвестна. Важно отметить, что требования к скоростям химических реакций, во всяком случае для части процессов цикла, могут вступать в противоречие с термодинамическими требованиями. Это относится главным образом к тем экзотермическим процессам, которые должны протекать при низких температурах. С точки зрения термодинамики эти температуры должны быть как можно ниже, приближаясь к температуре окружающей среды. С точки зрения кинетики реакции сниже-



Рис. 4.5. Принципиальная схема термохимического разложения воды

ние температуры в большинстве случаев нежелательно, так как снижает скорость реакции и требует применения дорогостоящих катализаторов.

В большинстве предложенных термохимических циклов промежуточными реагентами являются вещества, обладающие большим сродством либо к водороду, либо к кислороду, — это соответственно галоиды (например, хлор, бром, йод), элементы VI группы (прежде всего сера) и металлы (магний, кальций, барий). В ряде случаев используются переходные элементы, обладающие переменной валентностью, например железо.

Большинство предложенных к настоящему времени циклов термохимического разложения воды основано на использовании галоидных соединений. Некоторые из этих циклов приведены в табл. 4.1.

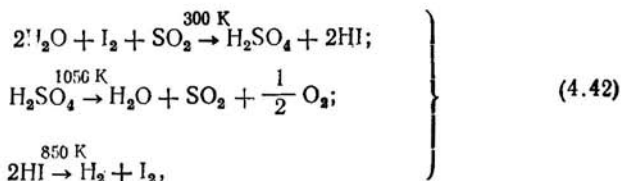
Наибольшее внимание до недавнего времени уделялось изучению цикла Марк-1, в частности исследованию равновесия и кинетики гидролиза бромида кальция при различных температурах, а также реакций бромида ртути с гидроокисью кальция. Эффективность этого цикла по предварительным оценкам достигает 49 % (по высшей теплоте сгорания). Привлекательность цикла Марк-1 заключается в том, что все реагенты в нем легко разделяются и максимальная необходимая температура близка к ожидаемым в недалеком будущем в ВТЯР. Вместе с тем использование ртути удорожает производство водорода, требует дополнительных мер безопасности для исключения ее выбросов в результате аварии, а использование агрессивной бромистой кислоты ужесточает требования к конструкционным материалам, что в конечном итоге также сказывается на стоимости произведенного водорода. Все это потребовало изучения возможностей модификации цикла Марк-1. Например, в цикле Марк-1В реакция между ртутью и бромистой кислотой проводится в два этапа, что позволило снизить температуру реакции с 475 до 400 К и тем самым создать условия для лучшей внутренней регенерации теплоты, увеличить скорости реакций и тем самым хотя бы частично оправдать применение ртути. В цикле Марк-1С ртуть заменена более дешевой медью. Это, однако, потребовало увеличения максимальной температуры цикла на 175 К. В другой модификации цикла Марк-1 кальций заменен стронцием (цикл Марк-1S), что позволяет проводить цикл всего лишь в три этапа, причем последнюю реакцию — в твердой фазе. При этом нет необходимости манипулировать концентрированными растворами галоидов, т. е. можно снизить концентрацию бромистой кислоты, а вместе с этим и антикоррозионные требования к конструкционным материалам. В цикле Марк-5 участвуют соединения углерода, ртути, кальция и брома, он имеет меньшую температуру реакции гидролиза, что упрощает проблему выбора конструкционных материалов химического реактора. Однако это преимущество снижается требованием более высокой температуры, необходимой для диссоциации карбоната кальция. Цикл Марк-5 может быть модифицирован заменой ртути медью (как в цикле Марк-1С) или разделением реакции между ртутью и бромистой кислотой на два этапа (как в цикле Марк-1В). Типичным примером циклов на основе железа и хлора является цикл Марк-7, основная реакция которого — гидролиз хлорида железа — протекает при достаточно высокой температуре. В цикле Марк-8 базовой реакцией является гидролиз хлорида марганца. Известна модификация этого

Таблица 4.1. Семейство галоидных циклов
термохимического разложения воды [59, 60]

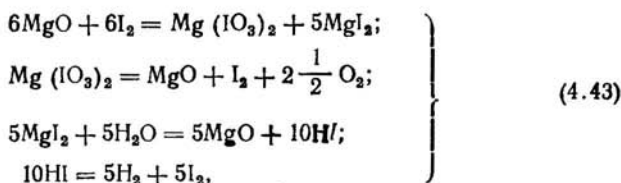
Цикл	Характерная температура реакции, К
Марк-1	
$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$	1000
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	525
$\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	475
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	875
Марк-1В	
$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$	1000
$2\text{HBr} + 2\text{HgBr} \rightarrow 2\text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	400
$\text{HgBr}_2 + \text{Hg} \rightarrow 2\text{HgBr}$	400
$\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	475
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	875
Марк-1С	
$2\text{CaBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{HBr}$	1000
$4\text{HBr} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	375
$2\text{CuBr}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	375
$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1175
Марк-1S	
$\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrO} + 2\text{HBr}$	1075
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	475
$\text{SrO} + \text{HgBr}_2 \rightarrow \text{SrBr}_2 + \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	775
Марк-5	
$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HBr}$	875
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	1175
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$	475
$\text{HgBr}_2 + \text{CaO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HgO}$	475
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	875
Марк-7	
$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	925
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	625
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	400
$2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$	700
$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1075
Марк-8	
$3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	975
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	375
$3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1175

цикла — замена водного раствора соляной кислоты серной кислотой на втором этапе цикла.

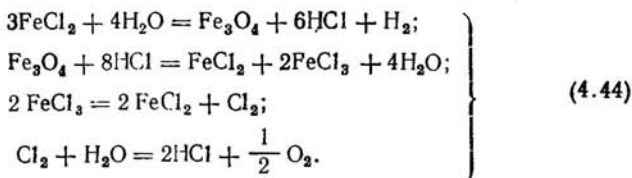
Типичными термодимическими циклами являются иодно-сериокислотный цикл Марк-16



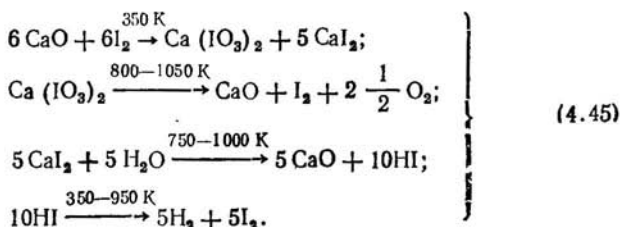
для которого наиболее трудоемкой проблемой является разделение раствора HI и H₂SO₄; циклы, использующие окись кальция или магния, например



также железохлорный цикл

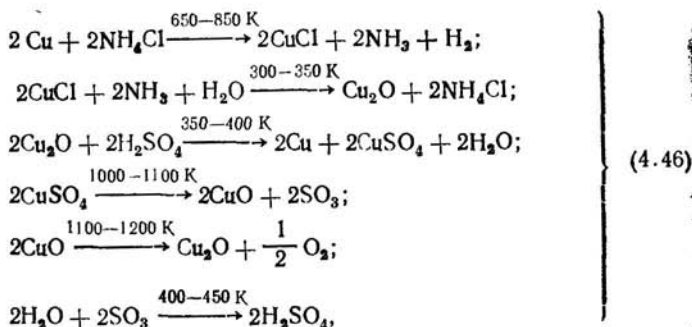


В последние годы рассматривается ряд перспективных модификаций циклов этого семейства [61], например

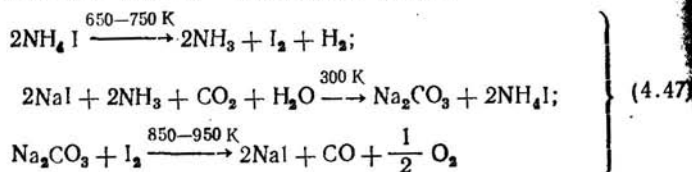


Ожидаемая термическая эффективность процесса (4.45) оценивается в 22—34 % при 70—80 %-ной регенерации теплоты в его стадиях.

Начаты исследования новых термохимических циклов разложения воды. К ним относятся циклы семейства $\text{Cu}-\text{Cl}$, например

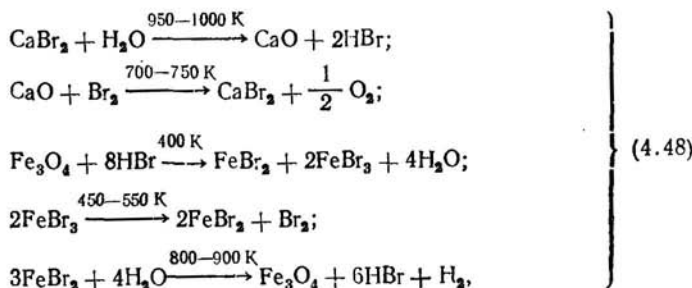


и циклы семейства $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{I}_2$ с базовым циклом

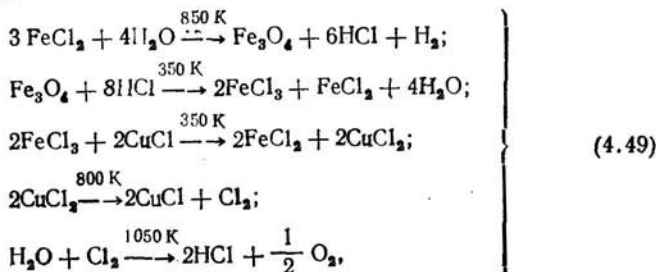


с ожидаемой термической эффективностью около 30 %.

Следует отметить также интенсивно исследуемые и самое последнее время цикл



а также цикл



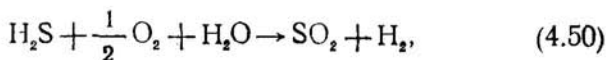
термическая эффективность которого при молярном соотношении реагентов в последней стадии (H_2O и Cl_2) 2 : 1 достигает 32 % (по высшей теплоте сгорания).

Все рассмотренные выше термохимические циклы разложения воды были замкнуты, т. е. при их реализации расходовались лишь вода и энергия, а промежуточные агенты предполагались полностью регенерируемыми.

Известный интерес представляют и так называемые разомкнутые циклы термохимического разложения воды, которые получаются в результате исключения одной или более реакций из цепочки реакций замкнутого цикла. Дело в том, что разомкнутые циклы, получаемые таким образом, есть порой не что иное, как некоторые стандартные химические процессы, хорошо известные и широко используемые в современной технологии, пригодные для дополнительного производства водорода [62].

Разомкнутые циклы в некоторых случаях могут быть предпочтительнее замкнутых термохимических циклов, поскольку, как правило, реакция, исключаемая из замкнутого цикла,— это этап производства кислорода, протекающий обычно при наивысшей температуре цикла. Исключением этого этапа можно снизить требования к максимальной температуре цикла, уменьшить затраты энергии, а значит, увеличить его эффективность. При этом, конечно, теряется кислород как товарный продукт, а также расходуются и получают некоторые дополнительные продукты и реагенты. Но если в качестве сопутствующих продуктов выбрать целевые продукты некоторых отраслей промышленности, целесообразность реализации разомкнутых циклов становится очевидной.

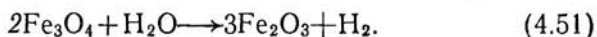
Например, в топливной промышленности при переработке угля, сырой нефти и природного газа значительные количества сероводорода H_2S преобразуются в серу или двуокись серы, используемые в дальнейшем для производства серной кислоты. Если в процессе каталитического окисления сероводорода использовать водяной пар



то наряду с сернистым ангидридом может быть получен и водород.

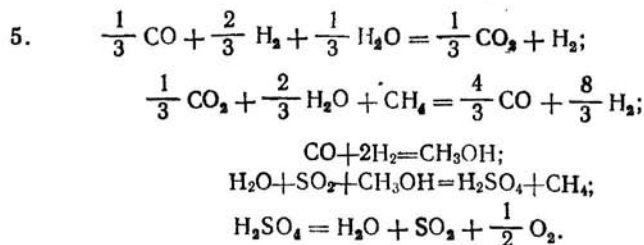
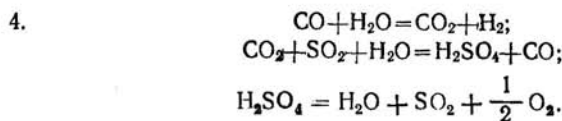
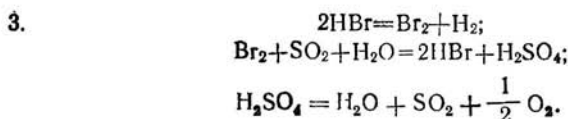
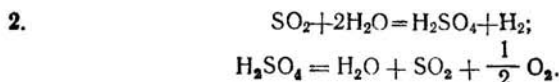
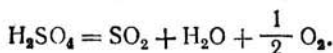
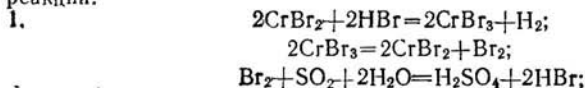
Многие используемые в горнорудной (горнодобывающей) и металлургической промышленности металлические руды встречаются в виде сульфидов или оксидов. Сульфидные руды, такие как сульфиды меди, ртути, свинца,

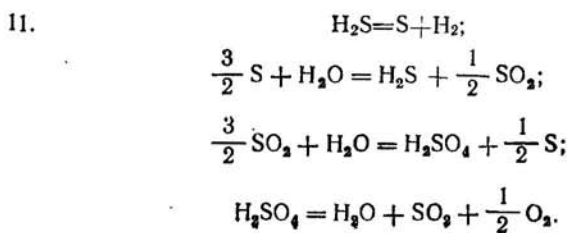
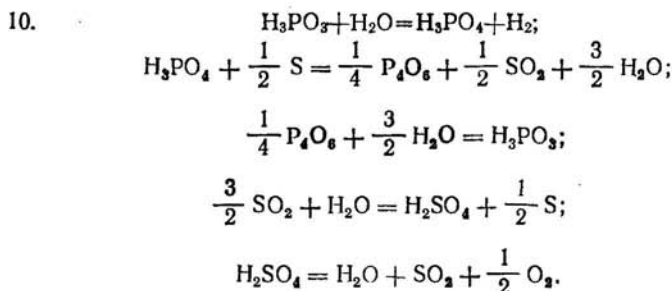
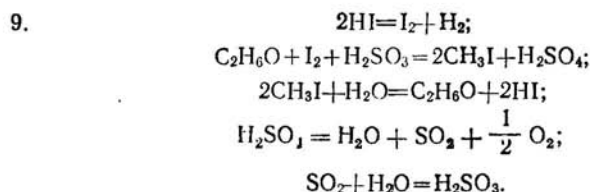
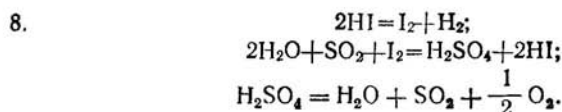
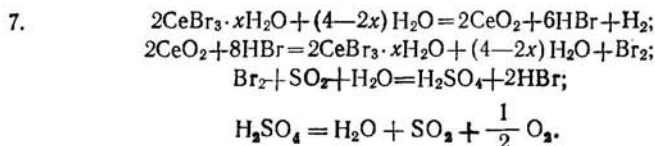
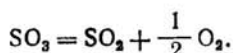
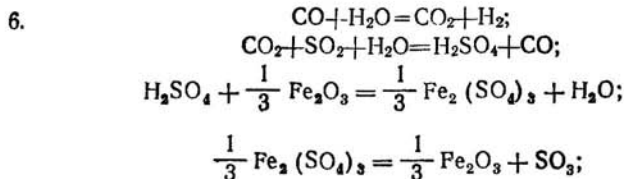
могут быть окислены в экзотермической реакции в воздухе с получением оксида металла и двуокиси серы, которая в свою очередь может быть использована для производства водорода. Руды окислов металлов, окисленные не полностью, также могут быть использованы для производства водорода в процессах окисления их в водяном паре:



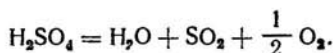
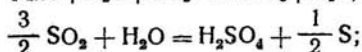
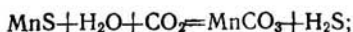
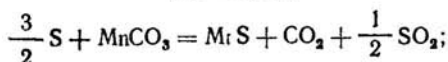
Большинство разомкнутых циклов основывается на применении сернистого ангидрида как основного реагента и серной кислоты как продукта. Поскольку SO_2 — типичный представитель промышленных выбросов, реализация разомкнутых циклов термохимического производства водорода открывает путь преобразования отходов производства в ценный энергохимический продукт.

Ниже приведены примеры размыкания термохимических циклов, содержащих двуокись серы [62]. В циклах 1—5 и 7—12 исключенной является последняя реакция, а в циклах 6 и 13 — две последние реакции:

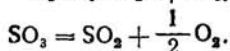
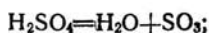
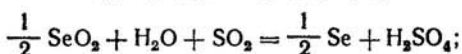
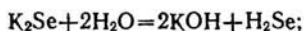




12.



13.



Итак, использование как замкнутых, так и разомкнутых термохимических циклов разложения воды для производства водорода безусловно является одним из перспективных направлений развития водородной энергетики. Однако, поскольку в настоящее время большинство работ в этой области еще не вышло за рамки лабораторных исследований, трудно сделать вполне определенные выводы о конкурентоспособности этих методов по сравнению с другими. Полезно подчеркнуть те основные требования, которым должен отвечать термохимический процесс разложения воды, пригодный для широкой промышленной реализации. Это, как уже отмечалось, высокий КПД при максимальной температуре цикла, которую может обеспечить доступный источник теплоты; минимальные затраты работы на каждой стадии термохимического процесса, а также минимальные затраты энергии на перемешивание и перемещение реагентов, разделение фаз и другие технологические операции; максимальная регенерация теплоты, выделяемой в самом процессе. Очень важны достаточно высокая скорость протекания всех стадий процесса и отсутствие побочных реакций. Благоприятные кинетические факторы позволяют обеспечить высокий выход продукта, оптимальные размеры аппаратуры и избавиться от необходимости рециркулировать значительные массы непрореагировавших компонентов. Важное значение имеет выбор

реагентов. Они не должны быть дефицитными и дорогостоящими, поскольку это накладывает жесткие ограничения на степень их регенерации в процессе. Так, по оценкам [63] для циклов, использующих сравнительно недорогие реагенты (соляную кислоту, магнетит, хлор), степень их регенерации должна быть не ниже 99,8 %. Снижение этой величины на 0,1 % приводит к такому же возрастанию стоимости продукта, как при снижении КПД цикла на 50 %. К проблемам, которые должны быть решены, относятся создание надежно работающего источника теплоты с температурой около 1000 К (а впоследствии и 1500 К), разработка высокотемпературных теплообменников, выбор конструкционных материалов, устойчивых к воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Наконец, процесс должен быть безопасным легко управляемым и достаточно простым в технологическом отношении.

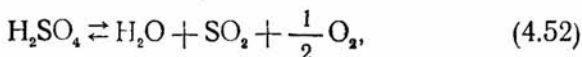
Экспериментальные и теоретические исследования отдельных стадий термохимических циклов и термохимических процессов, реализуемых в комбинированных циклах, а также выполненные к настоящему времени подробные опытно-конструкторские и технико-экономические проработки этих процессов показывают, что на пути технической реализации этих процессов стоят весьма серьезные технологические трудности [56—70]. Эффективность преобразования энергии первичного энергоисточника по отношению к низшей теплоте сгорания водорода в лучших из изучаемых сегодня термохимических циклов составляет около 40 %.

4.3. Комбинированные циклы производства водорода из воды

Каждый из рассмотренных выше методов разложения воды обладает присущими ему преимуществами и недостатками: электролитический достаточно хорошо освоен и характеризуется сравнительно простым аппаратным оформлением, но относительно дорог и включает в себя стадию преобразования теплоты в электроэнергию, термохимический потенциально более экономичен, но мало освоен и, как правило, включает в себя стадии, заведомо сложные для практической реализации. В связи с этим естественной является мысль создать схему, сочетающую оба типа процессов и использующую их там, где они обладают наибольшими преимуществами. Таким образом, необходим по крайней мере двухстадийный цикл, содержащий высокотемпературный этап с ΔG , близким к нулю, требую-

щий только затрат теплоты, и низкотемпературный с $\Delta G < 0$, который может быть осуществлен электролизом. Такие циклы и отдельные входящие в них процессы интенсивно изучаются в последние годы [56—81].

Наиболее известным примером такого комбинированного (гибридного) цикла является сернокислотный цикл, который называют также в литературе циклом Марк-11, или циклом фирмы «Вестингауз» [64]. Он состоит из двух ступеней, причем первая — высокотемпературная эндотермическая — осуществляется термохимически:



а вторая — низкотемпературная — электролитически:



При этом теоретическая ЭДС гальванической ячейки, реализующей последний этап, составляет при 300 К около 0,17 В, в то время как для процесса прямого электролиза воды теоретически необходимо напряжение 1,23 В.

Высокотемпературный этап (4.52) этого цикла, который является обратным процессу производства серной кислоты, — быстрый каталитический процесс, достаточно хорошо изученный и освоенный химической промышленностью. Электрохимический процесс (4.53) интенсивно исследуется в последнее время [65, 66]. Установлено, что растворимость SO_2 в растворах серной кислоты слабо зависит от концентрации кислоты в области массового содержания H_2SO_4 , равного 50—80 %, но падает примерно в 10 раз при увеличении температуры от 293 до 368 К. Электриче-

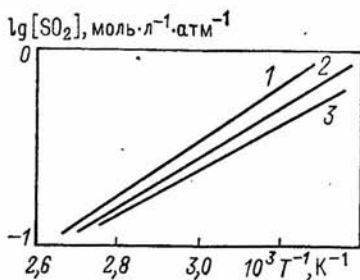


Рис. 4.6. Приведенная растворимость сернистого ангидрида в кислоте при $p_{\text{SO}_2} = 0,1$ МПа:

1 — 62; 2 — 74; 3 — 81 % H_2SO_4

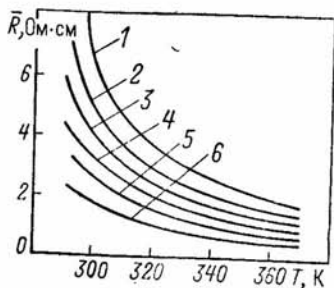
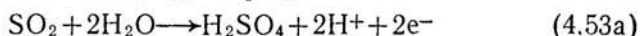


Рис. 4.7. Электрическое сопротивление растворов серной кислоты:
1 — 96; 2 — 81; 3 — 74; 4 — 62; 5 — 55;
6 — 44 % H_2SO_4

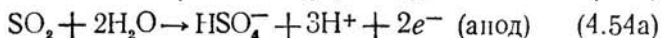
ское сопротивление кислоты при массовом содержании H_2SO_4 44—96 % увеличивается в 4 раза при подогреве от комнатной температуры до 333 К. Теоретический потенциал разложения воды для процесса



в целом возрастает от 0,22 В при 333 К и массовой концентрации кислоты 44 % до 0,4 В при массовой концентрации 85 % и той же температуре. Кроме того, в реальных электролитических ячейках, производящих водород на катоде, с межэлектродным (включая разделитель) расстоянием 2 мм, массовой концентрацией серной кислоты 40—50 % и плотностью тока 0,2 $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ минимальное омическое падение напряжения IR составляет около 50 мВ, увеличиваясь до 180 мВ в кислоте массовой концентрацией 90 % при прочих равных условиях. При более высокой плотности тока, которая может оказаться еще большей. Следовательно, одно только омическое падение напряжения исключает использование концентрированных кислот в электрохимических ячейках.

Результаты измерений растворимости SO_2 в серной кислоте (теплота растворения практически не зависит от концентрации и составляет около $27,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и электрического сопротивления растворов H_2SO_4 приведены на рис. 4.6 и 4.7. Зависимость теоретического напряжения ячейки от концентрации серной кислоты показана на рис. 4.8.

В [66] исследовано также влияние механизма электродных процессов



на величину теоретического напряжения гальванической ячейки. По уравнению Нернста для этих двух предполагаемых обратимых процессов имеем

$$E = E_0 + \frac{\tilde{R}T}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SO}_2}} \frac{(a_{\text{H}_2\text{SO}_4^-})(a_{\text{H}^+})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4.55)$$

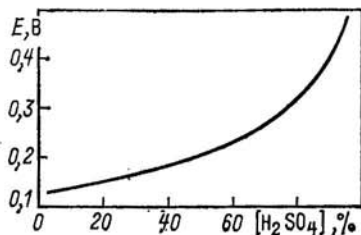
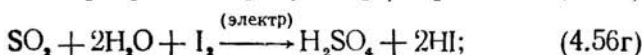
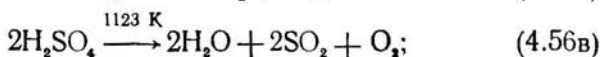
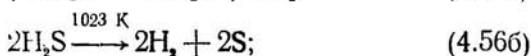
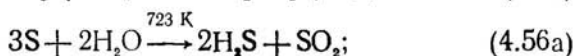
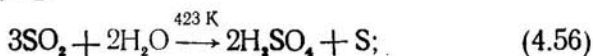


Рис. 4.8. Теоретическое напряжение ячейки электролитического разложения воды по реакции (4.53) ($p_{\text{SO}_2} = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 333 \text{ К}$)

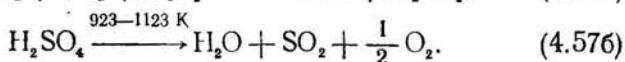
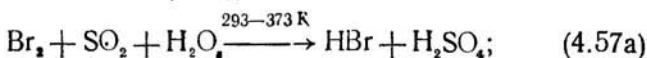
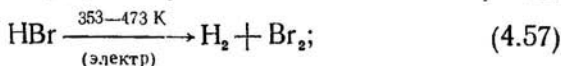
В концентрированных кислотах, как следует из уравнения (4.55), влияние логарифмического члена существенно даже в предположении, что $p_{\text{H}_2} = p_{\text{SO}_2}$. Если в (4.55) вместо активностей реагентов подставить их концентрации и положить $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, то теоретическое напряжение ячейки E для условий $T = 293 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$ оказывается равным $0,47 \text{ В}$. При $T = 333 \text{ K}$ и массовой концентрации H_2SO_4 44% значение E возрастает до $0,52 \text{ В}$ и достигает $0,7 \text{ В}$ для массовой концентрации 85% при тех же температуре и давлении. Эти оценки наглядно свидетельствуют о необходимости тщательного анализа всех стадий процесса при его сопоставлении с другими процессами, в частности с процессом прямого электролиза воды.

Недавно была предложена модификация цикла «Вестингауз» [61]:



В качестве катализаторов реакции (4.56б) использовались MoS_2 и WS_2 , нанесенные на алюминиевую подложку, оказавшиеся стабильными вплоть до 1023 K . Отделение водорода от H_2S в этой реакции осуществлялось через мембраны. Электролитическая ячейка реакции (4.56г) была снабжена катионообменной мембраной для разделения H_2SO_4 , получаемой на аноде, и HI , получаемой на катоде. Детальные проработки этого комбинированного цикла пока не опубликованы.

Определенный интерес представляет комбинированный цикл разложения воды, получивший название Марк-13:



Электролитическое разложение бромистой кислоты заменяет здесь термическое разложение, для которого потребовались бы температуры более высокие, чем те, которые достижимы даже в высокотемпературных газоохлаждаемых ядерных реакциях. Этот цикл имеет преимущество перед многими другими, так как оперирует только газами и жидкостями и все составляющие его химические реакции технически относительно легко осуществимы. Для реакции (4.57а), например, может быть достигнута концентрация серной кислоты в водном растворе до 85 %. Высокотемпературная теплота продуктов разложения серной кислоты в реакции (4.57б) может быть регенерирована в цикле (рис. 4.9). Это приводит к высокой термической эффективности всего процесса, достигающей 38,5 и 45 % при напряжениях соответственно 1 и 0,7 В.

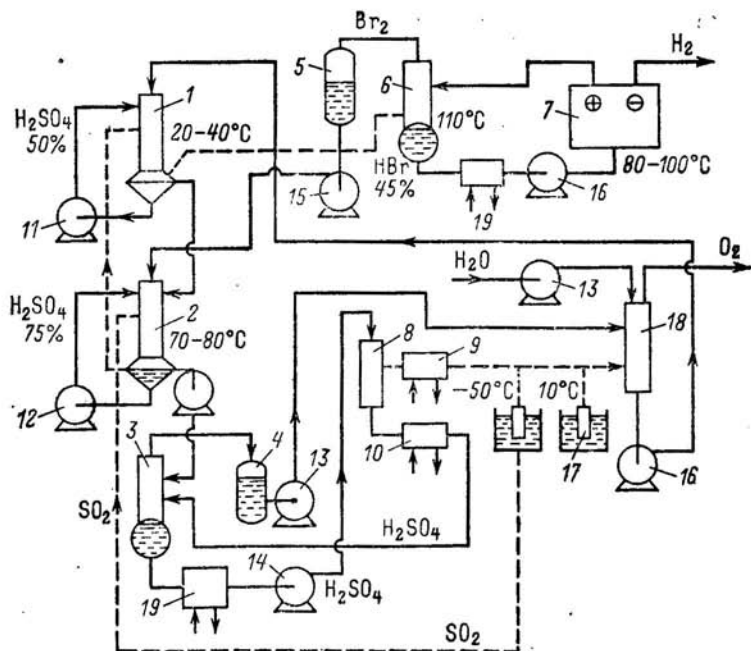


Рис. 4.9. Технологическая схема лабораторной установки производительностью 100 $\text{H}_2/\text{ч}$, работающей по замкнутому комбинированному циклу «Марк-13»:

1, 2 — реакторы; 3 — концентратор серной кислоты; 4 — водяной конденсатор; 5 — конденсатор брома; 6 — концентратор бромистой кислоты; 7 — электролитическая ячейка; 8 — реактор разложения серной кислоты; 9 — сепаратор-холодильник; 10 — конденсатор-испаритель; 11, 12, 16 — рециркуляционные насосы; 13 — водяной насос; 14 — насос серной кислоты; 15 — насос брома; 17 — испаритель брома; 18 — поглотитель серного ангидрида; 19 — холодильники.

Главная проблема успешной реализации цикла Марк-13 заключается в создании материалов для электродов. Достаточно большие плотности тока (более $1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при напряжении 1В) были получены в концентрированных бромистых кислотах при температурах выше 373 К на платиновых электродах. Плотность тока при данном напряжении ячейки существенно зависит также от температуры и концентрации кислоты. Минимальное напряжение гальванической ячейки, необходимое для разложения бромистой кислоты, определяется по уравнению Нернста аналогично (4.55).

В прямом эксперименте [67] с гальванической ячейкой, содержащей 47,5 % НВг на одной стороне и 42,5 % НВг и 5 % Вг₂ на другой, при температуре 373 К было получено напряжение 0,62 В, что качественно хорошо согласуется с расчетом. Как следует из уравнения Нернста, при заданных концентрации Вг₂ и давлении Н₂ теоретическое напряжение ячейки уменьшается с ростом температуры и концентрации НВг; для 47,5 % НВг при увеличении температуры от 295 до 343 К это снижение напряжения достигает 0,1 В. Влияние концентрации бромистой кислоты на теоретическое напряжение ячейки еще сильнее: при увеличении концентрации кислоты от 40 до 60 % при постоянной температуре снижение напряжения достигает 0,2 В.

К сожалению, концентрация НВг противоположно влияет на сопротивление электролита: по данным [67] проводимость раствора бромистой кислоты концентрацией 47,5 % удваивается при увеличении температуры от 298 до 373 К. Проводимость проявляет типичную для сильных кислот концентрационную зависимость с максимумом вблизи 32,5 % НВг, слабо зависящим от температуры. Следовательно, благоприятные напряжения ячейки могут быть получены только при низких плотностях тока, когда влияние омических потерь еще относительно невелико (табл. 4.2).

Влияние отмеченных выше эффектов хорошо прослеживается по данным табл. 4.2: при малых плотностях тока ($I \leq 200 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) напряжение ячейки монотонно уменьшается с ростом концентрации кислоты, при плотности тока $300 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ оно уменьшается только до достижения концентрации раствора НВг, равной 53 %, а при $800 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ — только до 50,8 %.

Для гальванической ячейки без диафрагмы, имеющей в качестве электролита 47,5 %-ный водный раствор бро-

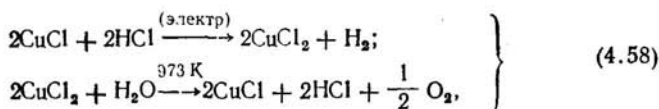
Таблица 4.2. Электролиз водных растворов бромистой кислоты различных концентраций*

Массовая концентрация НВг, %	мА·см ⁻²				
	200	300	400	500	800
	E, мВ				
45,0	800	847	890	930	1055
47,8	775	825	855	905	1025
50,8	755	800	840	880	985
53,0	745	785	830	877	990
54,8	735	790	845	895	1025

* Электродный зазор 3 мм, электролит содержит 5 % Вг₂; T=373 К.

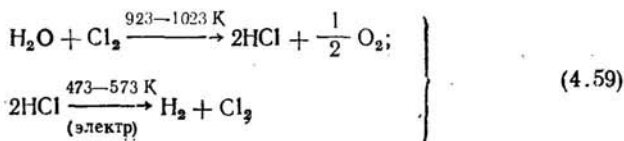
мистой кислоты, при температуре 373 К и плотности тока 2 кА·м⁻² напряжение составляет 0,75 В, из которых около 0,62 В необходимо для реакции электролиза, около 0,04 В теряется на сопротивлении электролита (без учета дополнительного сопротивления, вызванного образованием пузырьков газа), а большая часть оставшихся 0,09 В расходуется на водородное перенапряжение на катоде. Этот баланс напряжений свидетельствует также и о том, что электролиз водных растворов бромистой кислоты соответствующих концентраций менее энергосмог, чем электролиз воды и водных растворов соляной кислоты: его эффективность достигает 80 %.

Можно назвать и другие комбинированные циклы разложения воды, например медно-хлорный:

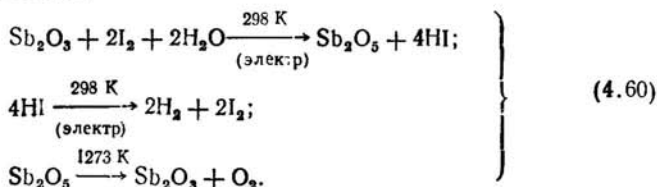


где реакция электролиза осуществляется на платиновых электродах. Основными причинами, сдерживающими освоение этого цикла, являются большое необходимое напряжение ячейки (от 0,6 до 1,0 В) и большое количество теплоты, необходимой для отделения CuCl₂ от CuCl.

К комбинированным относятся также циклы соляно-кислотный:

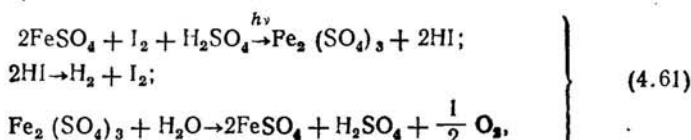


и иодно-сурьмяный:



Хотя термоэлектрохимические циклы значительно ближе к осуществлению, чем термохимические, однако, как нетрудно видеть, и для их реализации необходима высокопотенциальная теплота ядерных реакторов.

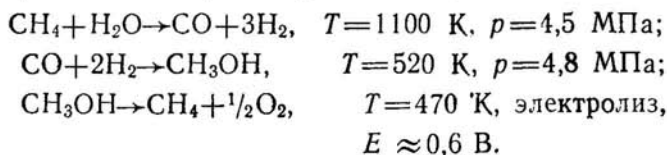
К группе комбинированных должны быть отнесены также циклы, включающие наряду с термохимическими фотохимические стадии или одновременно фотохимические и электролитические стадии. Примером первого варианта может быть цикл



где первая стадия осуществляется фотохимически, а две остальные — термохимически.

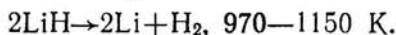
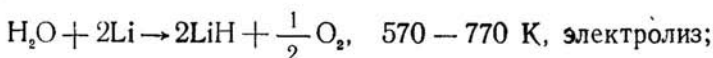
Цикл, включающий стадии всех этих трех видов, разрабатывается в Июкогамском университете в Японии [61]. Общий КПД этого цикла оценивается авторами в 20 %.

Весьма интересные комбинированные циклы разложения воды были предложены недавно в ФРГ. Трехстадийный метан-метанольный цикл включает две хорошо освоенные современной промышленностью термохимические реакции и одну электрохимическую:



Ключевой для реализации этого цикла является электрохимическая стадия. Электролиз осуществляется в газовой фазе в присутствии I_2 , что позволяет осуществить деполяризацию и провести реакцию при низкой температуре, когда побочные реакции подавлены. Электролит — фосфорная кислота. Разделяющая мембрана выполнена из полимерного материала с протонной проводимостью, используются катализаторы на основе платины. Общий КПД цикла достигает по расчетам 33—40 % при использовании ВТЯР в качестве энергисточника [80].

Двухстадийный гидридно-литиевый комбинированный цикл включает в себя электрохимическую стадию образования гидроксида лития и термохимическую стадию его разложения:



Вместо лития в этом процессе может быть использован натрий или другой щелочной металл. В качестве электролита между мембраной с протонной проводимостью, служащей катодом, и никелевым анодом используется раствор воды в жидкой фосфорной кислоте или раствор воды в жидкой гидроокиси натрия. Мембрана, являющаяся одновременно катодом, разделяет объем с $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и объем с Li/LiH .

На катоде со стороны расплава $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ идет реакция $2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+2e} 2\text{NaOH} + 2\text{H}^+$, а со стороны Li/LiH — реакция $[2\text{Li}] + [2\text{H}^+] \rightarrow [2\text{LiH}]$ с выделением гидроксида лития.

На аноде идет реакция $2\text{NaOH} \xrightarrow{-2e} 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ с выделением кислорода. Гидрид лития из электролизера поступает в термолизер, где разлагается с выделением водорода, литий поступает вновь в электролизер, и процесс замыкается. Водяной пар подается в объем жидкой гидроокиси натрия. Напряжение на ячейке составляет при использовании Li 0,8 В, а при использовании Na 1,3 В. По расчетам эффективность процесса преобразования энергии ВТЯР по отношению к высшей теплоте сгорания водорода достигает 42 % в случае использования натрия и 48 % в случае использования лития [81]. Возможность реализации этих циклов в первую очередь определяется возможностью создания эффективных электролизеров для осуществления их электрохимических стадий. В случае успешного решения этой сложной задачи метан-метанольный и гидридно-литиевый комбинированные циклы могут оказаться в числе наиболее эффективных методов получения водорода из воды.

4.4. Разделение компонентов

Проблема выделения чистого водорода из продуктов реакции цепочки термохимических или комбинированных циклов представляет собой самостоятельную технологическую задачу, требующую значительных затрат энергии. Даже при реализации комбинированных циклов, где по-

лучение водорода достигается использованием электролитической стадии, необходимо принимать специальные меры по разделению сопутствующих реагентов, часть которых должна быть удалена, а другая часть направлена в электролизер для повторного прохождения цикла. Разумеется, очень важно, чтобы процессы разделения реагентов проводились по возможности наиболее эффективно и экономично.

Идеальная, или термодинамическая, работа разделения может быть рассчитана по заданным составам и физическим условиям для исходной газовой смеси и разделенных компонентов [71]. Минимальная изотермическая работа разделения бинарной газовой смеси может быть определена с помощью схемы, показанной на рис. 4.10.

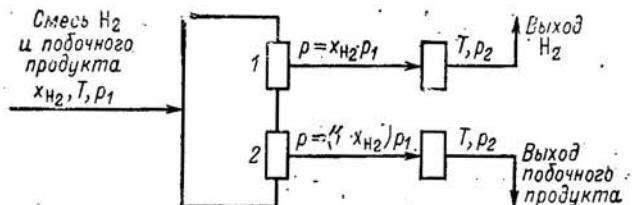


Рис. 4.10. Обратимое разделение бинарной газовой смеси на чистые компоненты:

1, 2 — полупроницаемые мембраны соответственно для водорода и побочного продукта

Для общего случая $p_1 \neq p_2$ можно записать выражение

$$L_{\text{мн}}(T) = RT \left[x_{\text{H}_2} \ln \frac{p_2}{p_1 x_{\text{H}_2}} + (1 - x_{\text{H}_2}) \ln \frac{p_2}{p_1 (1 - x_{\text{H}_2})} \right], \quad (4.62)$$

которое легко распространяется на многокомпонентные смеси, разделяемые до чистых компонентов:

$$L_{\text{мн}}(T) = RT \sum_i x_i \ln (p_2 / p_1 x_i). \quad (4.63)$$

Для термохимических циклов важным показателем эффективности является необходимая работа разделения на 1 моль водорода, выделенного из побочных продуктов. График этой величины, определенной для условий 0,1 МПа и 300 К, приведен на рис. 4.11 [72]. Необходимая работа выделения 1 моля водорода возрастает с ростом концентрации побочных продуктов в исходной газовой смеси. Действительная работа $L_{\text{д}}$, необходимая для разделения компонентов, может в несколько раз превосходить теоретический минимум $L_{\text{мин}}$. Как уже было отмечено в § 4.1, энергию, необходимую для разделения, целесообразно использовать в виде теплоты, а не работы. Термодинамическую эффективность процесса разделения можно определить как отношение

$$\eta_s = L_{\text{мин}}(T) / L_{\text{д}}. \quad (4.64)$$

Рассмотрим на примере конкретного термохимического цикла

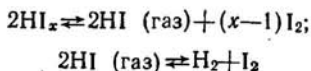
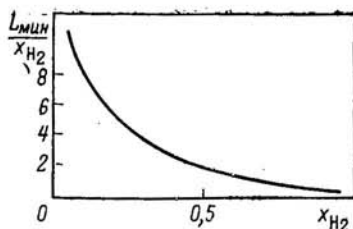


Рис. 4.11. Минимальная работа разделения на 1 моль водорода



характерные значения необходимых энергозатрат на разделение компонентов с помощью ряда известных в настоящее время технологических процессов [72]. Исходными веществами во всех процессах являлась бинарная газовая смесь иодида водорода и чистого водорода при давлении 0,1 МПа и температуре 300 К с молярным содержанием водорода от 10 до 90 %. Предполагалось, что процесс разделения был полным — до чистых компонентов. В реальной технологии последнее условие формулируется не столь жестко, однако в термохимических циклах желательно иметь высокую степень разделения в связи с многократным использованием отдельных промежуточных реагентов. Численные результаты для различных процессов разделения приведены в табл. 4.3. Таблица 4.3. Энергозатраты и эффективность процессов выделения водорода в иодидном термохимическом цикле разложения воды [72]

x_{H_2}	$L_{мин.}$	Процесс											
		Конденсация		Физическая адсорбция		Диффузия		Физическая адсорбция		Термоадсорбция		Электрохимическое разделение	
		L	η_s	L	η_s	L	η_s	L	η_s	L	η_s	L	η_s
0,1	0,82	13,6	0,03	18,8	0,04	6,53	0,13	11,0	0,07	4,39	0,19	22,8	0,04
0,2	1,25	12,0	0,11	16,7	0,07	7,20	0,17	10,4	0,12	4,39	0,28	16,0	0,08
0,3	1,50	10,5	0,14	14,6	0,10	7,82	0,19	9,71	0,15	4,39	0,34	12,0	0,13
0,4	1,64	9,04	0,18	12,6	0,13	8,49	0,19	9,05	0,18	4,39	0,37	9,08	0,18
0,5	1,74	7,53	0,23	10,5	0,17	9,16	0,19	8,40	0,21	4,39	0,40	6,83	0,25
0,6	1,64	6,02	0,27	8,37	0,20	9,79	0,17	7,74	0,21	4,39	0,37	5,03	0,32
0,7	1,50	4,52	0,33	6,28	0,24	10,5	0,14	7,08	0,22	4,39	0,34	3,54	0,42
0,8	1,25	3,01	0,41	4,18	0,30	11,1	0,11	6,43	0,19	4,39	0,28	2,21	0,56
0,9	0,82	1,51	0,55	2,09	0,39	11,8	0,07	5,77	0,14	4,39	0,19	1,05	0,78

Примечание. Значения энергозатрат L приведены в кДж·моль⁻¹ H₂.

Конденсация

Этот процесс разделения, в котором исходная газовая смесь охлаждается до конденсирования иодида водорода с выходом неконденсированного водорода в газовую фазу, показан схематически на рис. 4.12. Для разделения исходной смеси необходимо ее охлаждение до температуры ниже точки нормального кипения иодида водорода (237,74 К). Охлажденные продукты целесообразно использовать для предварительного охлаждения исходного газа в теплообменнике-регенераторе. Если охлаждение осуществляется с помощью обратимого холодильного цикла

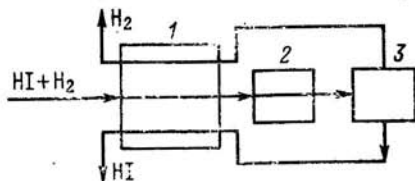


Рис. 4.12. Принципиальная схема выделения водорода в процессе конденсации побочного продукта (иодида водорода):

1 — теплообменник; 2 — холодильник; 3 — сепаратор

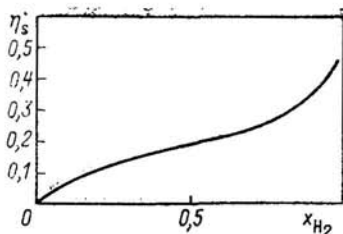


Рис. 4.13. Эффективность разделения в процессе конденсации

ла, то минимальная необходимая работа определяется выражением

$$L_{\min} = Q_r (T_0 - T_r) / T_r, \quad (4.65)$$

где Q_r — теплота, выделяемая при конденсации иодида водорода при температуре T_r , которая выбирается исходя из соображений малости парциального давления иодида водорода в разделителе (результаты, приведенные в табл. 4.3, получены для $T_r = 235$ К). В действительности цикл охлаждения необратим и его термодинамическая эффективность составляет около 35 % (рис. 4.13). Эффективность разделения в этом процессе прямо зависит от количества теплоты, затрачиваемой на охлаждение, которое в свою очередь определяется количеством иодида водорода в исходной смеси.

Физическая абсорбция

Процесс физической абсорбции основан на поглощении отделяемого побочного продукта жидким поглотителем (абсорбентом). Отделение иодида водорода осуществляется в разделителе-регенераторе, где насыщенный побочным продуктом поглотитель нагревается горячим паром

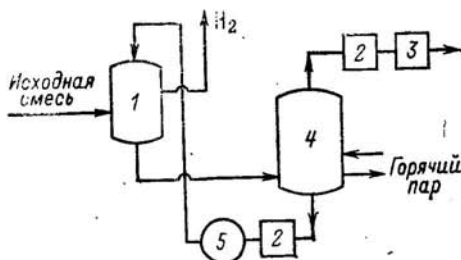


Рис. 4.14. Принципиальная схема выделения водорода в процессе физической абсорбции:

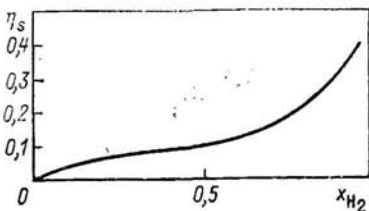
1 — абсорбер; 2 — холодильник; 3 — компрессор; 4 — разделитель-регенератор; 5 — насос

до температуры, при которой растворимость иодида водорода в поглотителе становится достаточно низкой. Регенерированный таким образом жидкий поглотитель возвращается в абсорбер для взаимодействия с исходным газом. Схематически этот процесс показан на рис. 4.14. Результаты, приведенные в табл. 4.3, получены для температур в абсорбере $T_a = 300$ К и в разделителе-регенераторе $T_{р.р} = 400$ К. Расход теплоты в разделителе-регенераторе

$Q_{р.р}$ линейно зависит от содержания побочного продукта в исходной газовой смеси, а общие затраты теплоты определяются выражением

$$Q = Q_{р.р} T_0 \left(\frac{1}{T_{р.р}} - \frac{1}{T_a} \right), \quad (4.66)$$

Рис. 4.15. Эффективность разделения в процессе физической абсорбции



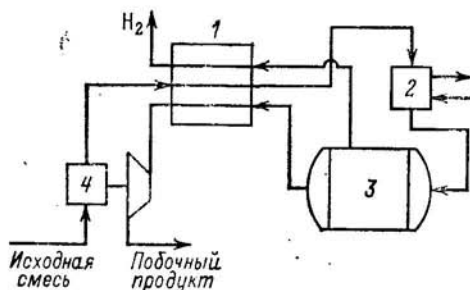
если предположить, что теплота растворения побочного продукта в поглотителе пренебрежимо мала. Как и в случае процесса конденсации, эффективность разделения при физической абсорбции побочного продукта растет с ростом содержания водорода в исходном газе и с уменьшением в нем вещества, которое должно быть поглощено (рис. 4.15).

Диффузия

Процесс диффузионного разделения основан на применении мембран, изготовленных преимущественно из сплавов на основе палладия, способных пропускать с заметной скоростью водород и задерживать другие газы. Схема использования этого процесса показана на рис. 4.16.

Рис. 4.16. Принципиальная схема диффузионного процесса разделения газов:

1 — теплообменник-регенератор; 2—подогреватель; 3—диффузионная камера; 4—компрессор



Для достижения достаточной скорости диффузионного процесса и предотвращения адсорбции молекул водорода на поверхности мембраны принято, что диффузионная камера работает при температуре 615 К и давлении 3 МПа, которое обеспечивает необходимый концентрационный градиент водорода, получаемого в чистом виде при атмосферном давлении. Необходимая работа для этого процесса складывается из двух частей: большей — на сжатие исходной смеси и меньшей — на ее нагрев. Целесообразно, чтобы побочный продукт процесса — иодид водорода, расширившись в турбине, возвращал часть затрачиваемой работы для сжатия исходной смеси. Эффективность диффузионного разделения в предположении, что отношение изотермической работы сжатия к реальной составляет 0,7, иллюстрирует рис. 4.17. Эффективность разделения исходной смеси вначале увеличивается с ростом концентрации водорода, достигает наибольшего значения при молярном содержании водорода от 30 до 50 %, а затем падает. Зависимость эффективности разделения от молярного содержания водорода существенно отличается от двух предыдущих случаев. Причина появления максимума в этой зависимости заключается в том, что первоначально, при низких содержаниях водорода в смеси, значительная часть работы сжатия исходного газа покрывается срабатыванием давления побочного продукта — иодида водорода. При средних содержаниях водорода (30—50 %) необходимая работа возрастает, но возрастает и теоретическая минимальная работа (см. табл. 4.3), приводя тем самым

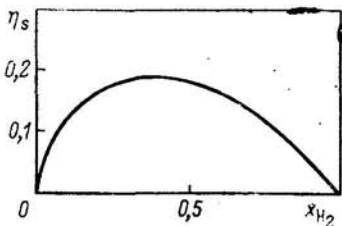


Рис. 4.17. Эффективность разделения в диффузионном процессе

к более высоким значениям эффективности разделения. С дальнейшим ростом содержания водорода в исходном газе необходимая работа растет, а теоретически минимальная убывает и при $x_{H_2} \rightarrow 1$ стремится к нулю. В связи с этим при $x_{H_2} \rightarrow 1$ КПД обращается в нуль.

Физическая (термическая) адсорбция

Этот процесс, имеющий две разновидности: циклирование давления и термоциклирование, применяется для получения водорода высокой степени чистоты (молярное содержание примесей — менее $10^{-4} \%$). Рисунок 4.18 иллюстрирует принцип обоих разновидностей этого метода. Положение изотерм показывает, что повышение давления приводит к возрастанию количества адсорбата для обеих произвольных изотерм. Циклирование давления осуществляется между двумя различными давлениями при постоянной температуре, а термоциклирование — между двумя различными температурами при постоянном давлении.

Затраты энергии при физической адсорбции с циклированием давления определяются работой сжатия исходного газа (в иашем случае для удобства сравнения — до 3 МПа). Когда примеси адсорбированы, водород проходит через адсорбер без существенного снижения давления и, расширяясь до атмосферного давления, возвращает часть работы компрессору, сжимающему исходный газ. Эффективность этого процесса разделения показана на рис. 4.19.

Рис. 4.18. Принцип адсорбционного разделения газов:

Q — количество адсорбата; p — его парциальное давление; AB — циклирование давления; BC — термоциклирование

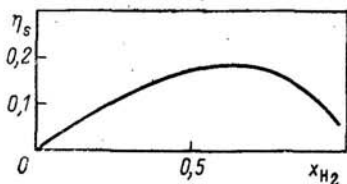
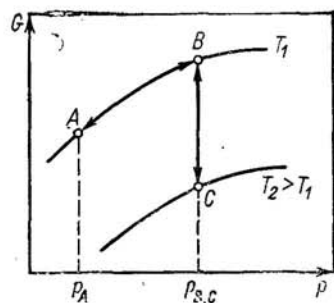


Рис. 4.19. Эффективность разделения в процессе физической адсорбции при циклировании давления

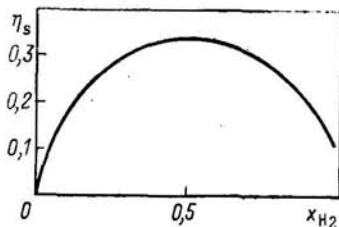


Рис. 4.20. Эффективность разделения в процессе физической адсорбции при термоциклировании

Для физической адсорбции с термоциклированием температура десорбции принята равной 600 К. Относительно высокое значение максимума эффективности этого способа разделения (рис. 4.20) при эквимолярном составе исходного газа связано с относительно малым количеством теплоты, необходимой для нагрева до температуры десорбции лишь половины (по молярному составу) исходного сырья.

Электрохимическое разделение

Водород можно отделить от побочных продуктов, используя электрохимическую схему, показанную на рис. 4.21. Исходная газовая смесь поступает на анод, где водород на поверхности электрода вступает в контакт с твердым полимерным электролитом. Под действием внешнего электрического поля водород преобразуется в протоны, которые движутся через твердополимерный электролит к катоду, рекомбинируя на нем в молекулы чистого водорода. Прилагаемое при этом электрическое напряжение расходуется, во-первых, на преодоление потерь со-

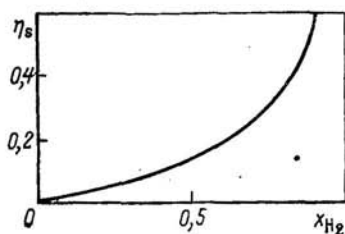
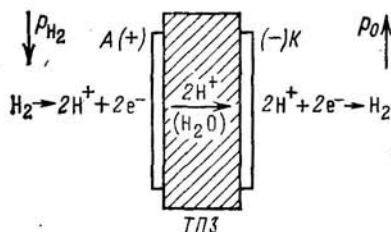


Рис. 4.21. Принцип электрохимического процесса разделения:

A — анод; K — катод; ТПЭ — твердополимерный электролит

Рис. 4.22. Эффективность электрохимического разделения

противления и, во-вторых, на подъем давления от его парциального давления p_{H_2} на аноде до катодного давления p_0 :

$$E_{\text{мин}} = IR + \frac{0,059}{2} \ln (p_0 / p_{H_2}). \quad (4.67)$$

Эффективность этого метода выделения водорода представлена на рис. 4.22 в предположении, что реально требуемая работа на электрохимическое сжатие вдвое больше обратимой работы, определяемой уравнением Нернста. Монотонный рост эффективности разделения объясняется сближением значений электрохимической и теоретической работ разделения при стремлении мольного содержания водорода в смеси к 100 %.

Выбор того или иного конкретного способа разделения газов — продуктов термохимического или комбинированного разложения воды — определяется технологическими условиями производства и дальнейшего потребления водорода и сопутствующих продуктов и, разумеется, в конечном итоге — экономическими соображениями, особенно при массовом производстве.

4.5. Техничко-экономические показатели термохимических и комбинированных методов получения водорода из воды

Оценка технико-экономических показателей для многих разрабатываемых в настоящее время термохимических и комбинированных методов крупномасштабного производства водорода из воды может быть сделана лишь весьма приблизительно, поскольку сегодня еще нет рабо-

Таблица 4.4. Техничко-экономические показатели термохимических

Циклы	Основные химические реакции и реагенты
Группа цинк-селеновых термохимических	$\text{ZnO}, \text{Se}, \text{SO}_2, \text{ZnSe}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{Se}, \text{SO}_3,$ $\text{HCl}, \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$
Железохлорный термохимический	$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$ $2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$
Серниокислотный Марк-11 комбинированный	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (электролиз) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$
Марк-13 комбинированный	$\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (электролиз) $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$
Марк-16 термохимический	$2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + x\text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}_x$ $2\text{HI}_x \rightarrow \text{H}_2 + x\text{I}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$
Гидридолитический комбинированный	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{LiH} + 0,5\text{O}_2$ (электролиз) $2\text{LiH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{H}_2$
Метан-метаноольный комбинированный	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2$ (электролиз)

• В пересчете на 1 т условного топлива.

тающих крупных промышленных или опытно-промышленных установок. Из всего многообразия известных в литературе термохимических и комбинированных циклов только для нескольких детально изучены термодинамика и кинетика процессов на лабораторных установках и лишь единицы из них реализованы в виде замкнутых циклов в лабораторных условиях. В табл. 4.4 приведены наиболее достоверные оценки технико-экономических показателей процессов получения товарного водорода из воды в термохимических и комбинированных циклах с использованием теплоты от ВТЯР по данным [73—81]. В [73] расчетным путем получены оценки затрат для циклов Марк-11

и комбинированных процессов получения товарного водорода из воды

Характерные температуры цикла, К	Число стадий	Характерная температура источника, К	Эффективность процесса	КПД преобразования энергии, %	Расчетные затраты на получение водорода, руб.*	Источник
			$\eta = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} / Q$, %			
Максимальные 1200—1000	5—6	1250	40—42	34,0—35,5	230—280	[74]
1200—1000 400—750 1100—1300 600—1100	4	1250	28—35	24—30	—	[79]
350 1000—1100	2	1100—1200	40—50	34—42	145—220	[73, 75, 77, 58]
320—370 380—400 1100—1200	3	1100—1200	37—45	31—38	170—210	[73, 77, 58]
300 600 1100	3	1100—1200	33—41	30,4—34,6	—	[58]
550—800 970—1200	2	1100—1200	42—48	35—40,6	—	[81]
1100 520 470	3	1100—1200	33—40	28—34	—	[80]

и Марк-13 в результате оптимизации процессов и детальных схем установок по минимуму затрат с использованием данных лабораторных исследований. При этом в расчетах учтены потери на необратимость при проведении химических реакций, но не учитывались потери энергии в окружающую среду от теплообменников, трубопроводов и т. д. Детальный анализ технико-экономических показателей термохимических циклов цинк-селеновой группы, железохлорного процесса, комбинированных циклов Марк-11, Марк-13 и некоторых других процессов выполнен в [58, 73, 79]. В этих работах проанализированы также схемы установок, потоки веществ и энергии, потери энергии вслед-

ствие необратимости процессов и т. д. В результате этих расчетов определены эффективность процесса разложения воды $\eta = \Delta H^0_{298}/Q$, где ΔH^0_{298} — высшая теплота сгорания 1 моля водорода в кислороде, Q — теплота энергоисточника, затраченная на разложение 1 моля воды в цикле.

В табл. 4.4 приведены также значения КПД процесса преобразования энергии ядерного источника в химическую энергию водорода, рассчитанные по низшей теплоте сгорания — так, как это делалось ранее при анализе процессов электролиза. Следует подчеркнуть, что в комбинированных термоэлектрохимических циклах КПД преобразования энергии и затраты на получение водорода существенным образом определяются эффективностью работы электролизера, осуществляющего электрохимическую стадию процесса, в частности для процесса Марк-11 при изменении напряжения ячейки электролизера от 0,8 до 0,62 В эффективность процесса возрастает от 37 до 41,4 %, а затраты на водород снижаются на 12 % [58].

На рис. 4.23 приведены зависимости КПД преобразования энергии и затрат на получение водорода в циклах Марк-11 и Марк-13 от напряжения электрохимической ячейки и стоимости энергии ВТЯР по данным [73]. При прочих равных условиях (одинаковая максимальная температура процесса, одинаковые характеристики энергоисточника, одинаковая

производительность установок и т. д.) конкурентоспособность термохимических и комбинированных циклов с процессами электролиза воды для производства товарного водорода будет определяться сравнением капитальных затрат на «энергохимиче-

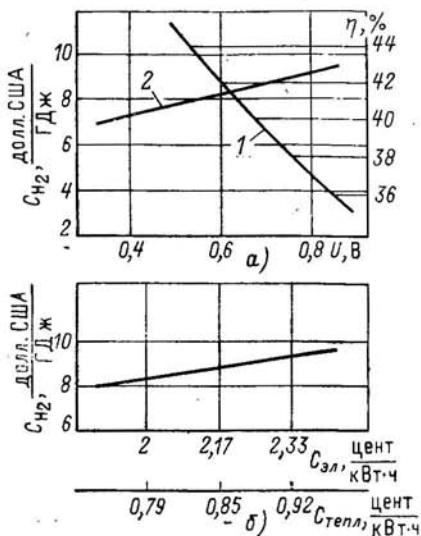


Рис. 4.23. Технико-экономические показатели цикла Марк-11 [73]:

а — в зависимости от напряжения на ячейке электролизера: 1 — КПД процесса; 2 — стоимость водорода; б — стоимость водорода в зависимости от стоимости первичной энергии

скую часть установки и КПД процесса преобразования энергии. При использовании ВТЯР в качестве энергоисточника для низкотемпературного электролиза значение КПД преобразования энергии по имеющимся оценкам не превосходит 25—30%, а для высокотемпературного электролиза оно может достигать 35—40%. Капитальные затраты на энергохимическую часть установки для термохимических и комбинированных циклов больше, чем для процессов электролиза, они составляют более 1000 долл. на $1 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \text{ H}_2$ [77, 79]. Это связано в первую очередь с тем, что из-за малой молекулярной массы водорода даже при хорошей кинетике процессов и минимальной рециркуляции реагентов в реакциях в большинстве циклов участвуют большие массы реагентов — до нескольких сотен тонн на 1 т получаемого водорода [79].

Потоки массы реагентов в теплообменниках, реакторах, абсорберах и других аппаратах установки оказываются весьма велики, что приводит к большим масштабам установок, большим капитальным затратам и увеличению затрат энергии на собственные нужды установки при возрастании масс реагентов. Таким образом, конкурентоспособными для производства товарного водорода в будущем, по-видимому, смогут оказаться только те термохимические и комбинированные циклы, для которых КПД преобразования энергии не ниже, чем для электролиза, т. е. составляет не менее 30—35 %. Кроме того, можно ожидать, что при прочих равных условиях те циклы, в которых используются более легкие реагенты (например, гидридоплатиновый, метал-метанольный, сернокислотный Марк-11), смогут быть реализованы с меньшими капитальными затратами, чем циклы, в которых в качестве реагентов используются вещества с большими молекулярными массами.

В настоящее время во многих лабораториях созданы и создаются пилотные установки различной производительности для реализации термохимических и комбинированных циклов разложения воды. Опыт эксплуатации этих установок позволит сделать более определенные заключения о технико-экономических показателях таких процессов. При реализации разомкнутых термохимических и комбинированных циклов затраты на получение товарного водорода могут оказаться более низкими, так как в таких циклах кроме водорода получают и другие, во многих случаях более дорогостоящие, чем водород, продукты,

Другие методы получения водорода из воды

5.1. Плазмохимические методы получения водорода

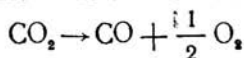
В последние годы советскими специалистами предложены и активно разрабатываются плазмохимические методы получения водорода и других энергоносителей в неравновесных ВЧ-и СВЧ-разрядах [82—96]. Эти процессы реализуются в неравновесной слабоионизированной плазме. Высокие скорости потоков реагентов, большие объемные плотности энергии и большие скорости протекания реакций, характерные для таких систем, позволяют добиться высокой производительности агрегатов при их сравнительно небольших объемах, металлоемкости и простоте технологического цикла.

Важная особенность химических процессов в неравновесной плазме заключается в том, что энерговклад разряда сосредоточивается на выделенных степенях свободы молекул и путях реакций. При этом разогрев газа в целом обычно незначителен, следовательно, малы тепловые потери и потери, связанные с обратными реакциями. Разумеется, тот факт, что, например, разложение воды в неравновесной плазме достигается путем возбуждения главным образом колебательных степеней свободы молекул воды при относительно низкой температуре газа в целом, не означает, что затраты энергии на осуществление этого процесса будут меньше, чем разность энергий Гиббса ΔG исходных реагентов и продуктов реакции. Просто в таких процессах удастся минимизировать неизбежные потери энергии и достичь высоких КПД, затраты же энергии в целом в реальных процессах, естественно, превосходят ΔG . Высокая энергетическая эффективность плазмохимических методов (до 80 %) при сравнительно низкой температуре газа вполне естественна с термодинамической точки зрения, поскольку в этом случае энергия к системе подводится в форме работы.

Оптимальными по производительности и минимуму потерь оказываются плазмохимические процессы, реализующиеся в неравновесной слабоионизированной плазме повышенного давления через колебательно-возбужденные состояния реагентов. Для осуществления этих процессов в реакторе необходимо поддерживать определенную степень ионизации (для обеспечения необходимой неравно-

весности) и определенные значения температуры электронов $T_e \gg T_0$, где T_0 — температура газа. Для реакции разложения CO_2 и получения CO эти условия сравнительно легко выполнимы, для реакции же разложения воды они оказываются весьма жесткими. Поэтому наряду с процессами прямого разложения воды в настоящее время активно разрабатываются комбинированные одностадийные или двухстадийные плазмохимические методы получения водорода из воды с предварительным получением CO . Они могут быть реализованы как в гомогенных (CO_2 , смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$), так и в гетерогенных системах (при газификации угля под воздействием неравновесно возбужденного углекислого газа или водяного пара).

Наиболее изученным из них является процесс, описываемый совокупностью плазмохимической реакции



и термохимической реакции



Разложение воды и получение водорода в неравновесной плазме

Этот процесс реализуется в результате нескольких элементарных реакций. Высокий КПД разложения может быть достигнут в системах, где температура электронов недостаточна для интенсивного возбуждения электронных состояний и основной энергетический вклад разряда сосредоточивается на возбуждении колебательных степеней свободы молекул воды и на диссоциативном прилипании электронов к молекулам воды [84, 90, 96]. Относительный вклад этих двух процессов становится одинаковым при температуре электронов¹

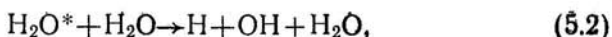
$$T_e \approx \epsilon_a \ln^{-1} [(k_a^{\text{макс}} / k_{ev}) (\epsilon_a / \hbar \omega)], \quad (5.1)$$

где $\epsilon_a \approx 6$ эВ — энергия, соответствующая резонансному максимуму сечения диссоциативного прилипания; $k_a^{\text{макс}} \approx 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ — соответствующая этой энергии константа скорости процесса; k_{ev} — константа скорости колебательного возбуждения молекул воды, которая при $T_e = 1 \div 3$ эВ составляет около $10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $\hbar \omega \approx 0,2$ эВ — характерный

¹ Здесь и всюду далее в этом параграфе температура дается в энергетических единицах, а концентрация компонент — в числах частиц в 1 см^3 и обозначается квадратными скобками (концентрация электронов обозначается n_e).

колебательный квант молекулы воды. При этих значениях параметров $T_e \approx 1,7$ эВ, т. е. можно считать, что основной энерговклад разряда сосредоточен в возбуждении колебательных степеней свободы молекул воды.

Разложение осуществляется в последовательных стадиях колебательного возбуждения молекул воды, заселения высоковозбужденных состояний в процессе колебательной релаксации и, наконец, реакций с участием возбужденных (обозначаются звездочкой) молекул воды. Иницирование реакции происходит в бимолекулярном акте



который характеризуется скоростью

$$v_0 = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^2 \exp \left(- \frac{D(\text{H}_2\text{O})}{T_v} \right), \quad (5.3)$$

где $k_0 \approx 3 \cdot 10^{-10}$ см³·с⁻¹ — константа столкновений; $D(\text{H}_2\text{O}) \approx 5$ эВ — энергия диссоциации молекулы воды; T_v — колебательная температура молекул воды.

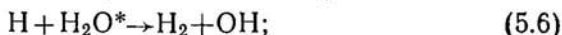
Альтернативным каналом иницирования разложения является диссоциативное прилипание



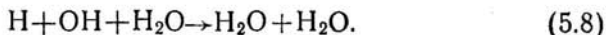
скорость последнего, однако, уступает скорости процесса (5.2) при условии

$$\frac{k_a}{k_0} \frac{n_e}{[\text{H}_2\text{O}]} \exp \left[- \frac{\epsilon_a}{T_e} + \frac{D(\text{H}_2\text{O})}{T_v} \right] \ll 1, \quad (5.5)$$

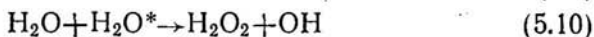
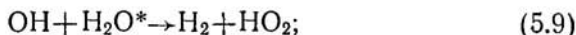
которое при рассматриваемом значении T_e обычно выполняется. Образование в реакции (5.2) радикалов H и OH приводит к осуществлению цепного процесса с участием колебательно-возбужденных молекул:



Обрыв цепи вызывается в основном трехчастичной рекомбинацией



Цепной процесс разложения характеризуется длиной цепи ν , достигающей при $T_v = 0,5$ эВ и $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ значения $\nu \approx 10^2$. Параллельный канал продолжения цепи



по кинетике уступает реакциям (5.6), (5.7) из-за более высокого активационного барьера лимитирующего процесса.

КПД процесса разложения воды и получения водорода ограничивается потерями энергии разряда на непроизводительные каналы возбуждения и диссоциативное прилипание (они определяют энергетическую эффективность колебательного возбуждения молекул воды электронным ударом η_{ex}), потерями, определяемыми химическими процессами: отрицательным вкладом реакций обрыва, тепловыми потерями реакций (5.6), (5.7) и побочными реакциями (они определяют «химическую» энергетическую эффективность процесса $\eta_{хим}$), и, наконец, потерями энергии в процессах колебательной релаксации (они определяют «релаксационную» эффективность $\eta_{от}$). Высокая концентрация радикалов OH и возможность их участия в обратной реакции с водородом дополнительно ограничивает выход водорода и допустимую поступательную температуру газа.

Энергетическая эффективность колебательного возбуждения молекул воды электронным ударом в рассматриваемых условиях достигает $\eta_{ex} \approx 90\%$.

Энергетическая эффективность цепного процесса при условии, что требования к температуре, необходимые для подавления обратных реакций водорода с активными радикалами, выполнены, зависит от длины цепи и при $v=10^2$ $\eta_{хим} \approx 85\%$, в то время как в отсутствие цепного процесса ($v=1$) $\eta_{хим} \approx 50\%$.

Потери энергии в процессе колебательной релаксации имеют место как в активной, так и в пассивной ($n_e=0$) зоне разряда. Этот канал потерь может оказаться наиболее значимым при неточном подборе параметров разряда в силу аномально высокого значения константы колебательной релаксации молекул воды $k_{vT}=10^{-12}$ см³·с⁻¹ в широком диапазоне температур. Колебательной релаксацией в активной зоне разряда можно пренебречь при выполнении достаточно жесткого условия для степени ионизации

$$\frac{n_e}{[H_2O]} > \frac{k_{vT}}{k_{ev}} \approx 10^{-4} \div 10^{-3}. \quad (5.11)$$

Обеспечение условия (5.11) позволяет поднять колебательную температуру T_v выше некоторого значения $T_{v, мин}$, при котором скорость цепного процесса разложения $V_R = V_0 v$ сравнивается со скоростью колебательной релак-

сации. Минимальная колебательная температура, достаточная для эффективного разложения воды, составляет при приведенных значениях параметров около 0,3 эВ. В отсутствие цепного процесса $T_{v \text{ мин}} = 0,5$ эВ.

Релаксационные потери в пассивной зоне разряда связаны с остаточным количеством колебательно-возбужденных молекул:

$$\eta_{vT} = \frac{E_v - T_{v \text{ мин}}}{E_v}, \quad (5.12)$$

где E_v — полный энерговклад в расчете на одну молекулу воды. Очевидно, что η_{vT} растет с увеличением E_v . Увеличение E_v ограничивается сверху разогревом смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ до температуры воспламенения $T_{0 \text{ макс}}$, определяемой соотношением

$$E_{v \text{ макс}} = \frac{4T_{0 \text{ макс}}}{1 - \eta} \approx 1,2 \text{ эВ}.$$

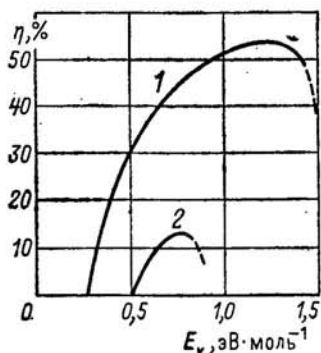
При таких T_0 , однако, резко возрастает вклад обратной реакции водорода с радикалами OH , что еще раньше ограничивает целесообразность

увеличения энерговклада. Максимальное значение η_{vT} достигается при $E_v \leq 1,2$ эВ и составляет 70—75 % (в отсутствие цепного процесса — около 30 %).

Полный КПД процесса разложения воды при наличии цепного механизма ($\nu \approx 10^2$) достигает 50—60 %, а в отсутствие цепного механизма ($\nu = 1$) — лишь около 14 %. Зависимость $\eta(E_v)$ для этих двух вариантов разложения воды показана на рис. 5.1. В оптимальном режиме относительный выход водорода $[\text{H}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ составляет около 20 %.

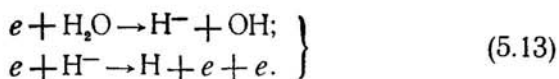
Рис. 5.1. Коэффициент полезного действия разложения воды в процессе колебательного возбуждения:

1 — $\nu = 100$; 2 — $\nu = 1$



Механизм диссоциативного прилипания реализуется при температурах, превышающих значение T_e по уравнению (5.1). В каждом акте диссоциативного прилипания электрон гибнет, рождая отрицательный ион. В разряде на образование одной электрон-ионной пары с учетом элек-

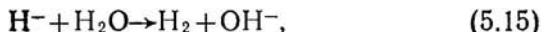
тройного возбуждения молекул воды затрачивается энергия $W_{\text{H}_2\text{O}} \approx 30$ эВ, которая значительно превышает энергию диссоциации $D_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5$ эВ. Отсюда следует, что плазмохимическая реакция, идущая по механизму диссоциативного прилипания, становится энергетически эффективной только тогда, когда каждый образованный в плазме электрон имеет возможность многократно участвовать в процессе диссоциативного прилипания. Многократное использование электрона оказывается возможным благодаря высокой скорости ($k_D \approx 10^{-6}$ см³·с⁻¹) разрушения отрицательного иона H^- электронным ударом. При этом возникает цепной процесс



Обрыв цепи происходит благодаря быстрым процессам ион-ионной рекомбинации



константа скорости которых при $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ достигает $k_r^{ii} \approx 10^{-7}$ см³·с⁻¹, и ион-молекулярной реакции



характеризующейся константой скорости $k_{i0} \approx 10^{-9}$ см³·с⁻¹. С учетом процессов (5.14) — (5.15) длина цепи диссоциативного прилипания составит

$$v_a \approx \frac{k_D + k_r^{ii} + k^{i0} [\text{H}_2\text{O}] n_e}{k_r^{ii} + k^{i0} [\text{H}_2\text{O}] n_e}. \quad (5.16)$$

Реакция разложения воды путем диссоциативного прилипания реализуется при условии ограничения степени ионизации значением

$$\frac{n_e}{[\text{H}_2\text{O}]} > \frac{k^{i0}}{k_D} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}. \quad (5.17)$$

Полагая условие (5.17) выполненным, получаем для приведенных параметров длину цепи $v_a = 10$. Коэффициент полезного действия процесса η в рассматриваемом режиме, так же как и в предыдущем случае, зависит от длины цепи. При $T_e = 3$ эВ и $v_a = 10$ он составляет около 50, а в отсутствие цепного процесса — около 15%. Зависимость

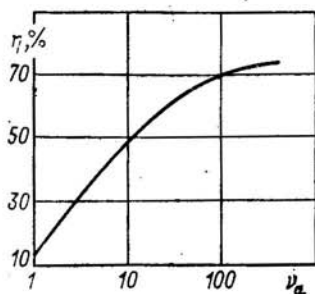


Рис. 5.2. Эффективность процесса диссоциативного прилипания в зависимости от длины цепи

эффективности процесса диссоциативного прилипания от длины цепи показана на рис. 5.2. При энерговкладе 1 эВ на 1 молекулу и $\eta=50\%$ относительный выход водорода составляет около 20 %.

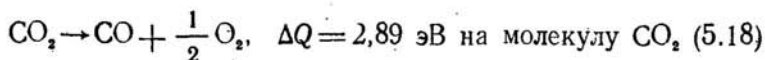
Таким образом, несмотря на различные механизмы процессов разложения воды колебательным возбуждением и диссоциативным прилипанием энергетическая эффективность и относительный выход водорода для этих процессов

в рассмотренных режимах оказываются близкими. Различия сводятся лишь к характеру зависимости КПД и выхода продукта от параметров разряда, в частности при $E_v < T_{v \text{ мин}}$ гораздо более эффективно разложение воды путем диссоциативного прилипания. Близкими оказываются также достаточно жесткие требования (5.11) и (5.17), предъявляемые к степени ионизации. Достижение столь высоких степеней ионизации при $T_e \approx 1 \div 3$ эВ и давлении, близком к атмосферному, возможно, по-видимому, лишь в разрядах, поддерживаемых сильноточными пучками релятивистских электронов [84].

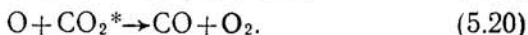
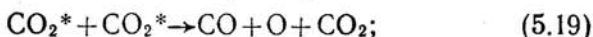
Таким образом, по условиям обеспечения необходимой степени ионизации и устойчивости продуктов по отношению к обратным реакциям прямое разложение воды оказывается процессом достаточно сложным для крупномасштабного промышленного осуществления.

Плазмохимическое разложение CO_2 и получение CO

Этот процесс осуществляется в неравновесных ВЧ- и СВЧ-разрядах при давлениях 3—600 гПа в стационарном проточном режиме. При этом достигается высокая степень неравновесности — до $T_e/T_0 \approx 30$. Экспериментальные исследования процессов разложения CO_2 в неравновесной плазме при $T_e \approx 1 \div 2$ эВ и $T_0 < 0,1$ эВ [83, 89, 91, 96] показывают, что процесс осуществляется диссоциацией через колебательно-возбужденные состояния реагентов и определяется последовательными стадиями колебательного возбуждения молекул CO_2 электронным ударом, заселением высоковозбужденных состояний благодаря $\gamma\gamma$ -релаксации и реакциями с участием CO_2^* . Суммарный процесс



является результатом элементарных реакций



При колебательном возбуждении CO_2 атомарный кислород быстрее вступает в реакцию (5.20), чем в трехчастичную рекомбинацию. Релаксационные потери, кроме взаимодействия $\text{CO}_2^* - \text{CO}_2$, могут быть связаны с релаксацией на атомах кислорода, однако в силу малости концентрации атомарного кислорода эти эффекты, по-видимому, несущественны. Энергетическая эффективность разложения CO_2 может снижаться благодаря вкладу обратных реакций CO и O_2 , в особенности при повышенных значениях T_0 . Пороговые значения $T_{0\text{макс}}$, вплоть до которых вклад этих процессов относительно невелик, превышают, однако, значения T_0 , реализуемые в установках для плазмохимического разложения CO_2 , поскольку CO и O_2 реагируют в основном по разветвленному цепному механизму. В связи с этим вклад обратных реакций вплоть до $T_0 \approx 800 \text{ К}$ относительно невелик.

В связи с тем что скоростная константа колебательного возбуждения молекул CO_2 электронным ударом близка к $k_{ev} \approx (1 \div 3) 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_e \approx 1 \div 2 \text{ эВ}$, что существенно выше, чем для молекул H_2O , а скорость релаксации этих возбуждений для молекул CO_2 существенно ниже, чем для H_2O , для CO_2 требования к необходимой степени ионизации $n_e/n_0 \approx 10^{-6} \div 10^{-5}$ оказываются значительно менее жесткими, чем для H_2O . Экспериментальные исследования и теоретические оценки показывают, что разложение CO_2 через колебательно-возбужденные состояния может быть проведено с высокой энергетической эффективностью (до 80% и более при $T_0 \approx 300 \text{ К}$) в неравновесной слабоионизированной плазме ВЧ- и СВЧ-разрядов.

На рис. 5.3 представлена зависимость энергетической эффективности разложения (КПД разложения) молекул CO_2 от степени ионизации, а на рис. 5.4 — от удельного энерговклада по данным [96]. Наиболее эффективно процесс диссоциации CO_2 может быть проведен в СВЧ-разряде повышенной мощности (до нескольких мегаватт) в сверхзвуковом газовом потоке. При этом оказывается возможным поднять давление на выходе из плазмотрона до $p \approx 0,2 \text{ МПа}$ при сохранении температуры газа в зоне разряда около 100 К . При организации разряда в коакси-

альном сопле с продольным вводом СВЧ-мощности оптимальными оказываются скорости потока в интервале $2 < M < 5,5$, при этом энергетическая эффективность процесса для установок мощностью до 5 МВт может достигать 90%.

Полученная в результате плазмохимического разложения CO_2 окись углерода может быть использована для получения водорода в двухстадийном цикле, на второй ста-

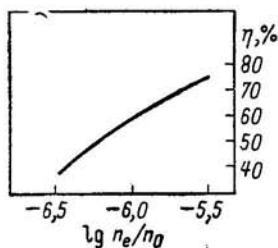


Рис. 5.3. Зависимость КПД разложения CO_2 от степени ионизации [96]

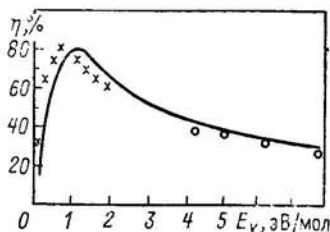


Рис. 5.4. Зависимость КПД разложения CO_2 от удельного энерговклада:

+ — эксперименты с СВЧ-разрядом; с — эксперименты с ВЧ-разрядом; — — теоретический расчет в однотемпературном приближении [96]

дии которого осуществляется реакция CO с водяным паром. Замыкание цикла, результатом которого является разложение воды, обеспечивается разделением продуктов плазмохимической и термохимической реакций и рециркуляцией CO_2 . Эффективное разделение продуктов первой стадии цикла (CO и O_2) оказывается достаточно сложной задачей. Поэтому весьма привлекательной представляется идея совмещения обеих стадий в одном реакторе, т. е. разложение паров воды в присутствии CO_2 в неравновесных плазмохимических системах $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CO—O}_2\text{—H}_2\text{O}$.

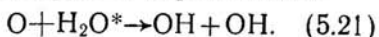
Получение водорода в неравновесных плазмохимических системах $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CO—O}_2\text{—H}_2\text{O}$

Этот метод может иметь преимущество перед рассмотренными выше методами в некоторых конкретных технологических схемах. Прямое плазмохимическое разложение воды имеет достаточно жесткие ограничения, связанные с требованиями к степени ионизации (5.11) и (5.17), а также с высокой концентрацией радикалов OH и участием их в обратной реакции. Эти ограничения существенно

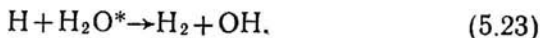
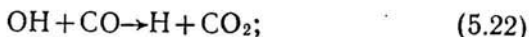
смягчаются при наличии в системе молекул CO_2 и CO , которые обладают почти на два порядка большими сечениями колебательного возбуждения электронным ударом, чем молекула H_2O (т. е. требуются меньшие степени ионизации), и снижают концентрацию свободных радикалов OH за счет реакции $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$.

Плазмохимический синтез в смеси $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в зависимости от характеристик разряда и состава смеси может приводить к образованию различных продуктов. В оптимальном режиме, когда энерговклад разряда сосредоточен на возбуждении колебательных степеней свободы молекул, определяющими характеристиками являются отношение концентраций $[\text{CO}_2] : [\text{H}_2\text{O}]$ и колебательная температура T_v . Минимально допустимые степени ионизации в смеси $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, необходимые для синтеза водорода, показаны на рис. 5.5.

Синтез водорода происходит следующим образом. Окись углерода CO образуется в реакциях (5.19) и (5.20), обсуждавшихся выше. Основная доля атомов кислорода (радикалов CO_3) вступает в реакцию с CO_2 , а часть их реагирует с парами воды:



Образующийся радикал OH инициирует цепной процесс восстановления молекулярного водорода из воды с помощью CO :



При длине цепи этой неразветвленной цепной реакции $\nu \gg 1$ происходит паровая перегонка водорода. Однако при колебательном возбуждении смеси $\text{H}_2\text{O—CO}_2$ этот процесс ограничивается реакциями образования побочных продуктов: $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$; $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$. На рис. 5.6 показаны допустимые колебательные температуры и концентрации, при которых реализуется процесс (5.22),

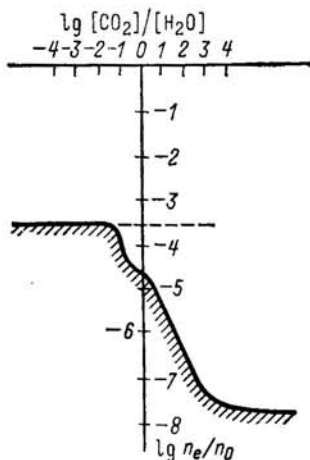


Рис. 5.5. Ограничения степени ионизации в смеси $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$:

— — — — — ограничения для чистого H_2O

(5.23) образования водорода. Коэффициент полезного действия этого процесса определяется главным образом релаксационными потерями и потерями в побочных химических реакциях. На рис. 5.7 приведены результаты расчета этого КПД по данным [96]. В оптимальном режиме энер-

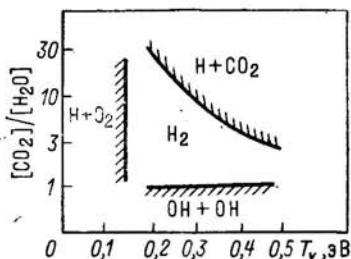


Рис. 5.6. Ограничения состава смеси CO_2-H_2O

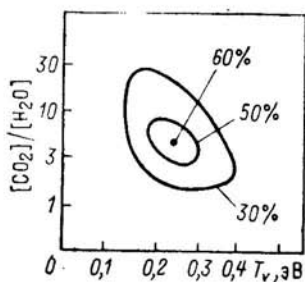


Рис. 5.7. Энергетическая эффективность получения водорода в смеси CO_2-H_2O

гозатраты на синтез водорода составляют около 5 эВ на 1 молекулу H_2 , при этом степень разложения воды может достигать 60%. Образующийся в системе водород стабилизируется при условии малых скоростей обратных реакций $O+H_2 \rightarrow OH+N$ и $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$, что может быть выполнено при относительно низких значениях $T_0 \ll T_v$.

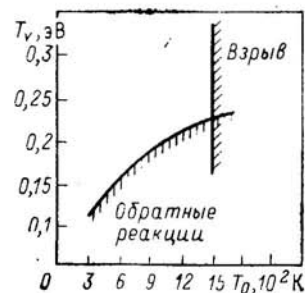


Рис. 5.8. Область устойчивости по отношению к обратным реакциям

Менее жестким оказывается ограничение T_0 , необходимое для предотвращения цепного взрыва. Ограничения поступательной температуры смеси T_0 , вызываемые этими механизмами, представлены на рис. 5.8 по данным [96].

В смеси $CO-O_2-H_2O$ также может быть эффективно осуществлен плазмохимический процесс получения водорода. При этом энергозатраты в оптимальном режиме составляют около 1 эВ на

1 молекулу H_2 , а относительный выход водорода 5%. С учетом энергозатрат на предварительное разложение CO_2 в плазме КПД процесса в целом достигает 70%. Этот процесс может использоваться в качестве второй плазмохимической ступени в цикле разложения во-

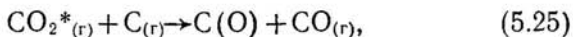
ды с предварительным плазмохимическим разложением CO_2 . При этом не требуется разделение смеси $\text{CO}-\text{O}_2$ перед осуществлением второй стадии реакции.

Получение CO и водорода в гетерогенных плазмохимических системах

Этот процесс может быть осуществлен путем газификации угля под воздействием неравновесно возбужденного углекислого газа или водяного пара. Процесс риформинга угля



экспериментально осуществлен в ВЧ-разряде [86, 91, 94]. Механизм этого процесса можно представить двумя последовательными элементарными актами: поверхностной диссоциацией газофазного реагента и образованием хемосорбированного комплекса



где $\text{C}(\text{O})$ — хемосорбированный на поверхности углерода атом O , и десорбцией хемосорбированных комплексов, которая в случае хемосорбированного кислорода происходит только в виде окислов [87]



Описываемый гетерогенный процесс открывает возможность получения CO с энергозатратами около 1 эВ на 1 молекулу CO_2 , что практически в 3 раза эффективнее процесса разложения CO_2 в плазме. Полученная в результате этого процесса окись углерода может быть использована затем для получения водорода из воды в термохимической реакции сдвига.

При получении водорода с помощью угля в реакции паровой газификации колебательное возбуждение молекул водяного пара в неравновесной плазме позволяет существенно интенсифицировать процесс, причем в этом случае необходимые для эффективного протекания реакции разложения воды на поверхности частиц углерода температуры электронов T_e и степень диссоциации оказываются существенно ниже тех, которые необходимы для плазмохимического разложения водяного пара [86].

Плазмохимические методы позволяют получать водород и CO с энергетической эффективностью 50—80%. Экспериментально установлено, что КПД прямого разложения воды в ВЧ- и СВЧ-разрядах может достигать 30—40% при степени диссоциации $n_e/n_0 \approx 10^{-5}$, а процесса разложе-

ния CO_2 до CO — 80%. Поэтому, по-видимому, более эффективными окажутся схемы, в которых процесс получения водорода и воды протекает в две стадии — с предварительным получением CO . При этом для установок большой производительности по водороду можно ожидать затрат электроэнергии около $4,5\text{--}5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{м}^{-3}\text{H}_2$, что близко к энергозатратам на разложение воды путем электролиза. Как было показано в гл. 3, энергозатраты на разложение воды электролизом, по-видимому, в перспективе будут составлять около $4 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{м}^{-3}\text{H}_2$, однако по производительности на единицу реакционного объема электролиз в силу поверхностного характера электродных реакций будет существенно уступать плазмохимическим методам. Поэтому можно ожидать, что плазмохимические методы разложения воды окажутся конкурентоспособны с электролизом, а в тех случаях, когда производительность единичных агрегатов будет иметь решающее значение, эти методы смогут иметь преимущество перед электролизом.

Весьма сложной и важной для реализации плазмохимических процессов получения водорода задачей является создание методов и устройств для разделения продуктов плазмохимической реакции, соответствующих по производительности плазмохимическому реактору. Особенно сложным оказывается разделение CO и O_2 . При этом традиционные методы не могут быть использованы эффективно либо из-за близости масс CO и O_2 (при центрифугировании), либо из-за значительного энергопотребления и больших объемов системы (при низкотемпературной ректификации). Более перспективным может оказаться разделение CO и O_2 в плазме за счет селективных реакций, использующее значительное различие в скоростях колебательного возбуждения этих молекул, однако и этот подход приводит к заметному увеличению суммарных энергозатрат. Применение для разделения продуктов реакции токонепроводящих полимерных мембран затруднено отсутствием материалов, обладающих одновременно высокими селективностью и проницаемостью. Совмещение этих двух характеристик может быть достигнуто применением электролитических мембран с кислородной проводимостью σ для выделения кислорода из смеси [91]. При создании на мембране (например, в твердом электролите из окиси циркония, стабилизированной Y_2O_3) толщиной δ перепада давлений p_i/p_e возникает разность потенциалов

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2e} T_0 \ln \frac{p_i}{p_e}, \quad (5.27)$$

которая в случае замыкания цепи (при малом сопротивлении на границе раздела фаз) приводит к протеканию через мембрану ионного тока плотностью

$$j = -\frac{1}{\delta e} \sigma T_0 \ln \frac{p_i}{p_e}, \quad (5.28)$$

т. е. к сепарации кислорода из реактора.

Для согласования плазмотрона с рассматриваемым блоком разделения следует сопоставить объемную скорость газа через СВЧ-реактор ($0,03-0,1 \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и плотность тока через мембрану. На рис. 5.9 видно, что при толщине мембраны до 3 мкм такое согласование вполне возможно, при этом требуемая температура может поддерживаться за счет потерь теплоты в плазмохимическом блоке. Использование в качестве сепаратора электролитической мембраны требует исключения на ней обратной реакции окисления СО. Даже при отсутствии водородсодержащих примесей такая реакция накладывает

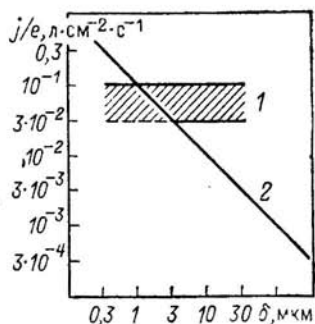


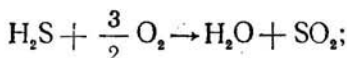
Рис. 5.9. К определению толщины разделительной мембраны:

1 — скорость движения газа через СВЧ-реактор; 2 — плотность тока через мембрану

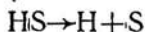
достаточно жесткие ограничения на допустимые значения T_0 и δ ; при этом предполагаемое уменьшение толщины мембраны и рациональный выбор материала электрода позволяют, по-видимому [92], повысить максимальную допустимую температуру от 700—800 до 1300 К. У поверхности электролита (в частности, благодаря термоионной эмиссии) может возникнуть заметная концентрация ионов кислорода, также окисляющих СО в реакции ассоциативной ионизации. Как показывают оценки [91], при $T_0 \approx 1000 \text{ К}$ этой специфической обратной реакцией можно пренебречь.

В настоящее время исследуются и другие способы разделения продуктов плазмохимического синтеза, например связывание получаемого кислорода путем окисления серы и других реагентов [95]. От успешного решения проблемы разделения реагентов в большой степени зависят масштабы использования в промышленности тех или иных плазмохимических методов получения водорода.

Плазмохимический способ получения водорода открывает возможность эффективного использования некоторых нетрадиционных видов сырья, например сероводорода [93]. В настоящее время сероводород, подвергающийся промышленной переработке, используется только для производства серы, а слабосвязанный водород (средние энергии связи в молекулах сероводорода, метана и воды составляют соответственно 389,1; 414,6 и 463,6 кДж) при этом прочно связывается с кислородом. Наиболее распространен метод Клаусса, основанный на окислении сероводорода кислородом воздуха:



В плазмохимической реакции водород из сероводорода можно получать практически с теми же энергозатратами, что и из метана, а экономически это может оказаться даже выгоднее, поскольку «побочный» продукт — сера — дороже углерода. Процесс разложения сероводорода в неравновесной плазме СВЧ-разряда



характеризуется относительно невысокими энергозатратами при достаточно большой степени диссоциации. Экспериментально показано [93], что затраты на получение водорода таким методом могут составлять около

1 кВт·ч·м⁻³ H₂ при степени диссоциации сероводорода α=0,4 (рис. 5.10). При оптимальной организации разряда степень диссоциации H₂S в реакторе может быть повышена. Этот метод получения водорода и серы из сероводорода, разрабатываемый советскими специалистами [93], может оказаться весьма эффективным и, по-видимому, найдет широкое применение в промышленности.

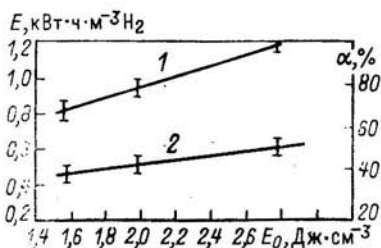


Рис. 5.10. Зависимости энергозатрат на молекулу водорода и степени конверсии сероводорода от удельного энерговклада:

1 — $E(E_0)$; 2 — $\alpha(E_0)$

Технико-экономические оценки для плазмохимических методов производства водорода на настоящем этапе их развития едва ли могут быть вполне убедительными, однако отмеченные выше преимущества позволяют надеяться, что получение водорода в неравновесной плазме может оказаться весьма перспективным и с этой точки зрения. Это дает основание считать, что в различных энерготехнологических схемах производств с получением водорода из воды электрическими методами будут находить применение как электролиз, так и плазмохимические методы. Целесообразность использования того или иного процесса будет при этом определяться всей структурой производства, оптимизированной по минимуму затрат на конечную продукцию.

5.2. Прочие методы получения водорода

Многие разработки новых методов производства водорода из воды ориентируются на использование возобновляемых энергоресурсов, в первую очередь солнечной энергии, и других нетрадиционных источников энергии, в частности энергии ядерных излучений. В настоящее время перспективность этих методов для крупномасштабного производства водорода еще не вполне ясна, так как их технико-экономические показатели для крупномасштабных производств по предварительным оценкам оказываются пока хуже, чем для электролиза, плазмохимических, термохимических и комбинированных циклов.

Фотокаталитическое разложение воды

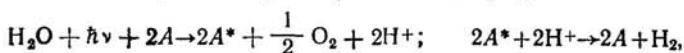
Огромные ресурсы солнечной энергии и ее роль в энергетическом балансе Земли хорошо известны. Всего лишь двухнедельная доза солнечной энергии, падающей на поверхность Земли, оказывается сравнимой с общими мировыми запасами органического топлива. Крайне малая доля этой энергии, всего около 0,03%, превращается в химическую в процессах фотосинтеза, вся остальная энергия в конечном итоге рассеивается в мировом пространстве. Максимум солнечной активности лежит в желто-зеленой области спектра и соответствует излучению черного тела с температурой около 5800 К.

Наиболее эффективными считаются два пути преобразования солнечной энергии: природный фотосинтез и фотоэффект в полупроводниках. В первом из них в результате поглощения 8 фотонов света пигментами типа хлорофилла происходит разложение воды, связанное в идеальном случае с переносом 4 электронов при разности равновесных потенциалов кислородного и водородного электродов 1,23 В. В полупроводниковых солнечных батареях происходит прямое преобразование световой энергии в электрическую в результате образования электронно-дырочных пар при оптическом междозонном переходе с последующим разделением зарядов в поле $p \rightarrow n$ -перехода.

Основной характеристикой преобразователей является их эффективность. Она принципиально ограничена тем, что из-за наличия в спектре солнечного света широкого набора энергий фотонов в приемниках излучения с определенной границей поглощения ϵ_m , к которым относятся как кристаллы полупроводников, так и органические молекулы (в полупроводниках с прямыми оптическими переходами ϵ_m равно ширине запрещенной зоны, а в органических молекулах — энергии низшего синглетного возбужденного состояния), фотоны с энергией, меньшей ϵ_m , не поглощаются. Поэтому максимально возможная эффективность преобразования зависит от ϵ_m . Она имеет максимум при $\epsilon_m = 1,3 \div 1,7$ эВ для солнечного света у поверхности Земли и составляет 40—43%. Снижение эффективности фотоэлементов связано и с тем, что развиваемая фото-ЭДС, равная разности энергий Ферми между составляющими фотоэлемента (например, между полупроводниками *n*- и *p*-типа в *p-n*-переходе или между потенциалом плоских зон полупроводника и равновесным потенциалом раствора), всегда меньше ϵ_m . Уменьшение эффективности обусловлено также пассивным поглощением света, снижающим квантовый выход фотоэффекта, рекомбинациями зарядов, образующихся при освещении, омическими потерями на внутреннем сопротивлении элемента и отражением света. В существующих солнечных батареях реализуется эффективность преобразования, равная примерно половине указанного выше предельного значения (около 20%). При фотосинтезе, где $\epsilon_m \approx 1,8$ эВ, а энергия одного фотона, используемая для разложения воды, составляет лишь 0,62 эВ (два фотона на перенос одного электрона), коэффициент преобразования без учета потерь на рекомбинацию зарядов и отражение света составляет 14%. Основными недостатками существующих солнечных батарей являются их высокая стоимость, обусловленная применением кристаллов полупроводников (кремния, арсенида галлия) высокой степени чистоты, и технологические трудности при изготовлении батарей большой площади.

Пленочные фотоэлементы на базе органических полупроводников

Солнечные батареи большой площади представляют собой пленочные фотоэлементы с *p-n*-переходом, нанесенные на гибкую полимерную подложку. Возможности применения органических полупроводников изучены значительно меньше, чем неорганических. Казалось бы, органические полупроводники имеют ряд принципиальных недостатков и главные из них — низкий квантовый выход фотоэффекта и низкая подвижность носителей тока, приводящая в конечном итоге к высоким внутренним сопротивлениям фотоэлементов и большим омическим потерям. Низкий квантовый выход связан с тем, что поглощение света в органических веществах (*A*) приводит к образованию не носителей тока, а электронейтральных возбужденных состояний

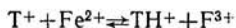


распад которых на носители тока требует дополнительных затрат энергии, поскольку ширина запрещенной зоны больше энергии возбуждения молекул. Имеется, однако, возможность увеличения квантового выхода фотоэффекта путем введения донорных или акцепторных примесей, которые способны ионизироваться при поглощении ими энергии возбуждения окружающих молекул. Согласно [97] в слоях фталоцианинов квантовый выход достигает 0,3—0,5 при концентрации

легирующей примеси порядка 10^{19} см $^{-3}$. Акцепторными примесями являются кислород, сера, селен, донорными — атомы металлов. Процесс ионизации примеси напоминает начальную стадию фотосинтеза, на которой энергия от возбужденных светом молекул хлорофилла передается на первичный центр в цепи транспорта электронов. Фталоцианины (пигменты, аналогичные по строению хлорофиллу) обладают высокой термической (температура разложения выше 723 К в инертной атмосфере и 573 К на воздухе) и химической устойчивостью, интенсивным поглощением в требуемой области спектра (1,7—1,8 эВ) и при вакуумной сублимации образуют прочные слои толщиной 10^{-4} — 10^{-5} см. В настоящее время разработаны методы получения фталоцианинов с шириной запрещенной зоны 2,0—2,1 эВ, собственной проводимостью порядка 10^{-13} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, подвижностью носителей тока от 0,3—0,5 см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ во фталоцианине без металла до 10—15 см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ во фталоцианине меди. Легирование кислородом создает акцепторные уровни глубиной от 0,8 до 0,6 эВ, а алюминием — донорные с энергией ионизации около 0,4 эВ. При концентрациях примесей 10^{18} — 10^{19} см $^{-3}$ получаются материалы *n*- и *p*-типов с удельной проводимостью около 10^{-6} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, максимально достижимая эффективность преобразования достигает при этом 16%. Реально получаемые значения составляют менее 1% и определяются высокой скоростью рекомбинации носителей тока в *p*—*n*-переходе и высоким внутренним сопротивлением базы фотоэлементов. Замена обычных методов легирования химической модификацией молекул фталоцианинов (введением заместителей, димеризацией, использованием ионов переменной валентности в качестве комплексообразующего) позволяет считать достижимыми значения эффективности преобразования в 5—7%.

Фотоэлементы на основе окислительно-восстановительных систем (фотогальваническая ячейка)

Принцип действия фотогальванической ячейки состоит в следующем: раствор электролита содержит поглощающий свет краситель, способный восстанавливаться, и ион, способный окисляться. При поглощении света молекулы красителя переходят в возбужденное (как правило, долгоживущее триплетное) состояние, в котором они реагируют со вторым компонентом. В темоте равновесие реакции



(T^+ — тионин, TH^+ — его семихинон) сдвинуто влево, а под действием света в результате возбуждения красителя создаются концентрации семихинона и трехвалентного железа, превышающие равновесные. Сопутствующее этому изменению энергии Гиббса можно преобразовать в разность потенциалов, поместив один электрод в освещенный, а другой — в неосвещенный раствор, находящийся в контакте с первым. Часть поглощенной световой энергии будет при этом теряться в результате обратной реакции в объеме раствора аналогично электронно-дырочной рекомбинации, упоминавшейся выше. Другим источником потерь является биполярная диффузия, поскольку при одинаковых потоках обоих реагентов на оба электрода фотопотенциал стремится к нулю, как и при быстрой объемной рекомбинации.

В отличие от рассмотренного выше фотоэффекта в *p*—*n*-переходе, где диффузия носителей происходит в разделяющем их электрическом поле, в данном случае поле в объеме раствора отсутствует. Для устранения диффузии красителя к одному из электродов в ячейку должна быть помещена мембрана, пропускающая неорганические

ионы, но непрозрачная для молекул красителя, имеющих большие размеры. Последнее требование трудно выполнимо при обычно близких размерах частиц обоих компонентов. Если считать, что упомянутые выше потери могут быть снижены, эффективность преобразования энергии в фотогальванической ячейке, помимо коэффициента использования солнечного света, будет определяться энергетическим квантовым выходом фотохимической реакции, стабильностью раствора и электродов при длительном освещении и, конечно, обратимостью электродных реакций.

Фотоэлементы, использующие фотоэффект на границе полупроводник—электролит

Возникновение этого фотоэффекта связано с разделением электронно-дырочных пар, генерируемых светом в полупроводнике, в поле поверхностного барьера. Когда полупроводник находится в контакте с раствором редокс-системы, величина поверхностного барьера V определяется разностью потенциала плоских зон полупроводника φ_b и редокс-потенциала φ_r :

$$V = \varphi_b - \varphi_r.$$

Если это падение потенциала сосредоточено в полупроводнике, что имеет место при плотности носителей тока в нем ниже 10^{19} см^{-3} и концентрации электролита выше $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, фото-ЭДС, развиваемая фотоэлементом, равна V . Очевидно, что значение V не может превышать ширину запрещенной зоны, а практически должно быть меньше ее по крайней мере на 0,5 эВ, чтобы предотвратить инжекцию дырок из раствора в полупроводник и образование вблизи границы инверсионного слоя. По этой причине фото-ЭДС, развиваемая таким элементом, оказывается принципиально ниже, чем в обычных солнечных батареях. Другим недостатком этих элементов является сравнительно низкий коэффициент собирания света [98], связанный с поглощением значительной его части вне области пространственного заряда.

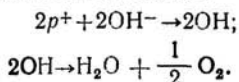
Некоторые преимущества описываемых фотоэлементов связаны с относительной простотой получения поверхностного барьера по сравнению с $p-n$ -переходом и возможностью использования поликристаллических материалов. Однако эти преимущества едва ли смогут оправдать усложнение конструкции, вызванное использованием слоев электролита, и уменьшение эффективности преобразования, определяемое как указанными выше причинами, так и нестойкостью полупроводников с требуемой шириной запрещенной зоны (Si, GaAs, GdA) в растворах электролитов.

Фотохимические элементы

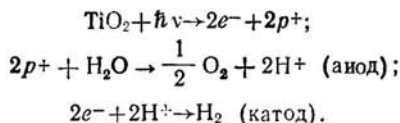
Разность потенциалов, создаваемая в фотоэлементе при освещении, может не только совершать работу во внешней цепи, но и создавать в самом растворе (в режиме короткого замыкания) разность потенциалов, необходимую для протекания химических реакций. Полупроводник n -типа находится в контакте с кислородным электродом, и его потенциал при освещении становится равным потенциалу кислородного электрода; аналогично потенциал освещенного полупроводника p -типа, находящегося в контакте с водородным электродом, становится равным потенциалу последнего. Если электроды замкнуты накоротко и осуществлен контакт между растворами, в системе будет происходить электролиз воды точно так же, как и при подключении к электродам в отсутствие освещения внешнего источника на-

пряжения, равного разности потенциалов кислородного и водородного электродов. Таким образом, процесс имеет признаки электролиза, в связи с чем и известен в литературе как фотоэлектролиз. Тот же результат можно получить, заменив один из полупроводниковых электродов на металлический, если фото-ЭДС, развиваемая одним полупроводником, достаточна для создания требуемой разности потенциалов.

Типичным случаем описываемого процесса является фоторасщепление воды в присутствии полупроводникового элемента, анод которого выполнен из кристалла двуокиси титана TiO_2 , а в качестве катода используется электрод из платины. В результате воздействия излучения с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны (около 3,0 эВ), в кристалле TiO_2 образуются электроны-дырочные пары. На поверхности кристалла дырки взаимодействуют с гидроксильными группами, приводя к выделению кислорода:



На катоде ячейки электроны реагируют с ионами H^+ , образуя молекулярный водород. Схематическое описание процесса дается системой уравнений



Эффективность такого преобразования, однако, весьма невысока даже в расчете на монохроматический свет. Заметное повышение эффективности достигается дополнением развиваемой фото-ЭДС концентрационной (платиновый катод — в 1 н. растворе H_2SO_4 , а анод из TiO_2 — в 1 н. растворе щелочи), равной 0,77 В. При интенсивности света $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($0,1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) выход водорода достигает $1,5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

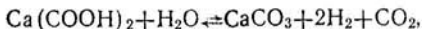
Важным преимуществом двуокиси титана по сравнению с полупроводниками, указанными в двух предыдущих параграфах, является ее высокая стабильность в широкой области как в кислых, так и в щелочных растворах. Однако из-за большой ширины запрещенной зоны (3 эВ) эффективность преобразования солнечного света в фотохимическом элементе на основе TiO_2 не превышает 6%.

Фотохимические преобразователи в отличие от фотоэлементов не требуют создания полупроводниковых слоев большой площади и могут представлять собой совокупность отдельных элементов, помещенных в виде суспензии в рабочий раствор электролита. В фотохимическом преобразователе с рабочим веществом в виде суспензии может быть использована смесь $n - \text{TiO}_2$ с добавками платины в 1 н. растворе H_2SO_4 , т. е. каждая частица суспензии будет представлять собой систему микроэлементов, аналогичных рассмотренным выше. Поскольку фото-ЭДС, развиваемая на TiO_2 , недостаточна для достижения потенциала выделения водорода, в качестве сопряженной реакции выделения водорода используется окисление органических веществ (метанола, формальдегида, муравьиной кислоты). В таких преобразователях трудно осуществить пространственное разделение кислорода и водорода и, по-видимому, следует отказаться от выделения одного из газов, например водорода, заменив его получением

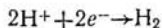
продукта, остающегося в растворе, тем более что сбор водорода с больших площадей при низких скоростях его выделения ($0,12 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$) является технически сложной задачей.

Биохимические элементы

Выделение водорода под действием микроорганизмов было обнаружено более 100 лет назад [99] при брожении муравьинокислого кальция:



где ферменты бактерий играли роль катализатора. Позднее выделение водорода наблюдалось под действием света в системах, содержащих синне-зеленые водоросли, фотосинтетические бактерии, суспензии хлоропласта и т. п. Природа фотосинтетического выделения водорода еще не выяснена окончательно. Считается, что этот процесс непосредственно связан с фотосинтезом. Первоначально солнечный свет поглощается светочувствительным пигментом, например белком хлорофилла. С помощью некоторого процесса в активных центрах белка эта энергия сообщается электронам, источником которых служит некоторое донорное вещество. Затем, как и при фотосинтезе, электроны через промежуточное соединение ферродоксин доставляются к ионам водорода H^+ , восстановление которых до молекулярного состояния



происходит под действием катализатора биологической природы. По современным представлениям таким катализатором является фермент гидрогеназа или нитрогеназа. Очевидно, что особый интерес представляет случай, когда катализируется процесс восстановления катионов H^+ , донором которых является вода. Но при этом одновременно может происходить процесс



поэтому для предотвращения выделения кислорода необходимо заранее принять меры по связыванию гидроксильной группы.

Получение водорода путем радиолиза воды

Причиной особого интереса к этому методу является принципиальная возможность прямого преобразования энергии ядерных излучений в энергию, запасенную в водороде. Проведенные исследования процесса радиолиза воды позволили установить зависимость выходов молекулярных и радикальных продуктов радиолиза g (количество образующихся продуктов определенного сорта, отнесенное к 100 эВ поглощенной энергии) от вида излучения и средней удельной плотности ионизации. Доказано, что для существующих типов ядерных реакторов при использовании осколков деления общий КПД преобразования энергии может составить 4,5—6,0%. Коэффициент полезного действия радиолиза по молекулярным продуктам для тяжелого излучения выше, чем для легкого, — это связано с большей в первом случае плотностью ионизации в зоне трека и, следовательно, с большей вероятностью протекания реакций образования молекулярных продуктов



и



Повышению КПД радиолиза препятствуют протекание реакции рекомбинации радикалов Н и ОН в зоне трека с образованием воды и выделением теплоты, а также реакции взаимодействия радикалов с уже образовавшимися молекулярными продуктами радиолиза при их диффузии из зоны трека (обратные реакции).

Повышение выхода молекулярных продуктов радиолиза возможно за счет уменьшения скорости рекомбинации радикалов Н и ОН и обратных реакций. Уменьшение скорости обратных реакций достигается введением в радиолизуемый раствор веществ, способных к окислительно-восстановительным реакциям, таких как соли железа, щавелевая кислота и др., в то время как пути эффективного уменьшения скорости рекомбинации Н и ОН в зоне трека пока еще не найдены. Следует отметить, что проблема эффективного получения водорода с использованием ядерных излучений является новой и мало разработанной, так как до недавнего времени основные усилия специалистов в области радиационной химии были направлены на решение обратной задачи, а именно — подавление выделения водорода и кислорода в водных контурах атомных энергетических и технологических установок с целью предотвращения взрывов образующейся гремучей смеси.

Коэффициент полезного действия процесса радиолиза воды и водных растворов при плотности нейтронного потока до $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в гомогенных ядерных реакторах (максимальный КПД) не превосходит 6%, т. е. ниже, чем у большинства других процессов получения водорода, однако использование процесса радиолиза представляется заманчивым с других точек зрения: процесс может идти при невысоких температурах и можно использовать любые виды излучений.

Одним из перспективных путей увеличения КПД радиолиза может явиться использование повышенных плотностей нейтронного потока — до $10^{15} \text{—} 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, которые могут быть реализованы в устройствах термоядерного синтеза. Определенный интерес представляет также путь комбинированного использования тепловой и радиационной составляющих энергии ядерного реактора [100]. В этом варианте за счет радиационного воздействия осуществляется наиболее энергоемкая стадия разложения паров воды на активные частицы (ионы, атомы, радикалы), а тепловая составляющая стимулирует химические реакции активных частиц, приводящие к образованию целевого продукта. Терморadiационное разложение водяного пара в атомном реакторе можно условно разделить на три стадии: испарение воды и подогрев водяного пара до нужной температуры за счет теплоты реактора; радиационное разложение пара за счет кинетической энергии осколков деления и накопление активных частиц; конверсия активных частиц в молекулярный водород в оптимальном температурном режиме за счет реакций активных частиц между собой и с молекулами воды.

Глава шестая

Хранение, транспорт и распределение водорода

Проблема крупномасштабного хранения, транспорта и распределения водорода начала активно разрабатываться сравнительно недавно. До последнего времени крупномас-

штабное производство водорода (в основном из природных топлив) и его потребление осуществлялось на одних и тех же предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Товарный же водород производился в столь незначительных количествах, что проблемы его крупномасштабного хранения, транспорта и распределения не возникало. С увеличением производства и использования водорода в различных отраслях народного хозяйства в перспективе эти проблемы будут становиться все более актуальными. Бурное развитие работ в области водородной энергетики в последние годы вызвало появление многих новых разработок в этой области [103]. Развитие ракетной техники с использованием водорода в качестве ракетного топлива привело к необходимости разработки эффективных методов крупномасштабного хранения и транспорта жидкого водорода.

Проблема хранения, транспорта и распределения водорода в качестве энергоносителя и сырья весьма сложна и многогранна. Применение для этого того или иного метода определяется необходимым количеством транспортируемого водорода, передаваемой мощностью, расстоянием, характеристиками и режимами работы производителя и потребителя водорода и многими другими факторами.

Водород можно транспортировать, хранить и распределять в газообразном виде при низких и высоких давлениях, в сжиженном состоянии при температурах ниже 30 К, в адсорбированном на криоадсорбентах состоянии при температурах около 70—100 К, в связанном твердофазном состоянии в виде гидридов, обратимо поглощающих и отдающих водород, в химически связанном состоянии. Ниже мы кратко рассмотрим возможности этих методов, в первую очередь для крупномасштабных операций хранения, транспорта и распределения водорода.

6.1. Хранение, транспорт и распределение газообразного водорода

В малых количествах газообразный водород может храниться и транспортироваться в стандартных баллонах под давлением до 20 МПа.

Этот способ хорошо освоен и давно применяется, однако при необходимости хранения больших количеств водорода он становится неэкономичным в связи с большими капитальными затратами, большими удельными затратами энергии на сжатие водорода, плохими весовыми характеристиками. Повышение давления в баллонах приводит к

уменьшению этих затрат и улучшению весовых характеристик баллонов. В настоящее время разработаны и применяются для хранения газообразного водорода при давлении до 100 МПа сварные сосуды с двух- или многослойными стенками, у которых внутренний слой выполнен из аустенитной нержавеющей стали или другого материала, совместимого с водородом при высоком давлении, а внешние слои — из высокопрочных сталей или других материалов. Для хранения водорода при высоком давлении применяются также бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей. В таких сосудах водород может храниться при давлениях до 40—70 МПа. По соображениям безопасности сосуды при давлениях выше 21 МПа для перевозок газообразного водорода не применяются.

Для крупномасштабного хранения газообразного водорода, как и для хранения больших количеств природного газа, перспективно использование подземных хранилищ, естественных и искусственных: выработанных месторождений нефти и газа, естественных и искусственных подземных пустот (например, горных выработок), водоносных горизонтов, естественных и искусственных соляных каверн. При этом хранение водорода оказывается более дорогим (на единицу хранимой энергии) и сложным, чем хранение природного газа, поскольку водород имеет примерно на порядок больший коэффициент диффузии, чем природный газ, и меньшую плотность. По оценкам зарубежных авторов потери водорода при хранении его под давлением в подземных хранилищах в осадочных пористых породах (в водоносных горизонтах, выработанных нефтяных и газовых месторождениях) за год составят, по-видимому, около 5% полного объема хранилища при сезонном цикле хранения и объеме активного газа около $\frac{1}{3}$ объема хранилища, хотя диффузионные потери при этом могут быть и относительно невелики (менее 2%) [104].

Естественное хранилище газа, организованное в купольном водоносном горизонте, схематически изображено на рис. 6.1. Участок пласта водоносной пористой породы куполообразной формы ограничен сверху и снизу непроницаемыми пластами. Газ сверху через скважину нагнетается в пористую водоносную породу, вытесняя воду, и может храниться в образовавшемся резервуаре под давлением. Давление, под которым газ может храниться в таких структурах, зависит от глубины: оно должно быть не меньше давления водяного столба на заданной глубине

не и по соображениям надежности хранения не может быть слишком большим. В зарубежной практике хранения природного газа в подземных резервуарах, расположенных в осадочных породах, принят предельный градиент $0,023 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1}$ ($1 \text{ psi} \cdot \text{ft}^{-1}$), которым определяется область возможных значений давлений хранимого газа (рис. 6.2) в зависимости от глубины.

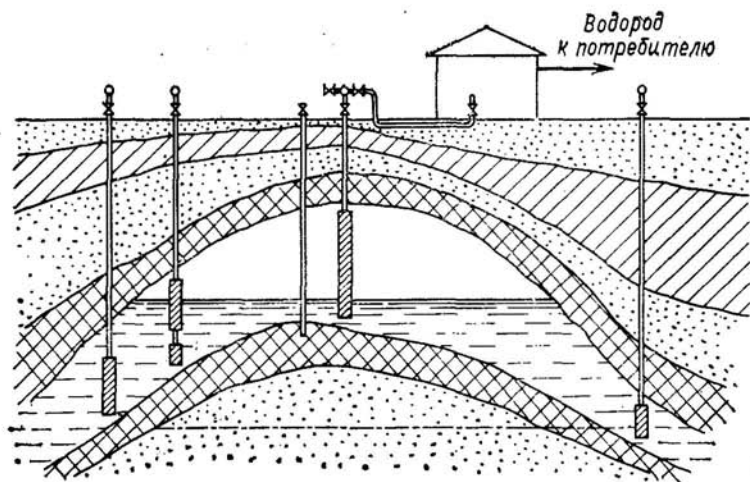


Рис. 6.1. Подземное хранилище для водорода в купольном водоносном горизонте

В настоящее время накоплен большой опыт хранения природного газа в подземных хранилищах, расположенных в осадочных породах. Такие хранилища эксплуатируются в СССР, США, Франции и других странах. В США на конец 1972 г. использовалось 337 подземных резервуаров для сезонного хранения газа в объеме около 25% годового потребления. Во Франции компания «Газ де Франс» в течение многих лет эксплуатировала большое подземное хранилище (около $2 \cdot 10^5 \text{ м}^3$) в купольных водоносных горизонтах вблизи Парижа, в котором хранился газ, содержащий более 50% водорода при давлении 11 МПа (с 1957 по 1974 г. хранилось более 150 млн. м^3 водорода). Исследования концентрации водорода в подземных водах, содержащихся в породах, окружающих хранилище, показали отсутствие следов водорода в них, что, по-видимому, указывает на малые диффузионные потери. В США (г. Амарилло, штат Техас) в течение многих

лет успешно эксплуатируется большое подземное хранилище для хранения гелия, коэффициент диффузии которого, так же как и водорода, значительно превышает коэффициенты диффузии природных газов. Больших потерь гелия при этом не наблюдается.

Таким образом, можно полагать, что такой метод может использоваться и для водорода без больших измене-

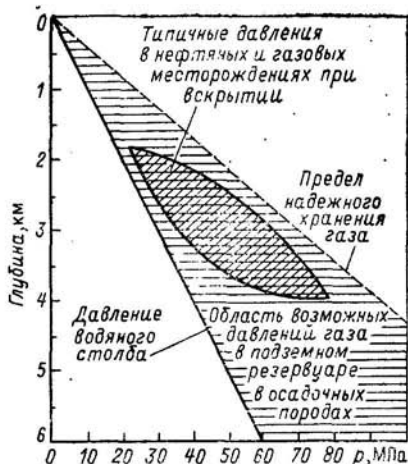


Рис. 6.2. Давление газа в подземном хранилище в зависимости от глубины

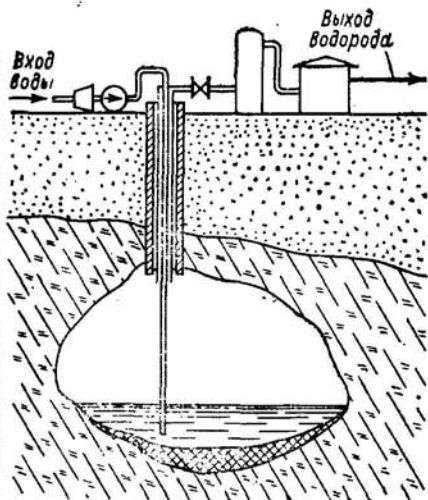


Рис. 6.3. Подземное хранилище для водорода в соляной каверне

ний. Этот метод предполагает минимальные затраты на создание хранилища, однако потери давления, связанные с фильтрацией газа и жидкости в пористой среде, и (в зависимости от геологических условий) потери газа могут оказаться существенными. Кроме того, объем активного газа не превышает $1/2$ объема хранилища, и максимально возможный объем хранения достигается только после нескольких лет эксплуатации.

В последнее время в нашей стране и за рубежом для хранения природного и сжиженного газов, гелия и других продуктов получили широкое распространение подземные емкости, создаваемые в месторождениях каменной соли. Предел прочности природной каменной соли на одноосное сжатие составляет до $1500\text{--}3000 \text{ Н}\cdot\text{см}^{-2}$, а избыточное давление в таких подземных емкостях в зависимости от

глубины может составлять 5—20 МПа (для глубин 400—1200 м) [105].

В СССР находятся в эксплуатации подземные емкости в соляных пластах для хранения различных газов. В Англии компанией «Импернал кемикал индастри» в Беллингэме специально для хранения водорода в соляных кавернах создано хранилище из трех резервуаров вместимостью по водороду $2,2 \cdot 10^6$ м³ каждый с давлением хранения 5 МПа. Схематически хранилище для водорода в соляной каверне изображено на рис. 6.3. Подача водорода из резервуара может осуществляться при постоянном давлении путем вытеснения его рассолом каменной соли или при переменном давлении путем прямого отбора газа за счет избыточного давления, что проще и в ряде случаев экономичнее.

По данным [105] капиталовложения в газохранилища в соляных месторождениях составляют 60—120 руб. на 1000 м³ хранимого природного газа, а эксплуатационные расходы — 4—7 руб. на 1000 м³. По зарубежным данным для сезонного цикла хранения при хранимом объеме водорода 400×10^6 м³ и стоимости водорода 4,8 долл. США $\times$ ГДж⁻¹ стоимость хранения составит 1,6 долл. США $\times$ ГДж⁻¹ [106] (в ценах 1976 г.), что на единицу энергии более чем в 2 раза превышает стоимость такого же хранения природного газа.

По данным Института технологии газа (США) стоимость подземного хранения водорода различными методами в расчете на единицу хранимой энергии в 3—4 раза превосходит стоимость аналогичного хранения природного газа [9]. Следует, однако, подчеркнуть, что с ростом размера хранилища и по мере удорожания природного газа стоимость подземного хранения водорода будет приближаться к стоимости хранения природного газа. Как указывается многими авторами, оборудование, используемое сегодня при подземном хранении природного газа, может применяться и при хранении водорода, однако эффективность его использования будет ниже. Абсолютное снижение стоимости подземного хранения водорода может быть достигнуто путем дальнейшего совершенствования геотехнологических методов создания подземных хранилищ, увеличения их объемов, совершенствования имеющейся техники и создания оборудования, специально предназначенного для работы с водородом.

Одним из наиболее экономичных методов транспорта газов является трубопроводный транспорт. Опыт трубо-

проводного транспорта водорода и смесей водорода с другими газами уже имеется. С смесь водорода с окисью углерода (водяной газ) широко использовалась в Европе и передавалась по трубам с середины прошлого столетия. В ФРГ на предприятиях «Хемишеверке Хюльс АГ» в Руре с 1938 г. эксплуатируется подземный трубопровод для транспорта газообразного водорода в количестве более 10^5 т (в пересчете на условное топливо) в год с чистотой 95% под давлением до 4 МПа общей длиной более 200 км при диаметрах труб от 150 до 300 мм. Различные водородопроводы эксплуатируются в ЮАР, Англии, США.

В США на стендах НАСА для испытаний водородных систем различного назначения для хранения и распределения водорода применяются сосуды высокого давления и трубопроводы из высокопрочной легированной стали длиной несколько километров, по которым транспортируется водород при давлении до 103 МПа. Относительно короткие трубопроводы для транспорта водорода и смесей водорода с другими газами (длиной в несколько километров) эксплуатируются и во многих других странах.

Трубопроводный транспорт газообразного водорода при давлениях до 7—10 МПа может осуществляться с помощью тех же технических средств, что и транспорт природного газа. Естественно, что оптимальные давление, диаметр трубопровода, шаг компрессии, оборудование (компрессоры и т. д.) для водорода будут иными, чем для природного газа, в некоторых случаях может потребоваться и применение иных материалов. Существующие системы трубопроводного транспорта природного газа также могут быть использованы для транспорта водорода при относительно невысоком давлении, однако при этом параметры системы не будут оптимальными. При более высоких давлениях, в особенности при транспорте особо чистого водорода, иногда может наблюдаться водородное охрупчивание обычно применяемых материалов, и необходимо применение специальных легированных сталей. Наличие в водороде примесей других газов — кислорода, углеводородов, CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 — обычно приводит к ингибированию взаимодействия водород — металл и, вообще говоря, защищает материал от охрупчивания, однако этот вопрос в настоящее время изучен недостаточно [107].

Оценки, исходящие из физико-химических свойств газообразного водорода (плотности, вязкости, теплоты сгорания), показывают, что оптимальное давление для его

трубопроводного транспорта составляет 14 МПа. Однако в связи с отмеченными выше особенностями взаимодействия водорода с материалом трубопровода в не очень отдаленной перспективе представляется более рациональным создание систем крупномасштабного трубопроводного транспорта водорода под давлением не выше 7—7,5 МПа. При этом, конечно, диаметры труб, тип компрессоров и число перекачивающих станций для каждого конкретного случая должны быть оптимизированы.

Таблица 6.1. Стоимость трубопроводного транспорта газообразного водорода (в пересчете на условное топливо)

Расстояние, км	Объем передаваемого водорода, м ³ ·год ⁻¹	Передаваемая мощность, т·год ⁻¹	Стоимость транспорта на единицу энергии, долл. США*·ГДж ⁻¹ (руб.·т ⁻¹)	Удельная стоимость транспорта, коп.·(т·км) ⁻¹
800	2,9·10 ⁹	1,04·10 ⁶	1,03 (20,19)	2,52
100	1,35·10 ⁹	0,49·10 ⁶	0,48—0,61 (9,13—11,61)	9,1—11,6
16	10,8·10 ⁶	3,9·10 ³	0,77 (14,65)	91
8	10,8·10 ⁶	3,9·10 ³	0,42 (8,00)	100

* По ценам 1979 г.

Мощность компрессора в расчете на единицу передаваемой энергии для водорода должна быть примерно в 3 раза больше, чем для природного газа. Стоимость таких компрессоров в расчете на единицу передаваемой мощности для водорода оказывается на 20—30% выше, чем для природного газа. В табл. 6.1 приведены оценки стоимости трубопроводного транспорта водорода на различные расстояния под давлением 7 МПа по данным [106]. Эти оценки в 1,5—2,5 раза превосходят стоимость такого же транспорта природного газа.

Для еще больших расстояний (более 1000 км) удельная стоимость крупномасштабного трубопроводного транспорта газообразных энергоносителей в расчете на 1 км практически перестает зависеть от расстояния и определяется при оптимизированном диаметре трубопровода годовым объемом передаваемого газа. Зависимость удельной стоимости дальнего магистрального транспорта газообразного водорода при начальном давлении 7,5 МПа от

объема передаваемого газа приведена (по оценкам отечественных работ) на рис. 6.4. Предполагалось, что для транспорта водорода применяется оборудование того же типа, что и для транспорта природного газа, а шаг компрессии составляет около 100 км. Как видно из рис. 6.4, затраты на дальний магистральный транспорт водорода при больших передаваемых объемах водорода больше, чем аналогичные затраты на передачу природного газа на 30—50%. На рис. 6.4 указаны также опти-

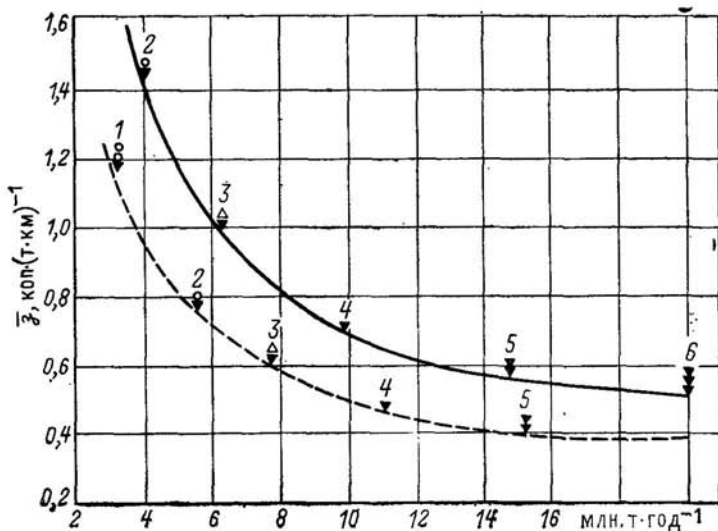


Рис. 6.4. Удельные приведенные затраты (в пересчете на условное топливо) на магистральный трубопроводный транспорт газообразного водорода и природного газа:

Оптимальные диаметры трубопроводов, мм: 1—530; 2—720; 3—820; 4—1020; 5—1220; 6—1410; — — — водород; - - - - природный газ

мальные значения диаметра трубопровода для водорода и природного газа в зависимости от передаваемого объема газа.

Стоимость распределения газообразного водорода крупным потребителям по локальным отводам от магистрали при длине отводов более 100 км и диаметрах отводящих труб от 220 до 430 мм составляет (в пересчете на условное топливо) от 2 до 7 коп. (т·км)⁻¹ в зависимости от расхода газа, диаметра трубопровода, шага компрессии и других параметров. Для средних потребителей при объемах потребления в несколько тысяч тонн в год

(в пересчете на условное топливо) стоимость распределения по локальным отводам возрастает и превышает стоимость распределения природного газа на единицу передаваемой энергии в 2—2,5 раза в зависимости от расстояния.

Институтом технологии газа США выполнено подробное экспериментальное исследование возможности использования для распределения газообразного водорода многочисленным мелким потребителям существующих систем, созданных для распределения природного газа [108]. Исследование показало, что при прочих равных условиях потери водорода из системы по объему в 3—3,5 раза превосходят потери природного газа, т. е. потери энергии практически эквивалентны. Объемный расход водорода в 2,5—3 раза больше, чем природного газа, что позволяет передать при тех же условиях в водороде 80—90% энергии, передаваемой в природном газе, несмотря на то что объемная теплота сгорания водорода в 3 раза ниже, чем природного газа. После 6 мес эксплуатации системы распределения на водороде каких-либо повреждений труб или других металлических частей не обнаружено. Пластиковые и резиновые материалы, использованные в системе, существенно не изменились. Специально была изучена возможность самовоспламенения водорода при просачивании его через течи, образовавшиеся в элементах системы, но ни одного случая самовоспламенения зафиксировано не было. Таким образом, использование существующих систем распределения природного газа для распределения водорода возможно и, по-видимому, не требует больших затрат на их переоборудование. Разумеется, эти предварительные результаты должны найти подтверждение при более длительных и детальном испытаниях.

Выше мы рассматривали транспорт и распределение газообразного водорода тем потребителям, которые используют водород при относительно невысоких давлениях. В то же время некоторые потребители используют водород высокой чистоты при высоких давлениях (в десятки мегапаскалей) в процессах гидрогенизации, гидроочистки, регенерации катализаторов и т. д. Затраты энергии и стоимость оборудования для сжатия водорода до таких давлений при условии сохранения его чистоты и относительно небольших масштабах потребления (до 1 т·день⁻¹) приводят к большому удорожанию производств. Для таких потребителей оказывается более эффективным применение комбинированной системы снабжения водородом

и распределения его. В этом случае доставка водорода потребителю и его хранение у потребителя осуществляются в жидком виде в специальных цистернах. По мере необходимости жидкий водород подается из цистерны насосом, газифицируется и поступает к потребителю. Такая система допускает длительное хранение водорода, позволяет сохранить его чистоту на уровне 99,998% и резко снизить затраты на сжатие водорода у потребителя. Конечно, в этом случае необходимо применять дорогостоящие легированные материалы, однако несмотря на это, а также на то, что ожижение водорода приводит к его удорожанию, применение такой системы хранения и распределения для указанных потребителей оказывается более выгодным, чем снабжение газообразным водородом при низком давлении с последующими операциями его очистки и сжатия. Оборудование для таких систем хранения и распределения водорода разработано и создано в последнее время [109].

6.2. Ожижение водорода и его хранение, транспорт и распределение при низких температурах

В настоящее время в мире производится относительно небольшое количество жидкого водорода. В 1975 г. в США общая производительность заводов-ожижителей составляла около 90 тыс. т жидкого водорода в год. В 1981 г. в США было произведено 243 тыс. т товарного водорода [110], из которых более половины — жидкий водород. В перспективе ожидается существенное возрастание производства и потребления жидкого водорода как в связи с развитием современных его потребителей, так и в связи с возможным широким использованием жидкого водорода как топлива, прежде всего в авиации.

Техника ожижения водорода хорошо освоена промышленностью. Процесс ожижения водорода имеет некоторые особенности, определяемые его физико-химическими свойствами. Газообразный водород, получаемый в тех или иных процессах, может содержать различные газообразные примеси, которые (за исключением гелия) при температуре нормальной точки кипения водорода существуют в твердой фазе. Наличие этих примесей может нарушить работу различных систем ожижителя. Наличие частиц твердого кислорода в жидком водороде недопустимо и по соображениям безопасности. Поэтому во всех схемах ожижения водорода предусмотрена его очистка до содержания примесей менее 1 части на миллион. В современных

технологических схемах очистка осуществляется в абсорбционных процессах с растворением примесей в охлажденных жидких углеводородах или путем низкотемпературной адсорбции примесей твердыми адсорбентами, например силикагелем. В случае ожижения водорода, полученного электролизом воды, система для его очистки оказывается значительно менее сложной и дорогой, чем для водорода, полученного другими методами.

Работа, необходимая для охлаждения хладагента в обратном цикле Карно, резко возрастает с понижением необходимой температуры. Из-за низкой температуры нормального кипения водорода теоретическая работа, необходимая для ожижения водорода в обратном цикле Карно, в 43 раза больше, чем работа, необходимая для ожижения фреона-22 ($T=233\text{ K}$). В связи с низкой температурой инверсии водорода (около 200 K) применение методов ожижения, основанных на дросселировании газа, для водорода возможно только при низких температурах (ниже 200 K). В связи с этими особенностями водорода в наиболее распространенных схемах его ожижения обычно предусматривается предварительное охлаждение газообразного водорода до температуры нормального кипения азота в специальных теплообменниках. Наличие двух модификаций молекулярного водорода — ортоводорода oH_2 и параводорода pH_2 (см. § 1.1) вносит дополнительные особенности в схемы ожижения. В жидкой фазе орто — пара конверсия водорода в отсутствие катализатора происходит со скоростью около 1% в час. Поэтому после ожижения нормального водорода за счет выделения теплоты при конверсии за 1 день испаряется около 18% жидкости, за неделю — около 50%. В присутствии катализаторов скорость конверсии существенно возрастает. Поэтому во избежание больших потерь жидкого водорода при длительном его хранении необходимо до подачи жидкого водорода в хранилище осуществить орто — пара-конверсию. Обычно в процессе ожижения осуществляется орто — пара-конверсия водорода до состава с содержанием 95% pH_2 или выше вплоть до равновесного состава, соответствующего точке кипения водорода (99,8% pH_2), но в некоторых специальных случаях ограничиваются проведением конверсии до состава, равновесного при 80 K (48,5% pH_2). Теоретически минимальная работа, необходимая для ожижения водорода в обратном процессе при конверсии, протекающей равновесно на катализаторах, численно равна его эксергии

в сжиженном состоянии:

$$L_{\text{мин}} = (H_{\text{н}} - H_{\text{к}}) - T_0(S_{\text{н}} - S_{\text{к}}), \quad (6.1)$$

где индексы «н» и «к» означают начальное и конечное состояния; T_0 — температура окружающей среды (высокотемпературного источника теплоты в холодильном цикле). Конверсия при ожижении может осуществляться равновесно непрерывным образом, в одну (в конечном состоянии) или в несколько (в конечном и промежуточных состояниях) стадий, комбинированным образом, или не осуществляться вообще. В зависимости от того, как осуществляется конверсия, изменяется и минимальная теоретическая работа ожижения (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Теоретически минимальная работа ожижения водорода нормального исходного состава при 101, 33 кПа, 300 К до точки нормального кипения (20, 23 К) [111]

Конечный состав	Процесс конверсии	Стадии конверсии	Работа ожижения	
			кДж·г ⁻¹	кВт·ч·кг ⁻¹
Равновесный при 20, 23К	Равновесный	Непрерывная	14,28	3,966
	1 стадия + равновесный	80 К + непрерывная	14,42	4,006
	5 стадий	80 К, 65 К, 50 К, 35 К, 20, 23 К	15,25	4,237
	4 стадии	80 К, 60 К, 40 К, 20, 23 К	15,56	4,323
	3 стадии	80 К, 50 К, 20, 23 К	15,74	4,372
	2 стадии	80 К, 20, 23 К	17,53	4,870
	1 стадия	20, 23 К	19,36	5,377
Нормальный (25% рН ₂)	Нет конверсии	—	12,09	3,358
Равновесный при 80 К (48,54% рН ₂)	1 стадия	80 К	12,55	3,486

Работа, затрачиваемая в реальных установках, естественно, превышает теоретическую. В наиболее совершенных перспективных схемах ожижения суммарные затраты энергии для установок производительностью несколько тысяч тонн в день составляют от 32,9 до 42 кДж·г⁻¹ Н₂

(9,15—11,7 кВт·ч·кг⁻¹ Н₂) в зависимости от конечного состава водорода (меньшее значение соответствует конечному составу 48,5% рН₂, большее — 95% рН₂). В наиболее распространенных в настоящее время установках производительностью в десятки и сотни тонн жидкого водорода в день энергозатраты на ожижение водорода составляют от 12,5 до 18 кВт·ч·кг⁻¹ Н₂, а для установок производительностью 2 т·день⁻¹ и менее — около 25 кВт·ч·кг⁻¹ Н₂.

Как отмечено выше, энергозатраты на ожижение водорода уменьшаются при уменьшении степени полноты конверсии. С другой стороны, потери водорода испарением за счет выделения теплоты конверсии в хранилище до момента использования определяются начальным составом и временем хранения.

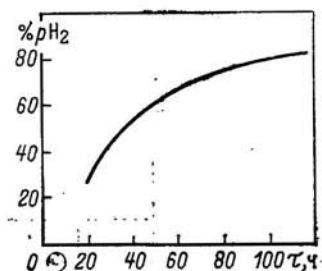


Рис. 6.5. Оптимальный состав жидкого водорода в зависимости от времени его хранения

Таким образом, для каждого конкретного сочетания ожижитель — хранилище существуют оптимальные значения степени полноты конверсии. Эти значения составов водорода соответствуют минимальным энергозатратам системы ожижитель — хранилище на получение жидкого водорода.

На рис. 6.5 представлена зависимость определенного таким образом оптимального состава от времени хранения для ожижителя с КПД 36% по данным [111]. Для большинства потребителей оказывается приемлемым состав с содержанием рН₂ 95—97%, что приводит к уменьшению энергозатрат на 9—10%.

По оценкам компании «Линде» капитальные затраты на оборудование завода-ожижителя производительностью от 10—20 до 250—300 т·день⁻¹ жидкого водорода составляют 5·10⁵ долл. США на 1 т·день⁻¹ Н₂, а по данным НАСА — 2,6·10⁵ долл. США на 1 т·день⁻¹ Н₂ для завода производительностью 2500 т·день⁻¹ (в ценах 1975 г.). По оценкам Института электроэнергетики США (EPRI) для современных заводов-ожижителей приведенные затраты на строительство, монтажные работы и т. д. составляют 50—75% затрат на оборудование, а годовые затраты на обслуживание — 6—10% полных затрат.

Используя приведенные данные, можно приближенно оценить расчетные затраты на ожижение водорода в круп-

номасштабных установках. При стоимости электроэнергии $1 \text{ коп. (кВт}\cdot\text{ч)}^{-1}$ для перспективных схем крупномасштабного ожижения водорода с энергозатратами от 9,15 до 11,7 кВт·ч на 1 кг жидкого водорода энергетическая составляющая затрат на ожижение составит в пересчете на условное топливо от 22,32 до 28,54 руб·т⁻¹, а при современном уровне энергозатрат и меньшей производительности завода (от 12,5 до 18 кВт·ч·кг⁻¹ Н₂) 30,49—43,90 руб·т⁻¹. Капитальная составляющая затрат без учета затрат на хранилища водорода составит в пересчете на условное топливо 60—75 руб·т⁻¹ для завода производительностью по водороду около 300 т·день⁻¹ и 30—40 руб. на тонну условного топлива для завода производительностью по водороду 2500 т·день⁻¹ при работе завода-ожижителя 7200—7500 ч в год. Таким образом, минимальные затраты на ожижение водорода для крупного завода-ожижителя без учета хранения жидкого водорода и обслуживания составят в перспективе в пересчете на условное топливо около 53—59 руб·т⁻¹, а при современной технологии ожижения 90—120 руб·т⁻¹. Если учесть, что минимальные затраты на получение газообразного водорода из природного газа составляют в пересчете на условное топливо около 70—75 руб·т⁻¹, а для водорода из воды — около 100 руб·т⁻¹, то стоимость жидкого водорода на штуцере завода-ожижителя без учета его хранения оказывается в перспективе не ниже 120—160 руб·т⁻¹, а для водорода из воды — не ниже 150—200 руб·т⁻¹ в пересчете на условное топливо.

В табл. 6.3 приведены энергозатраты на ожижение и стоимость ожижения водорода по зарубежным данным [106] в зависимости от производительности завода-ожижителя при стоимости электроэнергии 0,022 долл. США·(кВт·ч)⁻¹ в ценах 1975 г. В этих расчетах приняты более низкие капиталовложения в завод-ожижитель и более высокие цены на электроэнергию, чем в оценочном расчете, приведенном выше. Однако и в этом случае стоимость жидкого водорода оказывается в 1,5—2,5 раза выше стоимости газообразного. Следует подчеркнуть, что приведенные здесь оценки затрат на ожижение и стоимости жидкого водорода являются оценками этих величин снизу.

Резервы снижения стоимости жидкого водорода заключаются в увеличении КПД процесса ожижения, снижении стоимости газообразного водорода, оптимизации всей цепочки ожижитель — хранилище — потребитель, и

Таблица 6.3. Энергозатраты и стоимость ожижения водорода

Производительность установки, т·день ⁻¹ H ₂	Удельные энергоза- траты на ожижение, кВт·ч·кг ⁻¹ H ₂	Стоимость ожижения		Относи- тельная доля стои- мости зат- рат энер- гии, % полной стоимости ожижения	Стоимость жид- кого водорода, руб·т ⁻¹ услов- ного топлива	
		долл. США·ГДж ⁻¹	руб·т ⁻¹ условного топлива		I	II
2400	9,93	2,18	47,50	78	117,50	147,50
168	11,35	3,19	69,50	62	139,50	169,50
84	11,68	3,5	77,00	58	147,00	177,00
36	12,03	4,04	88,88	51	158,88	188,88
12	13,24	5,32	117,04	43	187,04	217,04

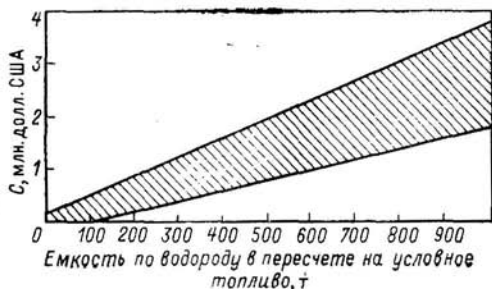
Примечание. I — при стоимости газообразного водорода 70 руб·т⁻¹ условного топлива; II — при стоимости газообразного водорода 100 руб·т⁻¹ условного топлива.

естественно, в использовании более дешевой «провальной» электроэнергии. По мнению некоторых авторов, дополнительным резервом снижения стоимости жидкого водорода может оказаться получение из него дейтерия путем низкотемпературной ректификации, однако технико-экономические оценки такого производства отсутствуют.

Хранение жидкого водорода освоено современной промышленностью и практикуется как в относительно небольших, так и в больших объемах (в несколько миллионов литров). В настоящее время созданы и применяются сосуды с эффективной экранно-вакуумной изоляцией для стационарного долговременного хранения жидкого водорода с минимальными потерями на испарение. Для сосудов с объемом хранения около 50 тыс. л эти потери составляют 0,3—0,5% в сутки, для сосудов с большими объемами хранения — от нескольких сотен тысяч литров до миллиона и более — они снижаются до 0,1% в сутки и менее, т. е. автономное хранение имеет продолжительность около 1000 дней. Наиболее известный большой сосуд для хранения жидкого водорода в количестве 3200 тыс. л эксплуатируется в США в космическом центре на мысе Кеннеди. В химической промышленности за рубежом и в СССР широко применяются сосуды различных типов для долговременного хранения жидкого водорода в объемах от 14 до 120 тыс. л. Поскольку 3486 л жидкого водорода по низшей теплоте сгорания эквивалентны 1 т условного топлива, энергоемкость существующих крупных хранилищ жидкого водорода в пересчете на условное топливо не превосходит 1000 т.

Стоимость оборудования крупных хранилищ жидкого водорода по различным данным существенно различается. На рис. 6.6 приведен «коридор» стоимости оборудования по результатам анализа, выполненного Институтом электроэнергетики США [9], в зависимости от объема хранимого водорода (в ценах 1976 г.). Полные затраты на сооружение такого хранилища составляют 130—160% стоимости оборудования, а затраты на обслуживание составляют в год около 1—5% полной стоимости хранилища.

Рис. 6.6. Стоимость оборудования стационарного хранилища для жидкого водорода в зависимости от его вместимости в пересчете на условное топливо



Транспортировать жидкий водород можно водным (в танкерах), железнодорожным и автомобильным транспортом. Трубопроводный транспорт жидкого водорода на большие расстояния невыгоден из-за очень высокой стоимости труб с экранно-вакуумной изоляцией.

В настоящее время для перевозок жидкого водорода автотранспортом применяются специальные автотрейлеры с цистернами, снабженными экранно-вакуумной изоляцией. Для крупномасштабных перевозок применяют цистерны объемом 40—60 м³ жидкого водорода. В разных странах установлены различные максимальные объемы автоцистерн, например во Франции он составляет 42 тыс. л. Потери водорода на испарение в таких цистернах составляют 0,8—1% в сутки и менее. При перевозках по железной дороге используются цистерны объемом более 100 м³ с потерями 0,3—0,5% в сутки. Перевозка жидкого водорода речным или морским транспортом может осуществляться в специальных небольших и крупных танкерах, однако в настоящее время опыта таких перевозок нет.

Стоимость транспорта жидкого водорода определяется многими факторами — расстоянием, типом и конструкцией применяемых сосудов, стоимостью и типом топлива, скоростью и т. д. Некоторое представление о стоимости транспорта жидкого водорода дают оценки, приведенные в табл. 6.4 по данным [91, 106]. Из этих оценок следует,

Таблица 6.4. Стоимость транспорта жидкого водорода

Вид транспорта	Расстояние, км	Объем единичной перевозки, м ³ Н ₂	Стоимость перевозки, ки*, руб. т ⁻¹	Удельная стоимость перевозки, ки*, руб. т ⁻¹ ·км ⁻¹
Автомобильный	50	42	6,72	0,13
	500	42	33,6	0,07
	16	59	2,38	0,15
	40	59	3,99	0,10
	80	59	6,65	0,08
	160	59	11,83	0,07
	240	59	17,08	0,07
	320	59	22,33	0,07
Железнодорожный	50	107	6,72	0,13
	500	107	16,8	0,04
	80	190	6,62	0,08
	160	190	7,52	0,05
	240	190	8,03	0,03
	320	190	8,39	0,03
	1600	190	14,55	0,01
Речной и каботажные морские перевозки	500	4400	8,82	0,02
Дальний морской	8900	130 000	33,6	0,004
	19 500	130 000	159,6	0,008

* В пересчете на условное топливо.

что перевозить жидкий водород на короткие расстояния (менее 80—100 км) выгоднее автомобильным, а на более далекие — железнодорожным или водным транспортом.

Дальние перевозки (на расстояния 1—2 тыс. км) можно осуществлять железнодорожным или водным транспортом без большого удорожания жидкого водорода, однако дальний морской транспорт на расстояния 9 тыс. км и более приводит к существенному его удорожанию, что ограничивает целесообразность применения этого вида перевозок. Следует отметить, что в данных табл. 6.4 не учтены потери жидкого водорода при продувке и захлаживании емкостей и при его перекачке в конечных пунктах.

Обоснованный выбор наиболее экономичного вида транспорта жидкого водорода может быть сделан только в результате анализа всего процесса его транспорта, распределения и потребления от штуцера завода-ожижителя

до потребителя. Разумеется, при этом должны учитываться и требования безопасности, в частности во всех случаях должно быть исключено попадание в жидкий водород твердого кислорода.

В заключение этого параграфа кратко остановимся еще на одном методе хранения водорода при низких температурах — в адсорбированном состоянии на криоадсорбентах. При температурах ниже 150 К, например при температурах кипения азота и аргона, и при давлениях 0,2—4 МПа газообразный водород активно адсорбируется на многих адсорбентах — активированном угле, силикагеле и др. Экспериментальные исследования показывают, что наибольшее количество водорода при этих условиях адсорбируется на активированном угле: при 78 К и 4,2 МПа 1 кг активированного угля адсорбирует от 49 до 68 г H_2 в зависимости от марки адсорбента [112]. При этом энергозатраты составляют $3,19 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1} H_2$ (для получения жидкого водорода — более $10 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1} H_2$). По массовым характеристикам такие системы хранения водорода превосходят системы хранения под давлением в баллонах и в металлгидридах, однако по объемным характеристикам они уступают металлгидридным и жидководородным. По капитальным затратам такие системы хранения почти не отличаются от жидководородных, однако выигрыш в энергозатратах и другие их достоинства позволяют рассчитывать на возможность их применения в качестве стационарных хранилищ водорода относительно небольшого объема. В настоящее время в ФРГ созданы опытные образцы таких систем хранения и проводятся их всесторонние испытания.

6.3. Применение гидридов металлов и интерметаллических соединений для хранения водорода

Способность водорода образовывать соединения с металлами с большим содержанием водорода может быть использована для хранения водорода. Такие системы начали активно изучаться с точки зрения их широкого использования сравнительно недавно. В настоящее время создано и изучено большое число сплавов, активно и в больших количествах поглощающих водород и отдающих его при изменении внешних условий. Молекулярный водород при обычных условиях (не слишком высоких температурах и давлениях) активно взаимодействует только с некоторыми металлами, обладающими малыми потенциалами ионизации: щелочными, щелочноземельными и редкоземельными. Гидриды наиболее активных металлов — щелочных и щелочноземельных — образуются с большим выделением теплоты и термодинамически стабильны (табл. 6.5).

Менее активны титан, скандий, ванадий. Лишь при очень высоких давлениях удается получить относительно нестойкие гидриды хрома, молибдена, марганца и других переходных металлов.

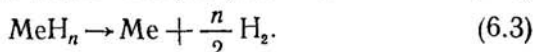
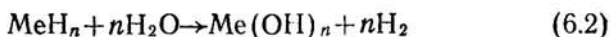
Т а б л и ц а 6.5. Физико-химические свойства гидридов некоторых металлов и интерметаллических соединений

Исходный материал	Состав после гидрирования	ΔH , кДж·моль ⁻¹ H ₂ при $p=10^5$ Па, К	Температура диссоциации при $p=10^5$ Па, К	Относительное изменение объема при гидрировании, %	Плотность гидрида, г·см ⁻³	Массовое содержание водорода, %	Относительная плотность водорода*	Темперопрочность при давлении H ₂ 0,1 МПа, Вт·(м·К) ⁻¹
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH _x , 0,3 ≤ x ≤ 4,0	-64	526	24,0	2,57	3,2	1,14	0,56
Mg ₂ Cu CaNi ₅	3MgH ₂ +MgCu CaNi ₅ H ₆	-72,8 -31,4	512	...	...	2,6	...	...
LaNi ₅	LaNi ₅ H _x , 1 ≤ x ≤ 6	-31	283	27,0	6,59—8,25	1,4	1,25	...
TiFe	FeTiH _x : x → 0 0,1 ≤ x ≤ 1,1 1,2 ≤ x ≤ 1,8	-130 -28 -25	265—253	... 10,0 20,0	6,49 5,85 5,47	 1,75	 1,35	1,28

* Число атомов водорода в единице объема гидрида по отношению к числу атомов в единице объема жидкого водорода.

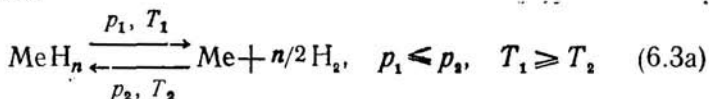
** Данные не опубликованы.

Водород из гидридов металлов (Me) можно получить двумя способами, основанными на реакциях гидролиза и пиролиза:



Реакция гидролиза, позволяющая получать вдвое больше водорода, чем его содержится в исходном гидриде, принципиально необратима. Гидролиз по реакции (6.2) может быть осуществлен на практике лишь для ограниченного числа гидридов: солеобразных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих водород в виде иона H^- , и комплексных гидридов бора и алюминия, обладающих высокой химической активностью.

При создании обратимо, а значит, многократно действующих «аккумуляторов водорода», для которых незначительное изменение внешних условий вызывает существенное смещение равновесия реакции синтез — диссоциация (сорбция — десорбция), пиролиз оказывается единственно возможным способом получения чистого водорода из-за отсутствия в нем побочных реагентов. Обратимость процесса пиролиза

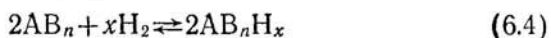


позволяет управлять им, просто изменяя давление и температуру. Можно направить процесс в желаемую сторону и проводить его с необходимой скоростью практически неограниченное число раз. Однако непосредственно, путем взаимодействия с молекулярным водородом, могут быть получены только гидриды металлов с малыми потенциалами понижения, т. е. щелочных, щелочноземельных, металлов подгруппы титана, скандия и редкоземельных.

Гидриды лития, натрия, магния, кальция обладают относительно высоким массовым содержанием водорода, но из-за малых их плотностей абсолютное содержание водорода сравнительно невелико (не более 0,1—0,11 г·см⁻³). Синтез и разложение этих гидридов происходят при температурах 675—975 К, давление диссоциации и скорость достижения равновесия при более низких температурах очень малы. Кроме того, гидриды щелочных и щелочноземельных металлов обладают высокой химической реакционной способностью и активно взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха. Массовое содержание водорода в дигидридах титана, иттрия, скандия, циркония и редкоземель-

ных металлов составляет до 3,5—4,0%, что при высоких плотностях этих гидридов позволяет получать материалы с абсолютным удельным содержанием водорода до $0,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Однако, отвечая условию удовлетворительной химической стабильности и, следовательно, безопасности при эксплуатации, эти соединения, как и гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, требуют для своего синтеза высоких температур и давлений, при которых реакция гидрирования чувствительна к наличию малых примесей как в металле, так и в водороде.

Значительно более успешным к настоящему времени оказалось использование в качестве аккумуляторов водорода гидридов интерметаллических соединений (ИМС) и сплавов. Водород хорошо взаимодействует с такими ИМС, одним из компонентов которых является металл, образующий устойчивый бинарный гидрид, т. е. щелочноземельный или редкоземельный, а также титан, цирконий, скандий. Особенностью такого взаимодействия является уникальная, не имеющая аналогов в химии бинарных гидридов кинетика поглощения водорода: при температурах 298—373 К и давлениях водорода от 0,01 до 10,0 МПа его поглощение в зависимости от природы интерметаллида и чистоты поверхности достигает величины равновесного насыщения за несколько минут. В большинстве изученных случаев примеси кислорода, азота, водяных паров в водороде не оказывают столь ингибирующего действия, как при реакции водорода с индивидуальными металлами. Возможность смещения равновесия реакции интерметаллида AB_n с водородом



при небольшом изменении температуры и давления в реакторе делает гидриды интерметаллических композиций наиболее удобным материалом для создания обратимо действующих аккумуляторов водорода. Правда, массовое содержание водорода в таких гидридах ниже, чем в гидридах чистых металлов, например в Mg_2NiH_4 и MgH_2 оно составляет соответственно 3,6 и 7,6%, но его объемное содержание в интерметаллидах вследствие их большей плотности выше: около $0,140 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ в Mg_2NiH_4 и лишь $0,108 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ в MgH_2 .

Наиболее изучено взаимодействие с водородом бинарных и более сложных ИМС типа AB_5 , где А—редкоземельный металл, а В—Со или Ni. Гидриды состава AB_5H_x , где x в зависимости от природы А и В изменяется в пределах от 3 до 8, характеризуются умеренными давлениями

диссоциации при комнатной температуре (от 0,01 до 1 МПа) и малыми теплотами абсорбции водорода ($30\text{--}40 \text{ кДж} \times \times \text{моль}^{-1}$). В практическом отношении большой интерес представляет гидрид интерметаллида LaNi_5 , который достаточно хорошо исследован, а его абсорбционная емкость и кинетика абсорбции водорода могут рассматриваться в качестве эталона сравнения

при получении других материалов для аккумуляторов водорода, работающих при низких температурах. Следует подчеркнуть, что при сравнительно невысоком массовом содержании водорода (около 1,5%) его плотность в гидриде интерметаллида LaNi_5 примерно в 1,5 раза выше плотности жидкого водорода. Равновесное насыщение интерметаллида LaNi_5 водородом достигается за время, как правило, не превышающее 10 мин, причем большая часть водорода (до 90%) поглощается или десорбируется за первые 3—5 мин. Относи-

тельно малая зависимость скорости поглощения от температуры и давления свидетельствует о малой энергии активации этого процесса. Нужно отметить, что десорбция водорода происходит с некоторым гистерезисом ($p_{\text{дес}} \leq p_{\text{абс}}$), уменьшающимся по мере увеличения числа циклов m процесса абсорбция — десорбция.

Абсорбционная емкость интерметаллида LaNi_5 с понижением температуры заметно возрастает при практически неизменной скорости абсорбции. На рис. 6.7 приведена зависимость состава гидрида LaNi_5H_x от температуры при различных давлениях. При давлении водорода в реакторе $p \geq 5$ МПа эта зависимость вплоть до температур 370—390 К носит близкий к линейному характер. При давлении 2 МПа линейность сохраняется на участке до 330—340 К, при давлении 1 МПа — на участке до 300—310 К. При более низких температурах изобары этой зависимости отличаются незначительно, что позволяет с приемлемой достоверностью провести ее экстраполяцию в область низких температур и оценить тем самым максимально достижимую

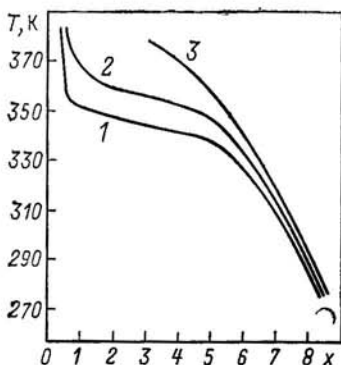


Рис. 6.7. Диаграмма состав — температура для системы LaNi_5H_x :
Изобары: 1 — 1 МПа; 2 — 2 МПа; 3 — 5 МПа

абсорбционную емкость интерметаллида LaNi_5 . На рис. 6.7 видно, что эта емкость не может существенно превышать 8—9 атомов водорода на «молекулу» LaNi_5 . При абсорбции водорода предварительно активированным порошком LaNi_5 экспериментально удалось получить гидриды составов $\text{LaNi}_5\text{H}_{7,3}$ ($T=263$ К), $\text{LaNi}_5\text{H}_{7,6}$ (243 К) и LaNi_5H_8 (233 К). Давления диссоциации, соответствующие

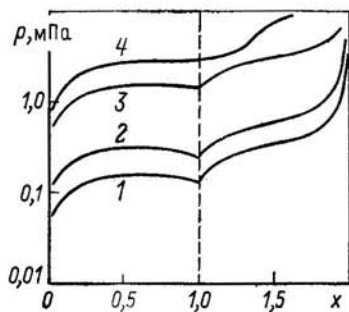


Рис. 6.8. Изотермы абсорбции водорода сплавом FeTi :
1 — 273 К; 2 — 303 К; 3 — 328 К; 4 — 343 К

равновесиям при этих температурах, близки соответственно к 0,05; 0,015 и 0,001 МПа.

Несмотря на относительно небольшой тепловой эффект взаимодействия водорода с LaNi_5 (около $30 \text{ кДж} \times \text{мол}^{-1} \text{H}_2$), быстрая абсорбция водорода может приводить к самопроизвольному разогреванию образца на 3—5 градусов. На абсорбционную способность LaNi_5 практически не оказывает влияния наличие в водороде химически инертных по отношению к LaNi_5

примесей, например азота и метана. Кислород и водяные пары медленно окисляют этот интерметаллид, постепенно снижая его абсорбционную способность, однако скорость этого окисления становится заметной лишь при температурах выше 320 К.

Введение в LaNi_5 добавок других металлов, замещающих La или Ni, принципиально не изменяет абсорбционной емкости интерметаллида.

Близкими эксплуатационными характеристиками обладает гидрид TiFeH_2 , образующийся при абсорбции водорода интерметаллидом TiFe . Массовое содержание водорода в TiFe составляет 1,8% (объемное соответственно $0,1 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$). Десорбция водорода в этом случае проходит две стадии с промежуточным образованием моногидрида TiFeH , давление диссоциации которого при 298 К составляет около 0,5 МПа (рис. 6.8). Существенным преимуществом интерметаллида TiFe , если рассматривать его в качестве рабочего вещества для создания аккумулятора водорода массового потребления, является его относительно низкая стоимость.

Модифицированные интерметаллиды на основе LaNi_5 и TiFe , судя по опубликованным данным, являются наи-

Таблица 6.6. Основные эксплуатационные характеристики различных интерметаллидов

Соединение (сплав)	Давление активации, МПа	T, К	Равновесное давление, МПа	Реакционная способность, лН ₂ ·кг ⁻¹	Продолжительность процесса поглощения, ч	Продолжительность процесса разложения, ч
LaNi ₅	5—6	293	0,20	160	0,5—4,0	0,5
		323	0,75	150		...
		343	1,20	130		0,1
		353	1,70	120		...
LaNi ₇	1,0—1,2	293	0,25	140	0,5—1,0	0,4—0,5
LaNi ₃	1,0—1,2	293	...*	45	4	...
La _{0,9} Zr _{0,1} Ni ₅	5—6	293	0,5	165	...	0,1—0,2
La ₂ Ni ₅ Cu	5—6	293	1,0	160	4	0,1—0,2
La _{0,9} Ce _{0,1} Ni ₅	5—6	293	0,35	175	4	0,2—0,4
La _{0,6} Ce _{0,4} Ni ₅	5—6	293	0,9	182	4	0,1—0,3
FeTi	3—4	273	0,1	150—220	...	0,3—0,6
		308	0,5		...	0,2—0,4
		373	1,0		...	0,2—0,3
Mg ₂ Ni	1,0—1,4	410—570	0,10—0,15	450—500	1—4	0,4—0,5
		293	0,1		...	...
Mg ₂ Cu	1,0—1,4	410—570	0,10—0,15	670—700	1—4	0,4—0,5
		293	0,1		...	...

* Данные не опубликованы.

более приемлемыми материалами для создания низкотемпературных (290—300 К) аккумуляторов водорода. Некоторые технические характеристики различных интерметаллидов приведены в табл. 6.6 по данным [113, 114].

Влияние модифицирования двух основных интерметаллидов LaNi₅ и TiFe на их эксплуатационные характеристики как аккумуляторов водорода активно изучается в последнее время (см., например, [115]). В табл. 6.7 показано снижение необходимого давления процесса абсорбции и

Таблица 6.7. Давление абсорбции и десорбции водорода при 298 К для модифицированных интерметаллидов класса LaNi₅

Интерметаллид	Давление абсорбции, МПа	Давление десорбции, МПа
LaNi ₅	0,250	0,160
LaNi _{4,9} Cu _{0,1}	0,210	0,150
LaNi _{4,9} Ti _{0,1}	0,205	0,155

значения гистерезиса при введении в интерметаллид LaNi_5 добавок меди и титана (по данным [115]).

На рис. 6.9 показано снижение равновесного давления десорбции водорода при легировании интерметаллида TiFe бериллием [116].

Выбор веществ для создания аккумуляторов водорода, работающих в интервале температур 350—650 К, значительно более широк. Ими могут быть, например, гидриды

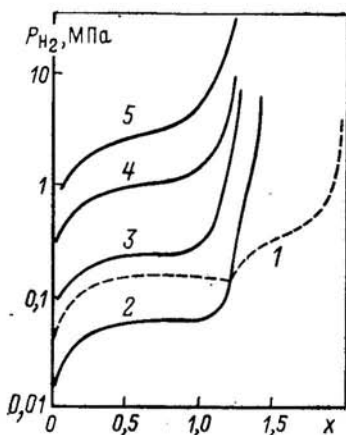


Рис. 6.9. Изотермы десорбции водорода для сплава TiFe (кривая 1) и сплава $\text{TiFe}_{0.8}\text{Be}_{0.2}$ (кривые 2—5): 1—273 К; 2—294 К; 3—323 К; 4—353 К; 5—398 К

гидриды интерметаллидов типа AB_3 , где А — редкоземельный металл, а В — Fe, Co или Ni и прежде всего наиболее изученные $\text{ScFeH}_{3.9}$, $\text{ScNi}_2\text{H}_{3.2}$ и CeCoH_5 , которые по содержанию водорода на 1 кг гидрида находятся на уровне TiFeH_2 , но существенно превосходят его по эксплуатационным качествам, поскольку хранение водорода, аккумулярованного в этих гидридах, не требует применения контейнеров, рассчитанных на избыточное давление 0,5—1,0 МПа при температурах, близких к температуре окружающей среды. К этой же группе материалов может быть отнесен гидрид Mg_2NiH_4 , массовое содержание водорода в котором достигает 3,6%, однако кинетика поглощения водорода интерметаллидом Mg_2Ni при низких температурах и давлениях водорода 0,1—1,0 МПа несколько хуже, чем другими соединениями, рассмотренными выше.

Принципиальное преимущество хранения водорода в контейнере с гидридами интерметаллидов типа LaNi_5H_6 или TiFeH_2 по сравнению с хранением в газовых баллонах иллюстрирует следующая оценка: стандартный металлический баллон, содержащий около 0,5 кг водорода, имеет массу около 85 кг при объеме 40—45 л, а соответствующий контейнер с гидридом — около 45 кг (в том числе масса гидрида — около 35 кг) при объеме 13—14 л. Дополнительные преимущества связаны с тем, что для зарядки контейнера, содержащего интерметаллид, требуется компрессор на

более низкие давления, контейнеру может быть придана произвольная, удобная в данном конкретном случае форма. При эксплуатации устройства, содержащего водород в аккумулярованном состоянии, не нужны специальные меры предосторожности, так как при разгерметизации контейнера произойдет лишь медленное разложение гидрида с частичным окислением образующегося интерметаллического соединения.

Создание систем хранения водорода на основе гидридов ИМС связано с решением ряда сложных научных и инженерно-технических задач. В процессах гидрирования-дегидрирования объем сплавов существенно изменяется (на 20—30%), в связи с чем система хранения должна предусматривать возможность расширения засыпки без разрушения или деформации контейнера. Активированный сплав обычно является мелкодисперсным порошком с размерами частиц в несколько микрон, в связи с чем в процессе работы контейнера для хранения водорода может происходить флюидизация засыпки и вынос частиц из нее. Для предотвращения этих нежелательных эффектов применяются тонкие фильтры, пористые трубы, капсулирование, создание композитных материалов из частиц интерметаллида, заключенных в матрицу из металлов или других материалов, и т. д. Процессы сорбции и десорбции водорода сопровождаются заметными тепловыми эффектами ($25\text{--}50\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{H}_2$), что требует создания эффективного теплообменника для обеспечения процессов зарядки системы хранения и выдачи водорода из нее [118]. Исключительно низкая теплопроводность засыпки [$0,6\text{--}1,9\text{ Вт}\cdot\text{м}\cdot\text{K}^{-1}$] вызывает серьезные трудности при создании эффективных теплообменников для контейнера. В настоящее время созданы экспериментальные образцы стационарных хранилищ водорода с использованием гидридов ИМС различных типов и контейнеры для транспортных установок.

Характеристики некоторых экспериментальных стационарных систем приведены в табл. 6.8. Эти системы созданы для работы с автономными источниками энергии в составе автономных энергоустановок и в качестве основного элемента систем хранения энергии при солнечном энергообеспечении жилища.

В настоящее время недостаточно данных для анализа экономической эффективности крупных стационарных систем хранения водорода с использованием гидридов ИМС. Стоимость сплавов ИМС по зарубежным данным составляет для сплавов на основе FeTi , Mg_2Ni , Mg_2Cu , CaNi_5

Таблица 6.8. Характеристики стационарных хранилищ водорода с использованием гидридов ИМС

Изготовитель	Сплав	Тип контейнера	Рабочее давление при зарядке, МПа	Масса сплавa, кг	Масса контейнера, кг	Масса хранимого водорода, кг	Скорость десорбции, л·мин ⁻¹	Температура разряд- ки, К	Температура зарядки, К	Время зарядки, мин
Гипроцветмет- обработка (СССР) [120]	LaNi ₅	Блок из 8 баллонов. Внеш- ний подвод теплоты от окру- жающей среды	3000	150	...	2,5	...	...	289	...
Брукхайвенская лаборатория [118]	FeMnTi	Цилиндр, d=30 см, L = =210 см. Внутренний теп- лообменник	3447	400	164	6,4	226	318	289	120 (до 80%)
	FeMnTi	Цилиндр, d=63 см, L = =300 см. Внутренний тепло- обменник	3447	1730	...	15,6	850	323	...	220 (до 100%)
"Биллингс энер- джи корпорейшн" (США) [119]	FeMnTi	Сфера, d=97,3 см. Внеш- ний теплообменник	3447	1791	...	30,8	...	328	...	...

* Данные не опубликованы.

около 20—25 долл. США (по ценам 1982 г.) за 1 кг сплава, для сплавов на основе LaNi_5 — около 40—50 долл. США за 1 кг (по ценам 1982 г.) при партии 50—250 кг. При крупномасштабном производстве этих сплавов их стоимость, естественно, будет снижаться. Наиболее эффективно использование систем хранения на основе гидридов ИМС в транспортных установках, где решающее значение приобретают габаритные и массовые характеристики систем хранения водорода.

В настоящее время исследования и разработки систем хранения водорода на основе гидридов ИМС интенсивно развиваются во многих странах. В частности, по программе работ стран Европейского экономического сообщества в области водородной энергетики должны быть созданы с использованием гидридов ИМС системы хранения водорода вместимостью по водороду 200—240 кг [121]. Следует ожидать, что в ближайшем будущем в этом направлении будут получены новые важные результаты и такие системы хранения водорода найдут широкое применение.

6.4. Аккумулирование водорода в инкапсулированном и химически связанном жидком состояниях

В последнее время в различных лабораториях мира активно исследуются некоторые нетрадиционные методы хранения и транспорта водорода. Первая группа таких методов относится к газообразному водороду, находящемуся в инкапсулированном состоянии при высоком давлении. При этом используется свойство молекулярного водорода активно диффундировать через твердые материалы при высоких температурах и давлениях.

В процессе разработки методов изготовления мишеней для лазерного термоядерного синтеза разработана технология изготовления полых стеклянных микросфер диаметром 5—200 мкм с толщиной стенки 0,25—5 мкм. При температуре 473—673 К под избыточным давлением водород, активно диффундируя через стенки, заполняет микросферы и после охлаждения остается в них под давлением. Теоретически возможный предел давления для таких микросфер составляет около 85—100 МПа, при этом массовое содержание водорода достигает 11—12%, а плотность хранимой энергии может достигать $2,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ (для жидкого водорода $2,39 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$). Выделение водорода из среды хранения происходит при нагревании микросфер до 473—623 К. Сообщается о создании таких микросфер с давлением около 50 МПа и массовым содержанием водорода 5,5—6%. Для заполнения микросфер при давлениях около 35 МПа и температурах 573—673 К необходимо выдерживать их в среде водорода около часа. При хранении в холодном состоянии потери водорода диффузией через стенки микросфер невелики — половина водорода теряется за 100—110 сут. Около 55% водорода выделяется при нагревании до 473 К и около 75% — при нагревании до 523 К.

Близкие показатели имеет система хранения, основанная на использовании пенометаллов — пористых металлических тел с большим количеством мелких замкнутых пор.

Некоторые цеолиты — минералы группы алюмосиликатов каркасного типа, имеющие ажурную пространственную структуру, образованную алюмокремнекислородными тетраэдрами, и поры молекулярных размеров, также могут быть использованы для хранения инкапсулированного водорода. Структура элементарной ячейки цеолита напоминает составленный из ажурных клеток «китайский фонарь», внутри которого расположены щелочные и щелочноземельные катионы и «захваченные» цеолитом молекулы. «Окна» фонаря образованы четверными, шестерными или восьмерными кольцами атомов кислорода, сквозь эти окна и проникают адсорбируемые молекулы. Размер «окон» определяется типом цеолита и для некоторых цеолитов достигает 10^{-9} м и более. Различный размер окон позволяет использовать цеолиты в качестве молекулярных сит. Эффект инкапсулирования водорода наблюдается для тех цеолитов, у которых размер «окон» при нормальных условиях несколько меньше сечения молекулы H_2 . При повышении температуры возрастают колебания атомов кислорода, образующих «окна», снижается потенциальный барьер диффузии и увеличивается кинетическая энергия молекул газа, что приводит к активной диффузии водорода в объем элементарных ячеек цеолита, в особенности при высоких давлениях. При последующем снижении температуры потенциальный барьер диффузии молекул газа через «окна» возрастает, и газ сохраняется в объеме цеолита в инкапсулированном состоянии при высоком «внутреннем» давлении.

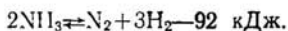
Таким образом, цеолиты можно рассматривать в качестве среды хранения водорода как молекулярную версию микросфер. Наибольший эффект инкапсулирования водорода цеолитами наблюдался на искусственном цеолите $CS_{2.6}$ —А. При температуре 473 К и давлении 60 МПа в атмосфере водорода этот цеолит захватывает по массе до 0,8%, а при давлении 200 МПа — до 1,5% водорода. Выделение инкапсулированного водорода из $CS_{2.6}$ —А-цеолита наблюдается при нагревании его до 453—473 К. Массовый показатель среды хранения для этого цеолита составляет 70—75 кг на 1 кг H_2 — несколько меньше, чем для низкотемпературных гидридов, но больше, чем для высокотемпературных. Объемный показатель — около 35 л на 1 кг H_2 — превышает примерно в 2 раза таковой для гидридов ИМС. Потери водорода при хранении его в инкапсулированном состоянии в цеолитах при нормальных условиях по оценкам составляет около 0,1% сутки. По массовым и объемным показателям цеолиты уступают микросферам. Однако они имеют и важные преимущества — они дешевы, имеют разработанную технологию массового производства, отсутствие разрушений элементов среды хранения при многократном использовании, малые потери и др.

В настоящее время методы аккумулялирования водорода в инкапсулированном состоянии только начинают изучаться. Возможности и области их применения будут выясняться в процессе их дальнейшей разработки. Определенные преимущества для транспортных установок могут иметь и комбинации систем хранения водорода в инкапсулированном состоянии с системами хранения на основе гидридов ИМС и криогенными.

Вторая группа методов аккумулялирования и транспорта водорода, интенсивно изучаемых в последнее время, относится к водороду в химически связанном состоянии в виде жидких соединений (аммиака, метанола, этанола и др.) и в так называемых жидких гидридах — органических соединениях, существующих при нормальных условиях в виде органических жидкостей и допускающих простые реакции гидрирования — дегидрирования на катализаторах при умеренных температурах (например, бензол и толуол). Аккумулялирование водорода в химически связанном состоянии применялось и ранее, главным образом

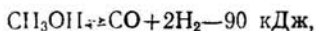
в виде метанола, этанола и аммиака. В качестве аккумуляторов водорода метанол и аммиак применяются в настоящее время для питания электрохимических генераторов (ЭХГ) [133], однако при получении водорода путем конверсии или диссоциации метанола и этанола, а также разложением аммиака среда хранения не сохраняется, т. е. используется однократно. Жидкие же гидриды допускают многократное использование и в цикле гидрирования — хранение — транспорт — дегидрирование возвращаются в исходное состояние. Некоторые авторы называют жидкими гидридами как жидкости такого типа (например, бензол, толуол), так и метанол, аммиак и этанол. Мы, имея в виду указанное различие, будем в дальнейшем под жидкими гидридами понимать только органические соединения, допускающие многократное использование.

Массовый показатель среды аккумулялирования водорода в виде жидкого аммиака составляет около 10 кг на 1 кг H_2 . Ввиду относительно низкого давления паров аммиака при нормальных условиях (при $T=293$ К, $p_s=0,845$ МПа) его удобно хранить и транспортировать в жидком состоянии обычными видами транспорта и по трубопроводам. Разложение NH_3 начинается при 543 К, а при 1173 К он практически полностью диссоциирует. Реакция диссоциации протекает с поглощением теплоты по уравнению



В установках для получения водорода диссоциацией аммиака применяют катализаторы на основе железа и процесс проводят при $T \approx 773-873$ К. В автономных установках с ЭХГ диссоциатор обогревается путем сжигания части получаемого водорода, при этом КПД процесса — отношение теплоты сгорания полученного газа к теплоте сгорания затраченного аммиака — составляет 60—70%. Если же теплота подводится со стороны (например, используется теплота отходящих газов теплосиловых энергоустановок), то теплота сгорания полученного водорода может на 10—20% превосходить теплоту сгорания затраченного аммиака.

Массовый показатель среды аккумулялирования водорода в виде жидкого метанола составляет около 8 кг на 1 кг H_2 . Водород из метанола получается либо путем его диссоциации



либо паровой конверсией



В последнем случае на 1 моль метанола получается не 2, а 3 моля водорода — один моль добавляется при разложении воды. В существующих аппаратах в качестве катализаторов конверсии используются материалы на основе меди, цинка, хрома, палладия, платины. При проведении реакции конверсии в автономных конвертерах, обогрев которых осуществляется за счет самого метанола, КПД процесса, определяемый как отношение теплоты сгорания полученного водорода к теплоте сгорания затраченного метанола, в современных аппаратах, работающих при $T=473-673$ К, составляет 65—70%. Если теплота, необходимая для проведения реакции диссоциации или паровой конверсии метанола, подводится от постороннего источника, теплота сгорания продуктов диссоциации на 22%, а продуктов конверсии на 15% превосходит теплоту сгорания затраченного метанола. Аналогичным образом могут быть использованы для аккумулялирования водорода этанол и высшие спирты.

Хранение и транспорт жидких спиртов и аммиака хорошо освоены промышленностью. Главным недостатком их как аккумуляторов водорода являются односторонность использования, большие затраты энергии и средств на их получение и токсичность некоторых из них. Важным достоинством этих систем является возможность осуществления эффективной регенерации теплоты отходящих газов в энергетических установках, использующих водород, полученный из этих аккумуляторов, как топливо. Эта регенерация может осуществляться путем испарения жидких аккумуляторов водорода и проведения реакции их диссоциации или паровой конверсии за счет теплоты отходящих газов. В частности, при прямом сжигании метанола как топлива в ГТУ КПД установки составляет около 35%, при проведении же за счет теплоты отходящих газов испарения и диссоциации метанола и сжигании в ГТУ смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$ КПД возрастает до 41,3%, а при проведении паровой конверсии и сжигании H_2 — до 41,9% [136]. Использование метанола как аккумулятора водорода для автотранспорта также может оказаться более эффективным, чем прямое использование его в качестве топлива [136, 122].

Таблица 6.9. Показатели некоторых органических гидридов как возможных аккумуляторов водорода

Система	Реакция	Плотность H_2 в среде хранения, г $\text{H}_2 \cdot \text{л}^{-1}$	Теоретическое массовое содержание водорода в гидриде, %	Весовой показатель среды хранения, кг·(кг H_2) $^{-1}$
1	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$	56	7,19	12,9
2	$\text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14}$	47,4	6,16	15,2
3	$\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{18}$	12,4	1,76	55,7
4	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{18}$	65,3	7,29	12,7

В качестве органических гидридов для аккумулирования водорода, вообще говоря, могут быть использованы различные соединения. Показатели некоторых из них приведены в табл. 6.9 по данным [123].

Из систем, приведенных в табл. 6.9, максимальное теоретическое содержание водорода имеет система 4, однако для нее в настоящее время не известен метод обратного проведения цикла гидрирования — дегидрирования. В настоящее время наиболее подробно изучаются системы 1 — бензол — циклогексан и 2 — толуол — метилциклогексан. Теоретически для проведения реакций дегидрирования циклогексана и метилциклогексана необходимо подвести к ним извне теплоту в количестве соответственно 206,2 и 204,9 кДж·моль $^{-1}$. При этом освобождаются 3 моля водорода с полной теплотой сгорания 725,9 кДж·моль $^{-1}$, т. е. теоретическая энергоемкость циклогексана и метилциклогексана составляет около 518,3 кДж·моль $^{-1}$ — примерно 72% теплоты сгорания водорода, выделившегося при дегидрировании. Если для проведения реакции дегидрирования используется поторонный источник теплоты (например, низкопотенциальная теплота отходящих газов теплосиловых энергоустановок), то энергоемкость жидких гидридов можно считать равной теплоте сгорания всего выделившегося при дегидрировании водорода. Оцененные таким образом энергоемкости циклогексана составляют 2,407(1,730) кВт·ч·кг $^{-1}$ и 1,874(1,347) кВт·ч·л $^{-1}$, а метилциклогексана 2,054(1,478) кВт·ч·кг $^{-1}$ и 1,584(1,137) кВт·ч·л $^{-1}$.

(в скобках указаны низшие значения с учетом затрат теплоты на дегидрирование).

Реакции гидрирования бензола и толуола и дегидрирования циклогексана и метилциклогексана подробно изучаются в последнее время во многих лабораториях. Реакции гидрирования протекают экзотермически до степени превращения 0,9—0,95 при температурах 473—673 К и давлениях 1—10 МПа и выше в зависимости от используемых катализаторов. Эндотермические реакции дегидрирования менее изучены, они реализуются в опытных установках при атмосферном давлении и температурах 673—873 К на катализаторах, в качестве которых используются Pt, Pd, Mo_2O_3 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{—Ni}_2\text{O}$. Главной проблемой при реализации систем аккумулирования водорода на основе жидких гидридов является разработка дешевых и эффективных катализаторов для реакций гидрирования и дегидрирования. В последнее время в нескольких лабораториях созданы установки лабораторных масштабов для такого аккумулирования. Технико-экономические оценки [124] показывают, что при сезонном цикле крупномасштабного хранения водорода с применением системы бензол—циклогексан эффективность аккумулирования составляет 79% при затратах $2,24 \cdot 10^{-3}$ долл. США $\times X$ (кВт·ч)⁻¹ в пересчете на высшую теплоту сгорания водорода, если не осуществлять регенерацию теплоты, и 98—99% при затратах $1,15 \cdot 10^{-3}$ долл. США·(кВт·ч)⁻¹ в случае полной регенерации теплоты. По некоторым оценкам системы крупномасштабного аккумулирования и транспорта водорода в жидких гидридах могут оказаться более эффективными, чем существующие методы хранения и транспорта газообразного и жидкого водорода.

Глава седьмая

Процессы потребления водорода и перспективы их развития

Структура потребления водорода, существующая в настоящее время, обсуждалась в гл. 1. Ниже мы кратко рассмотрим возможные области и процессы крупномасштабного использования водорода, производимого из воды за счет ядерных и других источников энергии.

7.1. Товарный и энерготехнологический водород

Говоря о возможных масштабах использования водорода в относительно недалеком будущем, следует отличать процессы и схемы получения и потребления товарного водорода от процессов и схем получения и потребления водорода, используемого в качестве промежуточного продукта в тех или иных энерготехнологических производствах. Товарный водород производится на предприятиях и установках специально для внешних потребителей. В этом случае затраты на получение водорода и его стоимость в большой степени определяют возможные масштабы

и методы его использования. Например, товарный водород, производимый из воды, только тогда будет широко использоваться в областях, использующих товарный водород сегодня (в ракетной технике, процессах обработки металлов, стекла, гидрогенизации пищевых продуктов, фармацевтической промышленности и др.), когда его стоимость окажется меньше, чем стоимость водорода, получаемого из природных жидких и газообразных топлив. В тех отраслях, где товарный водород, полученный из воды, и искусственные энергоносители на его основе будут вытеснять не водород, а сами природные жидкие и газообразные топлива, стоимость водорода и искусственных топлив на его основе будет также иметь первостепенное значение, однако решающими факторами станут изменение затрат на получение конечной продукции и достижение новых прогрессивных показателей техники или выпускаемой продукции.

Отрасли, использующие энерготехнологический водород, прежде всего химическая и нефтеперерабатывающая промышленность (а в будущем и производство синтетических жидких топлив из угля), являются крупнейшими его производителями и потребителями. В этих отраслях природные углеводородные топлива вытесняются ядерными источниками энергии и углем, а водород используется в качестве промежуточного энергоносителя и химического реагента. Целесообразность перехода этих отраслей на производство водорода из воды определяется в связи с этим не стоимостью получаемого водорода, а изменением затрат на конечную продукцию (аммиак, метанол и т. д.) и системными народнохозяйственными эффектами от экономии в отрасли дефицитных природных энергоресурсов, а также социальными и экологическими аспектами.

Разумеется, деление водорода, получаемого из воды, на товарный и энерготехнологический достаточно условно и водород, производимый на одном и том же предприятии, может использоваться как в том, так и в другом качестве, однако это деление помогает в первом приближении очертить круг потребителей, для которых решающее значение имеет стоимость водорода, получаемого по той или иной технологии из воды, и потребителей, для которых решающее значение приобретают системные и энерготехнологические аспекты. Основные потребители водорода сегодня и в будущем охарактеризованы в гл. 1. В табл. 7.1 приведены количества водорода, потребляемого на единицу продукции для важнейших из них.

Таблица 7.1. Потребности в водороде для различных потребителей

Область применения	Потребность в водороде на единицу продукции или сырья, м ³	Единица продукции или сырья
Синтез аммиака	1940—2223	т NH ₃
Синтез метанола	1623—2310	т CH ₃ OH
Гидроочистка	110	м ³ сырой нефти
Гидрокрекинг	356—445	м ³ сырой нефти
Гидрообработка:		
нафты	10	м ³ нафты
коковых дистиллятов	130	м ³ дистиллята
Прямое восстановление железа	550—510	т железа
Восстановление молибдена	670	т молибдена
Восстановление вольфрама	350	т вольфрама
Получение искусственного жидкого топлива из угля	1070—1250	т искусственного жидкого топлива
Получение искусственного жидкого топлива из нефтяных сланцев	230—300	м ³ искусственного жидкого топлива

В табл. 7.2 приведены оценки расчетных затрат на получение товарного водорода в крупных масштабах различными методами с использованием источников энергии различного типа. Эти оценки получены по наиболее достоверным литературным данным.

Для мелкомасштабных производств соотношение расчетных приведенных затрат на получение водорода оказывается иным, чем указано в табл. 7.2. В частности, при мелкомасштабном производстве очищенного водорода наиболее экономичным оказывается электролиз, так как использование современных систем очистки конверсионного водорода в этом случае нерентабельно. Приведенные в этой таблице оценки расчетных приведенных затрат для перспективных методов являются только ориентировочными, поскольку опыта создания таких систем нет. Они основаны на концептуальных схемных проработках и оценках по аналогии, исходящих из практики современной химической технологии. Поскольку товарный водород в настоящее время производится в незначительных количествах, в основном для мелких потребителей, и в ближайшей перспективе прогнозируется рост крупномасштабного производства в основном для энерготехнологического водорода, перспективы развития методов производства водорода из воды в значительной степени определяются не стоимостью получаемого водорода, а изменением затрат на конечную продукцию и системными и экологическими эффектами.

Таблица 7.2. Расчетные приведенные затраты на крупномасштабное производство товарного водорода различными методами (в пересчете на условное топливо)

Процесс производства водорода	Источник энергии и ее стоимость (расчетные затраты) в пересчете на условное топливо	КПД преобразования первичной энергии, %	Максимальная температура, К	Сырье	Стоимость (приведенные затраты) товарного водорода в пересчете на условное топливо, руб.т ⁻¹
Паровая конверсия	Природный газ, 45 руб.т ⁻¹ Природный газ, 90 руб.т ⁻¹	60—75	1100—1300	Природный газ	78—85 152—160
Парокислородная конверсия при 2—4 МПа	Природный газ, 45 руб.т ⁻¹ Природный газ, 90 руб.т ⁻¹	67—70	1100—1200	Природный газ	72—80 140—155
Целевое производство на НПЗ	Нефтяные фракции, сухие газы НПЗ и др.	67—70	1100—1200	Нефтяные фракции, сухие газы НПЗ	~ 100 и более
С помощью угля при 0,5—10 МПа	Уголь, 10 руб.т ⁻¹	60—80	1200—1400	Уголь, вода, кислород и др.	~ 90 ÷ 100 и более
Щелочной электролиз	Электроэнергия базисная (АЭС и КЭС), 1 коп. (кВт·ч) ⁻¹ Электроэнергия базисная и «провальная» (АЭС и КЭС) Электроэнергия от солнечных ЭС, ОТЭС, ветровых ЭС	20—30 20—30 ≤ 10	350	Вода	130—220 110—200 > 300

Процесс производства водорода	Источник энергии и ее стоимость (расчетные затраты) в пересчете на условное топливо	КПД преобразования энергии, %	Максимальная температура, К	Сырье	Стоимость (приведенные затраты) товарного водорода в пересчете на условное топливо, руб.-т. ⁻¹
Щелочной электролиз с производством тяжелой воды и кислорода как бипродуктов	Электроэнергия базисная и «провальная» (АЭС и КЭС)	20—30	350	Вода	80—190
Электролиз с ТПЭ	Электроэнергия базисная и «провальная» (АЭС и КЭС)	20—36	450	Вода	110—150
Щелочной электролиз в концентрированных растворах и расплавах	Электроэнергия от АЭС + теплота	35—39	600	Вода	100—150
Высокотемпературный электролиз	Электроэнергия + теплота от ВТЯР	40—42	1000—1300	Вода	90—190
Термоэлектрохимические циклы	Электроэнергия + теплота от ВТЯР	35—45	1100	Вода	160—290
Термохимические циклы	Теплота от ВТЯР	≥50	1100—1300	Вода	200—320
Биохимические процессы	Солнечная энергия	<10	310—340	Вода	≥500

Прогнозы роста производства товарного водорода из воды выполнены в последнее время для условий США, Канады, ФРГ, Франции и некоторых других стран [125—132]. Эти и многие другие расчеты, выполненные с учетом местных условий, прогнозируемого роста цен на природные ресурсы и электроэнергию, а также других факторов, показывают, что к 1990—2005 гг. товарный водород, производимый из воды за счет ядерной энергии, сначала электролизом, а впоследствии и другими методами, будет дешевле, чем водород, производимый из природных жидких и газообразных топлив, а к 2020—2030 гг. по некоторым прогнозам производимый из воды водород будет дешевле (на единицу энергии), чем природный газ, что вызовет резкий рост потребления товарного водорода.

7.2. Перспективы использования водорода в энергетике

Ожидаемые в перспективе изменения структуры производства и потребления энергии ставят перед энергетикой ряд весьма сложных проблем. Решение некоторых из них принципиально возможно с помощью водорода и искусственных топлив на его основе, применяемых в качестве энергоносителей. Ниже рассмотрены некоторые из этих возможностей.

Использование водорода в системе производства электроэнергии

Тенденция разуплотнения графика потребления электрической энергии ставит перед энергетиками задачу изучения и разработки средств его покрытия. В настоящее время в энергосистему помимо базисных электростанций вводятся полубазисные и пиковые электростанции, работающие, как правило, на органическом топливе и с невысоким КПД. Создание маневренных АЭС с переменной во времени тепловой мощностью реактора сопряжено с рядом серьезных трудностей.

С дальнейшим развитием ядерной энергетики и широким внедрением реакторов-размножителей на быстрых нейтронах, высокотемпературных реакторов, а в дальней перспективе и термоядерных задача покрытия неоднородного графика нагрузки с использованием «провальной» электроэнергии для покрытия пиков нагрузки, по-видимому, будет становиться все более актуальной. В настоящее время предложено множество разнообразных схем исполь-

зования для решения этой задачи водорода, производимого за счет «провальной» энергии путем электролиза. Ниже мы рассмотрим технико-экономические показатели некоторых таких схем, следуя в основном работе [48]. При этом оценки затрат на производство водорода электролизом воды приняты по данным табл. 3.4—3.5.

На рис. 7.1 представлены некоторые принципиальные схемы водородных пиковых электростанций, основные показатели которых приведены в табл. 7.3. Расчетные затраты на производство пиковой электроэнергии с учетом полученных ранее стоимостей водорода могут быть определены с помощью соотношения

$$z = \frac{z_{H_2}}{\eta_{\text{пик}}} + \frac{Pk_{\text{пик}}}{\tau_{\text{пик}}} 100, \quad (7.1)$$

где τ_{H_2} — расчетные затраты на получение водорода, коп·(кВт·ч)⁻¹; $P=0,17$ — нормативный коэффициент, характеризующий постоянную часть ежегодных расходов; $k_{\text{пик}}$ — удельные капиталовложения в пиковую станцию (компрессоры, хранилища водорода и кислорода, камеру

Таблица 7.3. Основные показатели водородных¹ пиковых электростанций

Показатель	Схема с паровой турбиной без парогенератора		Схема с паровой турбиной с парогенератором	Схема с МГД-генератором и паровой турбиной	
	3,5 МПа	9,0 МПа		Канал МГД-генератора сверхзвуковой	Канал МГД-генератора дозвуковой
Давление, МПа:					
в электролизере	4,0	4,0	4,0	4	4
в газохранилище	10,0	20,0	4,0	20	10
в камере сгорания перед МГД генератором и за ним	4,0	10,0	0,1	10	4
	—	—	—	10,0/0,1	4/0,1
Начальные параметры пара в паровой турбине, МПа/К	3,5/698	9,0/808	9,0/808	9,0/808	9,0/808
Мощность, МВт:					
паровой турбины	1280	1450	1350	750	700
МГД-генератора	—	—	—	1650	1200
компрессоров водорода и кислорода	40	80	—	80	40
нетто пиковой установки	1180	1300	1280	2200	1760
КПД нетто пиковой установки, %	20	22	21	37	30

сгорания, паровую турбину, МГД-генератор и т. д.), руб. $\cdot$ кВт $^{-1}$ пиковой мощности; $\eta_{\text{пик}}$ — КПД пиковой станции; $\tau_{\text{пик}}$ — время работы пиковой станции, которое принималось равным 900 и 500 ч $\cdot$ год $^{-1}$.

Значения расчетных затрат на производство пиковой электроэнергии с использованием различных схем пиковых станций приведены в табл. 7.4.

Определенное снижение расчетных затрат на пиковую электроэнергию может быть достигнуто за счет того, что пик электрической нагрузки покрывается не отдельной пиковой водородной энергоустановкой, как это рассмат-

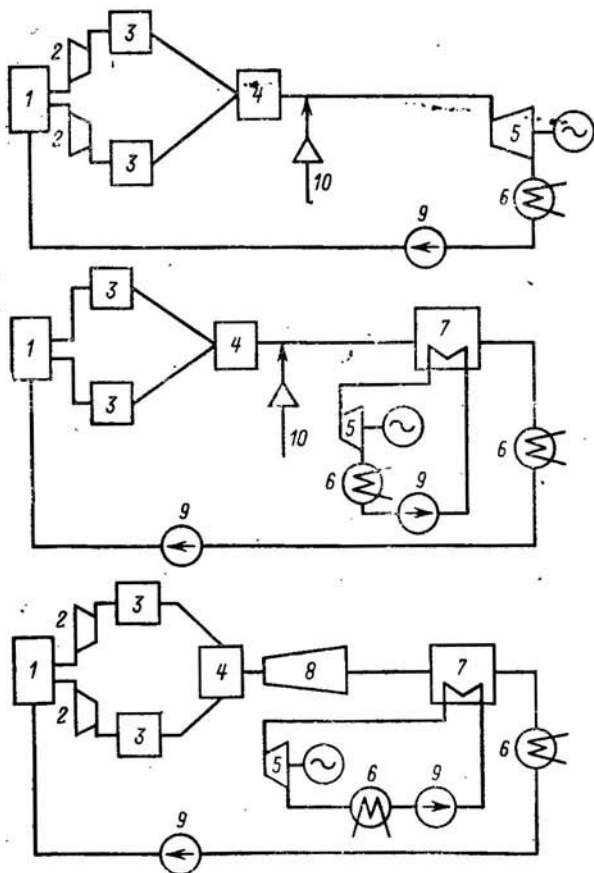


Рис. 7.1. Принципиальные схемы водородных пиковых электростанций: 1 — электролизер; 2 — компрессор; 3 — хранилища водорода и кислорода; 4 — камера сгорания; 5 — паровая турбина; 6 — конденсатор; 7 — парогенератор; 8 — МГД-генератор; 9 — конденсационный насос; 10 — впрыск воды

Таблица 7.4. Расчетные затраты на производство пиковой электроэнергии, коп·(кВт·ч)⁻¹

Вариант получения водорода и кислорода $\tau_{\text{пик}}=900 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1} (500 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1})$	Электролизеры		
	ФВ-500	Лурги	Фирмы „Дженерал электрик“
С использованием «провальной» электроэнергии от АЭС, $\tau_{\text{эл}}=1500 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, $C_{\text{э}}=0,25 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$	7 (8)	10 (11)	6 (7)
С использованием «провальной» электроэнергии от АЭС и КЭС, $\tau_{\text{эл}}=1500 + 2500 = 4000 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, $C_{\text{АЭС}}^{\text{пр}}=0,25 \text{ коп} \times (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$; $C_{\text{КЭС}}^{\text{пр}}=0,65 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$	5 (6) 3,3	6 (7) 4	4 (5) 2,6
С использованием базисной электроэнергии от специальной АЭС, $\tau_{\text{эл}}=7000 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$; $C_{\text{э}}=1 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$	6 (7) 4	5 (6) 3,8	4 (5) 2,8

ривалось выше, а за счет перегрузочной способности базовых паротурбинных АЭС, путем кратковременного повышения начальной температуры пара. Принципиальная схема такого маневренного атомно-водородного энергоблока приведена на рис. 7.2. Цикл установки в T, S -диаграмме представлен на рис. 7.3, где цифрами 1-2-3-4-5-6-7-1 отмечен цикл АЭС на насыщенном паре, а 1'-5-6-7-1' — комбинированный цикл АЭС на перегретом паре. Перегрев пара на изобарном участке 1-1' осуществляется путем смешения высокотемпературных продуктов сгорания водорода в кислороде с насыщенным паром от АЭС.

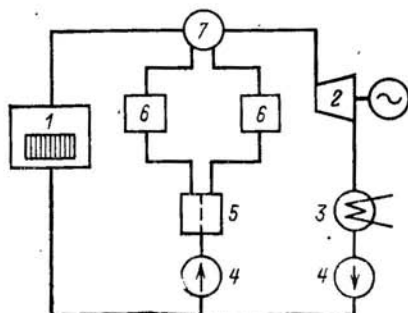


Рис. 7.2

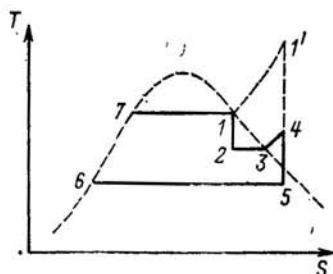


Рис. 7.3

Рис. 7.2. Принципиальная схема маневренного атомно-водородного энергоблока:

1 — ядерный реактор; 2 — турбина; 3 — конденсатор; 4 — конденсатные насосы; 5 — электролизер; 6 — хранилище водорода и кислорода; 7 — камера сгорания

Рис. 7.3. Цикл установки в T, S -диаграмме

Расчеты по определению энергетической эффективности комбинированной атомно-водородной установки, сконструированной на базе современной АЭС, показывают, что повышение начальной температуры пара перед турбиной до 773 К при давлении 6,0 МПа увеличивает тепловую экономичность цикла примерно на 15 % по сравнению с циклом АЭС на насыщенном паре. При этом удельный расход водородного топлива на производство пиковой электроэнергии в пересчете на условное топливо составляет $205 \text{ г} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$, т. е. КПД использования водорода равен 60 %.

Значения расчетных затрат на производство пиковой электроэнергии в течение $900 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$ в предположении, что дополнительные удельные капитальные вложения в паротурбинную установку составляют $20 \text{ руб} \cdot \text{кВт}^{-1}$ пиковой мощности, приведены в табл. 7.4 (нижние цифры).

Использование атомно-водородных энергетических установок для покрытия пика электрической нагрузки обладает определенной перспективой. Полученные в [48] в результате оценочных расчетов значения расчетных затрат на производство пиковой электроэнергии сопоставимы с современными значениями расчетных затрат на пиковую электроэнергию и даже несколько ниже них.

Некоторый интерес представляют различные схемы производства пиковой электроэнергии с использованием электрохимических генераторов (водородокислородных или водородовоздушных), обладающих высоким КПД. В настоящее время электрохимические генераторы (ЭХГ) имеют высокую стоимость, и такие схемы в связи с этим недостаточно экономичны, однако в ряде публикаций предсказывается резкое снижение капитальных вложений в пиковые установки с ЭХГ в будущем [133].

Если сравнивать схемы пиковых электростанций с водородом с вариантами использования газотурбинных установок (ГТУ) на нефтяных топливах или природном газе, то для различных схем получаются различные нижние границы стоимости газотурбинного топлива, при превышении которых использование водорода становится выгодным. Эта стоимость в пересчете на условное топливо составляет около $60\text{--}80 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$ для ГТУ с КПД 28—30 % и удельными капитальными вложениями $90\text{--}100 \text{ руб} \cdot \text{кВт}^{-1}$ при числе часов работы установки

$\tau_{\text{ГТУ}} \approx 900\text{--}1000 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$. Перспективы использования водорода для покрытия пиковых нагрузок, однако, оказываются менее благоприятными, если проводить сравне-

ние с гидроаккумулирующими установками [135]. Следует отметить, что все оценки такого рода существенно зависят от принятых допущений (стоимости оборудования, хранилищ и т. д.) и могут рассматриваться лишь в качестве первого приближения. Применяемый в таких оценках метод анализа перспектив атомно-водородных энергетических установок в категориях стоимости электроэнергии, генерируемой изолированной пиковой электростанцией, недостаточно объективен и не в полной степени раскрывает преимущества и недостатки альтернативных решений.

Более правильным является системный подход к экономическим оценкам перспектив пиковой водородной энергетики. При таком подходе следует рассматривать электрогенерирующую систему, состоящую из базисных, полубазисных и пиковых электростанций. В этом случае стоимость электроэнергии, производимой системой, представляет собой общие затраты, деленные на общую выработку электроэнергии всей электрогенерирующей системой, включающей в себе все виды рассматриваемых электростанций.

В качестве примера расчета технико-экономических показателей всего энергетического комплекса в [48] рассмотрена энергосистема располагаемой электрической мощностью 10 млн. кВт. Для упрощения расчетов принято, что ночная нагрузка всех АЭС одинакова для всех

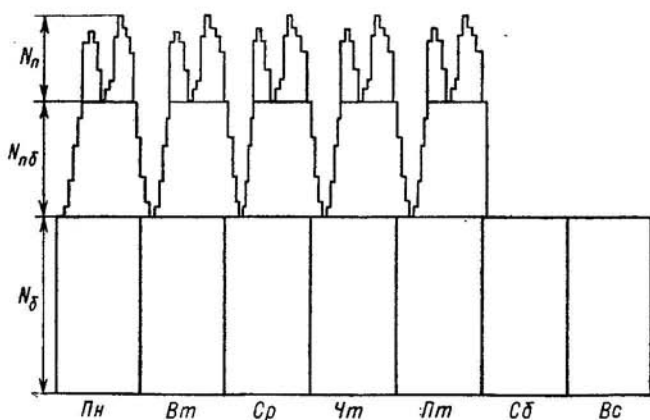


Рис. 7.4. Недельная нагрузка энергосистемы с традиционной структурой электрогенерирующих установок:

$N_б$ — базисная мощность; $N_{пб}$ — полубазисная мощность; $N_п$ — пиковая мощность

дней недели в течение всего года. Чтобы выяснить, какие преимущества дает вовлечение водорода в сферу производства электроэнергии, были выполнены сравнительные расчеты для двух энергетических комплексов: энергосистемы с традиционной структурой электрогенерирующих мощностей (рис. 7.4) и энергосистемы, состоящей из АЭС с пиковой водородной надстройкой (рис. 7.5).

Технико-экономические расчеты проводились при следующих исходных данных:

замыкающие затраты на топливо (в пересчете на условное): мазут — $47 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$, природный газ — $42 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$, уголь — $35 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$, ядерное топливо — $8 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$;

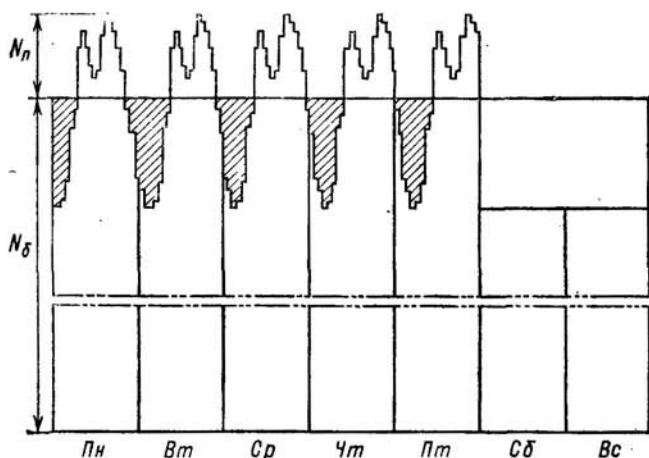


Рис. 7.5. Недельная нагрузка энергосистемы, состоящей из АЭС с пиковой водородной надстройкой

замыкающие затраты на электроэнергию при числе часов использования установленной мощности: $\tau_{\text{уст}} = 6500 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, $z^{\text{б}}_3 = 1,2 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$, $\tau_{\text{уст}} = 4000 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, $z^{\text{пб}}_3 = 2,1 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$ и $\tau_{\text{уст}} = 900 \text{ ч} \cdot \text{год}^{-1}$, $z^{\text{н}}_3 = 4,2 \text{ коп} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$;

удельные капиталовложения в установленную мощность: базисной АЭС — $250 \text{ руб} \cdot \text{кВт}^{-1}$, электролизера — $90 \text{ руб} \cdot \text{кВт}^{-1}$, пиковой водородной надстройки — $25 \text{ руб} \cdot \text{кВт}^{-1}$, газохранилища — $0,12 \text{ руб} \cdot \text{м}^{-3}$;

КПД электролизера $\eta_3 = 0,75$.

Технико-экономические показатели двух сравниваемых электрогенерирующих систем приведены в табл. 7.5. Анализ данных табл. 7.5 показывает, что расходы топли-

ва в двух сравниваемых электрогенерирующих системах мало отличаются друг от друга. Зато в атомно-водородном энергетическом комплексе органическое топливо полностью устранено из сферы производства электроэнергии. При этом приведенные затраты на производство электроэнергии в атомно-водородном энергетическом комплексе снижаются примерно на 15,5% по сравнению с традиционным способом производства электроэнергии.

Таблица 7.5. Техничко-экономические показатели сравниваемых электрогенерирующих систем

Показатель	Электрогенерирующая система	
	традиционная	атомно-водородная
Располагаемая мощность, МВт	10 000	10 000
В том числе:		
базисная	5550	8050 (АЭС)
полубазисная	3060	—
пиковая	1390	1950
Мощность электролизера, МВт	—	2500
Годовой отпуск электроэнергии, МВт·ч	$49,60 \cdot 10^6$	$49,60 \cdot 10^6$
В том числе:		
базисной	$36,08 \cdot 10^6$	$47,35 \cdot 10^6$
полубазисной	$12,24 \cdot 10^6$	—
пиковой	$1,28 \cdot 10^6$	$2,25 \cdot 10^6$
Суммарные капиталовложения, руб.	$1,94 \cdot 10^9$	$2,29 \cdot 10^9$
Суммарный расход топлива (в пересчете на условное топливо), т·год ⁻¹	$19,5 \cdot 10^6$	$20 \cdot 10^6$
В том числе:		
ядерного	$13,9 \cdot 10^6$	$20 \cdot 10^6$
органического	$5,6 \cdot 10^6$	—
Годовые расчетные затраты, руб·год ⁻¹	$754 \cdot 10^6$	$630 \cdot 10^6$
Удельные приведенные затраты на производство электроэнергии в системе в целом, коп·(кВт·ч) ⁻¹	1,52	1,27

Таким образом, использование водорода в качестве промежуточного носителя и накопителя энергии в схемах покрытия неравномерностей графика нагрузки может оказаться перспективным.

Следует отметить, что в некоторых случаях может оказаться целесообразным для решения этих задач использовать не только водород, но и другие искусственные энергоносители, получаемые на его основе, например аммиак и метанол. В частности, при использовании метанола в качестве топлива для ГТУ с целью производства пиковой электроэнергии можно осуществить эффективную регене-

рацию теплоты с повышением КПД ГТУ до 40—41% [136]. Кроме того, мстанол легче и дешевле транспортировать и хранить. Поэтому в некоторых случаях при наличии вблизи АЭС производств с большими ресурсами

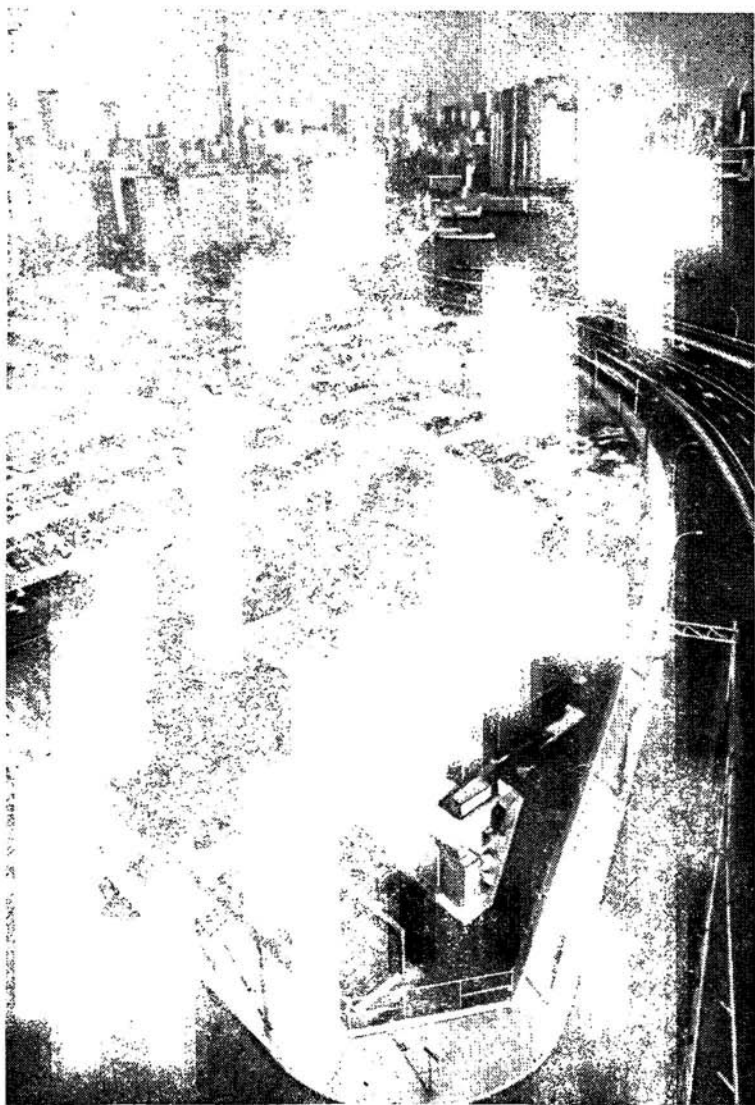


Рис. 7.6. Электростанция мощностью 4,5 МВт с использованием ЭХГ в Нью-Йорке

CO₂ производство метанола как носителя и накопителя энергии может оказаться более целесообразным. Наконец, водород и кислород, производимые из воды за счет энергии АЭС, могут использоваться для первичного и промежуточного перегрева пара, что позволяет использовать на АЭС более экономичные и менее дорогостоящие турбины. При этом КПД использования водорода может достигать 60—75 %, а эффективность аккумулирования электроэнергии — 50 %. В таких системах водород и кислород могут использоваться в течение всего времени работы АЭС, сам реактор работает в базовом режиме, а электролизер — в переменном. Рассматриваются и иные схемы АЭС с использованием водорода для покрытия переменной части графика нагрузки.

Во всех случаях вопрос о целесообразности применения той или иной схемы должен решаться путем детального системного анализа с учетом конкретных условий региона, для конкретной структуры электрогенерирующих и электропотребляющих мощностей и в сравнении с альтернативными, в том числе и «неводородными», вариантами решения тех же задач.

В настоящее время активно разрабатывается оборудование для исследования и реализации некоторых схем использования водорода для решения задач электроэнергетики. В частности, в 1977 г. в США была создана пилотная установка с ЭХГ мощностью 1 МВт. После этого начались работы по созданию демонстрационной станции с водородно-воздушными ЭХГ для производства пиковой электроэнергии мощностью 4,5 МВт в Нью-Йорке. Испытания различных систем станции начались в 1981 г., ее пуск запланирован на 1985 г. (см. рис. 7.6). К концу 90-х годов нашего столетия предполагается внедрение коммерческих станций такого типа, причем прогнозируемые капитальные затраты на них составляют 350—500 долл. США·кВт⁻¹ (в ценах 1982 г.) при полном КПД около 45 %.

В ФРГ создан экспериментальный водороднокислородный парогенератор тепловой мощностью 15 МВт с параметрами генерируемого пара 1223 К и 8 МПа для пилотной пиковой энергоустановки, создание которой запланировано на ближайшие годы.

Использование водорода для транспорта энергии

В некоторых зарубежных и отечественных публикациях предлагается использовать трубопроводный транспорт газообразного водорода для передачи больших потоков энергии. Экономические показатели

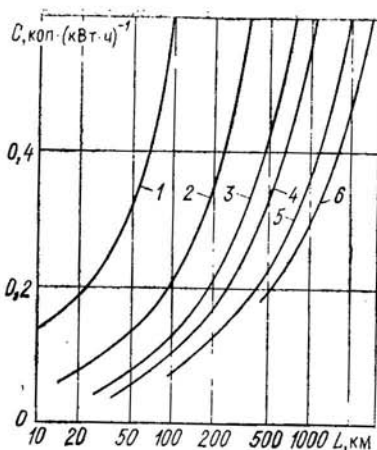


Рис. 7.7. Приведенные затраты на передачу электроэнергии по линиям электропередачи переменного тока:

1 — 10 МВт; 2 — 100 МВт; 3 — 500 МВт; 4 — 1000 МВт; 5 — 3000 МВт; 6 — 6000 МВт

трубопроводного транспорта водорода были рассмотрены в гл. 6. Ниже приводится сравнение затрат на передачу электроэнергии по ЛЭП с затратами на передачу энергии при трубопроводном транспорте.

Приведенные затраты на передачу электроэнергии по линиям электропередачи переменного тока разной мощности и длины показаны на рис. 7.7. Эти затраты включают расходы на саму линию и на концевые устройства.

Для передачи электроэнергии на сверхдальние расстояния (2000 км и более) более экономичными оказываются мощные линии передач постоянного тока. Для линии электропередачи постоянного тока Экибастуз — Центр напряжением 1500 кВ, мощностью 6 млн. кВт на расстояние 2414 км по проекту потери энергии составляют 15%, из них в концевых устройствах — 10%. Капитальные затраты на линии электропередачи превышают капитальные затраты на трубопроводы для

транспорта газа, поэтому определенный интерес представляет сравнение затрат на дальний магистральный транспорт энергии в виде электроэнергии и в виде водорода. При этом сравнение следует проводить с учетом КПД преобразования энергии водорода в электроэнергию на приемном конце магистрали. Такое сравнение приведено на рис. 7.8,

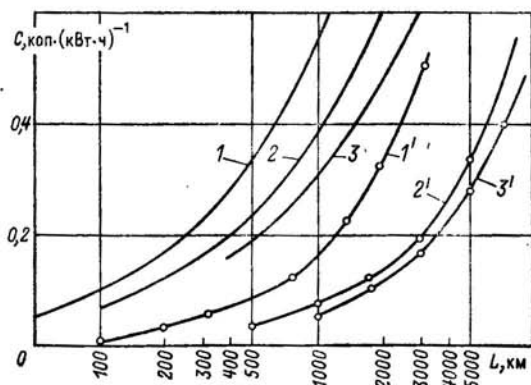


Рис. 7.8. Затраты на транспорт энергии по линиям электропередачи переменного тока (1 — 10^6 кВт; 2 — $3 \cdot 10^6$ кВт; 3 — $6 \cdot 10^6$ кВт) и по водородопроводу (1' — $d=530$ мм, 10^6 кВт; 2' — $d=1020$ мм, $3 \cdot 10^6$ кВт; 3' — $d=1420$ мм, $6 \cdot 10^6$ кВт)

где мощность, передаваемая водородом, определена по низшей теплоте сгорания при КПД преобразования теплоты в электроэнергию $\eta \approx 0,4$, характерном для современных ТЭС.

На рис. 7.8 видно, что расчетные затраты на магистральный транспорт водорода на большие расстояния при той же передаваемой мощности в 3—5 раз меньше, чем затраты на транспорт электроэнергии. Следует отметить, что стоимость транспорта энергии в виде водорода выше, чем в виде жидких его соединений (аммиака, метанола и т. д.). Если на приемном конце магистрали водород будет использован для производства электроэнергии с КПД $\geq 60\%$, эти стоимости будут близки. Вопрос о целесообразности применения того или иного вида транспорта энергии можно решить, только анализируя всю совокупность затрат от первичного энергисточника до конечного потребителя энергии на приемном конце магистрали. Многие авторы отмечают, что в некоторых случаях транспорт энергии в виде водорода оказывается конкурентоспособным с другими методами.

Применение водорода в автономной энергетике с использованием ЭХГ

Электрохимический генератор, часто называемый топливным элементом, является одним из наиболее перспективных устройств для использования водорода в автономных энергетических установках. Электрохимический генератор представляет собой источник тока, в котором осуществляется прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую. Основными качествами ЭХГ являются: высокий КПД, достигающий 80%; продолжительная непрерывная работа, определяемая в основном запасом топлива; способность к значительным и продолжительным перегрузкам без заметного снижения напряжения; умеренные рабочие температуры и давления; бесшумность работы и отсутствие каких-либо вредных выделений в окружающую среду; возможность использования в качестве окислителя кислорода воздуха [133].

Основным типом ЭХГ, разработка которого наиболее продвинута во всех странах и для всех задач, является водородокислородный (водородовоздушный). Такой ЭХГ как источник электроэнергии длительного непрерывного действия является предпочтительным как по энергетическим характеристикам, так и по конструктивно-технологическому исполнению.

В настоящее время ЭХГ применяются в энергоснабжении автономных объектов, для которых главными являются не экономические показатели, а массогабаритные, удельные энергетические и ресурсные характеристики. Сравнительно высокая стоимость таких ЭХГ определяется в основном единичным их выпуском, применением дорогостоящих катализаторов на основе драгоценных металлов (платины, палладия), материалов и комплектующих изделий, отвечающих исключительно жестким техническим и эксплуатационным требованиям объектов, на которых ЭХГ используются. Однако в настоящее время уже осуществляется переход к неплатиновым катализаторам, а технические и эксплуатационные требования к ЭХГ обычного народного хозяйства назначения значительно проще. Все это в сочетании с серийным выпуском, вероятно, приведет к снижению стоимости ЭХГ.

В некоторых работах водородным энергосистемам с ЭХГ отводится заметная роль в электроснабжении городов и промышленных центров в связи с высоким КПД ЭХГ, а также возможностью децентрализованного производства электроэнергии вблизи мест ее потребления, экологической чистотой ЭХГ и малой зависимостью его КПД от по-

минальной мощности. Перспективным направлением использования ЭХГ может явиться создание систем электролизер — ЭХГ для накопления энергии в периоды недогрузки базовых АЭС и последующего покрытия пиковых нагрузок. Та же система электролизер — ЭХГ может быть использована для выравнивания мощности электростанций на возобновляемых источниках энергии (ветер, солнце, приливы).

Одной из важных задач создания энергоустановок с ЭХГ для любых областей применения является обеспечение их водородом. С автономными установками, особенно передвижными и транспортными, дело обстоит особенно сложно. При этом в зависимости от типа ЭХГ предъявляются определенные требования к составу питающих его газов. Они не должны содержать соединений фосфора, серы и мышьяка, отравляющих катализаторы. Для низкотемпературных и среднетемпературных ЭХГ с водно-щелочным электролитом недопустимы также вредные примеси CO и CO_2 , образующие со щелочью карбонаты. При водно-кислотном электролите присутствие CO_2 и небольших количеств CO допускается. От подобных ограничений по составу рабочих газов свободны только высокотемпературные ЭХГ с расплавленным карбонатным и твердым окисным электролитом. Инертные примеси к рабочим газам допустимы, но они снижают мощность и отчасти экономичность ЭХГ.

В ряде случаев для ЭХГ могут оказаться применимыми системы с получением водорода на месте потребления. Разработка систем с получением водорода в энергоустановке ведется главным образом для случаев, когда требуется максимальная независимость от баз снабжения.

В опытных установках с ЭХГ на органическом топливе используются известные способы выработки водородсодержащих газов — каталитическая конверсия с водяным паром (риформинг) и пиролиз. Конверсия помимо топлива требует второго исходного компонента — воды. Для этого способа технологически наиболее благоприятным сырьем является метанол. В различных странах разработано несколько опытных установок с ЭХГ на метаноле с КПД конверсии до 80% при производительности 3—5 $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ чистого водорода. Удельный расход метанола в таких установках 0,33—0,37 $\text{кг} \cdot (\text{кВт} \cdot \text{ч})^{-1}$. Серьезным недостатком метанола является высокая токсичность.

Ввиду присутствия в продуктах конверсии углеводородов, CO и CO_2 для ЭХГ со щелочным электролитом водород должен быть выделен из конвертированного газа в чистом виде. Почти идеально чистый водород получается при его очистке диффузией через мембраны из сплавов палладия и некоторых других металлов. В отдельных случаях целесообразна комбинация этой системы с предварительной сорбционной очисткой газа от CO_2 . Однако любые системы очистки водорода от газообразных примесей сильно усложняют энергоустановку и снижают КПД системы. Поэтому становятся очень важными работы по созданию ЭХГ с кислым электролитом, для которых системы газоочистки могут быть значительно упрощены [133].

Второй из отмеченных способов получения водорода из органических топлив — пиролиз. Преимущество этого способа применительно к передвижным установкам заключается в отсутствии второго компонента — воды, что должно существенно упростить эксплуатацию. Получаемый в результате пиролиза газ по пути в ЭХГ проходит сероочистку и метанатор для снижения до минимума содержания CO .

К носителям водорода, используемым в автономных энергоустановках, относится также аммиак. Его термokatалитическое разложение при 773—973 К дает смесь азота и водорода в объеме соотношении 1:3. Эта смесь после сорбционной очистки от остатков не-

разложившегося аммиака может без разделения направляться в ЭХГ. Опытные энергоустановки с ЭХГ на аммиаке разработаны в ряде стран. Преимуществом аммиачной системы питания водородом является ее простота. Недостатки аммиака — химическая агрессивность и повышенные требования к технике безопасности при хранении.

В зависимости от задач, решаемых с помощью автономной энергоустановки с ЭХГ, могут применяться и другие системы их питания водородом, например гидридные системы хранения.

В настоящее время капитальные затраты в энергоустановки с ЭХГ весьма велики, и поэтому их применение ограничивается специальными автономными системами. Точные оценки масштабов их применения как в крупной, так и в малой энергетике затруднительны. Однако следует ожидать, что потребление водорода электрохимическими генераторами вплоть до 2000 г. будет невелико. При этом значительная часть водорода для автономных ЭХГ будет вырабатываться из его химических соединений непосредственно в составе энергоустановки.

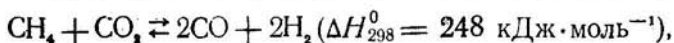
Системы аккумулирования и дальнего транспорта теплоты

Расширение использования капиталоемких энергоисточников (ядерных, угольных, солнечных и т. д.) с относительно низкими топливными и эксплуатационными расходами делает весьма актуальными задачи крупномасштабного аккумулирования теплоты, ее последующего использования для покрытия неравномерной части графика потребления энергии и увеличения радиуса эффективной передачи потребителям. Принципиально возможно решение некоторых из этих задач с использованием систем производства водорода и других жидких и газообразных энергоносителей на его основе. При этом могут использоваться как замкнутые, так и разомкнутые схемы транспорта энергоносителя. При использовании разомкнутых схем (транспорт в одну сторону) полученный за счет энергии первичного источника энергоноситель (например, метанол, аммиак, смесь газообразных H_2 и CO и т. д.) у потребителя используется полностью в процессах производства энергии (тепловой и электрической) и химического синтеза. В замкнутых схемах после передачи потребителю энергии отработанный энергоноситель возвращается к источнику энергии для повторного использования.

Одним из наиболее эффективных путей решения задачи аккумулирования и дальнего транспорта теплоты является использование хемотермических систем [10, 135, 137]. В таких системах аккумулирование теплоты осуществляется путем проведения эндотермической химической реакции с большим тепловым эффектом, а ее передача потребителю — путем проведения обратной реакции с выделением теплоты. Во многих случаях и прямая, и обратная реак-

ции проводятся на катализаторах. В таких системах хранение и транспорт энергии осуществляются путем хранения и транспорта продуктов прямой реакции. В настоящее время предложено большое количество различных хемотермических систем (ХТС) для решения разнообразных задач: передачи теплоты, преобразования теплоты низкого потенциала в теплоту высокого потенциала, регенерации теплоты и ее аккумулирования и т. д.

Одной из наиболее перспективных для крупномасштабных процессов аккумулирования и транспорта тепла является ХТС, основанная на процессах конверсии и синтеза метана на катализаторах



реализуемых при температурах 700—1200 К. В качестве высокотемпературного источника теплоты для таких систем могут быть использованы ВТЯР или уголь. Важными достоинствами этой ХТС являются высокая энергоемкость и скорость протекания прямой и обратной реакций на катализаторах, отсутствие необходимости разделения компонентов при хранении и транспортировке, практически полное отсутствие вредных побочных реакций, относительно низкая стоимость исходного сырья, возможность использования недефицитных материалов, а также то, что процессы конверсии метана хорошо освоены промышленностью.

Обратная реакция — метанирование — не столь хорошо освоена, как прямая, и здесь предстоит разработать стойкие и эффективные катализаторы, способные работать при температурах до 1000 К при больших объемных скоростях продуктов и высоком содержании СО и СО₂ на входе в метанатор. В настоящее время в химической промышленности применяются процессы каталитического гидрирования СО и СО₂ в метан (метанирования) для удаления небольших количеств СО и СО₂ (до 2%) из водорода или азотоводородных смесей, однако используемые для этого катализаторы с высоким содержанием никеля и метанаторы не пригодны для работы с газовыми смесями, содержащими более 2,5% СО и СО₂ [10].

В установках метанирования для выделения теплоты содержание окислов углерода на входе достигает 30% и более, что приводит к необходимости разработки специально предназначенных для этих систем аппаратов и катализаторов. В лабораторных установках эти процессы реализованы, испытания отечественных промышленных ката-

лизаторов, разработанных Государственным институтом азотной промышленности в смесях с содержанием СО до 20%, показали техническую возможность реализации этих процессов и устройств. В ФРГ в ядерном центре в г. Юлихе создана пилотная установка «Адам-1—Ева-1» для отработки в едином замкнутом цикле режимов работ риформера и метанатора [138] (рис. 7.9). Технико-экономический анализ возможности использования таких систем для

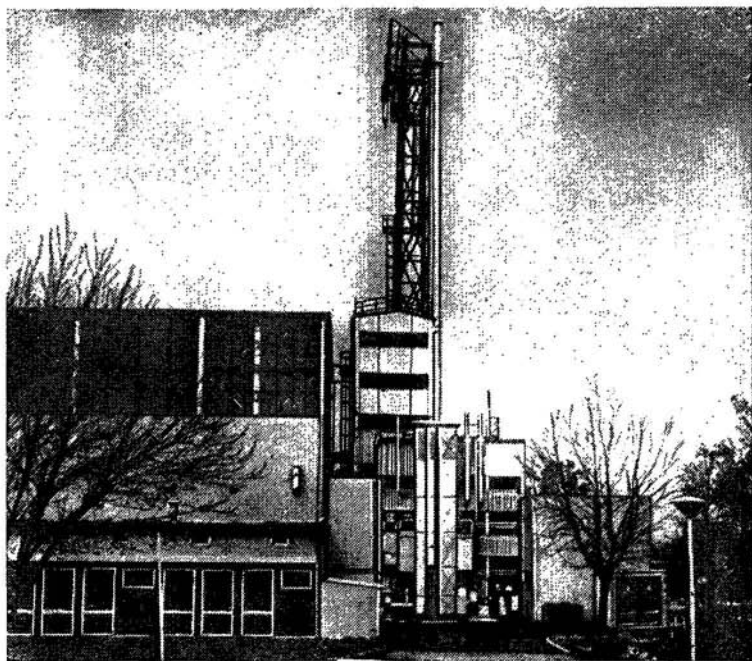


Рис. 7.9 Пилотная установка «Адам-1 — Ева-1» в Ядерном исследовательском центре ФРГ (г. Юлих) для исследования хемотермического транспорта энергии [137]

дальнего транспорта теплоты (в радиусе около 250 км) от АЭС с ВТГР, выполненный в [135, 10], показывает, что атомные станции дальнего теплоснабжения с такими ХТС могут быть конкурентоспособными с ТЭЦ и районными котельными на газомазутном топливе при стоимости газомазутного топлива от 30 до 70 руб. $\cdot$ т⁻¹ в пересчете на условное топливо в зависимости от числа часов использования и тепловой мощности. Системы дальнего транспорта

и аккумуляции теплоты с использованием ХТС могут применяться не только для дальнего теплоснабжения, но и для производства на месте потребления пиковой электроэнергии, например в паротурбинном цикле. Исследования отечественных [135, 137] и зарубежных [138] авторов указывают на перспективность использования таких систем для аккумуляции и дальнего транспорта теплоты.

Следует отметить, что в некоторых случаях, особенно при использовании в качестве первичного источника энергии угля, может оказаться целесообразной разомкнутая схема дальнего транспорта теплоты и энергоносителя потребителю. В этом случае полученная в процессе переработки угля смесь СО и водорода по трубам доставляется к потребителю теплоты, где в метанаторе происходит процесс метанирования с выделением теплоты и получением метана, который может быть использован на месте для производства энергии или направлен потребителю. При таком использовании ХТС на месте потребления вытесняется мазутное топливо и отсутствует трубопровод для обратного транспорта метана, что в ряде случаев может оказаться существенным.

Хемотермические аккумуляторы теплоты могут применяться для создания маневренных и пиковых установок на базе ВТГР для выработки электроэнергии, а также в энергетических установках с использованием других источников энергии, в том числе и характеризующихся большой неравномерностью мощности источника (например, солнечных электростанций). Атомные маневренные установки с ВТГР и регенерируемым энергоносителем по имеющимся оценкам [135] оказываются достаточно экономичными и эффективными. В целом перспективы внедрения в близком будущем систем дальнего транспорта теплоты с использованием процессов и аппаратов водородной энергетики вначале от угольных источников энергии, а затем и от ВТЯР достаточно благоприятны.

Прочие области применения водорода в энергетике

В настоящее время существует довольно большое число работ, в которых предлагается еще ряд новых возможных областей применения синтетического водорода в энергетике. Эти области не могут по масштабам потребления в достаточно близкой перспективе (до конца нашего века) приблизиться к обсуждавшимся выше потребителям. Некоторые из них кратко рассмотрены ниже.

Автономные энергетические системы. Сочетание АЭС или другого автономного источника энергии с производством водорода из воды позволяет создать в труднодоступных районах, не имеющих собственных топливных ресурсов автономные поселения (или системы поселений), имеющие связь с «большой землей» с наперед заданной периодично-

стью, полностью обеспеченные электроэнергией и топливом (моторным и для бытового потребления). Ввиду трудности и большой стоимости доставки больших количеств топлива в такие районы применение в качестве топлива водорода, производимого из воды на месте, может оказаться там экономически оправданным задолго до того, как это станет целесообразным на «большой земле». В качестве примера можно указать на принципиальную возможность создания в труднодоступных районах предприятий по разработке рудных месторождений и переработке руды с использованием электроэнергии и водорода, производимых на месте.

Создание таких систем требует разработки многих вопросов технологии производства и потребления водорода. Технико-экономический анализ целесообразности создания автономных энергетических систем должен проводиться специально для каждого конкретного случая.

Применение водорода для бытового потребления. В ряде публикаций предлагается использовать водород в быту в качестве топлива, а в некоторых случаях также и для производства электроэнергии.

Опыт использования бытового газа, богатого водородом, имеется. Разрабатываются каталитические горелки для использования водорода в качестве бытового топлива и каталитические панели для водородных систем отопления [139, 140]. Генерирование электроэнергии для бытовых целей можно осуществить с помощью топливных водородно-воздушных элементов. Водородопровод может стать единственной магистралью, обеспечивающей энергопотребление в быту [119]. Некоторые авторы утверждают, что водород может легко взять на себя всю бытовую нагрузку, включая и ту ее часть, которая покрывается сейчас с помощью электричества. Следует, однако, отметить, что использование водорода в быту как топлива наталкивается на ряд трудностей. Горение водорода отличается рядом особенностей, в частности высокой скоростью горения, широким диапазоном концентрации воспламеняющихся и взрывоопасных смесей, низкой излучательной способностью пламени и т. д., затрудняющих его использование в быту.

В настоящее время во многих лабораториях разрабатываются устройства для обеспечения бытового потребления водорода, однако не следует ожидать, что они в скором времени найдут широкое применение, так как водород является (и останется в будущем) довольно дорогим топливом.

7.3. Использование водорода в химии и других отраслях народного хозяйства

Как было отмечено в гл. 1, крупнейшими потребителями водорода в перспективе останутся химическая промышленность (производство аммиака и метанола), нефтеперерабатывающая промышленность и металлургия. Переход этих отраслей на водород, производимый за счет энергии АЭС и угля, связан с изменением технологии производства, поэтому для оценки целесообразности широкого использования водорода, получаемого из воды, в той или иной отрасли сравнение следует проводить по изменению затрат на конечную продукцию (аммиак, метанол и т. д.), а не по стоимости водорода.

Рассмотрим в качестве примера оценки эффективности замещения природного газа электролитическим водородом в

химической промышленности в процессах производства аммиака и метанола.

При традиционном способе производства на 1 т аммиака расходуется 980 м³ природного газа, из которых 56% используется как сырье, а 44% — как топливо.

Рассмотрим вопрос о целесообразности замещения природного газа товарным водородом для установки производительностью 1000 т/сут NH₃. Изменение технологии, связанное с использованием товарного водорода, состоит в исключении секции производства синтез-газа из природного газа (состав синтез-газа: 74% H₂, 24,7% N₂, 1% CH₄, 0,3% Ar) и замене ее секцией производства синтез-газа путем разделения воздуха и смешения получаемого азота и аргона с товарным водородом (состав синтез-газа: 74,8% H₂, 24,9% N₂, 0,3% Ar).

Структура затрат на производство 1000 т NH₃ при том и другом способе производства приведена ниже для установки производительностью 1000 т NH₃ в день по данным Американского института технологии газа (в ценах 1975 г.)

А. Традиционный способ производства

1. Затраты электроэнергии и топлива в пересчете на условное топливо: в секции производства синтез-газа 468 т топлива (природного газа), 70 тыс. кВт·ч электроэнергии; в секции синтеза аммиака 72 т топлива (природного газа), 30 тыс. кВт·ч электроэнергии.

2. Затраты сырья на 1000 т NH₃ (в пересчете на условное топливо): 720 т природного газа (0,72 т на 1 т NH₃).

3. Капитальные затраты: в секции производства синтез-газа 25·10⁶ долл. США, в секции синтеза аммиака 20·10⁶ долл. США. Суммарные капитальные затраты: 45·10⁶ долл. США.

Б. Производство с использованием товарного водорода

1. Затраты электроэнергии и топлива в пересчете на условное топливо: в секции разделения воздуха — 120 тыс. кВт·ч электроэнергии; в секции синтеза аммиака 72 т топлива, 30 тыс. кВт·ч электроэнергии.

2. Затраты сырья на 1000 т NH₃ (в пересчете на условное топливо): 720 т товарного водорода (0,72 т на 1 т NH₃).

3. Капитальные затраты: в секции разделения воздуха 5·10⁶ долл. США, в секции синтеза аммиака 20·10⁶ долл. США. Суммарные капитальные затраты 25·10⁶ долл. США.

Расчетные затраты на производство 1 т NH₃ определяются по формуле

$$z = 0,25k_{уд} + C_{топл}D_{топл} + C_{эл}D_{эл} + C_сD_с, \quad (7.2)$$

где $k_{уд}$ — удельные капитальные затраты, долл. США на 1 т NH₃ в год; 0,25 — коэффициент, учитывающий нормативный коэффициент эффективности капиталовложений (0,15), текущие ремонты, годовые амортизационные отчисления, заработную плату и другие расходы; C — стоимость топлива, электроэнергии, сырья в пересчете на условное топливо; D — удельный расход топлива, электроэнергии, сырья в пересчете на условное топливо на 1 т продукта.

Принимая количество дней работы установок в году одинаковым и равным 300, получаем годовую производительность установок 300 тыс. т NH₃ и удельные капитальные затраты для варианта А $k_{уд} = 150$ долл. США на 1 т NH₃ в год и для варианта Б $k_{уд} = 83,3$ долл. США на 1 т NH₃ в год. Расчетные затраты в вариантах А и Б, долл. США на 1 т NH₃, равны

$$z_A = 37,5 + 1,26C_{пр.газ} + 100C_{эл};$$

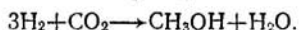
$$z_B = 20,8 + 150C_{эл} + 0,07C_{топл} + 0,72C_{H_2}.$$

Условие равенства расчетных затрат на производство 1 т NH_3 обоими способами приводит к следующему значению C_{H_2} :

$$C_{\text{H}_2} \approx 23,2 + 1,75 C_{\text{пр.газ}} - 69,5 C_{\text{эл}} - 0,1 C_{\text{топл}}. \quad (7.3)$$

Таким образом, при стоимости природного газа в пересчете на условное топливо около 50 долл. США за 1 т, стоимости электроэнергии $C_{\text{эл}} = 4$ цент. (кВт·ч)⁻¹ и использовании природного газа в качестве топлива в колонне синтеза аммиака использовать товарный водород для производства аммиака целесообразно при его стоимости ниже 103 долл. США за 1 т в пересчете на условное топливо. Если же считать, что стоимость товарного водорода в перспективе будет составлять 200 долл. США за 1 т в пересчете на условное топливо, то его потребление в процессе синтеза аммиака станет целесообразным при стоимости природного газа на месте потребления в пересчете на условное топливо выше 107 долл. США за 1 т. В условиях СССР трудно ожидать такой стоимости природного газа на внутреннем рынке в пределах текущего столетия, особенно если учесть, что массовое производство аммиака (в том числе и для экспорта) может базироваться на новых заводах, располагаемых вблизи основных крупных месторождений газа, где он достаточно дешев.

Синтез метанола с использованием водорода, полученного из воды, требует в качестве сырья кроме водорода еще и углерода или окиси (двуокиси) углерода. Если использовать двуокись углерода, производимую в качестве побочного продукта в металлургии (в кислородных конвертерах) или в процессах синтеза аммиака, то возможно производство метанола на основе реакции



При этом на 1 т метанола требуется по различным данным от 0,065 до 0,09 т водорода. Пересчитанная по оценкам Института электроэнергетики США [9] стоимость метанола, получаемого с использованием электролитического водорода, составляет около 4,5 коп. л⁻¹. При стоимости природного газа в пересчете на условное топливо выше 42 руб. т⁻¹ по данным [9] экономически оправдано использование электролитического водорода (производимого по перспективной технологии) для производства CH_3OH при наличии больших резервов CO_2 как побочного продукта. Такая стоимость природного газа уже приближается к величине замыкающих затрат на природный газ в европейской части СССР. Однако перспективы оказываются менее благоприятными при сравнении с массовым производством метанола в районах вблизи крупных газовых месторождений, где стоимость природного газа за тонну условного топлива может оцениваться на 8—10 руб. ниже, чем в центре европейской части СССР.

В силу различий в методах экономических оценок, принятых в США и СССР, приведенную выше пороговую величину стоимости природного газа нельзя считать достаточно точной для условий СССР. Однако вывод о том, что получаемый из воды товарный водород начнет вытеснять природный газ из процессов производства метанола раньше, чем из процессов синтеза аммиака, можно считать достаточно обоснованным. Следует также отметить, что возможно массовое производство метанола в районах дешевого угля, где более рационально использовать синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), получаемый в процессе газификации угля.

Стоимость водорода, производимого для нужд НПЗ и потребляемого на НПЗ, по различным данным колеблется в пересчете на условное топливо от 30 до 100 руб. т⁻¹ и

более. В связи с тем что потребление товарного водорода на НПЗ не связано с существенным изменением технологии производства, следует ожидать, что НПЗ смогут стать потребителями товарного водорода при его стоимости меньше $100 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$ на месте потребления в пересчете на условное топливо. По мере роста цен на нефть и нефтепродукты НПЗ станут потребителями и более дорогого товарного водорода [17, 142].

Таким образом, следует ожидать, что в СССР рост крупномасштабного потребления товарного водорода, производимого из воды, будет происходить в первую очередь за счет предприятий по производству метанола и НПЗ, а по мере удешевления товарного водорода — за счет заводов по производству аммиака, расположенных в Европейской части СССР. На близкую перспективу можно ожидать и промежуточного решения — использования теплоты атомных реакторов для конверсии метана, что позволит сократить почти вдвое расход природного газа.

В металлургии наибольшее количество водорода используется в процессах прямого восстановления железа из руды [13]. В настоящее время существует несколько заводов по производству железа прямым восстановлением его из руды водородом. По данным Американского института технологии газа общее производство железа таким способом в мире составляло в 1974—1975 гг. $5265 \text{ тыс. т} \cdot \text{год}^{-1}$, из них $1045 \text{ тыс. т} \cdot \text{год}^{-1}$ производилось в США. Предполагается, что в будущем производство железа прямым восстановлением из руд возрастет в мире до $47 \text{ млн. т} \cdot \text{год}^{-1}$, при этом годовое потребление водорода для этого производства возрастет с $0,2 \cdot 10^6 \text{ т}$ в 1975 г. до $2 \cdot 10^6 \text{ т}$ [9]. В соответствии с технологией прямого восстановления на 1 т производимого железа расходуется 0,043 т водорода, (в пересчете на условное топливо) и в настоящее время для этой цели используется восстановительный газ, получаемый конверсией природного газа и содержащий 74% водорода.

Некоторые проработки, выполненные в СССР и в США, указывают на экономическую целесообразность создания энерготехнологических комплексов для производства железа прямым восстановлением из руды [13]. Наиболее экономичный способ получения восстановительного газа — конверсия природных топлив с использованием ВТГР. Достоинством металлургических комплексов с производством водорода является возможность использовать также и кислород, получаемый в процессе разложения воды, например для кислородных конвертеров. Создание таких

энерготехнологических комплексов является одним из наиболее перспективных направлений водородной энерготехнологии [143].

7.4. Использование водорода в межотраслевых энерготехнологических комплексах

Опыт показывает, что внедрение новой технологии требует в ряде случаев пересмотра сложившихся структур производства. Поскольку водород является одновременно и энергоносителем, и сырьем для химического синтеза, раздельная оптимизация систем производства электроэнергии и химической продукции оказывается недостаточно эффективной. Более эффективными с точки зрения минимума народнохозяйственных затрат являются комплексы, вырабатывающие два или более целевых продукта.

В качестве примера такого подхода в [48] рассмотрен межотраслевой энерготехнологический комплекс, вырабатывающий электроэнергию по заданному графику и аммиак при использовании водорода в качестве промежуточного энергоносителя и сырья для получения аммиака. Экономические показатели такого комплекса сопоставлены с показателями традиционной раздельной системы получения

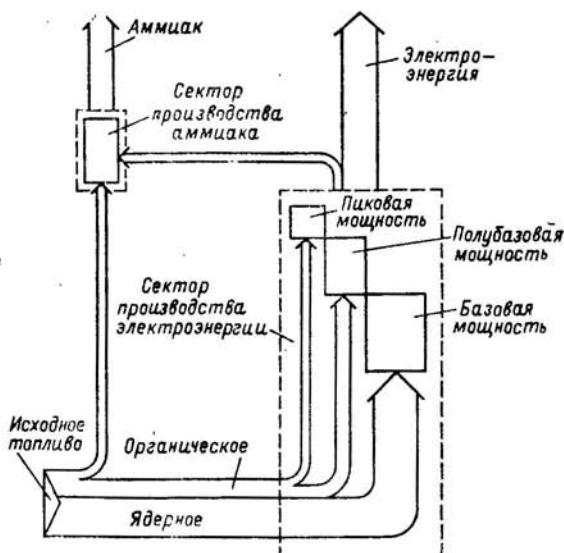


Рис. 7.10. Структурная схема энерготехнологического комплекса (исходный вариант)

этих продуктов, в которой сырьем для производства аммиака является природный газ (рис. 7.10).

В течение ближайших 10—15 лет для энергосистем будет, по-видимому, характерна 40—50%-ная ночная разгрузка в течение всех рабочих суток и аналогичная круглосуточная разгрузка в нерабочие сутки, когда значительно сокращается потребление энергии промышленными предприятиями. Реальный суточный график электрической нагрузки энергосистемы приведен на рис. 7.11. Базисная часть графика будет покрываться наиболее экономичными

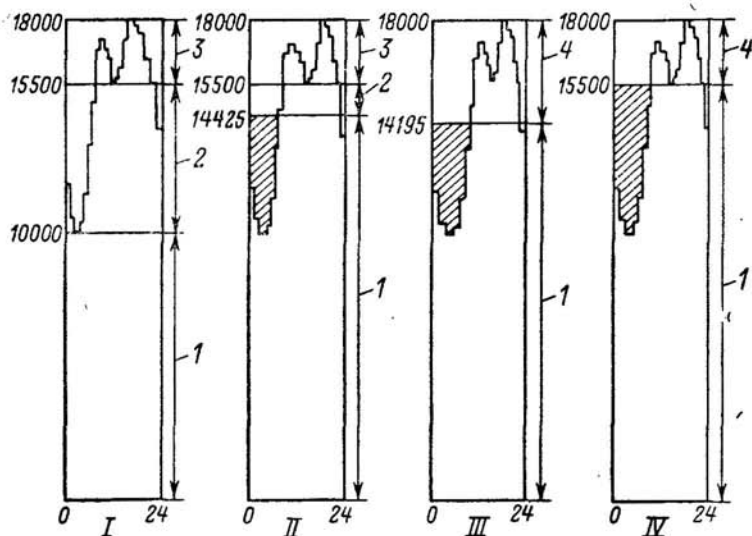


Рис. 7.11. График электрической нагрузки энергосистемы:

1 — базисная мощность; 2 — полубазисная мощность; 3 — пиковая мощность; 4 — водородоперегрузочная мощность; I—IV — варианты в соответствии с табл. 7.6.

электростанциями энергосистемы (например; АЭС), а покрытие переменной части графика будет производиться полубазисными, в основном работающими на угле и мазуте, и пиковыми электростанциями на газе.

Предметом дальнейшего рассмотрения является оптимизация структуры электрогенерирующих мощностей энергосистемы с учетом потребностей промышленности по производству аммиака.

Схема внутренних и внешних связей рассматриваемого энергопромышленного комплекса по производству двух видов продукции — электроэнергии и аммиака — показана на рис. 7.12. Принципиальная технологическая схема энер-

гопромышленного комплекса по производству электроэнергии и аммиака поясняется рис. 7.13.

Изменение технологии производства аммиака, связанное с использованием водорода, заключается в исключении секции производства синтеза-газа из природного газа и замене ее секцией производства синтез-газа путем разделения воздуха и смешения получаемого азота и аргона с водородом (как в примере, рассмотренном в § 7.3).

Что касается производства электроэнергии, то, как и в § 7.2, традиционная энергосистема, состоящая из электро-

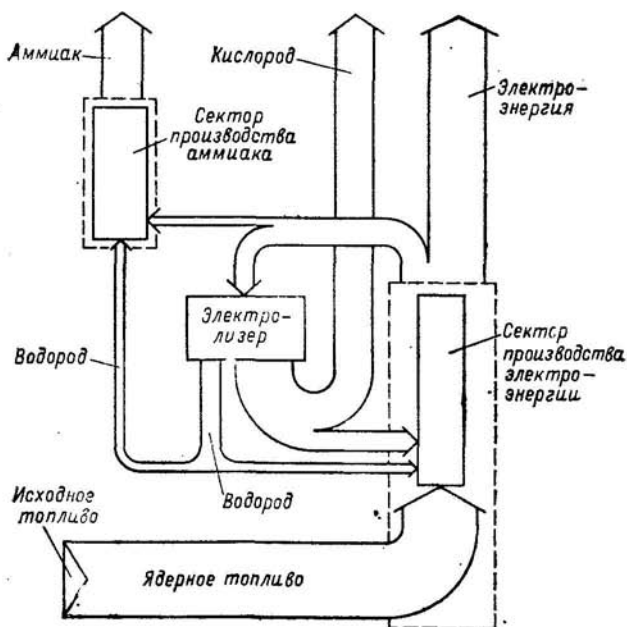


Рис. 7.12. Структурная схема энерготехнологического комплекса (вариант полного включения водорода)

станций различных типов (базисной, полубазисной и пиковой) для покрытия как постоянной, так и переменной части графика электрической нагрузки, заменяется энергосистемой только с базисными АЭС. Предполагается, что покрытие пиковых нагрузок реализуется путем повышения начальной температуры пара. Перегрев пара в изобарном процессе осуществляется смешением высокотемпературных продуктов сгорания в кислороде водорода, полученного электролитически в часы провала нагрузки, с насыщенным паром от АЭС.

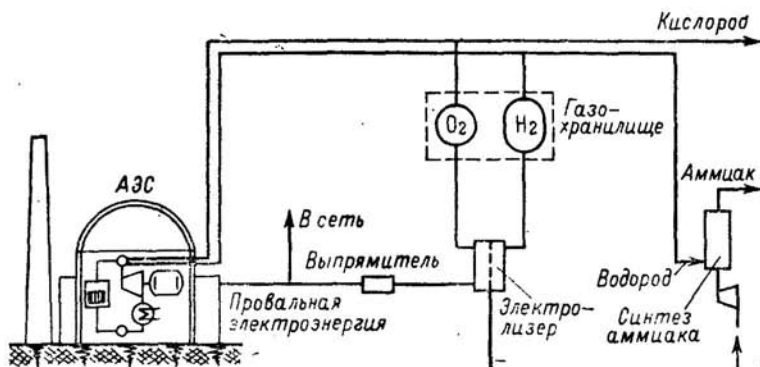


Рис. 7.13. Принципиальная схема энерготехнологического комплекса

При выполнении технико-экономических расчетов были соблюдены условия энергетической и экономической сопоставимости рассматриваемых вариантов как по объему производства продукции, так и по методологии расчетов: обеспечение одинакового производственного эффекта у потребителей (одинаковый отпуск электроэнергии и аммиака);

учет изменения затрат в рассматриваемых и смежных отраслях народного хозяйства.

Для определения экономического эффекта, достигаемого вовлечением водорода в сферу производства электроэнергии и аммиака, были выполнены сравнительные расчеты для четырех вариантов межотраслевого энергопромышленного комплекса:

I. Раздельные отрасли с традиционной структурой электрогенерирующих мощностей и производством аммиака из природного газа.

II. Энерготехнологический комплекс с максимальным вовлечением водорода в сферу производства аммиака.

III. Энерготехнологический комплекс с максимальным вовлечением водорода в сферу производства электроэнергии.

IV. Энерготехнологический комплекс с одновременным вовлечением водорода в сферу производства аммиака и электроэнергии.

Технико-экономические расчеты проведены при тех же исходных данных, что и в § 7.2 и 7.3. Стоимость агрегата для производства аммиака (1360 т NH_3 в сутки) принималась равной $75 \cdot 10^6$ руб. Результаты расчета технико-экономических показателей сравниваемых вариантов систем приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6. Технико-экономические показатели энерготехнологических комплексов по производству электроэнергии и аммиака

Показатель	Вариант			
	I (исходный)	II (максимальное по: лечение H_2 в сектор производства аммиака)	III (максимальное вовлечение H_2 в сектор производства электроэнергии)	IV (полное вовлечение водорода*)
Располагаемая мощность энергосистемы, МВт	18 000	18 000	18 000	18 000
В том числе:				
базисная	10 000 (АЭС)	14 250 (АЭС)	14 490 (АЭС)	15 500 (АЭС)
полубазисная	550 (ТЭС)	1250 (ТЭС)	—	—
пиковая	2500 (ТЭС)	2500 (ТЭС)	3510 (ВГ) *	2500 (ВГ)
Мощность электролизера, МВт	—	4250	4490	5500
Годовое производство электроэнергии, кВт.ч	89, 3 · 10 ⁶	89, 3 · 10 ⁶	89, 3 · 10 ⁶	89, 3 · 10 ⁶
Годовое производство аммиака, т	1, 12 · 10 ⁶	1, 12 · 10 ⁶	1, 12 · 10 ⁶	1, 12 · 10 ⁶
Суммарные капиталовложения, руб.	3750 · 10 ⁶	4430 · 10 ⁶	4360 · 10 ⁶	4520 · 10 ⁶
В том числе:				
сектор производства электроэнергии	3490 · 10 ⁶	3630 · 10 ⁶	4100 · 10 ⁶	3790 · 10 ⁶
сектор производства аммиака	260 · 10 ⁶	800 · 10 ⁶	260 · 10 ⁶	730 · 10 ⁶

Показатель	Гарант		
	I (исходный)	II (максимальное поглощение H_2 в сектор производств аммиака)	III (максимальное поглощение H_2 в сектор производств азота и энергии)
IV (полное вовлечение водорода*)			
Суммарный годовой расход топлива, т·год ⁻¹ в пересчете на условное топливо	37,1·10 ⁶	37,8·10 ⁶	38,0·10 ⁶
В том числе:			
ядерного	25,0·10 ⁶	35,6·10 ⁶	36,0·10 ⁶
органического	12,1·10 ⁶	2,2·10 ⁶	2,0·10 ⁶
В том числе:			
сектор производства электроэнергии	10,1·10 ⁶	2,2·10 ⁶	—
сектор производства аммиака	2,0·10 ⁶	—	2,0·10 ⁶
Годовые расчетные затраты, руб·год ⁻¹	1520·10 ⁶	1360·10 ⁶	1300·10 ⁶
В том числе:			
на производство электроэнергии	1357·10 ⁶	1170·10 ⁶	1137·10 ⁶
на производство аммиака	163·10 ⁶	190·10 ⁶	163·10 ⁶
Удельные приведенные затраты:			
на электроэнергию, коп·(кВт·ч) ⁻¹	1,52	1,31	1,27
на аммиак, руб·т ⁻¹	145,5	169,6	145,5
			160,7

* При определении технико-экономических показателей энерготехнологического комплекса затраты, связанные с производством, транспортом и хранением водорода, пропорционально отнесены к секторам по производству, в электроэнергетику и аммиака, III — водородный ресурс.

Как видно из данных табл. 7.6, суммарные капиталовложения в вариантах II—IV выше, чем начальные затраты на традиционное производство. Расход ядерного горючего в этих вариантах, как и следовало ожидать, больше, чем в варианте I. Повышение расхода ядерного горючего вызвало повышение суммарного расхода топлива (в пересчете на условное топливо) почти на 3,2%.

Тем не менее, несмотря на перерасход капиталовложений и повышение расхода ядерного горючего, все варианты энерготехнологических комплексов с вовлечением водорода более экономичны (на 10—17%), чем традиционная система раздельного производства электроэнергии и аммиака. Наибольшая экономия достигается в варианте с одновременным вовлечением водорода в сферу производства электроэнергии и аммиака (вариант IV). При этом полностью вытесняется органическое топливо.

Приведенные выше расчеты [48] носят предварительный характер, многие решения требуют углубленной дальнейшей проработки, однако очевидно, что комплексный энерготехнологический подход к развитию различных отраслей народного хозяйства может оказаться наиболее экономичным. Использование водорода позволяет создавать такие энерготехнологические комплексы и наиболее экономичным путем решать проблемы энергообеспечения. Одним из существенных достоинств межотраслевых атомно-водородных энерготехнологических комплексов является однотипность технических решений и энергетического оборудования. Важно подчеркнуть, что создание энерготехнологических межотраслевых комплексов может оказаться целесообразным уже при сегодняшней конъюнктуре и требует глубоких и всесторонних научных исследований и опытно-конструкторских проработок.

7.5. Перспективы применения водорода и синтетических топлив в автомобильном транспорте

Современный транспорт потребляет около трети мировой добычи нефти. При этом автомобили, численность которых во всем мире превысила $3 \cdot 10^8$, являются одними из основных потребителей нефтяного топлива. В перспективе ожидается дальнейшее увеличение всех видов автомобильных перевозок. Количество токсичных выбросов автомобильным транспортом в некоторых крупных городах мира уже сейчас превышает предельно допустимые санитарные нормы.

В СССР потребление нефтяных видов топлива автомобильным транспортом превышает 100 млн. т·год⁻¹ (в пересчете на условное топливо).

Если предположить, что в ближайшие 20 лет автомобильный транспорт будет, как и в настоящее время, потреблять практически исключительно нефтяное топливо, то даже с учетом того, что преобладающая часть грузовых автомобилей будет к этому времени оборудована дизельными двигателями, на 25—30% более экономичными, чем бензиновые, потребность в нефтяном топливе должна значительно возрасти. Наряду с использованием сжатого или сжиженного природного газа альтернативой нефтяным топливам автомобилей с современными двигателями является синтетическое топливо: углеводороды, неорганические соединения водорода и, наконец, водород в чистом виде. Физико-химические свойства некоторых перспективных видов синтетических топлив приведены в табл. 7.7.

К настоящему времени выполнен большой объем исследований и разработок, связанных с применением сжатых газов (природного, коксового, светильного, метана и др.), сжиженных газов (пропана, бутана, и др.) и жидких углеводородов (метанола, этанола, бензола, изооктана, и др.) в качестве топлив для автотранспорта, и имеется опыт их использования. Можно ожидать, что уже в достаточно близкой перспективе сжатые и сжиженные газы, этанол, метанол и бензометанольные смеси найдут достаточно широкое применение в качестве альтернативных топлив для автотранспорта, обеспечивающих экономию бензина и снижение токсичности выбросов.

В последние годы во многих странах мира — СССР, США, ФРГ, Японии и др. — ведутся научно-исследовательские работы по вопросам использования водорода в качестве топлива для автотранспорта. Проблема применения водорода в качестве топлива или добавок к топливам для автотранспорта носит комплексный характер. Во-первых, речь идет об изучении особенностей водорода как моторного топлива, особенностей рабочих процессов двигателя внутреннего сгорания (ДВС) на водороде и о необходимых изменениях в ДВС и системе регулирования для обеспечения наиболее эффективной и экономичной работы двигателя при обязательном условии радикального снижения токсичности выбросов. Во-вторых, должны быть разработаны системы питания и методы и устройства для хранения водорода на борту автомобиля. В-третьих, должны быть решены многие вопросы функционирования автомобиля с водородным топливом на борту в рамках системы автомо-

Таблица 7.7. Основные характеристики синтетических топлив

Характеристика	Топливо							
	Водород	Метан	Пропан	Изооктан	Бензол	Метанол	Этанол	Аммиак
Химическая формула	H_2	CH_4	C_3H_8	C_8H_{18}	C_6H_6	CH_3OH	C_2H_5OH	NH_3
Температура плавления, К	13	91	86,5	165	267,6	175,4	156,2	195,6
Температура кипения, К	20	111	231	372,5	353,6	338	351,3	240
Плотность при нормальных условиях, $кг \cdot м^{-3}$	70,6	423	582	639	880	790	790	710
Удельная теплота сгорания, $(кДж \cdot кг^{-1}) \cdot 10^{-3}$	120,2	50,0	46,5	44,2	40,1	20,0	27,0	18,6
Теплота сгорания единицы объема, $кДж \cdot м^{-3}$	8,54	21,2	27,2	30,6	35,0	15,8	19,4	13,1
Стехиометрическое отношение (кг воздуха на кг топлива)	34,5	17,2	15,6	15,1	13,2	9,0	6,1	2,45
Удельный выброс окислов азота, $(кг \cdot кДж^{-1}) \cdot 10^5$	2,88	3,49	3,06	3,01	4,30	3,06	2,88	3,22
Удельный выброс окиси углерода, $(кг \cdot кДж^{-1}) \cdot 10^5$	0	9,22	7,79	8,84	10,6	7,43	8,12	0
Удельный выброс углеводородов, $(кг \cdot кДж^{-1}) \cdot 10^5$	0	0,23	0,17	0,43	—	—	—	0

бильного транспорта: разработаны процессы и методы заправки автомобиля водородом, созданы сети водородных заправочных станций и налажено их обслуживание и снабжение водородом, обеспечена безопасность при движении и обслуживании автомобиля и т. д. Широкое внедрение водорода в качестве моторного топлива для автотранспорта или добавок к нему будет возможно лишь после решения всех перечисленных выше проблем.

Таблица 7.8. Моторные свойства водорода и бензина и смеси с воздухом

Характеристика	Водород	Бензин
Энергия воспламенения, МДж	0,02	0,25
Расстояние гашения, см	0,03	>0,25
Температура воспламенения, К	903	803
Пределы воспламенения по объемному содержанию, %	4,7—74,2	0,59—6
Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	0,63	0,08
Скорость распространения пламени, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	До 270	До 30
Нижняя теплота сгорания, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$120 \cdot 10^3$	$44 \cdot 10^3$
Стехиометрическое количество, кг воздуха на кг топлива	34,2	14,95
Теплота сгорания смеси при стехиометрическом количестве воздуха $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-3}$	3180	3710

Водород может быть использован как топливо для двигателя внутреннего сгорания с искровым зажиганием либо в чистом виде, либо в виде примеси к жидкому топливу. Как моторное топливо водород имеет ряд особенностей по сравнению с бензином, что позволяет по-новому подойти к организации рабочего процесса, существенно улучшить КПД и радикально снизить количество вредных выбросов. Сравнение моторных свойств водорода и бензина проведено в табл. 7.8.

Водород как моторное топливо имеет ряд преимуществ: у него высокая удельная теплота сгорания, хорошая воспламеняемость водородовоздушной смеси в широком диапазоне температур, обеспечивающая легкий запуск двигателя при практически любых возможных температурах окружающей среды, высокая антидетонационная стойкость, допускающая работу при степени сжатия до 14, высокие скорость и полнота сгорания, что позволяет приблизить реальный цикл работы ДВС с искровым зажиганием к иде-

альному с подводом теплоты к смеси при постоянном объеме, т. е. увеличить КПД цикла. Воспламеняемость водорода в смеси с воздухом в широком диапазоне составов позволяет осуществлять регулирование смесеобразования в двигателе путем изменения количества подаваемого водорода и практически отказаться от дросселирования потока воздуха на впуске, т. е. организовать качественное регулирование рабочего процесса ДВС, увеличив тем самым термический КПД двигателя на режимах частичных нагрузок. Оценки показывают, что теоретический КПД двигателя внутреннего сгорания на водороде может быть на 10—15% выше, чем на бензине.

Высокие скорости сгорания водородовоздушной смеси в широком диапазоне коэффициентов избытка воздуха обеспечивают стабильность протекания рабочего процесса на всех режимах. Однако при составах смеси, близких к стехиометрическому, вследствие высокой скорости сгорания происходит более резкое нарастание давления и температуры в цилиндре по сравнению с циклом на бензине и максимальная температура цикла возрастает. При наличии свободного кислорода в камере сгорания ($\alpha \approx 1,15$) на режимах полных нагрузок это приводит к росту эмиссии окислов азота NO_x . Снижение выбросов окислов азота может быть достигнуто качественным регулированием путем увеличения α примерно до 1,5 или понижением температуры сгорания смеси путем рециркуляции газов, добавок воды и т. д. Образования других вредных выбросов, типичных для современных автомобилей (CO , CH , SO_x), при использовании водорода не происходит, что дает возможность создания практически экологически чистого автомобильного двигателя.

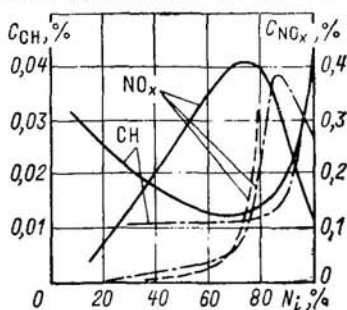
Результаты многочисленных испытаний показывают, что современные автомобильные двигатели могут работать на водороде, однако для реализации всех его преимуществ, по мнению ряда авторов, необходимы существенные конструктивные изменения двигателя: увеличение степени сжатия до допустимой для водорода 1:14, организация мероприятий по предотвращению преждевременного воспламенения, обратных вспышек, детонации, уменьшение угла опережения зажигания, изменение системы питания с учетом возможности увеличения α , изменение системы регулирования и ряд других [145—153].

Менее радикальные изменения двигателя необходимы при использовании водорода в качестве добавки к обычным топливам. Широкие концентрационные пределы вос-

пламенения в воздухе, высокая скорость сгорания, малая энергия воспламенения, большие значения коэффициентов диффузии делают водород идеальной добавкой к обычным топливам, инициирующей процесс сгорания бедных углеводородно-воздушных смесей. При этом достигается улучшение топливной экономичности двигателя и резко снижается уровень токсичности отработавших газов. Модификация бензинового двигателя при использовании водорода в качестве добавки минимальна и касается в основном систем питания и регулирования.

Испытания современных автомобильных двигателей при их работе на бензоводородовоздушных смесях (массовое содержание водорода в бензине 5—15 %) показали, что выбросы окиси углерода снижаются с 4—1 до менее чем 0,1 %, существенно уменьшаются выбросы углеводородов и (при работе на частичных нагрузках) окислов азота. Для дизельных двигателей снижаются также выбросы сажи.

На рис. 7.14 приведены результаты испытаний двигателя автомобиля «Москвич-412», выполненных в Институте проблем машиностроения АН УССР. Видно, что выбросы окислов азота при нагрузках $\bar{N}_i < 80\%$ при работе на бензоводородовоздушной смеси меньше, а при $\bar{N}_i > 80\%$ больше, чем при работе на бензовоздушной. В условиях города автомобильный двигатель около 20 % времени работает на холостом ходу и подавляющую часть времени — при $\bar{N}_i < 80\%$. В связи с этим применение добавок водорода к обычным топливам на практике будет приводить к радикальному снижению суммарных выбросов как CO и CH, так и NO_x. В связи с возможностью работы на бедных смесях применение добавки водорода в количестве 5—10 % позволит в условиях города сократить расход бензина на 20—30 % и повысить топливную экономичность двигателя на 10—15 % [144].



Перевод автотранспорта на водородное топливо или на смеси водорода с обычными топливами связан с решением многих достаточно сложных проблем. Наиболее важной и

Рис. 7.14. Зависимость выбросов CH и NO_x от нагрузки двигателя для разных топлив:

— бензин; — водород; — бензин+водород

сложной является проблема размещения на автомобиле запаса водорода, необходимого для обеспечения требуемого пробега. Водород можно транспортировать на автомобиле либо в газообразном (в баллонах под давлением), либо в сжиженном (в криогенных баках), либо в связанном твердофазном (гидриды металлов) и жидком (химические соединения) состояниях.

Сравнение этих способов и анализ возможности их применения для автомобилей различного назначения проводятся обычно по нескольким показателям: массе системы хранения водорода, объему бака, рабочим параметрам объема хранения, потерям топлива на различных этапах от момента его производства до заполнения бака автомобиля, потерям в процессе использования, затратам первичной энергии на выработку и подготовку топлива до его использования и в процессе использования, включая перевозку топлива на автомобиле, а также по некоторым другим показателям.

Некоторые наиболее важные показатели различных методов хранения водорода на борту автомобиля приведены в табл. 7.9. Следует отметить, что из перечисленных в табл. 7.9 методов в настоящее время хорошо освоено лишь хранение водорода в стальных баллонах под давлением, остальные методы находятся в стадии разработки и освоения. Рассмотрим возможности использования различных систем хранения на примере автомобиля ЗИЛ-130. Напомним, что для серийного автомобиля ЗИЛ-130 грузоподъемностью 5 т запас энергии в бензиновом баке вместимостью 170 л составляет $5,4 \cdot 10^6$ кДж, а пробег — около 410 км. Для обеспечения на водороде такого же пробега, как на бензине, автомобилю ЗИЛ-130 потребуется при одинаковом термическом КПД запас водорода 45,3 кг.

Для перевозки на автомобиле водорода в газообразном состоянии под давлением 10 МПа могут быть использованы стандартные стальные баллоны высокого давления емкостью 55 л и массой 56 кг. Отношение массы тары баллонов к массе водорода составляет 116,8, поэтому общая масса баллонов, необходимых для размещения 45,3 кг водорода, достигает 5325 кг, т. е. превышает полезную грузоподъемность этого автомобиля. Даже при снижении требований к пробегу автомобиля в 2 раза (до 205 км) масса баллонов с водородом все еще будет составлять около 50 % полезной грузоподъемности, т. е. будет чрезмерно велика. Перевозка водородного топлива на автомобиле в газообразном состоянии в таких баллонах, как

Таблица 7.9. Характеристики различных методов хранения водорода

Метод хранения	Показатели среды хранения				Показатель системы хранения	
	Массовый показатель, % H_2	Объемный показатель, г $H_2 \cdot л^{-1}$	Емкость, кВт·ч·кг $^{-1}$	Объемная емкость, кВт·ч·л $^{-1}$	Массовый показатель, кг·(кг H_2) $^{-1}$	Объемный показатель, л·(кг H_2) $^{-1}$
Жидкий водород в криогенном баке	100	71	33,3	2,36	6—7,5	14,5—16
Газообразный водород в баллонах: стальных	100	9—18	33,3	0,15—0,3	75—120	80—115
армированных алюминиевых	100	9—18	33,3	0,15—0,3	45—60	80—100
из композитных материалов	100	18	33,3	0,3	16—30	50—55
Гидриды интерметаллидов: низкотемпературные (FeTi)	1,75	96	0,58	3,18	70—90	10,5—12
высокотемпературные (Mg, MgNi)	7—3,2	101—81	2,33—1,05	3,36—2,69	23—50	10—12
композиция FeTi, MgNi	2,5—4	100	~1	~3	60—80	11—12
Жидкие соединения водорода (метанол)	12,5	99	5,6	4,42	10—15	10,3

видим, неприемлема. Этот метод может стать конкурентоспособным лишь при условии изготовления гораздо более легких баллонов высокого давления. Для баллонов из композитных материалов с массовым показателем 16 кг на 1 кг H_2 масса системы хранения составит 725 кг, а занимаемый ею объем — около 2,5 м³ при давлении в баллонах 20 МПа. Такая система хранения уже могла бы быть использована при некоторой модификации автомобиля. Экспериментальные образцы таких баллонов созданы в последнее время и использованы в нескольких образцах опытных автомобилей на природном газе и водороде.

Можно перевозить водород в криогенном баке при температуре не более 20 К. Вместимость такого бака для размещения тех же 45,3 кг водорода составит минимум 640 л, т. е. будет более чем в 3,5 раза больше, чем бензинового. Масса бака (при удельной массе 7,4 кг на 1 кг H_2) составит около 335 кг. Общая масса криогенного бака с водородом (380 кг) хотя и велика, но все же допустима. Криогенные баки с успехом были применены на

рода на борту автомобиля

Рабочие параметры		Затраты первичной энергии		Потери на борту автомобиля, л/день	Полный коэффициент использования топлива	Испаряемость топлива $\Delta H_{исп}$ $\Delta H_{сгор}$	Время заправки, мин	Максимальное время после заправки, без использования, ч
Температура, К	Давление, МПа	до использования, кВт·ч/(кг H ₂) ⁻¹	при использовании, кВт·ч/(кг H ₂) ⁻¹					
20,4	0,1—0,4	31,5—35	2	10	0,3—0,6	0,4	10 при холодном баке, 30 при теплом баке	20—24
Температура окружающей среды	10—20	10	20	—	0,8—0,95	—	15—30	Практически не ограничено То же ..
	10—20	10	10	—	0,8—0,95	—	15—30	
	20	10	4—8	—	0,8—0,95	—	15—30	
>260	0,1—3	2—3	~23—25	—	0,8—0,9	0,14	15—30	..
>500—600	0,1—3	3—5	~10	—	0,8—0,9	0,32—0,27	15—30	..
260—600	0,1—3	2,5—4	~15	—	0,8—0,9	0,25	15—30	..
>273	0,1	—	3—4	—	≥0,9	0,05	3—7	..

некоторых экспериментальных образцах автомобилей на водородном топливе, построенных в США. Типичным примером является построенный в 1975 г. автомобиль «Датсун В210» с криогенным баком вместимостью 230 л (16,3 кг водорода) под давлением 0,5 МПа. Этот бак имеет массу 120 кг, что соответствует 7,35 кг массы бака на 1 кг H₂. В настоящее время в различных странах мира созданы образцы автомобилей с криогенным хранением водорода на борту. Минимальный массовый показатель в известных сегодня разработках составляет около 6 кг на 1 кг H₂. По оптимистическим оценкам этот показатель может быть доведен до 4,5 кг массы бака на 1 кг H₂.

Водород может находиться на автомобиле в химически связанном состоянии — в виде соединений, легко отдающих водород при изменении внешних условий, например температуры контейнера, или в специальном реакторе. Такими соединениями могут быть гидриды металлов интерметаллидов или жидкие соединения, например аммиак, метанол и т. п.

Перспективные для использования в автомобильном транспорте гидриды должны обладать следующими свойствами: иметь высокое отношение полезной массы водорода к полной массе устройства, содержащего гидрид; быть удобными для отбора водорода из гидрида и зарядки гидридного контейнера; быть экономически доступными для массового применения.

Рассмотрим некоторые примеры. Контейнер с гидридом LaNi_5H_6 , содержащий 0,5 кг H_2 , имеет массу 40—45 кг (в том числе 35 кг гидрида), т. е. 80—90 кг на 1 кг H_2 . Полная масса контейнеров с гидридом, содержащим запас водорода 45,3 кг, равноценный по энергии содержимому бензинового бака автомобиля ЗИЛ-130, составит 3620 кг, или 72 % грузоподъемности автомобиля. Кроме чрезмерно большой массы подобного устройства, практически исключаяющей его применение, лантан-никелевый гидрид едва ли может стать перспективным для широкого применения на автомобильном транспорте и из-за своей сравнительно высокой стоимости.

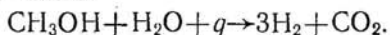
Более перспективным оказался для размещения на борту автомобиля гидрид FeTiH_2 с массовым содержанием водорода около 2 %. Хотя масса этого гидрида в сравнении с бензиновым баком также относительно велика, его диссоциация происходит при низких температурах (около 260 К), насыщение его водородом также не вызывает трудностей и в сравнении с другими гидридами он наименее дефицитен. В США (штат Калифорния) с 1977 г. находится в опытной эксплуатации 19-местный автобус на водородном топливе. Питание двигателя водородом осуществляется от батарей, состоящей из 10 контейнеров, наполненных гидридом интерметаллида титан—железо с небольшой добавкой марганца, способствующей активизации реакции ($\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{44}\text{Mn}_5$, индексы — массовое содержание компонентов, %). Каждый контейнер, изготовленный из алюминия, с водяной рубашкой теплообмена, имеет собственную массу 22,6 кг и вместимость 0,0295 м³. Полная масса гидрида во всех контейнерах достигает 907 кг при полезном содержании водорода до 1,9 %. Это обеспечивает пробег автобуса в 274 км при скорости движения до 88 км·ч⁻¹.

Возможности применения более легких высокотемпературных гидридов, например Mg_2NiH_4 , в котором массовое содержание водорода достигает 4 %, и гидридов с еще более высоким содержанием водорода типа MgH_2 (7,7 %) для хранения водорода на борту автомобиля ограничены

по ряду причин и прежде всего из-за высокой температуры и большой теплоты их диссоциации [550—600 К, 33 кДж·(моль H_2)⁻¹ и выше] [145].

При использовании высокотемпературных гидридов для обеспечения подачи водорода из гидридного бака во время работы двигателя необходимо подводить к гидриднему баку теплоту при высокой температуре. Располагаемая энтальпия отработавших газов после цилиндра, т. е. запас теплоты, которая может быть использована для проведения процесса десорбции, определяется разностью температуры газов после цилиндров $T_{\text{вых}}$ и температуры диссоциации гидрида T_s . При высоких T_s теплоты отработавших газов оказывается недостаточно для десорбции водорода из гидридного бака в количестве, обеспечивающем работу двигателя. В связи с этим высокотемпературные гидриды могут быть использованы, как правило, только в сочетании с низкотемпературными, и в этом случае система хранения водорода на борту автомобиля включает в себя два гидридных бака. Таким путем удастся несколько улучшить массовые характеристики системы хранения водорода и повысить эффективность использования тепловых потерь, утилизируя в высокотемпературном баке теплоту отработавших газов, а в низкотемпературном — охлаждающей воды. В настоящее время в СССР и за рубежом созданы опытные образцы автомобилей различных типов с гидридными баками для хранения водорода [119, 144—150].

При использовании в качестве среды для хранения водорода на борту автомобиля жидких химических соединений, например метанола, удастся несколько улучшить массовые характеристики системы хранения. При этом, однако, на борту автомобиля необходимо разместить теплообменник — испаритель для испарения «жидкого гидрида» и специальный реактор для получения водорода. В реакторе происходит термическая диссоциация метанола по схеме $\text{CH}_3\text{OH} + q \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ при 523—623 К и давлении 0,1—0,15 МПа или осуществляется его паровой риформинг при 473 К и 0,1 МПа:



Оба процесса идут с поглощением теплоты на катализаторах. При диссоциации метанола на водород и окись углерода теплота сгорания топлива возрастает на 22 % и составляет около 20 МДж·кг⁻¹, или 19 МДж·л⁻¹ метанола, а при паровом риформинге — 19 МДж·кг⁻¹, или 11 МДж·л⁻¹ метанола [136].

Запуск двигателя (в особенности при низких температурах) производится после проведения реакции в реакторе, что, естественно, затрудняет эксплуатацию автомобиля. Испарение метанола осуществляется за счет теплоты охлаждающей воды при 353 К, а реакции диссоциации или риформинга — за счет теплоты отходящих газов. Для легкового автомобиля необходимые размеры поверхностей нагрева теплообменников и реактора по лабораторным данным составляют: 850—900 см² в испарителе, 4 м² в реакторе и 1000—1200 см² в охладителе продуктов реакции. После реактора продукты реакции должны быть охлаждены до 373 К с целью уменьшения выбросов NO_x, предотвращения преждевременного воспламенения и повышения эффективности работы двигателя.

В качестве «жидких гидридов» могут быть использованы и другие вещества, например этанол или комбинация бензол — циклогексан. Схема использования этанола практически та же, что и для метанола. В комбинации бензол — циклогексан используется цикл: гидрогенизация бензола (C₆H₆) до циклогексана (C₆H₁₂) — дегидрогенизация циклогексана до бензола с выделением 3 молей H₂ на 1 моль циклогексана. Аналогичный цикл может быть осуществлен и на других системах, например метилциклогексан (C₆H₁₁CH₃) — толуол (C₆H₅CH₃). При этом массовый и объемный показатели плотности энергии среды хранения для циклогексана составляют соответственно (1,7÷2,4) кВт·ч·кг⁻¹ и (1,35÷1,86) кВт·ч·л⁻¹, что превышает аналогичные показатели, например, для системы FeTi. Необходимо, однако, учесть, что на автомобиле должен быть отдельный бак для транспортировки отработанного «жидкого гидрида», или отработанное вещество вновь должно после охлаждения поступать в бак с исходным веществом, что приведет к уменьшению в процессе работы содержания водорода в веществе, поступающем в реактор и, следовательно, к снижению удельного выхода водорода, увеличению затрат энергии на его выделение и т. д.

Для всех известных сегодня «жидких гидридов» уровень температур в реакторе для получения водорода составляет 473—673 К. При этом необходимые затраты теплоты на выделение единицы массы водорода оказываются меньше, чем при использовании гидридов интерметаллидов. В настоящее время в лабораторных условиях проверена осуществимость многих из описанных схем получения водорода из «жидких гидридов», и в ряде лабо-

Таблица 7.10. Характеристики экспериментальных гидридных баков для автомобилей

Организация, страна	Автомобиль	Сплав	Масса, кг		Плотность, г/см ³	Количество водорода			Скорость деформации, г/мин	Время перезарядки, мин (процент заполнения)
			сплав	контейнера		кг	% массы сплава	% массы системы		
ИПМаш АН УССР, СССР	„Жигули“ „Москвич“; „Волга“	FeTi LaNi ₅	1,0	80	20	100	1,87	1,5	148	120 (75%)
	„Мерседес-Бенц“ То же Д-Б „Камбо“ М-Б 230Г М-Б микроавтобус М-Б 280Е	FeTi Mg ₂ Ni Mg ₂ Ni+FeTi Ti _{0,9} Zr _{0,1} CrMn Mg ₂ Ni+FeTi ...	5,0— 5,1	200 50 246 280 ... 200	... 51 154 120 ... 60	... 106 400 360 500 260	2 3 2,24 2—2,1 ... 1,2	... 1,7 1,38 1,5 2,2 0,92	900	10 (75%) 45 (100%)
Бизлине энерджи корпорей шн, США	ОМНИ Автогрузчик Автобус (г. Ривер- сайд) Трактор Понтрак GV Автобус (г. Прово) Почтовый джип	FeTi FeTi Fe,MnTi Fe,MnTi FeTi FeTi Fe,MnTi	3,5 7,0 5,25 4,2 3,5 3,5 4,55	155 91 90 48 198 508 65	26 100 23 18 135 200 25	182 191 113 66 333 708 90	1,6 1,6 1,74 1,6 0,91 1,24 1,05	1,4 0,8 1,39 1,17 0,54 0,89 0,76	 120 ... 600	20 (80%) — 120 (75%) ... 10 (80%) 60 (100%) 120 (75%)
Хайдрид энерджи спе- циалист, США	Автогрузчик „Додж“ Д-50	LaNi ₅ Fe,MnTi	1,05 3,5	270 318	180 115	450 533	1,26 1,57	1,15 1,38	... 1100	... 30 (90%)

* Данные не опубликованы.

раторий проводятся стендовые испытания работы таких систем хранения в сочетании с различными автомобильными двигателями. По данным этих испытаний использование метанола в качестве «жидкого гидрида» с последующим получением водорода или смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на борту автомобиля более эффективно, чем прямое использование метанола в качестве автомобильного топлива [122, 136].

В настоящее время наиболее продвинуты исследования и разработки гидридных и криогенных баков для хранения водорода на борту автомобиля. В табл. 7.10 приве-

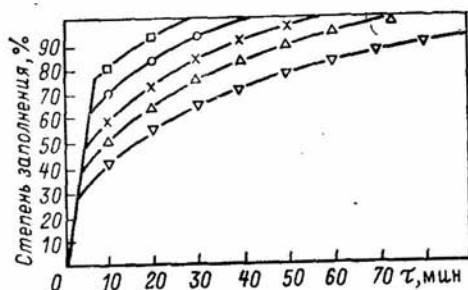


Рис. 7.15. Влияние давления водорода на скорость зарядки гидридного бака: Отношения p/p_s : $\square$ — 80/1; $\circ$ — 40/1; $\times$ — 20/1; $\triangle$ — 10/1; ∇ — 5/1

дены данные о некоторых гидридных баках, созданных к 1982 г. в различных лабораториях мира. Разработка и создание гидридных баков сопряжены с решением ряда трудных технических задач (см. § 7.3).

При работе или перезарядке бака фактором, лимитирующим скорость выделения или поглощения водорода, является теплообмен в слоях частиц интерметаллида, а не кинетика сорбции — десорбции на отдельных частицах. В связи с этим вопросы организации эффективного теплообмена приобретают первостепенное значение. Применяются как внутренние, так и внешние системы нагрева и охлаждения бака. Скорость перезарядки зависит также от того, насколько давление водорода в контейнере при зарядке превышает равновесное, соответствующее температуре частиц интерметаллида. На рис. 7.15, 7.16 приведены кривые перезарядки трубчатого контейнера с гидридом в зависимости от отношения $p_{H_2}/p_s(T)$ при практически постоянном темпе охлаждения и в зависимости от диаметра трубы (т. е. от темпа охлаждения массы частиц интерметаллида) при постоянном $p_{H_2}/p_s(T)$ [118]. Из приведенных данных следует, что для обеспечения приемлемых

вре́мен перезарядки гидридных баков необходимо существенно повышать давление водорода при заправке, что приводит к дополнительным затратам энергии на сжатие водорода. Кроме того, бак должен иметь разветвленную систему охлаждения с размерами слоев свободных частиц интерметаллида не более 2—3 см. Это усложняет его конструкцию.

В последнее время в СССР и за рубежом разработаны композиционные материалы на основе частиц интерметаллидов, заключенных в матрицу из металлов с большой теплопроводностью (алюминия, меди). Ожидается, что применение этих материалов в контейнерах для хранения во-

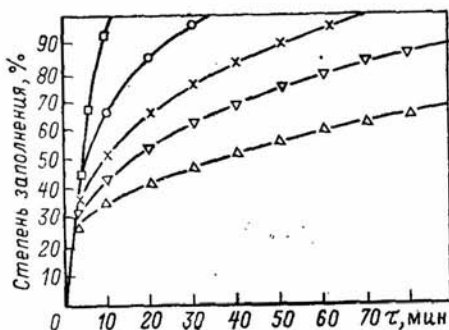


Рис. 7.16. Влияние диаметра контейнера при внешнем теплоотводе на скорость зарядки при $p/p_* = 10/1$: Диаметр трубки: □ — 2,5 см; ○ — 5 см; × — 7,5 см; ▽ — 10 см; △ — 15 см

дорода позволит существенно повысить эффективную теплопроводность среды хранения, решить проблему уноса частиц и упростить конструкцию гидридного бака при незначительном его утяжелении. Поскольку для подачи водорода из гидридного бака в двигатель необходимо подогреть бак, требуются специальные мероприятия для обеспечения запуска двигателя из холодного состояния. Для этого на автомобиле может быть, например, предусмотрена система подогрева бака при неработающем двигателе или буферная емкость с газообразным водородом.

Основными недостатками гидридных систем хранения являются большая масса сплава и большие времена перезарядки. В условиях городской езды большая масса гидридного бака приводит к заметным дополнительным затратам энергии. Если уменьшить массу гидридного бака

легкового автомобиля до 200 кг, то пробег автомобиля на водородном топливе между заправками не может превышать 150—200 км. Приемлемое время перезарядки бака — около 10 мин — может быть достигнуто только при условии предварительного сжатия водорода до давлений, в 10—50 раз превышающих равновесное, причем бак будет заполнен не на все 100 % его вместимости. Это вызывает дополнительные затраты энергии на сжатие водорода и снижает эффективность использования топлива. Вместе с тем применение гидридных систем хранения водорода на борту автомобиля позволяет существенно улучшить использование теплоты отходящих газов и охлаждающей воды и повысить экономичность работы системы в целом.

Используя сочетание высокотемпературного и низкотемпературного гидридов, работающих по схеме теплового насоса, можно создать эффективные системы регенерации теплоты, теплового аккумулирования, а также отопления и кондиционирования воздуха в салоне автомобиля. В связи с этим эффективность использования энергии топлива (т. е. КПД системы в целом) для автомобиля с гидридным способом хранения водорода на борту может быть существенно повышена по сравнению с другими методами.

Все указанные преимущества сохраняются для автомобилей, работающих на бензоводородном топливе с массовым содержанием водорода 10—15 %. В этом случае радикально снижается токсичность выбросов и повышается экономичность работы двигателя, масса гидридного бака оказы-

Таблица 7.11. Характеристики экспериментальных криогенных

Изготовитель	Количество жидкого водорода в баке		Основные показатели конструкции бака				
	Масса, кг	Объем, л	Внутренний объем, л	Внешний объем, л	Сухая масса, кг	Масса с топливом, кг	Максимальное давление, кПа
DFVLR (ФРГ)	7,8	110	~140	~300	83,6	91,8	450
DFVLR (ФРГ)	8,5	120	~150	~300	95	103,5	450
DFVLR (ФРГ) и LASL (США)	11	155	178	385	156,4	167	450

вается относительно небольшой, его перезарядка существенно облегчена. По этим причинам применение гидридных систем хранения водорода на борту автомобиля в настоящее время оказывается наиболее эффективным для автомобилей, работающих на бензоводородном топливе при использовании водорода в качестве добавки. В настоящее время в СССР, ФРГ, США созданы опытные образцы таких автомобилей различных типов (рис. 7.17).

Рис. 7.17. Экспериментальный водородный автомобиль фирмы Даймлер-Бенц с гидридными баками для хранения водорода



Конструкции криогенных автомобильных баков для жидкого водорода и опытные образцы автомобилей на жидком водороде разработаны в СССР, США, ФРГ и Японии. Характеристики экспериментальных криогенных баков, созданных в ФРГ и США, приведены в табл. 7.11 по данным [150, 151]. Эти баки были установлены на автомоби-

водородных баков для автотранспорта

Операции при закрытом баке		Скорость испарения водорода, % в день	Потери водорода при открытом баке, л в день	Среднее потребление воды, кг на 1 кг H_2	Минимальное время заправки при холодном баке, мин	Потери водорода при заправке, % полной заправки
Темп роста давления, $кПа \cdot ч^{-1}$	Время хранения, ч					
21—45,5	10—21	10	11	1,6	9	8—12—холодный бак, 20—теплый бак
20—45	10—22	8	9,6	1,6	8	—
4,3—4,6	45—48	4	6,2	1,6	~10	9—холодный бак, 21—теплый бак

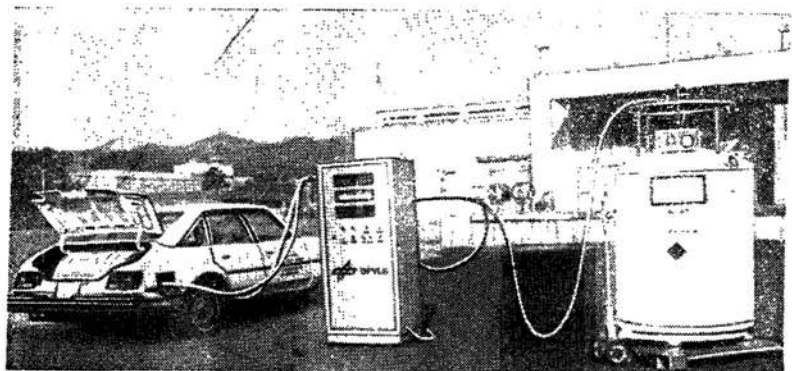


Рис. 7.18. Экспериментальный водородный автомобиль Лос-Аламосской лаборатории (США) с криогенным баком для хранения жидкого водорода и оборудование для заправки бака жидким водородом, разработанное в ФРГ

лях Бьюик-Центурия, БМВ-518 и БМВ-520, переоборудованных для работы на жидком водороде. Испытания этих автомобилей проводились в США (Лос-Аламосская научная лаборатория LASL) и ФРГ (Исследовательский космический центр DFVLR и Институт двигателей FKFS). Использовалась экспериментальная станция для заправки жидким водородом, разработанная DFVLR (рис. 7.18). Испытания проводились для различных ездовых циклов. Одновременно были проведены всесторонние испытания жидководородных баков в различных режимах их работы, а также систем заправки жидким водородом.

Как видно из данных табл. 7.11, лучшие современные экспериментальные образцы жидководородных баков пока далеки от совершенства. Время хранения водорода в закрытом баке ограничено из-за нарастания давления. При длительной стоянке автомобиля бак должен быть открыт, однако при этом по соображениям безопасности заправленный автомобиль не может находиться в закрытом помещении (гараже), если не будут приняты меры по предотвращению попадания водорода в помещение. В качестве таких мер предлагается сжигать выходящий водород при низкой температуре на каталитической панели или установить на автомобиле ЭХГ, который во время стоянок будет осуществлять подзарядку аккумуляторов за счет теряемого из бака водорода. Суммарные потери топлива для жидководородного автомобиля весьма велики. Если учесть, что по существующим оценкам на штуцере завода-

ожижителя жидкий водород в не очень отдаленной перспективе будет стоить во всяком случае не менее $800 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$, то с учетом коэффициента использования $K_{\text{исп}} \approx 0,5$ стоимость жидкого водорода на борту автомобиля составит более $1600 \text{ руб} \cdot \text{т}^{-1}$, что приводит при массовом использовании к очень высокой стоимости перевозок. Потери водорода на борту автомобиля при длительных стоянках еще более удорожают перевозки и ограничивают сферу применения жидководородных автомобилей. Внедрение жидкого водорода в качестве топлива в автотранспорт требует решения и многих других весьма трудных проблем, связанных с эксплуатацией жидководородных баков, систем заправки, двигателя и автомобиля в целом, в том числе и проблем обеспечения безопасности. Несмотря на существенный прогресс в решении отдельных задач в последнее время, в целом решение проблемы использования жидкого водорода в качестве топлива в автотранспорте в настоящее время весьма далеко от завершения.

Естественным и, по-видимому, наиболее рациональным путем вовлечения водорода как топлива в автотранспорт является использование его на первом этапе в качестве добавок к углеводородным топливам. По мере накопления опыта его использования и разработки необходимой технологии будет решаться вопрос о целесообразности и этапности более широкого внедрения водорода и различных искусственных топлив на его основе.

7.6. Перспективы применения жидкого водорода в авиации

В настоящее время потребление топлива гражданской авиацией растет быстрее, чем потребление любым другим видом транспорта. В 1976 г. коммерческий воздушный флот США насчитывал около 2600 самолетов из них около 10 % — широкофюзеляжных. На долю этих самолетов приходилось 25 % общего объема перевозок и около 25 % общего расхода топлива. К 1985 г. по прогнозам авиатранспортный парк западных стран возрастет до 8300 самолетов. Грузовые перевозки возрастут с 3 млн. т в 1969 г. до 34 млн. т в 1985 г., общее число пассажиров, перевозимых на всех линиях США, к 1985 г. достигнет 740 млн. чел. в год.

В 1978 г. на долю авиации в США приходилось около 5 % общего потребления нефти, к 2000 г. потребность авиации США в топливе возрастет примерно в 10 раз.

В недалеком будущем по потреблению топлива авиация сравняется с автотранспортом. Если в 1970 г. в США авиация потребляла 12,5 % годового расхода топлива на все виды транспорта, то по прогнозам к 1985 г. доля авиации в потреблении топлива возрастет до 26,8 %, а к 2000 г. — до 32,5 % [153]. Одновременно с резким возрастанием потребления топлива ожидается и возрастание вредного воздействия авиации на окружающую среду, связанного в основном с выбросами окислов углерода (CO и CO_2), окислов азота и разрушением озонового слоя нижней части стратосферы [154].

В нашей стране ожидаемый к 1990 г. рост авиаперевозок приведет к возрастанию потребности в авиационном топливе (керосине, бензине) как для авиации народнохозяйственного применения и на местных воздушных линиях, так и (главным образом) на внутрисоюзных и международных магистральных авиалиниях средней и большой ($8 \cdot 10^3$ км и более) протяженности. Запланированное ускоренное развитие промышленности в Сибири и на востоке страны приведет к дальнейшему быстрому росту объема и дальности авиаперевозок, а следовательно, и к росту потребности в топливе для авиации.

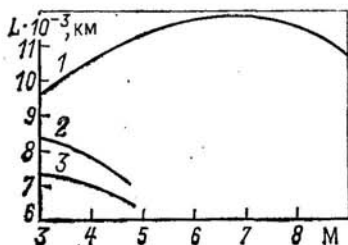
В настоящее время при переработке нефти выход авиационных топлив (керосинов) составляет около 5 %, бензинов — около 47 % и дизельного топлива — около 25 %. Если вести переработку нефти таким образом, чтобы обеспечить максимальный выход авиационного топлива, то можно довести его примерно до 17 %, однако при этом выход бензина уменьшится до 18, а дизельного топлива — до 20 % [155], т. е. увеличение производства авиационного топлива путем изменения процессов нефтепереработки не может быть обеспечено без ущерба для выработки других видов моторных топлив.

Таким образом, с развитием авиации и истощением дешевых ресурсов нефти все более острыми становятся задачи поиска альтернативных авиационных топлив, обеспечивающих дальнейшее развитие авиации без резкого возрастания потребления нефти и уменьшающих вредное воздействие авиации на окружающую среду. В последние годы в работах отечественных и зарубежных авторов в качестве наиболее перспективной альтернативы для замены нефтяных топлив в авиации детально изучается жидкий водород [153—157]. В качестве авиационного топлива жидкий водород обладает как рядом важных преимуществ по сравнению с современными и другими

возможными перспективными авиационными топливами (например, сжиженным метаном), так и существенными недостатками, затрудняющими его немедленное использование [156].

Теплота сгорания жидкого водорода на единицу массы в 2,8 раза превышает теплоту сгорания керосина, а его теплопоглощающая способность в 30 раз выше, чем керосина. Характеристики горения водорода лучше, чем керосина или метана. Высокая теплота сгорания водорода позволяет значительно уменьшить массу необходимого запаса топлива на борту самолета, уменьшить взлетную массу самолета при заданной дальности полета и массу полезного груза, уменьшить размеры и массу двигателей, упростить и облегчить конструкцию шасси, уменьшить удельную нагрузку на крыло и размеры крыла. Меньшие

Рис. 7.19. Зависимость дальности полета сверхзвукового самолета от скорости при использовании различных топлив:
1 — жидкого водорода; 2 — жидкого метана; 3 — керосина



размеры и масса самолета и двигателя снижают их стоимость, кроме того, меньшая масса самолета позволяет снизить требования к длине и покрытию взлетно-посадочных полос для большегрузных самолетов и за счет этого снизить капитальные затраты на строительство аэропортов.

Увеличение теплоты сгорания водородного топлива в 2,8 раза по сравнению с керосином приводит к почти такому же увеличению удельного импульса двигателя. Это становится особенно важным при сверхзвуковых скоростях полета, так как с ростом скорости происходит снижение удельного импульса двигателей и использование жидкого водорода может сделать экономичным полет с большими числами M , чем использование обычных топлив. Результаты различных работ по оптимизации параметров пассажирских самолетов при числах $3 \leq M \leq 8$ крейсерского полета показывают, что наибольшая дальность полета для самолета на жидком водороде достигается вблизи $M=6$, в то время как при использовании керосина оптимально $M=3$. При одинаковой взлетной массе дальность полета самолета на жидком водороде увеличивается в 1,5 раза

(рис. 7.19). Если сравнивать самолеты этих типов при одинаковой дальности полета, то применение водорода приводит к значительному снижению необходимого запаса топлива, обеспечивая более низкую удельную нагрузку на крыло и большую высоту крейсерского полета.

Сжигание водорода в камере сгорания авиационных газотурбинных двигателей является легко управляемым процессом, отличается улучшенной полнотой сгорания, особенно на форсажных режимах и на режимах малого газа. Пламя водорода имеет низкую излучательную способность, поэтому тепловые потоки излучением на стенки камеры сгорания для водорода в 1,5—2 раза ниже, чем для керосина. Водород вводится в камеру сгорания в виде газа, равномерно распределяется и быстро диффундирует в смеси, что исключает ее местное переобогащение, хорошо горит при бедных смесях и обеспечивает большую устойчивость процесса сгорания к высокочастотным колебаниям при составах смеси, близких к стехиометрическим. В связи с этим камера сгорания для водорода может быть меньшей длины при меньших термических напряжениях в элементах конструкции. Благодаря хорошим характеристикам горения водорода высотность полетов может быть увеличена на 3—7 км. Для сверхзвуковых самолетов увеличение высотности полетов, уменьшение массы самолета, удельной нагрузки на крыло и размеров крыла позволяет существенно уменьшить интенсивность воздействия звуковой волны на поверхность Земли. Кроме того, при уменьшенной нагрузке на крыло взлет сверхзвуковых самолетов может производиться с задресселированными двигателями и с меньшим шумом в районе аэропорта. При использовании водорода в качестве топлива не происходит выбросов в атмосферу CO , CO_2 , радикалов CN_x и могут быть значительно уменьшены выбросы окислов азота.

Большая теплоемкость жидкого водорода позволяет использовать его хладоресурс в системах охлаждения двигателя и самолета. Может быть создана система охлаждения турбины двигателя без отбора воздуха на охлаждение, что заметно улучшит экономичность двигателя, ресурс двигателя может быть увеличен на 25 %. Повышение эффективности охлаждения позволяет организовать рабочий процесс при более высоких температурах и давлениях газа перед турбиной, что может привести к дополнительному повышению удельной тяги и снижению удельного расхода топлива на 15—20 %.

При гиперзвуковом полете высокий уровень аэродина-

мического нагрева требует специального охлаждения узлов самолета. Сравнение потребностей охлаждения двигателя и наличного хладоресурса топлива на борту самолета говорит о возможности использования обычного углеводородного топлива только до скоростей $M=4$, при использовании же для этой цели жидкого водорода предельная скорость возрастет до $M=11$. При этом только выигрыш в массе самолета за счет изменения системы охлаждения носовой части фюзеляжа, передних кромок крыльев и оперения может увеличить полезную нагрузку жидководородного самолета в 1,5—1,7 раза. Многие авторы указывают, что для гиперзвуковых пассажирских и транспортных самолетов жидкий водород является практически единственным приемлемым топливом.

Таким образом, жидкий водород может быть эффективным новым топливом для авиации и хорошо приспособлен к использованию для существующих типов двигателей и самолетов, что позволяет осуществить его поэтапное внедрение.

Вместе с тем жидкий водород как авиационное топливо имеет и ряд недостатков, препятствующих его немедленному внедрению. Главные из них: низкая температура кипения (криогенность), низкая плотность, большие энергозатраты на получение и ожижение, высокая стоимость, большие затраты на переоборудование аэропортов и создание сети их снабжения жидким водородом, большие потери по пути от завода-ожижителя до баков самолета при перекачке и хранении и связанный с этим низкий коэффициент использования топлива, необходимость большого (до 20 лет) времени на подготовку и осуществление перехода на водород.

Криогенность и низкая плотность водорода требуют создания громоздких топливных баков с экранно-вакуумной изоляцией на борту самолета, из-за чего увеличиваются масса и размеры самолета, повышается лобовое сопротивление, на 10—12 % (по сравнению с самолетом на керосине) ухудшается аэродинамическое качество. Возрастают размеры и масса топливной системы, требуется создание новых клапанов и насосов в системе подачи, приборов КИПиА и других агрегатов. В связи с тем что при контакте с жидким водородом возможно наводороживание и охрупчивание многих металлов и других материалов, теряющих конструкционную прочность, требуется разработка новых материалов и элементов конструкций, устойчивых в среде жидкого водорода. Жидкий водород летуч,

пожаро- и взрывоопасен при утечках из баков и трубопроводов, в связи с чем требуется повышенная герметичность коммуникаций и система жесткого контроля и обеспечения пожаро- и взрывобезопасности на борту самолета.

При использовании жидкого водорода существенно усложняется процедура заправки, должно быть исключено попадание воздуха в систему (частицы отвердевшего воздуха засоряют топливную систему), затрудняется одновременное обслуживание самолета различными службами, увеличивается время подготовки к полету. Обратная перекачка жидкого водорода из заправленного самолета в хранилище в настоящее время малоэкономична как в связи с большими потерями, так и в связи с жесткими требованиями к чистоте, составу, температуре жидкого водорода, подаваемого в хранилище. Современная практика использования жидкого водорода характеризуется низким коэффициентом использования (не более 0,6—0,7) и большими его потерями при перекачке, захлаживании емкостей, длительном хранении.

Затраты на переоборудование крупного аэропорта на жидководородное топливо оказываются весьма велики — по оценкам компании «Локхид» для аэропорта г. Лос-Анджелеса они составили бы около 1 млрд. долл. США (в ценах 1974 г.). В связи с этим особенно важное значение приобретают разработки, направленные на совершенствование технологии транспорта, хранения и потребления жидкого водорода. Современный уровень и быстрый прогресс криогенной техники дают основания полагать, что отмеченные выше трудности могут быть эффективно преодолены уже в относительно недалеком будущем.

В 70-е годы нашего столетия в СССР и за рубежом выполнены многочисленные сравнительные проработки типовых транспортных сверхзвуковых и дозвуковых самолетов на керосине, жидком водороде, сжиженном метане и некоторых других альтернативных топливах. Во всех случаях при использовании криогенных топлив оказывается более рациональным размещение топливных баков в фюзеляже, а не в крыльях, как при использовании керосина. Таким образом достигается меньшее отношение поверхности баков к их объему, улучшаются условия теплоизоляции, уменьшаются полная масса и потери топлива. Особенно подробные исследования выполнены в США компанией «Локхид». На рис. 7.20 приведена компоновка сверхзвукового самолета на жидком водороде, а на рис. 7.21 дано сравнение размеров сверхзвуковых транс-

портных самолетов на керосине и водороде по разработкам этой компании [153, 155]. В обоих вариантах самолет имеет стреловидное крыло и однокилевое хвостовое оперение, четыре турбовентиляторных двигателя (в крыле), трехточечное шасси, фюзеляж с топливными баками в носовой и хвостовой частях и пассажирским салоном (двухпалубный салон длиной 28, высотой в свету 1,9 и 2,0 м)

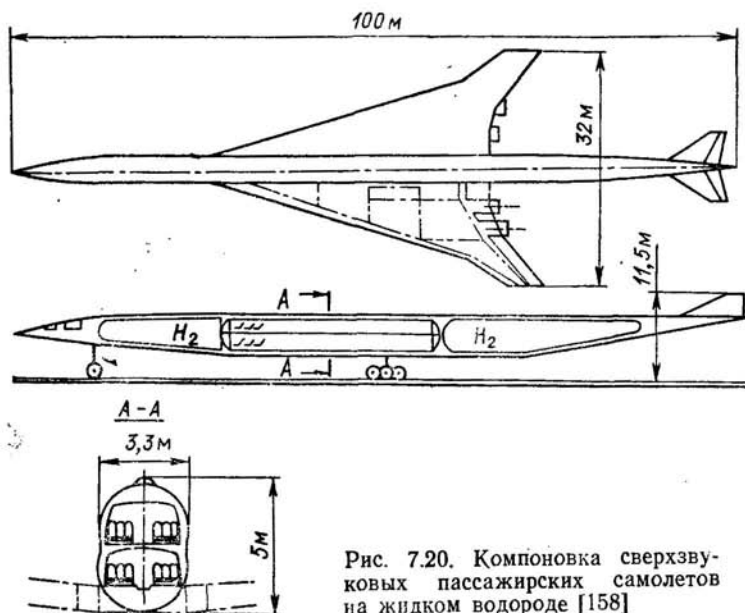


Рис. 7.20. Компонровка сверхзвуковых пассажирских самолетов на жидком водороде [158]

между ними, полезную нагрузку 22 т (234 пассажира с багажом), дальность полета с учетом резерва 7800 км, крейсерскую скорость $M=2,7$, стандартные взлетно-посадочные характеристики (длина аэродрома — до 3 км) и шумность. В варианте на жидком водороде габариты составили: длина — 101,2, размах крыльев — 32,6, высота 12,2 м.

Сравнение характеристик обоих вариантов показало, что несмотря на усложнение топливной системы (увеличенный объем баков, криогенное исполнение) и ухудшение аэродинамики (увеличение лобового сопротивления, снижение аэродинамического качества) полетная масса самолета на жидком водороде составила около 50 % (172 против 340 т), а сухая масса — около 75 % массы самолета на керосине и соответственно относительный расход энергии (на 1 пассажиро-километр) 70 %, стоимость серийного

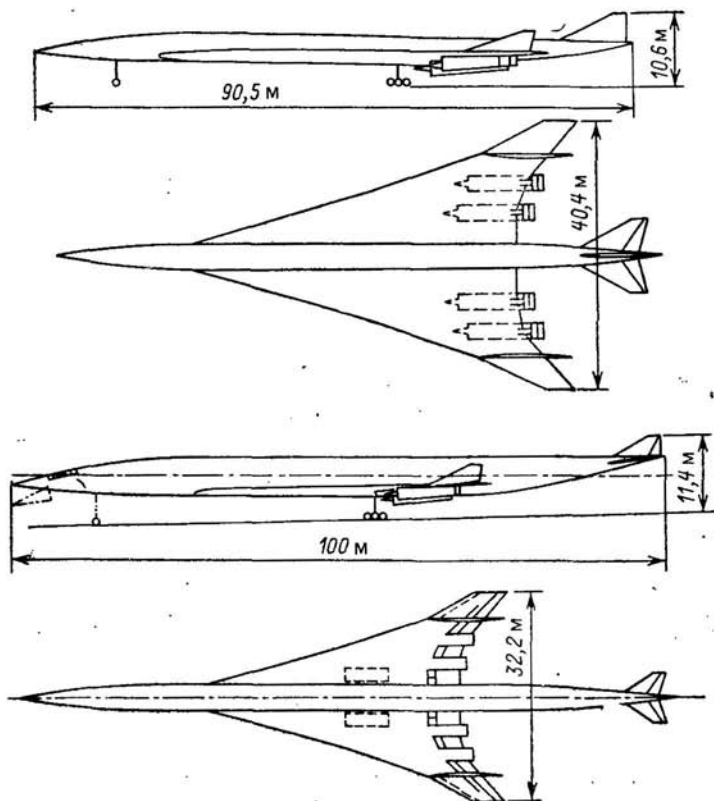


Рис. 7.21. Сравнение размеров сверхзвуковых пассажирских самолетов на керосине (вверху) и на жидком водороде (внизу) [158]

самолета 72 % (48 против 67 млн. долл.), стоимость разработки 76 % (3,28 пртив 4,28 млрд. долл.). Кроме того, существенно больше потолок, меньше нагрузки при прохождении звукового барьера, меньше необходимая тяга, размеры и стоимость двигателей, больше их долговечность, лучше полнота сгорания и условия охлаждения. При сохранении взлетной массы самолета дальность полета для свехзвуковых самолетов возрастает в 1,6—1,7 раза, а для дозвуковых — в 2—2,1 раза [156].

В табл. 7.12 приведены сравнительные характеристики дозвуковых широкофюзеляжных пассажирских самолетов для различных видов топлива по данным [157]. Из табл. 7.12 видно, что дозвуковой широкофюзеляжный самолет на

Таблица 7.12. Сравнительные характеристики дозвуковых широкофюзеляжных самолетов на жидком водороде, сжиженном метане и керосине (400 пассажиров, 4 двигателя, дальность полета 10 190 км, $M=0,85$)

Показатель	Топливо		
	H_2	CH_4	Керосин
Взлетная масса, кг	168 740	225 580	232 060
Полный запас топлива, кг	25 600	69 040	84 780
Сухая масса, кг	103 300	116 170	107 360
Площадь крыла, m^2	293,7	385,0	370,2
Размах крыльев, м	51,8	58,9	58,5
Длина фюзеляжа, м	65,7	61,4	60,0
Диаметр фюзеляжа, м	6,63	6,10	5,84
Тяга одного двигателя, Н	135 000	177 030	185 030
Удельный расход топлива в крейсерском режиме, $kg \times$ $ч^{-1} \cdot l^{-1}$	0,0206	0,0504	0,0515
Длина разбега при взлете, м	2440	2430	2431
Достижимая скорость, $m \cdot c^{-1}$	71	66,5	65,3
Аэродинамическое качество в крейсерском режиме	17,4	19,21	19,13

водороде имеет по многим показателям существенные преимущества перед самолетом на керосине и сжиженном метане несмотря на уменьшение аэродинамического качества. По отношению к запасу топлива на борту самолета при использовании водорода улучшаются и показатели использования энергии в расчете на 1 место-километр, затраты энергии уменьшаются на 10 % для дозвукового и на 30% для сверхзвукового самолета по сравнению с самолетом на керосине. Однако, если учесть потери водорода при хранении, транспортировке от штуцера завода-ожижителя до самолета и при заправке в баки самолета, показатели использования энергии (при современной технике и коэффициенте использования топлива для водорода 0,6—0,7) для дозвукового самолета на водороде окажутся несколько хуже, чем для самолета на керосине. Для сверхзвуковых и в особенности гиперзвуковых самолетов полная эффективность использования энергии с учетом потерь водорода может оказаться близкой к этой величине для самолетов на керосине или даже выше ее.

Выполненные в ряде работ экономические оценки использования жидководородного топлива показывают, что при стоимости (на единицу энергии) жидкого водорода на борту самолета, в 1,5—2 раза превышающей стоимость углеводородного топлива, прямые эксплуатационные расходы дозвукового широкофюзеляжного самолета при даль-

ности полета около 10 тыс. км на жидком водороде будут соизмеримы с расходами такого же самолета на обычном углеводородном топливе. Для сверхзвуковых самолетов отношение стоимостей топлив почти такое же, как и для дозвуковых, и в зависимости от размещения топлива оно составляет около 1,4—2. С увеличением числа M ситуация для использования жидкого водорода становится более благоприятной.

Стоимость жидкого водорода в пересчете на условное топливо в аэропорту в далекой перспективе, по-видимому, не может быть ниже 120—150 руб. $\cdot$ т⁻¹, а в ближайшие 15—20 лет вряд ли будет ниже 200 руб. $\cdot$ т⁻¹, поэтому стоимость водорода, используемого на борту самолета, даже при $K_{исп} \approx 0,7$ в близком будущем составит (в пересчете на условное топливо) не менее 285—300 руб. $\cdot$ т⁻¹, а в отдаленной перспективе может снизиться до 170—220 руб. $\cdot$ т⁻¹. В этом случае прямые эксплуатационные расходы для самолетов различных типов на керосине и водороде будут близки при стоимости керосина (в пересчете на условное топливо) выше 200 руб. $\cdot$ т⁻¹, а для перспективных оценок — выше 140 руб. $\cdot$ т⁻¹. Эти оценки показывают, что прямые эксплуатационные затраты при использовании водорода в авиации могут стать экономически приемлемыми уже в близкой перспективе. Широкое использование водорода в авиации взамен керосина будет оправдано, когда прямые эксплуатационные затраты при перевозках на самолете, использующем жидкий водород, будут соизмеримы с затратами при перевозках на керосиновом топливе и когда будет обеспечена окупаемость капиталовложений в наземный комплекс аэропортов для переоборудования их под заправку жидководородным топливом и в разработки и создание самолетов на этом топливе.

Большинство зарубежных источников частичный переход гражданской авиации на жидководородное топливо прогнозируется на 1995—2010 гг. и связывается с появлением к этому времени самолетов, работающих на водородном топливе.

Объем потребления жидкого водорода гражданской авиацией нашей страны на рубеже 2000—2010 гг. будет, по-видимому, невелик по сравнению с общим производством водорода. Тем не менее это может потребовать существенного увеличения производства водорода (в несколько раз по сравнению с современным уровнем). Можно ожидать и большего потребления жидкого водорода за счет дальних международных перевозок, если, конечно,

работы по созданию водородных самолетов будут широко развиваться не только в СССР и США, но и в других странах.

Последние достижения в разработке самолетов, использующих жидкий водород в качестве топлива, исследование вопросов безопасности при применении водорода в авиации, достижения криогенной техники и другие разработки в этом направлении показывают, что использование водорода в авиации открывает возможность создания новых типов летательных аппаратов, обеспечивающих существенный рост авиаперевозок при минимальном вредном воздействии на окружающую среду и обеспечении необходимых требований безопасности. В настоящее время в ряде стран реализуются широкие программы исследований и разработок, направленных на создание новых самолетов различных типов, использующих жидкий водород в качестве основного или дополнительного топлива. Широкое использование жидкого водорода в качестве топлива в авиации может начаться раньше, чем в других отраслях транспорта, также и в связи с тем, что именно авиация как динамическая отрасль, обладающая высокой культурой производства и высококвалифицированными кадрами, способна в первую очередь воспринять опыт реализации космических программ с использованием жидкого водорода и является наиболее подготовленной в техническом отношении к решению этой важной задачи.

Применение жидкого водорода в космической технике — дело сегодняшнего дня. С дальнейшим развитием космической техники и технологии потребление жидкого водорода для этих целей будет все более возрастать, однако суммарные объемы его относительно невелики, даже в ожидаемой перспективе. Естественно, что с развитием методов получения относительно дешевого жидкого водорода его потребление в авиационной и космической технике будет все более возрастать.

Заключение

По существующей традиции в заключение можно было бы подвести некоторые итоги — еще раз кратко сформулировать современное состояние проблемы и указать важнейшие направления фундаментальных исследований и опытных разработок. Однако в данном случае подвести такие итоги довольно трудно, ибо сама проблема развивается очень динамично. Каждый новый номер журнала «Водородная энергетика» или выпуска «Атомно-водородная

энергетика и технология» приносит сведения о новых достижениях, а иногда и неудачах, каждая Международная конференция по водородной энергетике — значительная веха на этом пути. Широким потоком идет информация с заседаний Комиссии АН СССР по водородной энергетике, ее секций, семинаров, конференций и т. п.

Процесс подготовки книги к изданию, да и сам процесс издания длительны. Авторам в конце работы над рукописью пришлось существенно обновлять материал, стараясь дать читателю самые последние сведения. И этот процесс можно было бы продолжить. Кроме того, по-видимому, не все аспекты водородной энергетике достаточно подробно освещены в этой книге. Поэтому следует учитывать, что само Заключение это не точка, а скорее запятая, искусственная остановка, относящаяся к моменту окончания работы над книгой.

Сегодня водородная энергетика в широком смысле этого слова — интенсивно развивающаяся отрасль науки и техники. Исходные концепции водородной энергетике вряд ли кто-либо подвергает сомнению. Вопрос в том, какие направления и как быстро разовьются на этой основе. Предлагаемая книга поможет читателю, как надеются авторы, получить достаточно объективное представление об этом.

Список литературы

1. Александров А. П. Перспективы развития атомной энергетике. — В кн.: Атомно-водородная энергетике и технология. Вып. I. — М.: Атомиздат, 1978, с. 5.
2. Лёгасов В. А. Универсальные возможности водорода. — Коммунист, 1976, № 1, с. 72—73.
3. Жидкий водород. Сб. Пер. под ред. М. П. Малкова. — М.: Мир, 1964.
4. Свойства жидкого и твердого водорода. ГСССД. Сер. Справочные обзоры, 1969, № 1.
5. Roder A. M., Weber L. A., Goodwin R. D. NBS Monograf 1965, № 94.
6. Malysenko S. P. Equation of State and Thermodynamic Properties of Liquid Parahydrogen. — In: Proc. 5 Symp. on Thermophys. Proc. ASME, 1970, p. 262—273.
7. Водород в металлах: Пер. с англ./ Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. В 2-х тт. — М.: Мир, 1981.
8. Варгафтик Н. Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. — М.: Наука, 1978.
9. Biederman N., Darrow K., Konopka A. Utilisation of off-peak Power to Produce Industrial Hydrogen. — Res. Project 320-1, EPRI. Final Report, Palo Alto, Calif., 1975.
10. Назаров Э. К., Столяревский А. Я. Энерготехнологическое применение высокотемпературных ядерных реакторов. — В кн.: Атомно-во-

дорожная энергетика и технология. Вып. 3. — М.: Атомиздат, 1980, с. 58—128.

11. Schuelten R. Nuclear Energy as a primary energy source for hydrogen production. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 3, p. 281—292.

12. Nuclear methane reforming for coal gasification/ J. Fastion, J. Malherbe, J. Pottier, A. Lecoanet. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 535—540.

13. Рыкалин Н. Н., Лерасов В. А., Манохин А. И. Перспективы использования атомной энергии в металлургии. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1978, вып. 1 (4), с. 25—39.

14. Проценко А. Н., Белоусов И. Г. Основные требования к ядерным источникам энергии для технологических производств и высокотемпературные реакторы. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. — М.: Атомиздат, 1980, с. 5—57.

15. Доллежалъ Н. А., Заичко Н. Д., Емельянов И. Я. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1977, вып. 2 (3), с. 5.

16. Electrolytic Hydrogen by means of Photovoltaic energy conversion/ C. Carpelis, W. Schnurnberger, W. Seeger, H. Steeb. — In: Hydr. Energy Progress IV, 1982, vol. 4, p. 1495—1512.

17. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1976.

18. Staage H. The Gasification of Coal. Considerations of Economy. — Energy developments, 1980, vol. 4, № 2.

19. Перспективы производства жидких и газообразных синтетических топлив из угля и использование энергии ядерного реактора/ В. Н. Гребеник, Н. Н. Пономарев-Степной, В. В. Лебедев, В. П. Давыдов. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 4. — М.: Энергоатомиздат, 1982, с. 23—59.

20. Herlevich A., Karpuk M. Engineering Aspects of Hydrogen Production from Photosynthetic Bacteria. — Hydr. Energy System, IV, 1982, vol. 2, p. 785—796.

21. Вакк Э. Г., Семсенов В. П. Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. — М.: Химия, 1973.

22. Гольцов В. А. Водород в металлах. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1977, вып. 1 (2), с. 65—100.

23. Wiegand D. Vorkalkulation der Investitionskosten und Produktionskosten von Synthesgas und Synthesgasfolgeprodukten. — Vortrag vor dem VDE am 23.03.82. — Düsseldorf: 1982.

24. Eisenlohr K. H., Gaensslen H. Motor Fuels from Coal — Technology and Economics. — Fuel Processing Technology, 1981, vol. 4, p. 43—61.

25. Appleby A. J., Crepy G., Jacquelin L. — Intern. J. Hydr. Energy, 1978, vol. 3, № 1, p. 21—37.

26. Srinivasan S., Salzano F. J. Prospects for Hydrogen Production by water electrolysis to be competitive with conventional methods. — In: 1-st World Hydrogen Energy Conference Proceedings. Ed. T. N. Veziroglu, 1976, vol. 2, p. 6B23—6B38.

27. Perroud P., Terrier G. The Use of Porous Metallic Diafragma for Hydrogen Mass-Production with alkaline Water Electrolysis. — In: Hydr. Energy System. Ed. N. Veziroglu, W. Seifritz, 1978, vol. 1, p. 241—254.

28. Якименко Л. М. Электрохимические процессы в химической про-

мышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981.

29. Le Roy R. L., Stuart A. K. Advanced Unipolar Electrolysis. — Intern. J. Hydr. Energy, 1981, vol. 6, p. 589—599.

30. Le Roy R. L., Hufnagel A. F. Progress in Industrial Demonstration of Advanced Unipolar Electrolysis. — In: 4-th World Hydrogen Energy Conference. Pasadena, California, June 1982.

31. Taylor J. B. Hydrogen Task Force Study, Ontario, Canada. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 10, p. 831—832.

32. A survey of a five year intensive R and D Work in Belgium on advanced alkaline water electrolysis/ H. Vanderborre, R. Leysen, H. Naeckers, Ph. Van Asbroeck. — In: Hydr. Energy Progr. IV, Pergamon Press, 1982, vol. 1, p. 107—116.

33. Status of Advanced Electrolytic Hydrogen Production in the United States and Abroad/ M. Bonner, T. Botts, J. McBreen et al. — Ibid., vol. 1, p. 117—127.

34. Vic R. L., Pomon J. P., Demange P. U. Advanced Laboratory Electrolyzer (5 kW) Testing. — Ibid., vol. 1, p. 129—140.

35. Saltzman M. P., Williams C. F. Testing of the Teledyne Advanced Hydrogen Generating System. — Ibid., vol. 1, p. 141—150.

36. Murray J. H. High Efficiency Alkaline Electrolyte water Electrolysis Advancement. — Ibid., vol. 1, p. 151—166.

37. Abe I., Fujimaki T., Matsubara M. Hydrogen Production by High Temperature, High Pressure Water Electrolysis, Results of Test Plant Operation. — Ibid., vol. 1, p. 167—178.

38. Schubert F. H., Burke K. A. Static Feed Water Electrolysis for Large Scale Hydrogen Generation. — Ibid., vol. 1, p. 215—223.

39. Divisek J., Schmitz H. A Bipolar cell for Advanced Alkaline Water Electrolysis. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 9, p. 703—710.

40. Divisek J., Mergel J., Smits H. Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 9, p. 695—701.

41. Divisek J., Mergel J., Niessen H. F. Production of Hydrogen by Electrolytic Decomposition of Water in Fused Sodium Hydroxide. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 2, p. 151—164.

42. Divisek J., Mergel J., Malinowski P. Electrolytic Decomposition of Water in Fused Hydroxides. — In: Hydrogen Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu, J. H. Kelley, 1982, vol. 1, p. 437—447.

43. Shell P. K., Krikorian O. H., Steinbergler M. M., Alkali metal Acid Phosphates for use as Electrolytes in the Electrolysis of Water at Elevated Temperatures. — Ibid., vol. 1, p. 427—436.

44. Nuttall L. J., Russell J. H. Solid Polymer Electrolyte water Electrolysis — Development Status. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 1, p. 75—84.

45. Hydrogen Production by high temperature electrolysis of water vapour/ W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, R. Streicher. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 1, p. 55—63.

46. Bockris O. Energy — Solar Hydrogen Alternative. — Sydney: Australia and New Zealand Book Co., 1975.

47. Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П. Некоторые аспекты развития водородной энергетики и технологий. — Теплоэнергетика, 1980, № 3, с. 8—12.

48. Шпильрайн Э. Э., Сарумов Ю. А., Попель О. С. Применение водорода в энергетике и в энерготехнологических комплексах. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 4. — М.: Энергоатомиздат, 1982, с. 5—22.

49. Barnstaple A. G., Petrella A. J. Nuclear Electrolytic Hydrogen. A Utility Costing Study. — In: Hydr. Energy Progress IV; Pergamon Press, 1982, vol. 4, p. 1513—1522.
50. Crawford G. A., Stuart A. K. Industrial Applications of Electrolytic Hydrogen. — Ibid., p. 1549—1562.
51. Donitz W. Economics and Potential Application of Electrolytic Hydrogen in the Next Decades. — Ibid., p. 1595—1604.
52. Шпильрайн Э. Э. Термодинамические основы термохимического разложения воды. — Препринт ИВТАН № 1-007. М., 1976.
53. Funk J. E., Reinstrom R. M. Energy requirements in the productions of hydrogen from water. — IEC Proc. Res. Dev., 1966, vol. 5, № 3, p. 336—344.
54. Chao R. E. Thermochemical water decomposition processes. — IEC Proc. Res. Dev., 1974, vol. 13, № 2, p. 94.
55. Bamberger C. E., Richardson D. M. Hydrogen production from water by thermochemical cycles. — Cryogenics, 1976, vol. 197, p. 197—202.
56. Борисов Е. А., Трусов Г. Н., Ширяев В. К. Оценка перспективности термохимических циклов для производства водорода из воды. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1977, вып. 2 (3), с. 34—37.
57. Белоусов И. Г. Теория тепловых методов получения водорода из воды. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. — М.: Атомиздат, 1980, с. 172—247.
58. Cox K. Thermochemical Production of Hydrogen from Water, A Critical Review. — USA/USSR Workshop on Alternative Uses of Fusion Energy. — High Temperature Institute, Moscow, USSR 20—24 Nov. 1978.
59. Russel J. L. Water Splitting — A Progress Report. — In: Proc. 1-st World Conf. Hydr. Energy. — Miami: 1976, p. 1A-105—1A-125.
60. De Beni G., Marchetti C. Mark-1, a chemical process to decompose water using nuclear heat. — In: Simp. Non-Fossil Chem. Fuels. — Boston, 1972, p. 174—178.
61. Ohta T., Sastri M. V. C. Hydrogen energy research programs in Japan. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 489—498.
62. Conger W. L. Open-loop thermochemical cycles for the production of hydrogen. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 517—522.
63. Joly F. Economic criteria of selection for closed cycle thermochemical water splitting processes. — In: Hydrogen Energy, part A. — New York: 1975, p. 279—289.
64. Farbman G. H., Brecher L. E. Hydrogen Production by Water Decomposition Using a Combined Electrolytic — Thermochemical Cycle. — In: Proc. 1st World Hydr. Energy Conf. — Miami: 1976, p. 9A-29—9A-50.
65. Горбачев А. К. Бинолярный электролизер для получения водорода с деполяризацией анодного процесса сернистым газом и его эксплуатационные характеристики. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 2 (9), 1981, 18—23.
66. Appleby A. J., Pinchon B. Electrochemical aspects of the H_2SO_4 — SO_2 thermoelectrochemical cycle for hydrogen production. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 3, p. 253—268.
67. Schuetz G. H., Fibelmann P. J. Electrolysis of hydrobromic acid. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 3, p. 305—316.
68. Goossens W. R. A., Klein M., Baetsle L. H. Engineering Impact on the Validity of the Mark-16 Thermochemical Cycle. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 523—534.
69. Decomposition of Sulfuric Acid by the CRISTINA — Process/

A. Broggi, H. Langenkamp, C. Mertel, D. van Velzen. — In: *Hydr. Energy Progress IV*, Pergamon Press, 1982, vol. 2, p. 611—621.

70. Remick R., Carty R., Sammels A. The Zinc Sulfate Thermoelectrochemical Hydrogen Cycle. — *Ibid.*, p. 567—578.

71. King C. J. Separation Processes. — New York: McGraw Hill, 1971.

72. Cox K. E. Irreversibility analysis of hydrogen separation schemes in thermochemical cycles. — In: *Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference*, Zurich: 1978, vol. 2, p. 471—498.

73. A Method for the Techno-Economic evaluation of chemical process — Improvements to the «OPTIMO» code/ A. Broggi, R. Joels, G. Mertel, M. Morbello. — In: *Hydrogen Energy System*. Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz, 1978, vol. 4, p. 2205—2230.

74. Krikorian O. H. The ZnSe Thermochemical cycle for Hydrogen production: Chemical and Process Design Studies. — In: *Hydrogen Energy System*. Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz, 1978, vol. 2, p. 791—807.

75. Carty R. H., Conger W. L. A. Heat Penalty and Economic Analysis of the Hybrid Sulfuric Acid Process. — *Intern. J. Hydr. Energy*, 1980, vol. 5, № 1, p. 7—20.

76. A Feasibility Study on Thermochemical Water — Splitting Cycles Using Sulfur Compounds/ M. Dokija, K. Fukuda, T. Kameyama, H. Yokokama. — In: *Hydr. Energy System*. Ed. N. Veziroglu, W. Seifritz. Pergamon Press, 1978, vol. 2, p. 499—512.

77. Beghi G. E. Present state und Future prospects of Thermochemical Hydrogen Production. — *Intern. J. Hydr. Energy*, 1979, vol. 4, p. 499—512.

78. Status report on thermochemical iron/chlorine cycles: a chemical Engineering analysis of one process/ H. Cremer, S. Hegels, K. F. Knoche et al. — *Intern. J. Hydr. Energy*, 1980, vol. 5, p. 231—252.

79. Dønnve F., Roncato J. P. Thermochemical of Hybrid cycles of Hydrogen production Techno-Economical comparison with water electrolysis. — In: *Hydr. Energy System*, Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz, 1978, vol. 4, p. 2179—2203.

80. The methane — methanol hybrid cycle/ B. Biallas, F. Behr, K. Hunsanger et al. — *Hydrogen Energy Progress IV*, Ed. T. N. Veziroglu et al., 1982, vol. 2, p. 579—590.

81. Schulten R. Nuclear production of Hydrogen Development in the Federal Republic of Germany. — In: *Hydrogen Energy Progress IV*, Ed. T. N. Veziroglu et al., 1982, vol. 4, p. 1417—1430.

82. Плазменный радиолиз углекислого газа сильнооточным пучком релятивистских электронов/ В. А. Легасов, А. К. Вакар, В. П. Денисенко. — Доклады АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 323—325.

83. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. Диссоциация CO_2 в неравновесной плазме. — *ЖТФ*, 1979, т. 49, № 10, с. 2169—2175.

84. Разложение паров воды в несамостоятельном разряде, поддерживаемом релятивистским электронным пучком/ А. П. Бочин, В. А. Легасов, В. Д. Русанов и др. — В кн.: *Атомно-водородная энергетика и технология*. Вып. 1. — М.: Атомиздат, 1978, с. 183—192.

85. Belousov I. G., Legasov V. A., Rusanov V. D. A plasmachemical concept for thermochemical hydrogen production. — *Intern. J. Hydr. Energy*, 1980, vol. 5, p. 1—6.

86. Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А. Неравновесные плазмохимические процессы в гетерогенных системах. — В кн.: *Химия плазмы*. Вып. 5. /Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1978, с. 116—147.

87. Уокер П. А., Русинко Ф., Остин Л. Г. Реакция углерода с газами. — В кн.: *Реакции углерода с газами: Пер. с англ./ Под ред.*

Е. С. Головиной. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

88. Русанов В. Д., Фридман А. А. О реакциях колебательно-возбужденных молекул азота в неравновесных плазмохимических системах. — Доклады АН СССР, 1976, т. 231, № 5, с. 1109—1113.

89. Patrushev B. I., Ryckunov G. V., Spector A. M. Dissociation of CO_2 in HF-discharge in a magnetic field.—In: Abstracts III Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Limoge: 1977, p. G2.18.

90. О разложении воды в неравновесной плазме/ В. П. Бочин, В. А. Легасов, В. Д. Русанов и др. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 2. — М.: Атомиздат, 1979, с. 206—211.

91. О плазмохимических методах получения энергоносителей с сепарацией продуктов на электролитических мембранах/ В. А. Легасов, В. П. Бочин, В. К. Ежов и др. — Доклады АН СССР, 1980, т. 251, № 4, с. 845—848.

92. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978.

93. Исследование диссоциации сероводорода в СВЧ-разряде/ А. К. Вакар, В. К. Животов, И. М. Жарский и др. — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 2 (9), с. 43—45.

94. Плазмохимическая реакция риформинга угля в потоке двуокиси углерода/ И. Г. Белоусов, Б. И. Патрушев, В. Д. Русанов и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 2(9), с. 87—89.

95. Исследование диссоциации углекислого газа в присутствии серы в СВЧ-разряде/ И. М. Жарский, В. К. Животов, В. А. Иванов и др. — Там же, с. 40—43.

96. Плазмохимические методы получения энергоносителей/ В. А. Легасов, И. Г. Белоусов, В. К. Животов и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1981, вып. 1 (8), с. 3—12.

97. Бендерский В. А., Усов Н. Н., Федоров М. И. — Доклады АН СССР, 1968, т. 183, с. 117.

98. Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. — М.: Энергия, 1971.

99. Zajic J. E., Brosseau J. Microbial hydrogen production. — In: 1st World Hydrogen Energy Conf. Proc., vol. 2. — Miami: 1976, p. 29—68.

100. Дзантиев Б. Г., Ермаков А. Н., Попов В. Н. О возможности комбинированного использования тепловой и радиационной составляющих энергии ядерного реактора для получения водорода из воды. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1979, вып. 1 (5), с. 86—96.

101. Плазменный радиоллиз паров воды и углекислого газа осколками ядерного деления/ И. Г. Белоусов, В. Ф. Красноштанов, В. А. Легасов. — Вопросы атомной науки и техники Сер. Атомно-водородная энергетика, 1979, вып. 1 (5), с. 43—51.

102. О возможности применения радиолитических процессов в атомно-водородной энергетике/ Н. А. Калашников, В. Ф. Красноштанов, В. А. Легасов, В. Д. Русанов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 1 (8), с. 63—66.

103. Kelley J. H., Hagler R. Jr. Storage Transmission and Distribution of Hydrogen. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 1, p. 35—54.

104. Carden P. O., Paterson L. Physical, Chemical and Energy As-

pects of Underground Hydrogen Storage. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 559—569.

105. **Хранение водорода в подземных емкостях, сооружаемых в месторождениях каменной соли**/ Б. Н. Федоров, А. Е. Владимиров, Е. А. Жиленко и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1979, вып. 1(5), с. 97—102.

106. **Technico-Economic Study of Distributing Hydrogen for Automotive Vehicles**/ Y. Breelle, P. Gelin, C. Meyer, G. Petit. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 4, p. 297—314.

107. **Thompson A. W.** Structural materials use in a Hydrogen energy economy. — Intern. J. Hydr. Energy, 1977, vol. 2, № 3, p. 299—307.

108. **Jasinowski W. J., Pangborn J. B., Johnson D. G.** Gas distribution equipment in hydrogen service. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 3, p. 323—336.

109. **Diehl G. F., Malvezzi F. J.** Low cost high pressure hydrogen supply for industrial processes via liquid hydrogen pump system. — In: Hydr. Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu et al. Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1371—1381.

110. **Roszkowski T. R., Snyder N. W.** Present and emerging hydrogen production technology. — In: Hydr. Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu et al., 1982, vol. 1, p. 48—68.

111. **Baker C. R., Shaner R. L.** A study of the efficiency of hydrogen liquefaction. — Intern. J. Hydr. Energy, 1978, vol. 3, № 3, p. 321—331.

112. **Carpetis C., Peshka W.** A study on hydrogen storage by use of cryoadsorbent. — In: Hydr. Energy System. Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz, 1978, vol. 3, p. 1433—1456.

113. **Висволл Р.** Хранение водорода в металлах. — В кн.: Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты: Пер. с англ./ Под ред. Г. Альфельда, И. Фелькля. — М.: Мир, 1981, с. 241—289.

114. **Carter G. C., Carter F. L.** Metal Hydrides for Hydrogen Storage: A Review of Theoretical and Experimental Research and Critical Compiled Data. — In: Metal—Hydrogen Systems. Ed. T. N. Veziroglu. — Pergamon Press, 1982, p. 503—529.

115. **Belkhir L., Gerard N., Percheron-Guegan A.** Kinetics of hydrogen absorption and desorption by ternary $LaNi_5$ -type intermetallic compounds. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 6, p. 541—557.

116. **Hydrogen storage in a berillium substituted TiFe compound**/ G. Bruzzone, G. Costa, M. Ferretti, G. L. Olcese. — Intern. J. Hydr. Energy, 1980, vol. 5, № 3, p. 317—322.

117. **Семенов К. Н.** Водород — основа химической технологии и энергетики будущего. — М.: Знание, 1979.

118. **Turillon P. P.** Design of Hydrogen Containers for Hydrogen Storage. — In: Hydr. Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1289—1305.

119. **Billings R. E.** Hydrogen Hionestead. — In: Hydrogen Energy System. Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz. — Pergamon Press, 1978, vol. 4, p. 1709—1731.

120. **Исследование характеристик регенеративной системы хранения водорода емкостью 30 нм³**/ Б. И. Туманов, В. М. Ананьев, Д. И. Казаков, М. А. Комарова. — В кн.: II Всесоюзный семинар «Синтез, свойства и применение гидридов интерметаллических соединений». — М.: Изд-во МГУ, 1983.

121. **Imarisio G.** The status and prospects of the hydrogen programme of the European Communities. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 4, p. 1395—1402.

122. Abdel-Aal H. J. Future Fuels for Motor Vehicles: Hydrogen via Methanol. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1105—1114.

123. Belanger G. Cyclohexane: a liquid hydride. — Ibid., p. 1335—1344.

124. Cacciola G., Giordano N. Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport. — Ibid., p. 1345—1358.

125. Christiansen K., Andreassen K. Economic of Hydrogen Production. — In: Hydrogen Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 4, p. 1539—1547.

126. Bockris J. O' M., Gutman F., Craven W. Economics of the Production of Hydrogen. — Ibid., p. 1475—1493.

127. Donitz W. Economics and potential application of electrolytic hydrogen in the next decades. — Ibid., p. 1595—1614.

128. Eickhoff H. G., Martinsen D., Walbeck M. A Market Potential and Economical Aspects of a Future Hydrogen Supply for the FRG. — Ibid., p. 1615—1626.

129. Aureille R., Pottier J. Projects for Industrial Development of Advanced Alkaline Electrolysers in France. — Ibid., p. 1563—1570.

130. Barnstaple A. G., Petrella A. J. Nuclear Electrolytic Hydrogen. — A Utility Costing Study. — Ibid., p. 1513—1522.

131. Taylor J. B. Hydrogen Energy Prospects in Canada. — Ibid., p. 1385—1394.

132. Silverstein H. B. Canada and Hydrogen Systems: An Energy Policy for a Nation. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 8, p. 615—621.

133. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф. Электрохимические генераторы. — М.: Энергоиздат, 1982.

134. Fickett A. P. Fuel Cell Power Plants for Electric Utilities and Hydrogen. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1129—1139.

135. Столяревский А. Я. Аккумуляция вторичной энергии. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 4. — М.: Энергоиздат, 1982, с. 60—124.

136. Finegold J. G., McKinnon J. T., Karpuk M. E. Dissociated Methanol as a Consumable Hydride for automobiles and Gas Turbines. — In: Hydr. Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1359—1369.

137. Пономарев-Степной Н. Н., Проценко А. Н., Столяревский А. Я. Перспективы создания атомных энергоустановок с хемотермическим аккумулярованием тепловой энергии. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1978, вып. 1 (4), с. 74—86.

138. Fedders H., Hohlein B. Operating Pilot Plant Circuit for Energy transport with Hydrogen — Rich Gas. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 10, p. 793—800.

139. Haruta M., Souma Y., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen. II. An experimental investigation of fundamental conditions for burner design. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 9, p. 729—736.

140. Haruta M., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen III. Advantages and disadvantages of a catalytic heater with hydrogen fuel. — Ibid., p. 737—740.

141. Задачи технического прогресса химической промышленности по освоению энергисточников для долговременного обеспечения сырьевой базы отрасли/ Я. М. Колотыркин, А. М. Алексеев, Е. А. Борисов и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1979, вып. 1 (5), с. 3—10.

142. О перспективах создания атомно-нефтеперерабатывающих комплексов/ Г. Б. Абдуллаев, В. С. Алнев, М. И. Рустамов, Н. З. Муратов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1981, вып. 2 (9), с. 70—73.

143. Astier J., Krug J. C., DeLassat de Rassigny Y. Technico-Economic potentialities of hydrogen utilisation for steel production. — Intern. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 7, № 8, p. 671—680.

144. Варшавский И. Л. Применение водорода в тепловых двигателях. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. — М.: Атомиздат, 1980, с. 129—160.

145. Podgorny A. N., Mishchenko A. I., Solovey V. V. Some aspects of metal hydrides application as automotive hydrogen storage units. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1207—1216.

146. Мищенко А. И., Черкашин Ю. В. К вопросу выбора типа гидрида для автомобильного аккумулятора водорода. — Автомобильная промышленность, 1980, № 9, с. 21—28.

147. Buchner H. Hydrogen Use — Transportation Fuel. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 1, p. 3—29.

148. Wooley R. L. Design consideration for the Riverside hydrogen bus. — In: Hydrogen Energy System. Ed. T. N. Veziroglu, W. Seifritz. — Pergamon Press, 1978, vol. 4, p. 1829—1849.

149. Anderson V. R. Hydrogen Energy in United States Post office Delivery System. — Ibid., p. 1879—1901.

150. Buchner H. The Hydrogen/ Hydride Energy Concept. — Ibid., p. 1749—1792.

151. Peschka W. Liquid hydrogen as a vehicular fuel — a challenge for cryogenic engineering. — In: Hydr. Energy Progress IV. Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 3, p. 1053—1070.

152. Stewart W. F. Operating experience with a Liquid hydrogen fueled buick and refueling system. — Ibid., p. 1071—1093.

153. Brewer G. D. The case for hydrogen fueled transport aircraft. — Astronautics and Aeronautics, 1974, vol. 12, № 5, p. 40—51.

154. Escher W., Brewer G. Hydrogen: make sense fuel for an American Supersonic transport. — Journ. of Aircraft, 1975, vol. 12, № 1, p. 3—10.

155. Brewer G. D. A Plan for Active Development of LH_2 for Use in Aircraft. — Intern. J. Hydr. Energy, 1979, vol. 4, № 3, p. 169—177.

156. Кузнецов Н. Д., Использование водорода в качестве топлива в авиации. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. — М.: Атомиздат, 1980, с. 161—171.

157. Brewer G. D. The relative crash safety of LH_2 aircraft. — In: Hydr. Energy Progress IV, Ed. T. N. Veziroglu et al. — Pergamon Press, 1982, vol. 4, p. 1697—1715.

158. Brewer G. D. Aviation Usage of Liquid Hydrogen Fuel — Prospects and Problems. — In: Hydrogen Energy Fundamentals. Symposium — Course March 3—5, 1975. Miami: 1975.