

Л.Ф. Козин, С.В. Волков, А.В. Святогор, Б.И. Данильцев

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, тел. +38 (044) 424 02 96

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОАККУМУЛИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



В статье приведены сведения о возможности получения высокочистого водорода в опытных и опытно-промышленных ($1000 \text{ м}^3 \text{ Н}_2 / \text{час}$) масштабах с использованием энергоаккумулирующих веществ и указаны некоторые особенности данной технологии.

Ключевые слова: энергоаккумулирующее вещество, водород, производительность, реактор, карботермическое восстановление.

Многие ученые и экономисты считают, что запасов нефти в мире хватит только на 40 лет, природного газа — на 70 лет, а запасы урановых руд истощатся через 100 лет. Альтернативой углеводородному топливу является водород. При этом неисчерпаемым сырьевым источником для получения водорода может стать вода. Производство водорода в мире непрерывно возрастает и в последние пятилетки составляло: 1995 г. — 72 млн т; 2000 г. — 83; 2005 г. — 95; 2010 г. — 107. Полагают, что в XXI веке потребление водорода достигнет многих сотен миллионов тонн. Известно 10 методов получения водорода. Детально эти методы описаны в монографиях [1, 2]. Наиболее широко используются методы получения водорода из углеводородов — природного газа, нефти и каменного угля — с помощью методов парофазной конверсии. Теоретически для получения 1 т водорода методом парофазной конверсии природного газа необходимо затратить 2,5 т метана. Реальные затраты природного газа состав-

ляют 4,5 т. Поэтому добыча природного газа, расходуемого для получения водорода, не сможет удовлетворить потребности в водороде как энергоносителя. В настоящее время 96 % водорода получают из углеводородов (природный газ — 85 %, нефть, уголь и другие углеводороды — 11 %, электролиз воды — 4 %). Для выработки $465 \cdot 10^9$ кДж/год энергии, потребляемой в мире, $7,2 \%$ ($33,38 \cdot 10^9$ кДж/год) приходится на гидроэнергетику, $5,4 \%$ ($25,11 \times 10^9$ кДж/год) — на атомную энергетику, $23,2 \%$ ($107,88 \cdot 10^9$ кДж/год) — на природный газ, $34,8 \%$ ($161,82 \cdot 10^9$ кДж/год) — на нефть, $29,4 \%$ ($136,71 \cdot 10^9$) — на уголь [2, 3].

Идея создания новой отрасли знаний и промышленности — водородной энергетики (называемой также *водородной экономикой*) — возникла вскоре после первого мирового энергетического кризиса, разразившегося в 1975–1976 гг. Считается, что водородная энергетика всегда будет обеспечена исходным сырьем — водой, которой на планете Земля неисчерпаемые запасы. Масса гидросферы — $1,664 \cdot 10^{18}$ т, а масса Земли — $5,9763 \cdot 10^{21}$ т [3].

Теплота горения водорода H_2 и метана CH_4 составляет: для водорода $Q_{H_2} = 142,97 \cdot 10^3$ и для метана $Q_{CH_4} = 55 \cdot 10^3$ кДж/кг. Теплота горения смеси с кислородом составляет для водорода 15899,2 кДж/кг, а для метана — 8619,04 кДж/кг. Здесь видны преимущества водорода: высокая энергоемкость, широкая распространенность его природного соединения — воды.

Продуктом окисления водорода кислородом является вода:



Следовательно, водород является экологически чистым топливом для двигателей внутреннего сгорания, работающих сейчас на углеводородном топливе.

К числу недостатков водородной энергетики относятся:

1) взрывоопасность смеси водорода с кислородом (также, как и смеси природного газа с кислородом);

2) необходимость хранения водорода в специальных подземных хранилищах или специальных газгольдерах (как и природного газа);

3) необходимость тщательно контролировать целостность водородных емкостей с применением водородных сенсоров со звуковой сигнализацией.

СТОИМОСТЬ И КОЛИЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМОГО ВОДОРОДА ПРИ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОДОРОДНОГО ЦИКЛА С ПОМОЩЬЮ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГОАККУМУЛИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Производительность опытно-промышленной установки с применением энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) должна составлять не более $100 \text{ м}^3 H_2/\text{час}$ или $2400 \text{ м}^3 H_2/\text{сутки}$, $72000 \text{ м}^3 H_2/\text{месяц}$ и $876000 \text{ м}^3 H_2/\text{год}$.

Можно рассчитать стоимость водорода, получаемого за год, равного $876\,000 \text{ м}^3 H_2$, исходя из мировой цены 1 м^3 водорода 99,99%-й чистоты, равной 3,5 долл. США. Водород, получаемый с помощью ЭАВ, имеет чистоту 99,999 %. Если

для расчета экономического эффекта примем цену водорода 3,5 долл. США за м^3 , а затраты на производство водорода 10 % от суммарной прибыли, то получим следующий экономический эффект, равный 2 759 400 долл. США/год, т.е.: $876\,000 \text{ м}^3 H_2/\text{год} \times 3,5 \text{ долл.США} = 3\,066\,000$ долл. США, $3\,066\,000 - 306\,600 = 2\,759\,400$ долл. США/год, а при производительности установки $1000 \text{ м}^3/\text{час}$ водорода ($8\,760\,000 \text{ м}^3 H_2/\text{год}$.) соответственно экономический эффект составит $\sim 26\,000\,000$ долл. США /год.

Аппаратурное устройство действующей макетной водородно-энергетической установки (производительностью $10 \text{ м}^3/\text{час}$) с применением ЭАВ для получения водорода и выработки электроэнергии должно быть полностью автоматизировано, т.е. обеспечено системой подачи в реактор ЭАВ и воды, управлением температурой, давлением водорода в реакторе, датчиками для непрерывной автоматической подачи реагентов, а также для давления пароводородной смеси, подаваемой на пароводородную турбину с целью выработки электроэнергии для потребителя и собственных нужд.

СТОИМОСТЬ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА-РЕАГЕНТА ДЛЯ ЭАВ С УЧЕТОМ СТОИМОСТИ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

Расчет количества потребляемого алюминия:



Для производства 100 м^3 водорода необходимо затратить 87,8 кг алюминия активированного (Al^*), в котором 81,7 кг алюминия чистого (Al); для производства 1000 м^3 водорода необходимо будет затратить 878 кг Al^* . Стоимость 99,7 % Al в 2015 г. составляла 1450 долл. США за тонну. Стоимость 1 т алюминия составляет 1450 долл. США, а 817 кг — 1185 долл. Стоимость 30 кг активатора составит 300 долл., а 40 кг модификатора — 26 долл. Суммарная стоимость активированного алюминия — 1511 долл. за тонну (на начальном этапе).

Процесс подготовки ЭАВ к работе будет осуществляться в специальной печи-грануля-

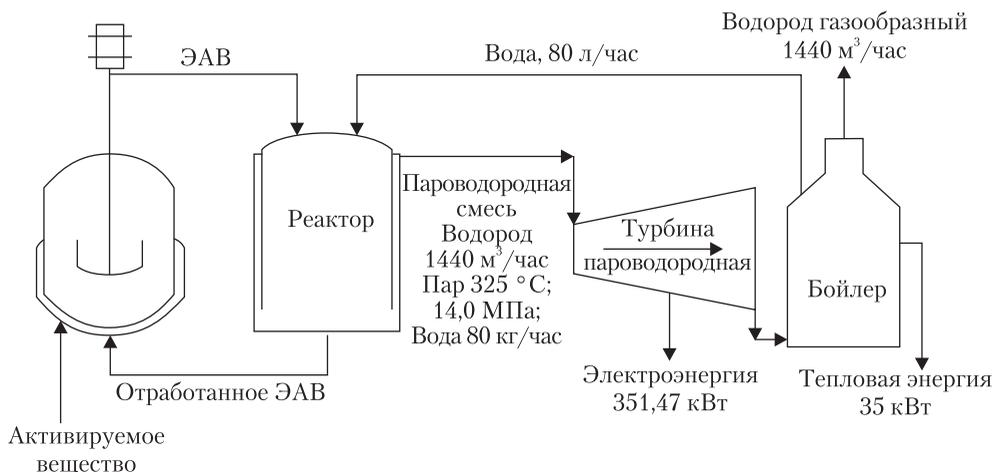


Рис. 1. Функциональная схема установки для получения электроэнергии с помощью ЭАВ

торе с получением гомогенного сплава в грануляторе ЭАВ. С помощью гранулятора-дозатора ЭАВ поступает непрерывно в реактор, в котором осуществляется реакция (2) с получением пароводородной смеси ($H_2 + H_2O_{\text{пар}}$) при 325 °С и общем давлении 14,0 МПа и бемита ($AlOON$). Бемит может рассматриваться как отход производства, подлежащий регенерации с помощью карботермического метода:



с получением исходного сплава алюминия и двуоксида углерода.

При получении 1000 м³ водорода в качестве отхода образуется 1785,7 кг бемита. Для его восстановления карботермическим методом по уравнению (3) необходимо затратить теоретически 267,86 кг 100%-го углерода. Примем, что влажность угля равна 25 %, а зольность 25 %. Следовательно, масса угля равна $267,86 \cdot 1,5 = 401,79$ кг. Стоимость каменного угля составит 100 долл. США за 1 т, а за 402 кг ~40 долл.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

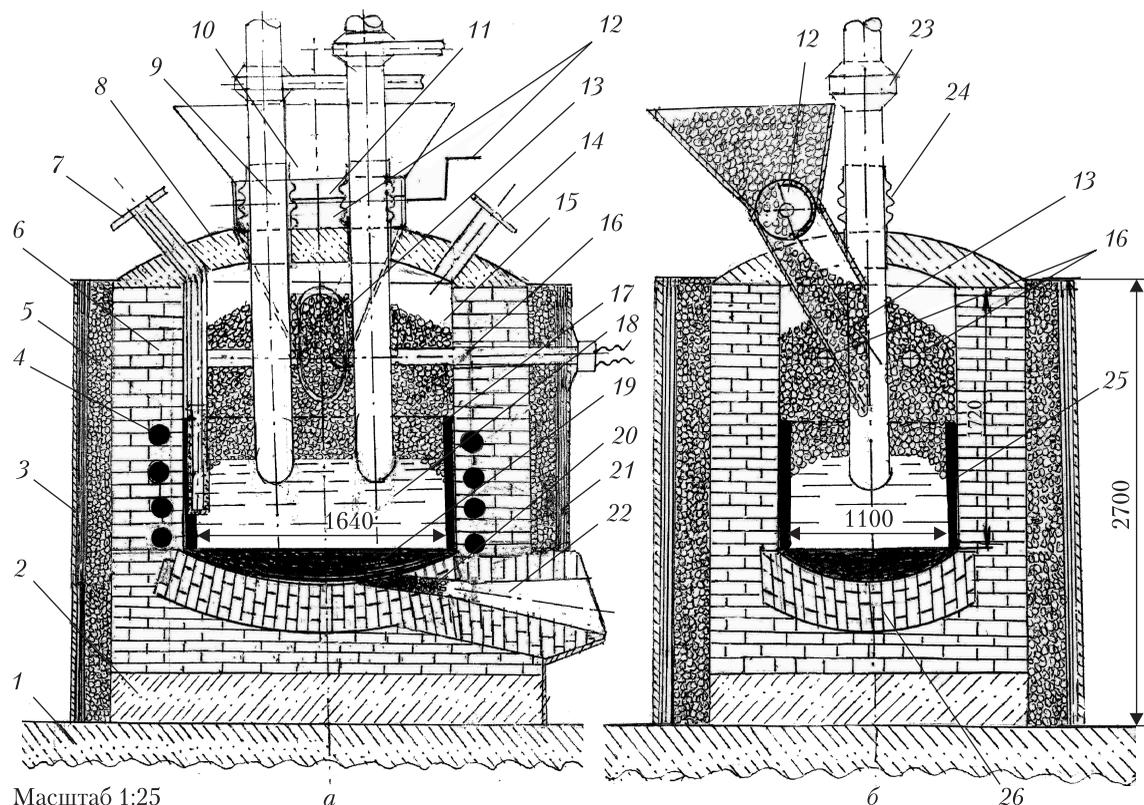
На рис. 1 приведена функциональная схема водородной установки для получения водорода. Из схемы следует, что в реактор поступает

ЭАВ, которое, реагируя с водой, образует пароводородную смесь с производительностью 100 м³ H₂/час при 325 °С и давлении 200 атм. Пароводородная смесь поступает на турбину мощностью 351 кВт. За сутки турбина вырабатывает 8435 кВт·час электроэнергии. Отработанная пароводородная смесь под остаточным давлением >80 атм. поступает в бойлер для конденсации воды и подачи ее в реактор.

Отработанное ЭАВ поступает в цех регенерации, представляющий собой ряд отделений, таких, как отделение центрифугирования мокрых оксидов алюминия и их сушки, отделение их последующей прокатки до Al₂O₃ при $t > 300$ °С, собственно регенератор (высокотемпературная электропечь для карботермического восстановления Al₂O₃) и отделение грануляции ЭАВ.

Устройство электропечи для карботермического восстановления оксидов алюминия с индукционным подогревом 4 и графитовыми электродами 9 приведено на рис. 2. Полученные гранулы ЭАВ с помощью устройств дозатора 12 и короба 13 подаются в реактор, показанный на рис. 1, с помощью специального шнека из камеры высокого давления.

Достоинство данного метода заключается в том, что, используя ЭАВ в замкнутом цикле в качестве рабочего тела и окисляя ЭАВ при получении водорода из воды, а затем восстанавли-



Масштаб 1:25

Рис. 2. Схема регенератора энергоаккумулирующих веществ: 1 – фундамент печи; 2 – низ печи; 3 – наружный корпус; 4 – подогреватель; 5 – теплоизолирующая засыпка; 6 – основанная кладка печи; 7 – подвод инертного газа; 8 – крышка печи; 9 – графитовые электроды; 10 – корпус засыпной камеры; 11 – подина засыпной камеры; 12 – засыпное устройство, подающий узел; 13 – распределитель засыпного устройства; 14 – отвод углекислого газа; 15 – внутреннее пространство печи; 16 – термопара; 17 – смесь угля и окисла алюминия; 18 – раствор угля и оксидов алюминия; 19 – расплавленный алюминий; 20 – леток для выпуска алюминия; 21 – внешний изолятор индукционной печи; 22 – выпускная летка восстановленного оксида алюминия; 23 – крепеж токоподвода к индукционной печи; 24 – гофрированный изолятор индукционной печи; 25 – тепловой изолятор электропечи; 26 – кладка пода печи

ливая карботермическим методом продукты окисления, можно обойтись без такого дорогого и уже исчерпываемого углеводородного сырья, как природный газ и нефть. Алюминий широко распространен на нашей планете и занимает четвертое место после железа.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭАВ

При конструировании установок возникают некоторые вопросы, требующие дальнейших разработок по их усовершенствованию. Приведем их поэтапно:

Этап 1.

1) конструирование действующей макетной водородно-энергетической установки с производительностью $10 \text{ м}^3 \text{ H}_2 / \text{час}$ ($8,93 \text{ кг ЭАВ/час}$) с гранулами ЭАВ заданного размера ($1-300 \text{ мкм}$), получаемых методом распыления из расплава алюминия с металлами-активаторами; с наработкой ЭАВ для функционирования реактора с целью получения водорода в течение 2–10 суток, т.е. до его непрерывной работы при использовании управления с помощью автоматики и дозаторов (это необходимо для принципиального решения о пригодности оборудования и применяемой технологии);

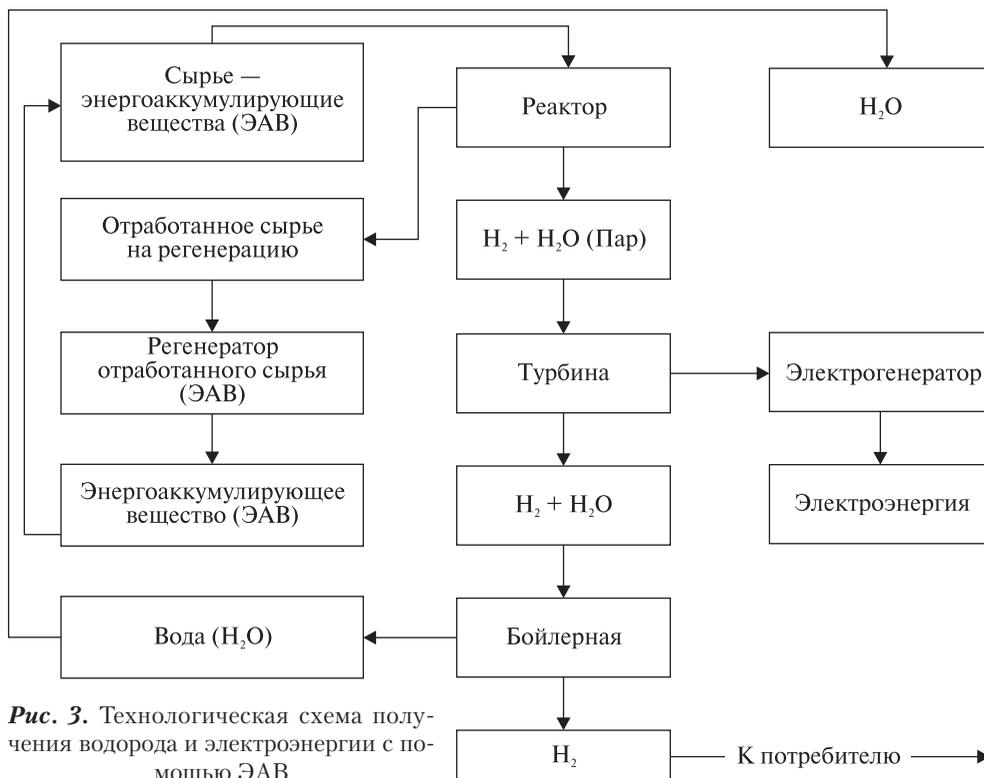


Рис. 3. Технологическая схема получения водорода и электроэнергии с помощью ЭАВ

2) конструирование дозатора гранул (питателя) и отвода продуктов реакции взаимодействия ЭАВ с водой (водорода и оксидов алюминия — бемита);

3) конструирование опытной бойлерной — конденсатора водяных паров с получением водорода и воды;

4) конструирование водородно-паровой турбины на 35 кВт.

Этап 2.

1) конструирование опытно-промышленного реактора с производительностью 100 м³H₂/час (расход ЭАВ — 89,3 кг/час) с гранулами 1—300 мкм из исходного алюминия и металлов-активаторов с непрерывной наработкой ЭАВ до начала производства ЭАВ в регенераторе. Время функционирования такого реактора в течение 2—10 лет в замкнутом цикле ЭАВ—водород;

2) конструирование дозатора для этого реактора и устройства отвода продуктов реакции;

3) конструирование устройств для центрифугирования отработанного ЭАВ;

4) конструирование печей для сушки отработанного продукта с доведением его до Al₂O₃;

5) конструирование регенератора с рабочей температурой до 2200 °С (электродуговой, индукционный или плазменный нагрев), восстанавливающего из Al₂O₃ алюминий в металл (рис. 2), с производительностью 89 кг ЭАВ/час;

6) конструирование парогазовой турбины и электрогенератора на 350 кВт;

7) конструирование опытно-промышленной бойлерной — конденсатора водяных паров после турбины с получением водорода с низкой влажностью и конденсированной воды;

8) конструирование установки получения гранул ЭАВ заданного размера 1—300 мкм.

Технологическая схема производства водорода и электроэнергии с использованием ЭАВ приведена на рис. 3.

**НЕОБХОДИМЫЕ ДАННЫЕ
ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ УСТАНОВОК ЦЕХОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО
И ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДОРОДА**

Для получения опытно-промышленного и промышленного водорода необходимо следующее оборудование:

- 1) реакторы (2 шт.) для получения водорода с производительностью первого — 100 м³Н₂/час, второго — 1000 м³Н₂/час и расходом ЭАВ 80 кг/час и 800 кг/час соответственно;
- 2) регенераторы (2 шт.) на переработку 157 кг/час и 1570 кг/час Al₂O₃;
- 3) турбины с давлением пароводородной смеси — 14 МПа при температуре 350 °С с мощностью 35 и 350 кВт;
- 4) электрогенераторы с мощностью 35 и 350 кВт;
- 5) бойлеры для получения водорода из пароводородной смеси после реактора получения водорода на 100 м³Н₂/час и 1000 м³Н₂/час;
- 6) центрифуги для отделения Al(OH)₃ (120 кг и 1200 кг соответственно) от воды;
- 7) электропечи для сушки и прокаливания Al(OH)₃ до Al₂O₃ (157 кг/час и 1570 кг/час Al₂O₃);

Необходимо также провести анализ возможности конструирования газгольдеров для хранения водорода объемом 1000 м³ и 10000 м³ с заданным давлением 10 МПа.

Термохимические основы карботермического восстановления Al₂O₃ при температуре до 2200 °С.

По реакции



на 157 кг и 1570 кг Al₂O₃ необходимо соответственно 27,8 кг и 278 кг С, а с учетом зольности и влажности по 25–30 % — ~42 и 420 кг угля. Теплотворная способность 278 кг чистого углерода составляет 9116 МДж. Теплота образования 1570 кг Al₂O₃ составляет 25 797 250 МДж:

$$\frac{Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{Q_{\text{C}}} = 2,83, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{C}} &= 25\,797\,250 - 9\,116\,000 = \\ &= 16\,681\,250 \text{ кДж}, \end{aligned} \quad (7),$$

что эквивалентно 4634 кВт·час. Это количество электроэнергии надо затратить в электродуговой печи регенератора при восстановлении 1570 кг Al₂O₃ до металлического состояния.

Требования к технологическим помещениям промышленного производства водорода:

- 1) производственная площадь цеха получения водорода зависит от производительности установок и может составлять от 20 до 100 м², а вспомогательные помещения (мастерские, складские и др.) — 200 м²;
- 2) помещения установок производства водорода должны быть снабжены:
 - а) датчиками определения концентрации водорода в воздухе помещений и звуковой сигнализацией;
 - б) противовзрывными устройствами со специфической сигнализацией;
 - в) вытяжкой и приточной вентиляцией;
 - г) водопроводной водой (1 м³/час) и средствами пожаротушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. — К.: Наук. думка, 2003. — 236 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: Проблемы и перспективы. — К.: Наук. думка, 2006. — 776 с.
3. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. — М: Металлургия, 1990. — 120 с.
4. Шейндлин А.Е., Жук А.З. Концепция алюмоводородной энергетике // Российский химический журнал. — 2006. — Т. 50. — №. 6. — С. 105–108.

REFERENCES

1. Kozin L.F., Volkov S.V. *Hydrogen Energetic and Ecology*. Kyiv: Naukova Dumka, 2003 [in Russian].
2. Kozin L.F., Volkov S.V. *Modern Energetic and Ecology: Problems and Perspectives*. Kyiv: Naukova Dumka, 2006 [in Russian].
3. Kulikov I.S. *Isotopes and properties of elements*. Moscow: Metallurgii, 1990 [in Russian].
4. Shejndlin A.E., Zhuk A.Z. Conception of Alumino-hydrogen Energetic. *Russian Chemical Journal*. 2006, 50(6): 105–108. [in Russian].

L.F. Kozin, S.V. Volkov, A.V. Sviatogor, B.I. Daniltsev

V.I. Vernadskii Institute
of General & Inorganic Chemistry,
the NAS of Ukraine,
32/34, Akademika Palladina Av., Kyiv-142, 03680,
tel: +38 (044) 424 02 96

PECULIARITIES OF A TECHNOLOGY
FOR HYDROGEN PRODUCTION USING
ENERGY-STORING SUBSTANCES

The paper presents information about the possibility to produce high-purity hydrogen on a pilot and pilot-industrial scale (1000 m³H₂/hour) using energy-storing substances and gives some peculiarities of this technology.

Keywords: energy-storing substance, hydrogen, productivity, reactor, carbothermic reduction.

L.X. Kozin, S.B. Volkov, A.B. Sviatogor, B.I. Danilytsev

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ-142, 03680,
тел. +38 (044) 424 02 96

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ
ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ
ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН

У статті наведено відомості про можливість одержання високочистого водню в дослідних та дослідно-промислових (1000 м³H₂/год.) масштабах з використанням енергоаккумулюючих речовин і вказані деякі особливості даної технології.

Ключові слова: енергоаккумулююча речовина, водень, продуктивність, реактор, карботермічне відновлення.

Стаття надійшла до редакції 28.03.16