

**MOИ**

---



---

***КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ***  
**конкурса рукописей**  
**учебной, научно-технической**  
**и справочной литературы по энергетике,**  
**посвященного 90-летию МЭИ**  
**и 100-летию плана ГОЭЛРО**

Книга издана  
при поддержке  
ООО «Газпром энергохолдинг»

---



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

---

# ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением  
в системе высшего образования по укрупненным группам  
специальностей и направлений подготовки  
13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика» в качестве учебного издания  
для реализации основных образовательных программ  
высшего образования по направлению подготовки  
13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»

*Под редакцией докт. техн. наук Н.В. Кулешова*

Москва  
Издательство МЭИ  
2021

УДК 66  
ББК 24.57  
В 62

Рецензенты: Борзенко В.И., канд. техн. наук, зав. лабораторией водородных технологий ОИВТ РАН;  
Скундин А.М., докт. хим. наук, проф. ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

**Авторы:** Н.В. Кулешов, С.К. Попов, С.В. Захаров, С.И. Нефедкин, В.Н. Кулешов, С.Н. Петин, А.Н. Рогалев, В.О. Киндра, В.Н. Фатеев

В 62 Водородная энергетика: учебник / Н.В. Кулешов, С.К. Попов, С.В. Захаров и др. – М.: Издательство МЭИ, 2021. – 548 с.

ISBN 978-5-7046-2438-7

Рассмотрены основные составляющие водородной энергетики: производство водорода, его хранение, транспортировка и использование. Описаны технические решения создания установок водородной энергетики. Уделено внимание перспективным энергетическим установкам на основе водородного накопления энергии.

Для студентов энергетических специальностей высших учебных заведений, а также широкого круга читателей.

**УДК 66**  
**ББК 24.57**

ISBN 978-5-7046-2438-7

© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2021

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	<b>9</b>
<b>Глава 1. Физико-химические свойства водорода</b> .....	<b>13</b>
1.1. История открытия водорода.....	13
1.2. Распространенность водорода в природе.....	13
1.3. Изотопы водорода.....	14
1.4. Орто- и пара-модификации водорода.....	17
1.5. Теплофизические свойства водорода.....	23
1.5.1. Газообразный водород.....	23
1.5.2. Жидкий водород.....	26
1.5.3. Шугообразный, гелеобразный и твердый водород...	43
1.6. Химические свойства водорода.....	46
1.6.1. Общие химические свойства.....	46
1.6.2. Водород в химической промышленности.....	51
1.6.3. Водород в нефтепереработке.....	57
1.6.4. Химия водорода в металлургии.....	64
1.6.5. Водород в пищевой промышленности.....	70
1.6.6. Водород на транспорте, в авиации и ракетостроении...	72
1.6.7. Водород в электронной, стекольной и фармацевти- ческой промышленности.....	77
1.6.8. Водород в энергетике.....	79
Контрольные вопросы и задания.....	82
<b>Глава 2. Производство водорода электролизом воды</b> .....	<b>84</b>
2.1. Основные закономерности электрохимических процессов..	84
2.1.1. Общие вопросы электрохимических процессов.....	84
2.1.2. Электродный потенциал, ЭДС.....	87
2.1.3. Законы Фарадея.....	92
2.1.4. Термодинамика электрохимических систем.....	95
2.1.5. Кинетика электродных процессов.....	99
2.1.6. Электропроводность растворов электролитов.....	109
2.2. Электролиз воды.....	118
2.2.1. Виды электролизеров.....	118
2.2.2. Термодинамика реакций электролитического раз- ложения воды.....	120
2.2.3. Энергетические затраты на производство водорода..	129
2.2.4. Тепловые эффекты электролиза.....	131
2.2.5. Электролиз воды под давлением.....	133

2.3. Щелочной электролиз.....	142
2.3.1. Электроды и катализаторы катодных и анодных процессов.....	142
2.3.2. Электролиты и диафрагменные материалы.....	160
2.3.3. Основные типы конструкции электролизных батарей...	175
2.3.4. Схемы щелочных электролизеров и режимы эксплуатации.....	185
2.4. Электролиз воды с твердым полимерным электролитом....	190
2.4.1. Основные понятия и процессы.....	190
2.4.2. Реакция выделения водорода.....	191
2.4.3. Реакция выделения кислорода.....	192
2.4.4. Устройство электролизной ячейки с ТПЭ.....	194
2.4.5. Твердый полимерный электролит.....	198
2.4.6. Вольт-амперные характеристики и влияние давления...	204
2.5. Электролиз водяных паров.....	206
2.5.1. Материалы высокотемпературного электролизера...	206
2.5.2. Термодинамические параметры высокотемпературного электролиза.....	209
2.5.3. Расчет установки высокотемпературного электролизера воды.....	213
2.6. Расчет низкотемпературного электролизера воды.....	217
2.6.1. Материальный расчет электролизной батареи.....	218
2.6.2. Конструктивный расчет электролизеров воды.....	219
2.6.3. Тепловой расчет электролизеров воды.....	223
Контрольные вопросы и задания.....	231
<b>Глава 3. Производство водорода из органического сырья.....</b>	<b>234</b>
3.1. Производство водорода конверсией природного газа.....	235
3.1.1. Паровая конверсия природного газа.....	243
3.1.2. Кислородная конверсия (парциальное окисление) природного газа.....	247
3.1.3. Углекислотная конверсия природного газа.....	252
3.1.4. Сопоставительный анализ окислительных конверсий природного газа.....	256
3.1.5. Расчеты процессов окислительной конверсии природного газа.....	260
3.1.6. Примеры решения задач по окислительной конверсии природного газа.....	270
3.1.7. Задачи для самостоятельного решения.....	283
3.2. Производство водорода термохимической переработкой конденсированного топлива.....	285

3.2.1. Газификация конденсированного топлива.....	286
3.2.2. Реакторы и установки газификации.....	294
3.2.3. Пиролиз конденсированного топлива.....	313
3.2.4. Термическая переработка нефти и нефтепродуктов..	316
3.2.5. Расчеты процессов термохимической переработки конденсированного топлива.....	322
3.2.6. Пример решения задачи по термохимической пере- работке конденсированного топлива.....	329
3.2.7. Задачи для самостоятельного решения.....	331
3.3. Производство водорода при использовании вторичных материальных и энергетических ресурсов.....	332
3.3.1. Производство водорода при использовании вторич- ных ресурсов, составляющих отходы промышлен- ных установок.....	333
3.3.2. Производство водорода при использовании избы- точных энергетических ресурсов тепловых электри- ческих станций.....	338
3.3.3. Расчеты процессов термохимической переработки газовых отходов.....	342
3.3.4. Пример решения задачи по термохимической пере- работке газовых отходов.....	346
3.3.5. Задачи для самостоятельного решения.....	350
Контрольные вопросы и задания.....	352
<b>Глава 4. Хранение и транспортировка водорода.....</b>	<b>355</b>
4.1. Хранение водорода.....	355
4.1.1. Способы хранения водорода.....	355
4.1.2. Хранение газообразного водорода.....	356
4.1.3. Хранение жидкого водорода.....	366
4.1.4. Хранение водорода в гидридах.....	377
4.1.5. Энергоаккумулирующие вещества, при взаимодей- ствии которых с водой образуется водород.....	388
4.1.6. Носители на основе наноматериалов.....	389
4.1.7. Хранение водорода в стеклянных микросферах и капиллярах.....	391
4.1.8. Цеолиты.....	392
4.1.9. Металлоорганические каркасы.....	394
4.2. Транспортировка водорода.....	397
4.2.1. Транспортировка газообразного водорода.....	398
4.2.2. Транспортировка жидкого водорода.....	407
4.2.3. Транспортировка водорода с помощью носителей.....	408
Контрольные вопросы и задания.....	416

<b>Глава 5. Использование водорода для производства энергии...</b>	<b>419</b>
5.1. Энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах.....	419
5.1.1. Топливные элементы. Основные положения.....	419
5.1.2. Термодинамические показатели водородно-кислородных топливных элементов.....	427
5.1.3. Топливные элементы с полимерной протонообменной мембраной.....	432
5.1.4. Щелочные топливные элементы.....	449
5.1.5. Фосфорнокислотные топливные элементы.....	454
5.1.6. Расплавкарбонатные топливные элементы.....	458
5.1.7. Высокотемпературные топливные элементы.....	463
5.1.8. Пример решения задачи по расчету энергоустановки на топливных элементах. Задача для самостоятельного решения.....	471
5.2. Роль водорода в распределенной энергетике.....	476
5.2.1. Накопители энергии для распределенной энергетики...	476
5.2.2. Водородный цикл накопления энергии ВИЭ.....	478
5.2.3. Расчет количества запасенного водорода при наличии свободной электрической мощности.....	480
5.2.4. Гибридные энергоустановки на основе высокотемпературного топливного элемента.....	487
5.3. Производство электрической энергии с использованием водорода.....	488
5.3.1. Паросиловые энергоблоки с водородным перегревом пара.....	498
5.3.2. Водородное аккумулирование энергии на АЭС.....	514
5.3.3. Газотурбинные установки на метано-водородных смесях и ПГУ на их основе.....	520
Контрольные вопросы и задания.....	531
<b>Приложение.....</b>	<b>534</b>
<b>Список рекомендуемой литературы.....</b>	<b>543</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время одной из приоритетных задач развития энергетического комплекса нашей страны и передовых экономик мира является создание энергоустановок, использующих водородные и электрохимические технологии.

В 2021 г. Правительство Российской Федерации утвердило Концепцию развития водородной энергетики (Распоряжение №2162-р от 5 августа 2021 г.), в которой определены цели, задачи, стратегические инициативы и ключевые меры по развитию водородной энергетики в Российской Федерации на среднесрочный период до 2024 г., долгосрочный период до 2035 г., а также основные ориентиры до 2050 г. Прогнозируется, что водород, используемый сегодня в основном в химической и нефтехимической промышленности, в перспективе способен стать новым энергоносителем, замещающим углеводородные энергоносители. Российская Федерация обладает значительным потенциалом производства водорода.

Задачей водородной энергетики является развитие производства и потребления водорода, а также вхождение Российской Федерации в число мировых лидеров по его производству и экспорту.

В комплекс ключевых мер, способствующих решению задачи водородной энергетики, входят: разработка отечественных низкоуглеродных технологий производства водорода методами конверсии, пиролиза метана, электролиза и других технологий; стимулирование спроса на внутреннем рынке на топливные элементы на основе водорода и природного газа в российском транспорте, а также на использование водорода и энергетических смесей на его основе в качестве накопителей и преобразователей энергии для повышения эффективности централизованных и децентрализованных систем энергоснабжения.

Показателем решения задачи водородной энергетики является экспорт водорода: к 2024 г. – 0,2 млн т., а к 2035 г. – 2 млн т.

Учитывая важность развиваемого направления и имеющийся задел, НИУ «МЭИ» взял смелость впервые в РФ открыть институт энергоэффективности и водородных технологий, а преподаватели кафедр этого института написать учебник «Водородная энергетика».

Целью настоящего учебника является расширение имеющихся представлений и помощь в приобретении новых знаний в области водородной энергетики, которые позволят будущим профессионалам решать на практике задачи инновационного развития экономики, включая создание новых водородных технологий, обеспечивающих повышение производительности труда, энерго- и ресурсосбережение, охрану окружающей среды.

Со времени выхода в свет основополагающей книги (Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. «Введение в водородную энергетику» 1984) прошло около 40 лет.

В период после 1984 г. был выпущен ряд монографий, учебных пособий, подготовленных в научных центрах и технических университетах Москвы, С.-Петербурга, Томска, Екатеринбурга и др. Однако до сих пор в РФ не существовало учебника для студентов, специализирующихся по данной тематике в энергетических вузах страны.

Написанию предлагаемого учебника способствовали многочисленные монографии, учебные пособия, созданные энтузиастом и одним из основоположников топливных элементов, водородной и электрохимической энергетики, заслуженным деятелем науки и техники РФ, доктором химических наук, профессором Коровиным Н.В. – основателем кафедры химии и электрохимической энергетики в НИУ «МЭИ».

В основу данного учебника положен курс лекций «Водородная и электрохимическая энергетика», читаемый в НИУ «МЭИ» в настоящее время для бакалавров в рамках ФГОС3++.

Учебник состоит из четырех глав. В первой главе рассмотрены физико-химические свойства водорода, при этом особое внимание уделено свойствам водорода, позволяющим его использовать в реальном секторе экономики уже в настоящее время.

Вторая глава посвящена электролитическому способу получения водорода, на долю которого приходится пока не более 4% производимого в мире водорода. Однако, в современных концепциях водородной энергетики, как энергетики будущего, именно электролиз воды предполагается основным средством получения водорода. На сегодняшний день электролиз воды хорошо освоен промышленностью, отличается простотой технологической схемы и обслуживания установок, их высокой надежностью в эксплуата-

ции, что обеспечивает их достаточно широкое использование в реальном секторе экономики. Установки по электролизу воды производят очень чистые продукты – водород и кислород, могут размещаться практически в любом климатическом районе, не отравляют воздушный и водный бассейн. Однако большая энергоемкость электролитического процесса, вызывает необходимость совершенствования существующих электролизеров.

Известно, что паровая и парокислородная конверсия природного газа остается в настоящее время основным способом производства водорода в мире. В будущем экономичным станет, по-видимому, получение водорода за счет пароводяной конверсии низкосортных углей, которыми богата наша страна. В третьей главе подробно рассмотрены вопросы производства водорода из органических топлив.

В четвертой главе рассмотрены вопросы хранения и транспортировки водорода в газообразном, жидком, инкапсулированном состоянии, а также в виде гидридов металлов и водородсодержащих соединений.

Пятая глава посвящена использованию водорода для производства электрической энергии. Сюда вошли вопросы использования водорода в топливных элементах, рассмотрены все виды водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов. В этой же главе рассмотрены перспективные направления развития энергетики, связанные с водородом: паросиловые энергоблоки с водородным перегревом пара, водородное аккумулирование энергии на АЭС и газотурбинные установки на метан-водородных смесях и ПГУ на их основе.

Работа с учебником сопровождается решением задач, что способствует лучшему пониманию и закреплению материала, а многовариантные задачи помогут проведению практических занятий и самостоятельной работы студентов. В приложении к учебнику имеются необходимые для решения задач справочные материалы.

К сожалению, из-за ограниченности объема учебника, в него не вошли «водородные» электрохимические накопители энергии: некоторые виды аккумуляторов, термоэлектрохимические циклы, редокс-системы. Они изучаются в отдельном учебном курсе.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору химических наук, сотруднику ИОНХ им. А.М. Фрумкина, профессору А.М. Скундину, а также заведующему лабораторией водородных технологий ОИВТ РАН В.И. Борзенко за рецензирование, замечания и советы, способствующие улучшению качества учебника.

Авторы также признательны доцентам к.х.н. О.Ю. Григорьевой, к.т.н. Ю.А. Славнову, к.т.н. Д.В. Блинову, аспиранту С.В. Курочкину за оказание помощи в проведении расчетов и оформлении отдельных глав.

Материал учебника подготовили: Н.В. Кулешов (предисловие, разделы 2.1, 2.2, 4.1, 5.2), С.К. Попов (раздел 3.1, 3.3), С.В. Захаров (раздел 1.5), С.И. Нефедкин (раздел 5.1), В.Н. Кулешов (разделы 1.6, 2.1, 2.3), С.Н. Петин (раздел 3.2, 3.3), А.Н. Рогалев (раздел 5.3), В.О. Киндра (раздел 5.3), В.Н. Фатеев (раздел 2.4, 4.2).

# Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

## 1.1. История открытия водорода

Водород как горючий газ известен достаточно давно. В 1660 г. английский химик Роберт Бойль, действуя серной кислотой на железо, сумел не только получить «горючий воздух», но и впервые собрать его в сосуд.

Химики XVI–XVII вв. в начале горючести считали флогистон (от греческого *phlogistos* – воспламеняемый, горючий) – гипотетическая составная часть веществ, которую они теряют при горении. В 1754 г. в диссертации «О металлическом блеске» М.В. Ломоносов впервые выдвинул гипотезу о том, что водород, полученный действием кислот на металлы, представляет собой флогистон.

В 1766 г. Генри Кавендиш разработал методику собирания, очистки и изучения газов, с помощью которой ему удалось получить «горючий воздух». Он сжег в закрытом сосуде этот бесцветный, без вкуса и без запаха газ и обнаружил, что продуктом горения была только вода, «которая не имела ни вкуса, ни запаха и при испарении досуха не оставляла ни малейшего заметного осадка».

В 1783 г. французский ученый Антуан Лавуазье провел точные исследования по изучению продуктов горения «горючего воздуха», которые подтвердили результаты Кавендиша. Работая над поиском дешевых способов получения водорода для воздушно-плавления, Лавуазье доказал сложность состава обычной воды, а в 1787 г. определил «горючий воздух» как новый химический элемент и дал ему современное название *hydrogène* (от греческого *hýdōr* – вода и *γεννάω* – рождаю), то есть «рождающий воду».

Современное русское наименование «Водород» было предложено русским физиком и химиком М.Ф. Соловьёвым в 1824 г.

## 1.2. Распространенность водорода в природе

Водород – первый химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой 1,00797. Обычный водород представляет собой простейшую атомную систему и состоит из ядра

и одного электрона. По этой причине его часто называют от слова «protos» (простой) протием. Водород является одним из самых распространенных элементов природы, он всюду обнаружен во Вселенной: на Солнце, звездах в межзвездном газе.

На Земле основная масса водорода находится в связанном состоянии во многих различных неорганических и органических соединениях. На поверхности Земли больше всего его находится в виде воды, которая содержит около 11 вес. %  $H_2$ . В небольших количествах он содержится в вулканических газах, в ничтожно малом количестве (0,0001%) присутствует в атмосфере. Общее количество водорода в гидросфере, атмосфере и литосфере достигает 1% от массы всех трех оболочек земной коры.

В межзвездном пространстве атомы водорода встречаются в несколько сот раз чаще, чем атомы остальных элементов вместе взятых. Водород преобладает над другими элементами в атмосферах звезд и является главной составной частью солнечной атмосферы.

В несвязанном, свободном состоянии водород встречается на Земле лишь в вулканических газах, небольшое его количество выделяют растения. В атмосфере, даже в верхних ее слоях, водород содержится в незначительных количествах, не превышающих 0,00005% по объему. Однако атмосфера Земли на высоте более 100 км состоит главным образом из водорода, а в околоземном пространстве водород в виде потока протонов образует радиационный (протонный) пояс Земли.

### 1.3. Изотопы водорода

Существуют три изотопа водорода: легкий водород – протий  $^1_1H$ , ядро которого состоит из одного протона; тяжелый водород – дейтерий (D или  $^2_1H$ ), ядро которого состоит из одного протона и одного нейтрона и сверхтяжелый водород, или тритий (T или  $^3_1H$ , один протон и два нейтрона). Протий и дейтерий стабильны, тритий – радиоактивен (мягкое  $\beta$ -излучение с переходом в  $^3He$ , период полураспада  $\tau_{1/2} = 12,262$  года).

Природный водород является смесью протия и дейтерия в соотношении по массе 6400:1. Так как относительная разница в массах изотопов велика, то они заметно различаются по своим

физическим и химическим свойствам. Молекулярный водород может существовать в шести изотопных модификациях:  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$ ,  $DT$ ,  $HT$ ,  $T_2$ . Последние три молекулы нестабильны.

*Протий* (в дальнейшем – водород). Относительная атомная масса природной смеси водорода равна 1,00797, валентность – I. Свойства водорода при обычных температурах и давлениях близки к свойствам идеального газа и хорошо описываются уравнением  $pV = \nu RT$ . Он характеризуется наименьшими силами межмолекулярного взаимодействия по сравнению с другими веществами кроме гелия. При обычных температурах водород состоит из двух атомов ( $H_2$ ) и представляет собой самый легкий газ. При высоких температурах (порядка 2500–5000 К) образуется атомарный водород, а при температурах близких к  $10^5$  К он заметно диссоциирует на протоны и электроны.

В молекуле водорода атомы имеют устойчивую ковалентную химическую связь, энергия разрыва которой составляет 430,95 Дж/моль, а энергия ионизации молекулярного водорода – 1490 Дж/моль.

Эффект Джоуля – Томпсона наблюдается при температурах ниже 193 К. При охлаждении водорода ниже 23 К под давлением 1,28 МПа он конденсируется в очень легкую (примерно в 15 раз легче воды) прозрачную бесцветную жидкость, не проводящую электричество и обладающую низким поверхностным натяжением. При более глубоком охлаждении (до 13 К) образуется твёрдый водород, представляющий собой пенообразную массу, плотность которой в 12 раз меньше плотности воды.

*Дейтерий*. Атом дейтерия состоит из одного протона, одного нейтрона и одного электрона, вращающегося вокруг ядра. Для образования ядра дейтерия (дейтрона) необходимы температуры в несколько миллионов градусов Кельвина. Дейтроны образуются, например, в недрах Солнца в результате протонно-протонной реакции, когда один из протонов становится нейтроном и происходит слияние другого протона с образовавшимся нейтроном. При таком слиянии испускается нейтрино и рождается нейтрон-протонная частица – дейтрон, которая в отличие от протона слабо поглощает нейтроны, но эффективно замедляет их. Поэтому тяжелая вода  $D_2O$  является хорошим замедлителем нейтронов в

ядерных реакторах. При обычных температурах водород и дейтерий не реагируют между собой. Они вступают в реакцию только при повышенных температурах или при соприкосновении с накаленной никелевой поверхностью:



При повышенных температурах равновесие этой реакции сдвигается в сторону образования HD.

В 1930 г. Юри, Брэкуэдд и Мэрфи исследовали остаток после длительного выпаривания жидкого водорода и обнаружили в нем тяжелый водород с атомным весом 2. Этот изотоп назвали дейтерием (Deuterium, D) от греческого «другой, второй». По аналогии с протоном ядро этого атома получило название дейтон или дейтрон.

Содержание дейтерия в водороде достигает 0,014–0,015%, протия – 99,986–99,985%.

Вода, в которой протий заменен на дейтерий, называется тяжелой. Она отличается от обычной воды своими свойствами. Так, тяжелая вода замерзает не при 0°C, как обычная, а при +3,8°C, кипит не при 100°C, а при 101,4°C, имеет большую плотность (1,1056 г/см<sup>3</sup>), чем обычная. В тяжелой воде невозможна жизнь. В обычной воде всегда содержится примесь тяжелой. Количество ее невелико (около 0,02% от общей массы), однако собранная со всего земного шара, она могла бы заполнить водоем, равный по величине объему Черного моря.

Тяжелая вода D<sub>2</sub>O является хорошим замедлителем нейтронов в ядерных реакторах, поэтому она используется при получении атомной энергии. В 1933 г. Льюис и Макдональд выделили 0,3 грамма тяжелой воды повторным электролизом длительно работающего электролита в электролизерах воды, где в первую очередь разлагаются молекулы «обыкновенной» воды, в то время, как тяжелая вода накапливается в остатке. В нашей стране небольшие количества тяжелой воды впервые получил А.И. Бродский в 1934 г. также электролизом воды.

*Третий.* В 1935 г. в воде, подвергнутой длительному электролизу, был обнаружен еще более тяжелый изотоп водорода, который назвали тритием (Tritium, T), от греческого «третий».

Этот сверхтяжелый изотоп водорода в жидком состоянии обладает плотностью, в 3,56 раза превышающей плотность жидкого водорода (протия). Содержание трития в атмосфере ничтожно мало (около 1 атома трития на  $10 \text{ см}^3$  воздуха). Поэтому выделение трития из природного водорода практически невозможно. В обычной воде один атом трития приходится на  $10^{18}$  атомов протия. Следовательно, во всех водоемах земного шара трития содержится не более 100 кг.

Тритий радиоактивен, при его распаде образуются отрицательные  $\beta$ -частицы. Распад атмосферного трития компенсируется его образованием из атмосферного азота и других элементов под воздействием нейтронов космических лучей. На поверхность Земли тритий попадает в виде молекул НТ за счет диффузии и конвекции.

Тритий может быть получен искусственным путем в результате ядерных реакций, например, при бомбардировке нейтронами атомов легкого металла лития. В настоящее время тритий не имеет серьезного практического применения, кроме его использования в качестве «меченого атома».

Параметры тройных и критических точек водорода, дейтерия и трития представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

### Параметры тройных и критических точек нормальных водорода дейтерия и трития

Тип изотопа	Тройная точка			Критическая точка		
	$T_{\text{т}}, \text{ К}$	$p_{\text{т}} 10^{-5}, \text{ Па}$	$\rho_{\text{т}}, \text{ кг/м}^3$	$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	$p_{\text{кр}} 10^{-5}, \text{ Па}$	$\rho_{\text{кр}}, \text{ кг/м}^3$
Протий	13,95	0,072	77,0	33,18	12,98	30
Дейтерий	18,73	0,1714	–	38,34	16,65	70
Тритий	20,67	20,67	–	40,60	18,30	106

## 1.4. Орто- и пара-модификации водорода

Молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{T}_2$  существуют в двух формах (или модификациях): орто-форме и пара-форме. Существование двух модификаций молекул водорода связано с различной взаимной ориентацией ядерных спинов атомов. (Спин – это собственный меха-

нический момент импульса микрочастицы. Для наглядности, наличие спина у микрочастицы означает, что в некоторых отношениях она подобна маленькому вращающемуся волчку). В молекуле орто-водорода ( $o\text{-H}_2$ ) вращение обоих протонов происходит в одном направлении (спины параллельны), в молекуле пара-водорода ( $p\text{-H}_2$ ) протоны вращаются в противоположных направлениях (спины антипараллельны). Соответственно орто-водород имеет нечетные вращательные квантовые числа, а пара-водород – четные. Такая ядерная спиновая изометрия является исходной причиной различных магнитных, спектральных и термических свойств обеих модификаций. Пара- и орто-модификации водорода обладают различным количеством вращательной энергии и поэтому имеют несколько различающиеся теплоемкости, теплопроводности, давления насыщенных паров и температуры плавления.

В условиях обычных (комнатных) температур изотопы водорода имеют следующий равновесный состав: протий и тритий содержат по 75% орто-формы и по 25% пара-формы, а дейтерий, соответственно, 66,67% и 33,33%. Изотопы такого состава считаются нормальными и обозначаются как нормальные водород ( $n\text{-H}_2$ ), дейтерий ( $n\text{-D}_2$ ) и тритий ( $n\text{-T}_2$ ).

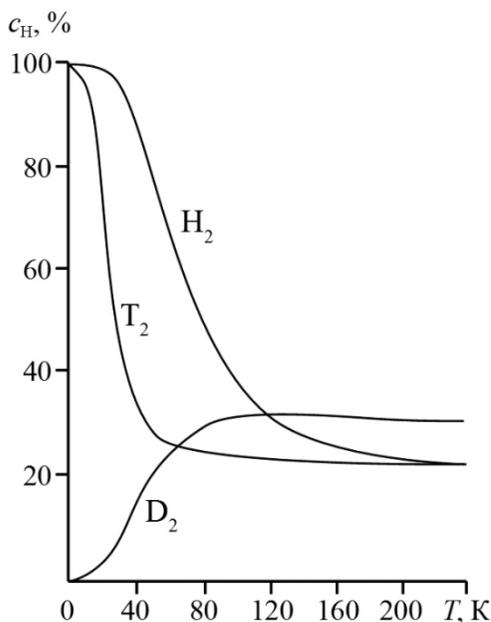
Соотношение орто- и пара-форм не меняется, если температура выше 298 К для  $\text{H}_2$ , 203 К для  $\text{D}_2$  и 173 К для  $\text{T}_2$ . По мере понижения температуры равновесная концентрация парамодификации в водороде увеличивается и при температуре нормального кипения жидкого водорода 20,4 К равновесная концентрация соответствует всего 0,21 % орто-водорода, т.е. равновесный при 20,4 К водород является практически чистым пара-водородом. Равновесный орто- пара-состав изотопов водорода в зависимости от температуры представлен на рис. 1.1. Самопроизвольный переход к составу равновесному при данной температуре, т.е. конверсия, при не очень высоких температурах происходит весьма медленно, поэтому реальный состав водорода может значительно отличаться от равновесного. Скорость самопроизвольного орто- пара-превращения молекул, обусловленного магнитным взаимодействием орто-молекул, описывается уравнением:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^2, \quad (1.2)$$

решение которого для начального условия  $x = x_0$  ( $x_0$  – начальная концентрация орто-водорода) будет

$$x = \left( \frac{1}{x_0} + k\tau \right)^{-1}, \quad (1.3)$$

где  $x$  – доля орто-водорода к моменту времени  $\tau$ ;  $k$  – коэффициент пропорциональности; для жидкого орто-водорода  $k = 11,4 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ , для твердого водорода  $k = 11,9 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ .



**Рис. 1.1. Зависимость равновесного орто-пара-состава изотопов водорода от температуры (кривые относятся к пара-форме)**

Равновесный состав водорода практически не зависит от агрегатного состояния и давления в системе. Скорость конверсии орто-молекул (переход в пара-молекулы) резко возрастает при адсорбции их на твердых поверхностях оксидов металлов, гидроксидов железа, активированного угля и других адсорбентов. Поэтому эти вещества используются на практике в качестве катализаторов реакции, скорость которой зависит от свойств твердой поверхности, характера ее обработки, наличия примесей и других факторов.

Процессы орто-пара-превращения молекул водорода, дейтерия и трития являются экзотермическими, т.е. протекают с выделением значительного количества теплоты. Данные по теплоте конверсии  $H_2$ ,  $D_2$  и  $T_2$  приведены в табл. 1.2.

Из сопоставления приведенных в табл. 1.2 данных с теплотой парообразования водорода, дейтерия и трития, значения которых приведены в табл. 1.2, видно, что эти величины сопоставимы. Так, например, удельная теплота парообразования водорода ( $r$ ) при температуре нормального кипения составляет 449 кДж/кг, теплота полной конверсии до равновесного состава при этой же температуре равна 553,78 кДж/кг и превышает значение  $r$ . Это может приводить к существенным потерям жидкости при хранении, если не принимать необходимых мер.

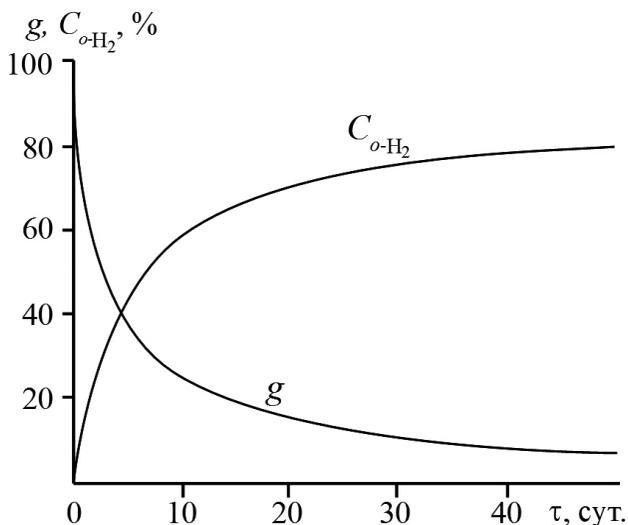
Таблица 1.2

**Теплота полной конверсии от нормального орто-пара-состава до равновесного при различных температурах**

Температура, К	Теплота полной конверсии, кДж/кг		
	Водород	Дейтерий	Тритий
0	525,18	58,96	59,31
10	—	—	57,07
20	523,78	55,36	32,47
25	519,35	50,38	—
30	503,83	—	13,80
40	444,91	—	5,31
50	362,52	20,66	1,91
75	184,32	—	—
100	88,04	0,65	0,007
125	37,4	—	—
150	15,08	0,01	—
200	2,05	—	—
250	0,23	—	—
273	0,15	—	—

Поскольку процесс орто-пара-конверсии идет с незначительной скоростью, то при охлаждении водорода (или его ожижении) спонтанного установления равновесия в соответствии с достигнутой температурой не наступает. Установление равновесия длится много суток. Это означает, что в ожижителе, в котором

отсутствуют каталитические ускорители орто- пара-превращений, жидкий водород длительное время термодинамически находится в неравновесном состоянии. В результате перехода орто-формы в пара-форму, сопровождающегося значительным тепловыделением, жидкий водород постепенно испаряется. Потери жидкого водорода при этом могут составить 70% общих потерь. Это необходимо учитывать при хранении жидкого водорода и его перевозках. Протекание во времени спонтанного орто-пара-превращения иллюстрируется рис. 1.2.



**Рис. 1.2. Зависимости концентрации орто-формы ( $C_{o-H_2}$ ) в жидком водороде и количество испарившегося жидкого водорода ( $g$ ) от времени**

Для технического использования жидкий водород, в котором испарение происходит за счет самопроизвольного орто-пара-превращения, не приемлем. Поэтому во всех промышленных ожижительных установках используются катализаторы для ускорения процесса орто- пара-превращения до равновесного состояния. Например, при использовании активированного древесного угля при ожижении водорода орто- пара-конверсия занимает несколько минут. В качестве катализаторов также могут использоваться никель, вольфрам, некоторые парамагнитные оксиды хро-

ма, кадмия и железа. В промышленных условиях доля энергии, приходящейся на орто-пара-превращение, составляет примерно 20–30% от общей энергии, расходуемой на ожижение.

**Пример 1.1.** Рассчитать количество жидкого водорода нормального состава, испаряющегося за трое суток в сосуде с идеальной тепловой изоляцией (внешние теплопритоки отсутствуют). Температура жидкого водорода равна 20 К.

**Решение.** Водороду нормального состава соответствует 75% орто-водорода, т.е.  $x_0 = 0,75$ , и 25% пара-водорода ( $(1 - x_0) = 0,25$ ), а равновесный орто-пара-состав водорода при 20 К должен соответствовать 0,21% о-Н<sub>2</sub> и 99,79% п-Н<sub>2</sub>, т.е. начальный состав водорода значительно отличается от равновесного. Поэтому в жидком водороде будет протекать орто-пара-конверсия. Определим сначала состав орто-пара-водорода, который установится в жидкости через трое суток (72 часа). По формуле (1.3) находим концентрацию орто-водорода:

$$x = \left( \frac{1}{x_0} + kt \right)^{-1} = \left( \frac{1}{0,75} + 11,4 \cdot 10^{-3} \cdot 72 \right)^{-1} = 0,464.$$

То есть концентрация орто-водорода понизилась от 0,75 до 0,464, а пара-водорода повысилась от 0,25 до 0,536.

Вычислим удельное количество теплоты, выделившееся в процессе орто-пара-конверсии водорода при изменении концентрации о-Н<sub>2</sub> от 75% до 46,4%. Учтем при этом, что теплота конверсии ( $q_k$ ) от нормального состава (75% о-Н<sub>2</sub>) до равновесного при 20 К (0,21% Н<sub>2</sub>) составляет 523,18 кДж/кг (см. табл. 1.2):

$$q_b = q_k (x_0 - x_t) = 523,18 \cdot (0,75 - 0,464) = 149,8 \text{ кДж/кг}.$$

Определим далее долю испарившегося водорода за трое суток в результате самопроизвольной орто-пара-конверсии:

$$g = q_b / r = 149,8 / 449 = 0,334,$$

где  $r$  – удельная теплота парообразования водорода при 20 К, равная 449 кДж/кг.

Таким образом, за 72 часа испарится треть содержащегося в идеально изолированном сосуде жидкого водорода. Поэтому для длительного хранения необходимо использовать водород равновесного состава, полученный в процессе ожижения.

## 1.5. Теплофизические свойства водорода

### 1.5.1. Газообразный водород

Молекулярный водород нетоксичен, без вкуса и запаха, бесцветен, легко воспламеняется и горит бледно-голубым слабосветящимся пламенем. Вследствие малой молекулярной массы ( $M = 2,016$ ) и плотности водород обладает наибольшей из всех газов диффузионной и эффузионной способностями.

Теплопроводность водорода по сравнению с теплопроводностью других газов имеет наибольшее значение в широком диапазоне температур. В таблице 1.3 приведены значения коэффициента теплопроводности газообразного нормального водорода и отношение теплопроводности  $\lambda_{п}$  пара-водорода к теплопроводности  $\lambda_{н}$  нормального водорода при  $p = 0,98 \cdot 10^5$  Па.

Таблица 1.3

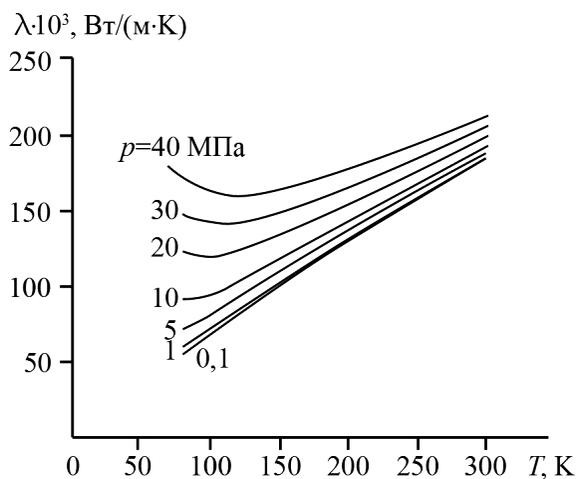
**Теплопроводность газообразного н-Н<sub>2</sub> и отношение  $\lambda_{п}/\lambda_{н}$  при  $p = 0,98 \cdot 10^5$  Па**

Температура, К	Коэффициент теплопроводности н-Н <sub>2</sub> , $\lambda_{н} \cdot 10^3$ , Вт/(мК)	$\lambda_{п}/\lambda_{н}$
10	7,4	1,000
20	15,5	1,000
30	22,9	1,000
40	29,8	1,000
50	36,2	1,004
60	42,2	1,015
70	48,1	1,036
80	54,2	1,065
90	60,2	1,100
100	66,4	1,135
120	79,0	1,187
150	98,1	1,203
200	128,2	1,136
250	156,1	1,066
298	181,6	1,028

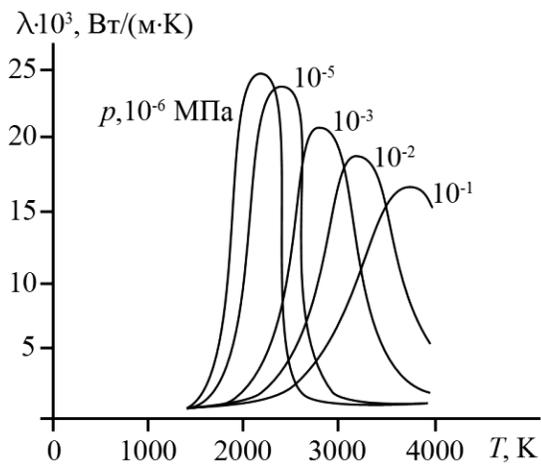
При температуре 298 К и давлении  $0,98 \cdot 10^5$  Па, например, коэффициент теплопроводности нормального водорода составляет 0,1816 Вт/(м·К) (см. табл. 1.3), а пара-водорода 0,187 Вт/(м·К), что в семь раз превышает теплопроводность воздуха. Температурная зависимость теплопроводности водорода до 5000 К близка к линейной. Теплопроводность пара-водорода несколько выше теплопроводности нормального водорода. Максимальная величина отношения  $\lambda_{\text{п}}/\lambda_{\text{н}}$  имеет место при температуре 150 К.

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности для газообразного водорода при давлениях выше атмосферного представлены на рис. 1.3 а. Теплопроводность диссоциированного газа в зависимости от температуры проходит через максимум, положение которого смещается в область более низких температур при понижении давления (рис. 1.3 б). Это связано с увеличением степени диссоциации молекулярного водорода.

Теплоемкости газообразного водорода и его изотопов сложным образом зависят от температуры и орто-паро-состава. При атмосферном давлении теплоемкости нормального и орто-водорода монотонно возрастают при  $T > 60$  К, теплоемкости пара-водорода и водорода равновесного состава проходят через максимум при  $T > 160$  К (рис. 1.4). При значительно более высоких, по сравнению с характеристической температурой, значениях вращательного движения молекул ( $T_{\text{вр}} = 85$  К), а практически при  $T > 420$  К, теплоемкости водорода различного состава имеют почти одинаковое значение равное  $(5/2)R$  (или 10310,5 Дж/(кг·К)). При дальнейшем повышении температуры теплоемкость водорода различного состава начинает снова расти за счет «размораживания» колебательных степеней свободы молекул, а при  $T = 1500$ – $2000$  К начинается их диссоциация. Это связано с тем, что при повышении температуры «размораживание» поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы происходит при вполне определенных уровнях температур, а также с неодинаковой системой вращательных энергетических уровней и, следовательно, вращательной частью энергии и вращательной составляющей теплоемкости молекул водорода различного состава. Аналогичные эффекты наблюдаются в температурных зависимостях теплоемкостей дейтерия и трития.

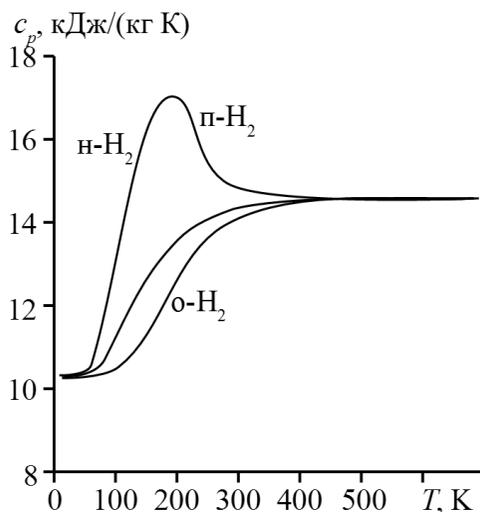


a



б

**Рис. 1.3. Коэффициент теплопроводности газообразного нормального водорода (а) и диссоциированного водорода (б) в зависимости от температуры при различных давлениях**

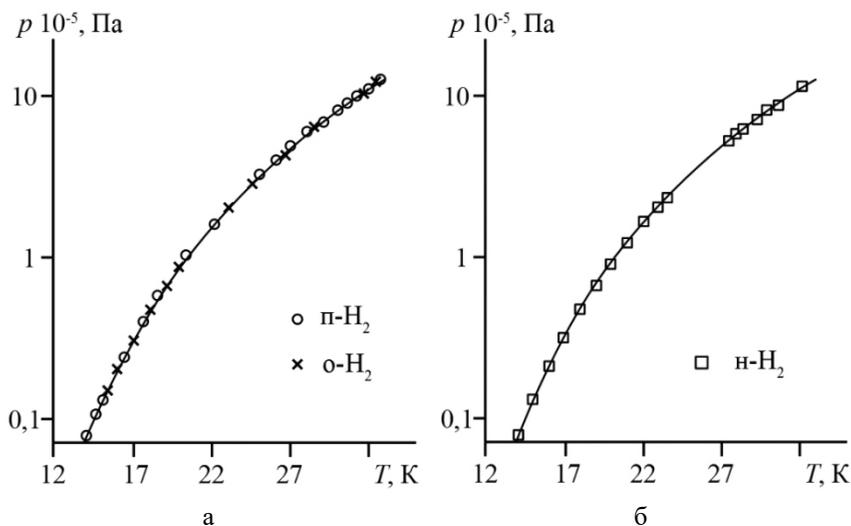


**Рис. 1.4. Зависимость теплоемкости газообразного водорода различного состава от температуры**

### *1.5.2. Жидкий водород*

Температуру жидкого водорода и его изотопов можно изменять в диапазоне от  $T_{\text{тр}}$  (температура тройной точки) до  $T_{\text{кр}}$  (температура критической точки), изменяя давление насыщенных паров от  $p_{\text{тр}}$  до  $p_{\text{кр}}$ . Давления насыщенных паров нормального водорода (н-Н<sub>2</sub>), пара-водорода (п-Н<sub>2</sub>) и орто-водорода (о-Н<sub>2</sub>) приведены на рис. 1.5. По сравнению с орто-водородом пара-водород имеет несколько более высокие давления насыщенных паров.

В таблице 1.4 приведены параметры тройной и критической точек, а также нормальной точки кипения для различных составов жидких водорода и дейтерия. У всех криогенных жидкостей, в том числе и водорода, давление в тройной точке  $p_{\text{тр}}$  ниже атмосферного, поэтому для понижения температуры жидкости, находящейся в герметичном сосуде, по сравнению с температурой точки нормального кипения  $T_s$  необходимо понижать давление. Сделать это можно, откачивая пар водорода с помощью вакуумного насоса. Повышая давление паров, можно добиться увеличения температуры по сравнению с  $T_s$ .



**Рис. 1.5. Зависимость давления насыщенных паров водорода от температуры:**

а – пара-водород и орто-водород; б – нормальный водород

В герметичном закрытом сосуде давление паров будет повышаться за счет испарения жидкости, которое, в свою очередь, обусловлено теплопритоками из окружающей среды. При понижении давления жидкость становится перегретой относительно понижающейся температуры насыщения, что приводит к ее бурному вскипанию. Следствием этого является испарение определенного количества водорода и охлаждение жидкости.

Таблица 1.4

**Параметры тройной и критической точек водорода различного состава**

Параметр	н-H <sub>2</sub> (75% о-H <sub>2</sub> )	Равновесный при 20,4 К H <sub>2</sub>	н-D <sub>2</sub> (66,67% о-D <sub>2</sub> )	Равновесный при 20,4 К D <sub>2</sub>
$T_{тр}$ , К	13,95	13,8	18,73	18,69
$p_{тр} \cdot 10^3$ , Па	7,2	6,94	17,14	16,90
$T_3$ , К при $p = 10^5$ , Па	20,39	20,27	23,57	22,13
$T_{кр}$ , К	33,19	32,9	–	38,2
$p_{кр} \cdot 10^{-5}$ , Па	1,298	1,27	–	1,62

Связь между температурой  $T_s$  и давлением  $p_s$  на линии фазового перехода жидкость-пар устанавливается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_s = \frac{T_s(v'' - v')}{r}, \quad (1.4)$$

где  $v'$ ,  $v''$  – удельные объемы жидкости и пара, м<sup>3</sup>/кг;  $r$  – удельная теплота парообразования, Дж/кг. В области давлений много меньших критического ( $v'' \ll v'$ ) пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, для которого удельный объем  $v''$  связан с температурой и давлением уравнением Клапейрона – Менделеева:  $v'' = R_\mu T/p$ , где  $R_\mu$  индивидуальная газовая постоянная. Подставляя это выражение для величины  $v''$  в уравнение (1.4) и пренебрегая величиной  $v'$  получим:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_s = \frac{R_\mu T^2}{r}. \quad (1.5)$$

При низких давлениях теплота парообразования  $r$  слабо зависит от температуры (табл. 1.5). Полагая в соотношении (1.5)  $r = \text{const}$  и интегрируя в пределах  $(p - \tilde{p})$  и  $(T - \tilde{T})$ , получим:

$$\ln(p_s/\tilde{p}_s) = r(1/\tilde{T}_s - 1/T_s)/R_\mu, \quad (1.6)$$

где  $\tilde{p}_s$  и  $\tilde{T}_s$  – реперные (известные) значения давления и температуры; которые могут соответствовать, например, атмосферному давлению и соответствующей температуре нормального кипения. Формула (1.6) позволяет оценить давление (или температуру) в сосуде для хранения жидкого водорода в состоянии насыщения по одному из заданных параметров: температуре или давлению. Экспериментально измеренные значения давления, плотности и теплоты парообразования пара-водорода на линии фазового равновесия жидкость – газ приведены в табл. 1.5.

Наряду с зависимостью  $T_s(p_s)$  при откачке паров желательно знать и объем жидкости, который необходимо удалить в виде пара для того, чтобы понизить температуру жидкости на  $dT$ . Это можно сделать, если учесть, что в адиабатических условиях работа

перехода жидкости в пар при уменьшении давления совершается за счет внутренней энергии самой жидкости. Рассматривая переход из одного состояния в другое элементарной порции вещества  $dv$ , сопровождаемый понижением температуры жидкости на  $dT$ , можно записать:

$$rdv = cvdT, \quad (1.7)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость жидкости на линии насыщения (Дж/(кг·К)). Разделяя переменные и интегрируя уравнение (1.7) от некоторого начального состояния с температурой  $T_{s1}$  до  $T_{s2}$  получим:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \int_{T_{s1}}^{T_{s2}} \frac{c}{r} dT. \quad (1.8)$$

В рассматриваемом температурном интервале величины  $c$  и  $r$  сохраняют постоянное значение, что позволяет приближенно рассчитать объем жидкого водорода, удаленного в виде пара из сосуда в процессе охлаждения жидкости от температуры  $T_{s1}$  до температуры  $T_{s2}$  по уравнению:

$$\Delta v = v_1 \left( 1 - \exp \left[ -\frac{c}{r} (T_{s1} - T_{s2}) \right] \right). \quad (1.9)$$

Таблица 1.5

### Свойства $p$ - $H_2$ на линии фазового равновесия жидкость-газ

Температура $T_s$ , К	Давление $p_s$ , МПа	Плотность		$r$ , кДж/кг
		жидкости $\rho'$ , кг/м <sup>3</sup>	пара $\rho''$ , кг/м <sup>3</sup>	
14	0,0019	76,86	0,14	453,88
16	0,0022	75,02	0,34	452,89
20	0,0934	71,10	1,24	448,92
25	0,3290	64,49	4,02	411,22
30	0,8240	53,88	10,88	293,17

**Пример 1.2.** Рассчитать количество испарившегося жидкого пара-водорода при изменении давления в сосуде для хранения объемом 100 литров от  $10^5$  до  $10^4$  Па.

**Решение.** По данным, приведенным на рис. 1.5, определяем температуры насыщения соответствующие заданным начальному и конечному давлениям. Эти температуры равны соответственно 20,5 и 14,5 К. В этом интервале температур среднее значение теплоемкости жидкого водорода равно 8525 Дж/(кгК) (рис. 1.8), а теплоты парообразования – 432500 Дж/кг (табл. 1.5). Согласно формуле (1.9) получаем:

$$\Delta v = 100 \left( 1 - \exp \left[ -\frac{8525}{432500} (20,5 - 14,5) \right] \right) = 10,15 \text{ л.}$$

Вязкость жидкого нормального водорода несколько выше вязкости жидкого пара-водорода. Однако различие в значениях вязкости различных модификаций водорода незначительно и уменьшается при повышении температуры. Вязкость жидкого орто-водорода приблизительно на 2–3% выше вязкости пара-водорода. Вязкость жидкого пара-водорода и нормального водорода быстро убывают по мере роста температуры и практически линейно возрастают при повышении давления, как это следует из рис. 1.6.

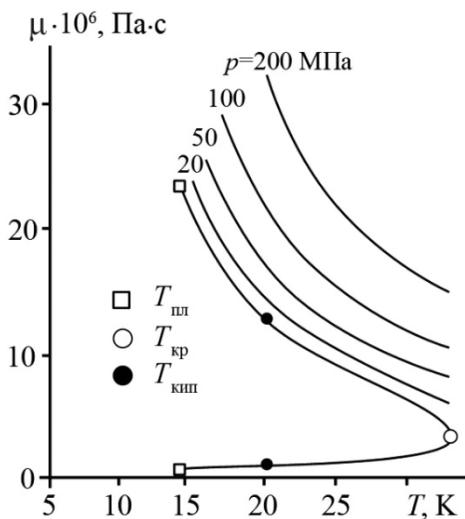
Коэффициенты теплопроводности жидкого нормального и пара-водорода на линии насыщения, полученные экспериментально, приведены на рис. 1.7. Температурная зависимость теплопроводности у нормального водорода, как следует из рис. 1.7, линейная почти во всем диапазоне температур и хорошо описывается уравнением:

$$\lambda = 0,0712 + 0,002332 T, \quad (1.10)$$

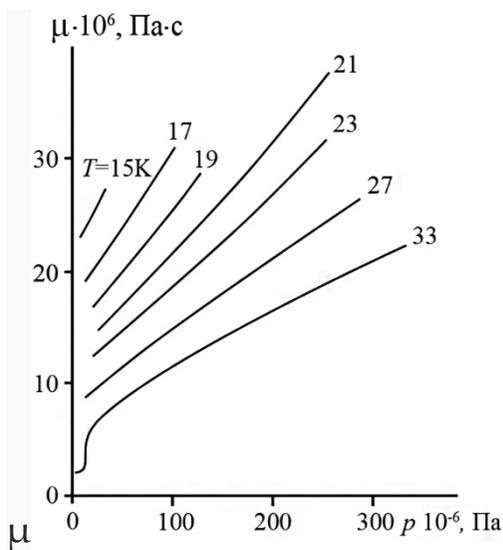
где  $\lambda$  в Вт/(мК), а температура  $T$  в К. В пределах точности эксперимента ( $\pm 2\%$ ) теплопроводность водорода не зависит от орто-пара-состава.

Данные по теплоемкости водорода, дейтерия и водородо-дейтерия в жидком и твердом состояниях представлены на рис. 1.8.

**Парообразование в жидкости.** Существуют два механизма образования паровой фазы в перегретой жидкости: гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Гомогенное зародышеобразование происходит за счет тепловых флуктуаций среды. Гомогенное зародышеобразование является объемным эффектом и его интенсивность определяется частотой  $J$  образования в единице объема перегретой жидкости критических паровых зародышей ( $1/(\text{м}^3\text{с})$ ).

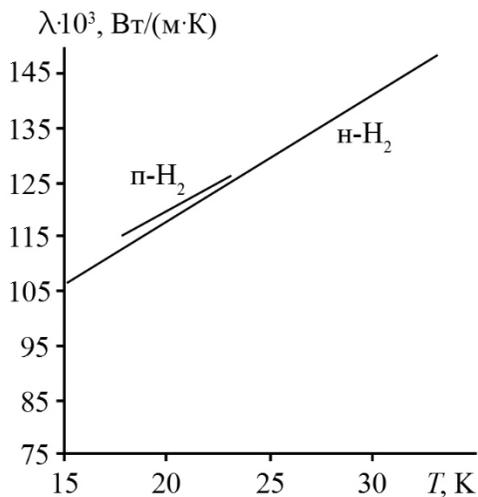


а

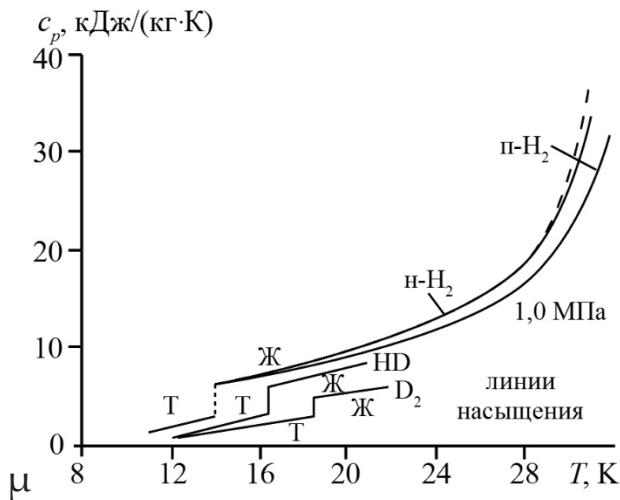


б

**Рис. 1.6. Коэффициент динамической вязкости жидкого водорода различного состава в зависимости от температуры и давления:**  
 а – зависимость коэффициента динамической вязкости нормального водорода от температуры при различных давлениях и на линии насыщения; б – зависимость коэффициента динамической вязкости пара-водорода от давления при различных температурах



**Рис. 1.7.** Зависимость коэффициента теплопроводности жидкого водорода на линии насыщения от температуры



**Рис. 1.8.** Зависимость теплоемкости водорода, дейтерия и водородо-дейтерия в жидком (ж) и твердом (т) состояниях на линиях фазового равновесия

Плотность  $J$  очень быстро возрастает при увеличении перегрева жидкости. При быстром и значительном понижении давления реализуется механизм парообразования: жидкость вскипает непосредственно в объеме. Соответствующие перегревы близки к температурам предельного перегрева жидкости ( $\Delta T_{\text{пн}}$ ) или максимално достижимым перегревам. Термодинамическое состояние вещества при этом соответствует области перегретой или метастабильной жидкости. Метастабильной называется жидкость, температура которой выше температуры насыщения, соответствующей поддерживаемому в системе давлению. На  $p$ - $v$  диаграмме вещества точки, соответствующие перегретой жидкости, находятся под участком кривой бинодали (кривая А-К, рис. 1.9), отделяющей область однофазной жидкости от области равновесной двухфазной смеси. Перевести жидкость в метастабильное состояние можно различными способами, например, путем изотермического (точки 1-4, рис. 1.9) или адиабатического (2-4) расширения (как в рассматриваемом случае) или изобарического нагрева (3-4). При достаточном удалении от бинодали начинается интенсивный рост термодинамически более устойчивой паровой фазы за счет гомогенного вскипания жидкости, причем резкое увеличение частоты  $J$  появления зародышей критического размера происходит в узком диапазоне температуры от десятых долей градуса до нескольких градусов в зависимости от типа жидкости. Предельному состоянию метастабильности на диаграмме состояния соответствует кривая спинодали (кривая Б-К, рис. 1.9).

Существование метастабильного состояния жидкости связано с тем, что в перегретой жидкости жизнеспособными оказываются лишь паровые пузырьки с радиусом больше критического радиуса  $r^*$ :

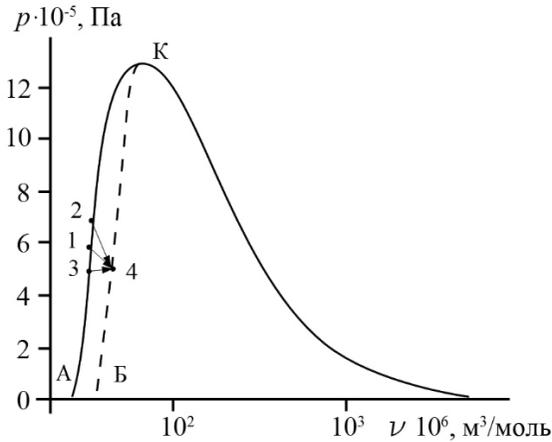
$$r^* = \frac{2\sigma}{p_{\text{п}} - p_s}, \quad (1.11)$$

где  $p_s$  – давление в жидкости, Па;  $p_{\text{п}}$  – давление в паровом зародыше, Па;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения на линии насыщения при температуре перегретой жидкости, Н/м. Характерные значения  $r^*$  от десятков до сотен ангстрем. Распад метастабильной жидкости начинается только тогда, когда в системе

имеются зародыши новой фазы критического размера. Работа, которую необходимо затратить на образование в перегретой жидкости зародыша критического размера, равна:

$$W_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_{\text{п}} - p_s)^2 (1 - v'/v'')}, \quad (1.12)$$

где  $v''$  и  $v'$  – удельные объемы пара и жидкости,  $\text{м}^3/\text{кг}$ .



**Рис. 1.9.**  $p$ - $v$  диаграмма вещества

Существуют два основных подхода к расчету температуры достижимого перегрева. В рамках статистической физики температура предельного перегрева определяется из соотношения, связывающего частоту  $J$  появления зародышей критических размеров с глубиной вторжения в метастабильную область (ее мера – перегрев жидкости). В качестве примера приведем формулу Странского:

$$J = N \sqrt{\frac{6\sigma}{(3-b)\pi m}} \exp\left(-\frac{W_{\text{кр}}}{kT}\right), \quad b = 1 - \frac{p_s}{p_{\text{п}}}, \quad (1.13)$$

где  $J$  – частота гомогенной нуклеации,  $1/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ ;  $T$  – температура перегретой жидкости, К;  $m$  – масса молекулы, кг;  $N = 1/(m \cdot v')$  – число молекул в единице объема метастабильной фазы,  $1/\text{м}^3$ ;  $k = 1,380622 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана. Величины  $p_{\text{п}}$ ,

$\sigma$  и  $\nu'$  необходимо рассчитывать на линии насыщения в точке, соответствующей температуре перегретой жидкости.

Второй подход основан на принципе термодинамического подобия веществ. Соотношения, развитые в рамках этого подхода, аппроксимируют положение спинодали как функции безразмерного « расстояния » от критической точки. В качестве примера приведем соотношение, пригодное для расчета температуры предельного перегрева воды, всех криогенных жидкостей и угледородов в широком диапазоне давлений:

$$T_{\text{пп}} = T_{\text{кр}} \left( B + (1 - B) \frac{p}{p_{\text{кр}}} \right), \quad (1.14)$$

где  $B = 0,916 - 0,015A + 0,00038A^2$ ,  $A = 100 \frac{\tilde{p}}{p_{\text{кр}}}$  – критерий термодинамического подобия вещества (критерий Филиппова);  $\tilde{p}$  – реперное давление, равное давлению насыщения при температуре  $\tilde{T} = 0,625T_{\text{кр}}$ ;  $p_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кр}}$  – критические давление и температура вещества. По мере увеличения давления  $\Delta T_{\text{пп}}$  уменьшается и при давлениях близких к критическому стремится к нулю.

**Пример 1.3.** Определить температуру предельного перегрева водорода при давлении  $p = 1 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Критическое давление водорода  $p_{\text{кр}} = 1296400$  Па. Критическая температура водорода  $T_{\text{кр}} = 33,15$  К. Определим реперное давление насыщения при температуре  $\tilde{T} = 0,625 \cdot 33,15 = 20,72$  К,  $\tilde{p} = 112220$  Па. Критерий Филиппова  $A = 100 \cdot 112220 / 1296400 = 8,66$ , а параметр  $B = 0,916 - 0,015 \cdot 8,66 + 0,00038 \cdot 8,66^2 = 0,815$ .

Температуру предельного перегрева определяем по (1.14):

$$T_{\text{пп}} = 33,15 \cdot \left( 0,815 + (1 - 0,815) \cdot \frac{100000}{1296400} \right) = 27,5 \text{ К.}$$

Температура насыщения водорода при давлении  $1 \cdot 10^5$  Па равна 20,3 К. Следовательно,  $\Delta T_{\text{пп}} = T_{\text{пп}} - T_s = 27,5 - 20,3 = 7,2$  К. Предельный перегрев водорода относительно температуры насыщения при этом давлении составит 7,2 К.

Гетерогенное зародышеобразование происходит, как правило, на стенках сосуда (кипение на поверхности). Интенсивность кипения принято определять числом гетерогенных центров на единице поверхности в  $(1/\text{м}^2)$ . Энергия активации гетерогенных центров парообразования невелика, поэтому центры этого типа становятся работоспособными уже при небольших степенях перегрева жидкости (область метастабильной жидкости вблизи бинодали (линия А-К) на рис. 1.9). При закипании водорода на стенках сосудов температурные напоры, соответствующие началу кипения ( $\Delta T_{\text{нк}}$ ), значительно ниже  $\Delta T_{\text{шт}}$ .

Режимы кипения принято характеризовать зависимостью плотности теплового потока  $q$ , снимаемого жидкостью с поверхности нагрева, от температурного напора - разности температур поверхности нагрева  $T_w$  и насыщения жидкости при заданном давлении  $T_s$ . Кривая  $q = f(\Delta T_w)$  носит название кривой кипения. Вид кривой кипения характерен для всех известных жидкостей. На рисунке 1.10 представлена кривая кипения жидкого водорода. Область пузырькового кипения (участок АБ) характеризуется ростом интенсивности теплоотдачи с повышением температурного напора. При  $\Delta T_w = \Delta T_{\text{кр1}}$  наступает первый кризис теплоотдачи, ограничивающий область пузырькового кипения. При  $\Delta T_w > \Delta T_{\text{кр1}}$  имеет место переходный режим кипения (участок БД). Этот режим можно реализовать, только поддерживая постоянной соответствующую температуру поверхности кипения. В случае, если контролируемой величиной является плотность теплового потока, кризис теплоотдачи сопровождается непосредственным переходом к пленочному режиму, минуя переходный. Смена режима кипения в этом случае происходит скачком и условно показана на рис. 1.10 линией ВС. Обратный переход от пленочного режима кипения к пузырьковому имеет место при снижении плотности теплового потока до уровня  $q_{\text{кр2}}$  (соответствующий температурный напор  $\Delta T_{\text{кр2}}$ ) и связан с кризисом пленочного кипения.

Водород обладает значительно более высокой теплотой парообразования по сравнению с другими криогенными жидкостями (в 2–2,5 раза выше, чем у азота или кислорода).

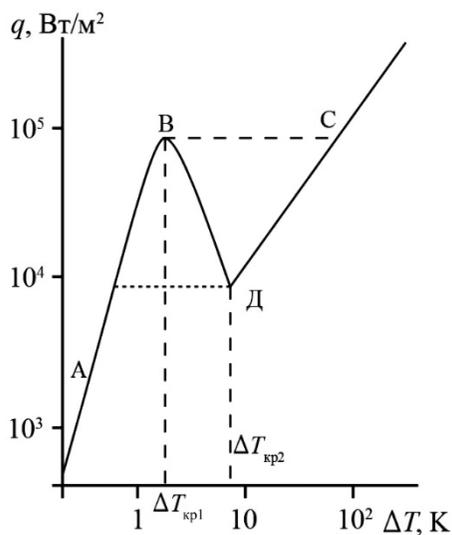


Рис. 1.10. Кривая кипения жидкого водорода при атмосферном давлении

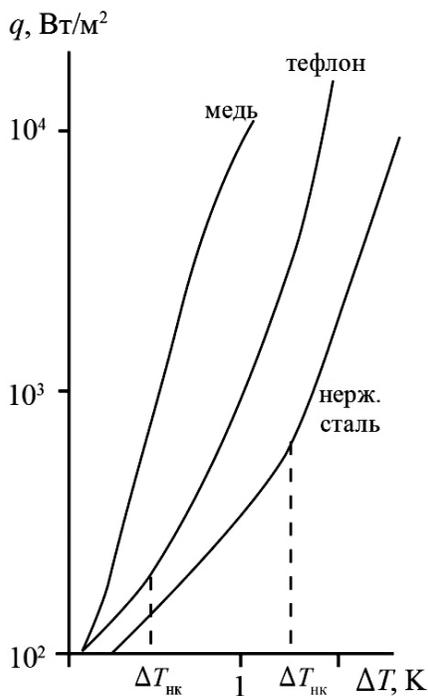


Рис. 1.11. Опытные данные по кипению водорода на различных материалах

Это делает его перспективным для использования в качестве хладагента при испарительном охлаждении, прежде всего в режиме пузырькового кипения, который характеризуется высокими значениями коэффициента теплоотдачи вплоть до  $3 \cdot 10^4$  Вт/(м<sup>2</sup>К). Поэтому в данном разделе более подробно рассматриваются такие характеристики, как температурный напор начала кипения  $\Delta T_{\text{нк}}$ , разделяющий режимы однофазной конвекции и кипения, и теплоотдача при кипении.

Процесс пузырькового кипения весьма сложен и определяется многими факторами, важнейшими из которых являются теплофизические свойства жидкости, давление, теплофизические и физико-химические свойства поверхности теплообмена. На рисунке 1.11 приведены кривые пузырькового кипения водорода на горизонтально расположенных дисках ( $d = 25,4$  мм) из меди, тefлона и нержавеющей стали. Начальные участки кривых (до точек начала кипения, отмеченных на графиках) соответствуют однофазной конвекции в жидкости. Как следует из рис. 1.11,  $\Delta T_{\text{нк}}$  в сильной степени зависит от материала поверхности, с которой контактирует жидкость, и не превышает, даже для достаточно «гладких» (с высокой чистотой обработки) поверхностей, одного градуса. Для «шероховатых» (технических) поверхностей с  $R_z = 5\text{--}10$  мкм величины температурных напоров при закипании водорода в свободном объеме составляют десятые доли градуса и могут быть рассчитаны по следующей зависимости:

$$\Delta T_{\text{нк}} = C \left( \frac{\sigma T_s}{r \rho''} \right)^{1,5} \left( \frac{g \beta}{v' a'} \right)^{0,5} \frac{(1 + 2F / \sqrt{\pi})^{1,5} (2/3 + F)^{-2}}{\left\{ 1 + \left[ 1 + 0,9(1 + F)^{0,75} \frac{c_p' \rho' \Delta T_{\text{нк}}}{r \rho''} \right]^{0,5} \right\}^{1,5}}, \quad (1.15)$$

$$\text{где } C = 1,15 \cdot 10^5; \quad F = \left[ 0,025 \text{Pr}^{0,5} + \left( \frac{\lambda' c_p' \rho'}{\lambda_m c_{pm} \rho_m} \right)^{0,5} \right]^{-1},$$

где  $\lambda_m c_{pm} \rho_m$  – теплопроводность, теплоемкость и плотность материала поверхности, на которой происходит кипение. Формула (1.15), хорошо согласующаяся с опытными данными, предска-

вает уменьшение  $\Delta T_{\text{нк}}$  с увеличением тепловой активности материала  $(\lambda_{\text{м}} c_{\text{рм}} \rho_{\text{м}})^{0,5}$  и понижением интенсивности поля массовых сил ( $g$ ). Например, при организации такого процесса на спутнике Земли ( $g/g_0 = 10^{-2}-10^{-3}$ )  $\Delta T_{\text{нк}}$  уменьшится в 10–30 раз по сравнению с земными условиями ( $g/g_0 = 1$ ).

Образующиеся после закипания пузырьки пара имеют небольшие размеры (порядка нескольких десятых миллиметра), что связано с невысокими коэффициентами поверхностного натяжения водорода. При атмосферном давлении  $\sigma$  составляет  $1,92 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Более низкие значения  $\sigma$  имеет лишь жидкий гелий. Как и другие криогенные жидкости водород хорошо смачивает практически любые поверхности. Краевые углы смачивания водорода со стеклом, нержавеющей сталью, инконелью, титаном и алюминием, по имеющимся в литературе опытным данным, не превышают 1,5.

**Пример 1.4.** Определить температурный напор, необходимый для закипания жидкого водорода на меди, при давлении  $p = 1 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Определим необходимые теплофизические свойства водорода на линии насыщения и меди при 20 К.

Плотность жидкости  $\rho' = 71,1$  кг/м<sup>3</sup>; плотность пара  $\rho'' = 1,31$  кг/м<sup>3</sup>; теплота парообразования  $r = 456000$  Дж/кг; теплоемкость  $c_p' = 9740$  Дж/(кг·К); кинематическая вязкость  $\nu' = 0,18 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с; теплопроводность  $\lambda' = 0,119$  Вт/(м·К); поверхностное натяжение  $\sigma = 0,001921$  Н/м; Pr' число Прандтля = 1,04; коэффициент температуропроводности  $a' = 0,173 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с; коэффициент объемного расширения  $\beta = 0,0162$  1/К.

Теплопроводность меди  $\lambda_{\text{м}} = 250$  Вт/(м·К); теплоемкость меди  $c_{\text{рм}} = 8930$  Дж/(кг·К); плотность меди  $\rho_{\text{м}} = 8930$  кг/м<sup>3</sup>. Подставив теплофизические свойства в (1.15) получим:

$$\Delta T_{\text{нк}} = 1,56 \left[ 1 + (1 + 6,56 \Delta T_{\text{нк}})^{1/2} \right]^{1,5}.$$

Решением этого уравнения является перегрев стенки при начале кипения  $\Delta T_{\text{нк}} = 0,33$  К.

Расчет плотности теплового потока в зависимости от температурного напора при кипении на «шероховатых» поверхностях предварительно ( $R_z = 5-10$  мкм) можно провести по соотношению

$$q = 9 \cdot 10^{-6} R_*^{0,5} \frac{\lambda' A^2 \Delta T_w}{Pr} \left( \frac{r \rho'' (1+F) \Delta T_w}{\sigma T_s} \right)^{1,5} \left( 1 + 1,25 \frac{Pr^{2/3}}{Ja} \right), \quad (1.16)$$

в котором  $q$  – плотность теплового потока, отводимая в процессе пузырькового кипения от теплоотдающей поверхности, Вт/м<sup>2</sup>;  $\Delta T_w$  – температурный напор или разность температур поверхности теплоотдачи и насыщения жидкости, К;  $R_*$  – критический радиус пузыря в перегретой жидкости, который в приближенных расчетах можно принять равным  $3,7 \cdot 10^{-9}$  м;

$A = \frac{Ja}{4} + \left[ \left( \frac{Ja}{4} \right)^2 + 10Ja \ln(3k_\epsilon + 1) \right]^{0,5}$  – модуль роста парового пузыря;

$Pr$  – число Прандтля;  $Ja = \frac{c'_p \Delta T_w \rho'}{r \rho''}$  – число Якоба;

$k_\epsilon = \left( \frac{\lambda' c'_p \rho'}{\lambda_m c_{pM} \rho_M} \right)^{-0,5}$  – относительный коэффициент тепловой активности;

$F = \left( 0,025 Pr^{1/2} + \frac{1}{k_\epsilon} \right)^{-1}$  – параметр, учитывающий теплофизические свойства материала стенки. Индекс (') относится к свойствам жидкости, (") – к свойствам пара на линии насыщения. Коэффициент теплоотдачи при пузырьковом кипении может быть

рассчитан как  $\alpha_{\text{пуз}} = \frac{q}{\Delta T_w}$ .

**Пример 1.5.** Рассчитать коэффициент теплоотдачи при пузырьковом кипении водорода при давлении  $p = 1 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Для определения коэффициента теплоотдачи зададимся величиной перегрева стенки, большей чем  $\Delta T_{\text{нк}}$  из предыдущей задачи.  $\Delta T_w = 1$  К. Подставим перегрев стенки в соотношение (1.16) и получим значение плотности теплового потока

при кипении  $q = 1 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>. При этом коэффициент теплоотдачи при кипении будет равен  $\alpha = q / \Delta T_w = 1 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> К. Заметим, что подставляемый в уравнение (1.16) перегрев стенки не должен превышать значение предельного перегрева.

Следует подчеркнуть, что теплообменные характеристики пузырькового кипения водорода, как, впрочем, и других криогенных жидкостей, кипящих при низких температурах, в сильной степени определяются теплофизическими свойствами материала поверхности, на которой происходит кипение. Коэффициенты теплоотдачи при пузырьковом кипении водорода на меди и нержавеющей стали сильно отличаются. Более высокие величины  $\alpha_{\text{пуз}}$  имеют место на поверхностях с более высоким коэффициентом тепловой активности материала  $(\lambda_m c_{pm} \rho_m)^{0,5}$ , т.е. в приведенном случае при кипении на меди.

**Ожижение водорода.** В настоящее время в практике используют в основном три метода сжижения водорода.

А. Метод дросселирования предварительно сжатого и охлажденного газообразного водорода (использование эффекта Джоуля – Томпсона). Этот метод является наиболее простым, поэтому применяется повсеместно, как в небольших лабораторных ожижителях производительностью от нескольких литров в час до десятков литров в час, так и в крупных лабораторно-промышленных установках с производительностью примерно до 1000 л/час. В отличие от других газов водород при обычных температурах имеет отрицательный дроссель-эффект, т.е. при расширении нагревается. Поэтому для предварительного охлаждения сжатого водорода ниже температуры инверсии Джоуля-Томпсона (около 200 К) чаще всего применяется жидкий азот, дающий возможность при кипении под пониженным давлением получать температуры примерно до 63 К.

Б. Метод детандирования-расширения сжатого водорода с совершением внешней работы. Использование этого метода позволяет снизить энергетические затраты примерно на 20–25% по сравнению с дроссельными циклами. Однако усложнение устройства и эксплуатации ожижителей с детандерами оправдывает их применение только в установках с большой производительностью.

В. Метод с использованием холода, вырабатываемого на уровне ниже 25 К специальной криогенно-газовой машиной или отдельным криогенным циклом (гелиевым или неоновым).

Чтобы снизить потери от испарения при хранении сжиженного водорода за счет орто-пара-конверсии, его получают с содержанием 90–98% пара-молекул. Для этого в установках сжижения водорода орто-пара-конверсия может осуществляться следующими способами: непрерывно, на всех температурных уровнях от комнатной до 21 К; на двух уровнях – 65 и 21 К; только на одном уровне – 21 К. Энергетически наиболее экономичен первый способ. Дополнительная идеальная работа для проведения орто-пара-конверсии составляет: для первого способа 0,55, для второго 1,33 и для третьего 2,0 кВт·ч/кг. Идеальная работа сжижения нормального водорода, для сравнения, составляет 3,31 кВт·ч/кг. Орто- пара-конверсия проводится в присутствии катализатора. Количество необходимого катализатора определяется по уравнению

$$V_k = \frac{V_n \ln\left(\frac{(1-c_0)}{(1-c/c_p)}\right)}{44,7K_p}, \quad (1.17)$$

в котором  $V_n$  – производительность ожижителя (л/ч) жидкого пароводорода с концентрацией  $c$ ;  $c_0$  – исходная концентрация п-Н<sub>2</sub>;  $c_p$  – равновесная концентрация п-Н<sub>2</sub> при рабочей температуре в реакторе;  $K_p$  – константа скорости реакции на данном катализаторе (табл. 1.6).

Таблица 1.6

**Константа скорости реакции орто-пара-конверсии водорода на различных катализаторах**

Катализатор	Константа скорости реакции, $K_p \cdot 10^3$ моль / (см <sup>3</sup> ·с)		
	$T = 78$ К	$T = 64$ К	$T = 22$ К
Хромоникелевый	1,5–1,7	1,4–1,5	1,6–2,1
Cr(OH) <sub>2</sub>	0,56–0,74	0,53–0,68	0,9–1,6
Mn(OH) <sub>2</sub>	0,73–1,2	0,6–1,15	0,6–2,1
Fe(OH) <sub>3</sub>	1,2–2,3	0,7–0,67	0,9–2,1
Co(OH) <sub>3</sub>	0,24–0,28	0,2–0,25	0,32–0,34
Ni(OH) <sub>2</sub>	0,44–0,69	0,35–0,65	0,5–0,8

### 1.5.3. Шугообразный, гелеобразный и твердый водород

С целью улучшения эксплуатационных свойств жидкого водорода разработаны три новых типа водородного горючего: шугообразный, гелеобразный и твердый.

При охлаждении до температуры меньшей температуры тройной точки водород переходит в твердое состояние, а при температурах несколько превышающих  $T_{\text{тт}}$  возможно получение так называемой гетерогенной смеси (суспензии) твердого водорода с жидким. Текучесть смеси сохраняется при содержании твердой фазы до 50% по массе. Шугообразный водород может быть получен несколькими способами: охлаждением водорода гелием; нагревом твердого водорода; непрерывным или периодическим вакуумированием. Последний способ является наиболее распространенным. Он основан на периодическом (циклическом) изменении давления в емкости с жидким водородом выше и ниже давления в тройной точке путем контролируемого вакуумирования. Температура кипения жидкого водорода при этом понижается до температуры в тройной точке, а на поверхности раздела пар – жидкость вследствие тепломассообмена образуется корка твердого водорода (температура затвердевания соответствующая давлению  $p < p_{\text{тт}}$ ). При повышении давления в емкости выше тройной точки (температура плавления при  $p > p_{\text{тт}}$ ) твердая корка частично тает и погружается в жидкость. Размеры кристаллов твердой фазы находятся в пределах от 1 до 7 мм. Периодическое вакуумирование продолжается до тех пор, пока не образуется суспензия. Такой процесс получения шугообразного водорода имеет следующие недостатки: значительные потери водорода при испарении (более 15% при получении 50%-й шуги); образование сравнительно крупных частиц твердого водорода; цикличность и продолжительность процесса (приблизительно 40 часов для емкости объемом 0,5 м<sup>3</sup>).

Шугообразный водород имеет заметные преимущества по сравнению с жидким при его долговременном хранении и заполнении баков космических кораблей. Это связано с тем, что плотность шуги водорода выше плотности жидкого водорода. В единицу объема емкости может быть загружено шуги водорода при-

близительно на 13% больше по массе, чем жидкого. Кроме того, для перехода шуги водорода с 50% содержанием твердой фазы в жидкое состояние требуется подвести около 83 кДж/кг теплоты. Поскольку шуга водорода находится в условиях тройной точки (для пара-водорода:  $p_{\text{тт}} = 7$  кПа,  $T_{\text{тт}} = 13,8$  К), для уменьшения возможности проникновения воздуха объем над шугой во время хранения и транспортировки заполняют газообразным гелием.

Перекачивать шугообразный водород по изолированным трубопроводам можно при помощи центробежных насосов. При содержании твердой фазы менее 40%, шугообразный водород перекачивают по трубопроводам как обычную ньютоновскую жидкость.

С целью снижения потерь жидкого водорода от испарения также может быть использован гелеобразный водород, для получения которого шугообразный водород подвергают желатинизации. Количество гелеобразующего агента пропорционально содержанию в шугообразном водороде жидкой фазы.

В твердом состоянии водород образует молекулярный кристалл, в узлах которого находятся молекулы  $\text{H}_2$ . Твердый водород является диэлектриком. В кристаллах твердого водорода электроны сильно связаны со своими атомами. Теоретические расчеты показывают, что при давлении около 200 ГПа должен происходить переход из молекулярной формы твердого водорода в атомную с образованием кристаллической решетки, в узлах которой находятся протоны, а электроны располагаются как у металлов. Такой кристалл, как предсказывает теория, должен обладать металлической проводимостью, и, более того, сверхпроводимостью с критической температурой, близкой к комнатной.

Некоторые физические свойства твердого водорода представлены в табл. 1.7. Теплопроводность твердого водорода возрастает при уменьшении содержания в нем орто-модификации. При этом теплопроводность по температуре проходит через максимум, положение которого смещается при обогащении смеси пара-водородом. Для примера на рис. 1.12 приведены некоторые данные о теплопроводности твердого водорода.

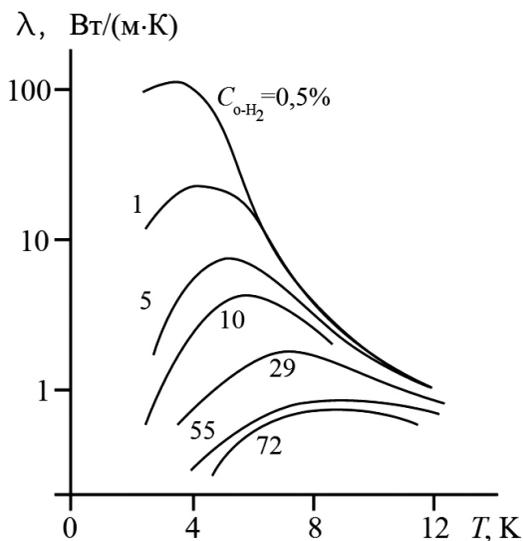
Данные о теплоемкости твердого водорода приведены на рис. 1.8 и 1.13. Теплоемкость твердого водорода существенно зависит от орто-пара-состава. При содержании 0,5% орто-водорода

теплоемкость по мере повышения температуры от 2 до 12 К возрастает. Если же в твердом водороде орто-состав составляет от 7 до 74%, то теплоемкость его при нагревании от 4 до 7 К снижается. При температуре выше 12 К теплоемкость практически не зависит от орто-пара-состава.

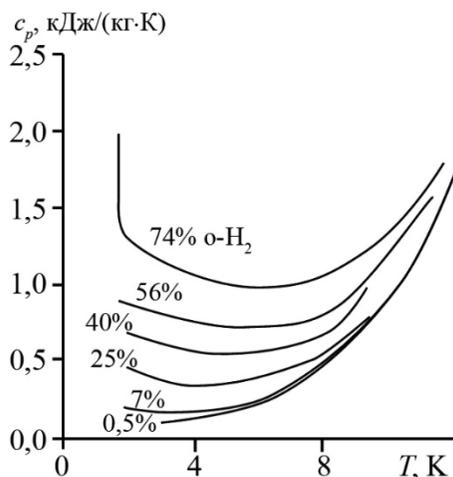
Таблица 1.7

**Теплофизические свойства твердого водорода**

Характеристика	Значение
Температура плавления, при $p = 0,101$ МПа, К	11,15
Плотность при 11 К, кг/м <sup>3</sup>	80,7
Теплота плавления нормального водорода в тройной точке, кДж/кг	58,7
Теплота плавления нормального водорода в тройной точке, кДж/кмоль	117,4
Давление паров при температуре 10 К, Па	253,27
Диэлектрическая постоянная при 13,5 К	1,1952
Коэффициент термического расширения при 4 К, м <sup>3</sup> /К	$24,0 \cdot 10^{-4}$
Теплота сублимации нормального водорода при 10 К, кДж/кмоль	952,0



**Рис. 1.12. Зависимость теплопроводности твердого водорода от температуры при различном содержании орто-модификации**



**Рис. 1.13.** Зависимость теплоемкости твердого водорода от температуры при различном содержании орто-модификации

## 1.6. Химические свойства водорода

### 1.6.1. Общие химические свойства

Водород – первый элемент периодической системы элементов Д.И. Менделеева, атомы имеют электронное строение  $1s^1$ , то есть на единственном энергетическом уровне находится один электрон. Молекула водорода состоит из двух атомов  $H_2$ , связанных неполярной ковалентной связью. Энергия связи составляет 436 кДж/моль, что объясняет достаточно низкую химическую активность.

При стандартных температуре и давлении водород – газ, не имеющий цвета запаха и вкуса, не ядовит и не токсичен. Водород в 14,5 раз легче воздуха. Плохо растворим в воде – 18,8 мл/л при нормальных условиях. Благодаря малому размеру, молекулы водорода легко диффундируют через металлическую атомную решетку. Водород хорошо растворим в некоторых металлах и сплавах (например, Ni, Pt, Pd, Fe). Соотношение объемов растворенного водорода к палладию 850:1.

Чистый водород (более 99%) загорается на воздухе без хлопка и взрыва и горит ровным пламенем, но смеси водорода и кислорода (гремучий газ) крайне пожаро- и взрывоопасны. Наиболее опасны смеси в объемном соотношении водорода и кислорода 2:1, и водорода и воздуха 2:2,5. Также крайне взрывоопасны смеси водорода с другими окислителями, например, хлором и фтором.

В некоторых вариантах периодической системы элементов Д.И. Менделеева водород размещают в главной подгруппе 1-й и 7-й групп. Для завершения внешнего энергетического уровня атом водорода может либо отдавать, либо принимать один электрон.

В присутствии сильных восстановителей атом водорода выступает окислителем, принимая один электрон до электронной конфигурации гелия  $H^- \dots 1s^2$ , в этом случае он проявляет свойства элементов 7-й группы. Водород является окислителем в реакциях со щелочными (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и некоторыми щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba, Rd, кроме Be, Mg):



В присутствии окислителей атом водорода является восстановителем, то есть отдает один электрон с образованием протона водорода  $H^+ \dots 1s^0$ . В этом случае он проявляет свойства элементов 1-й группы (элемент-аналог щелочных металлов). В реакциях с простыми веществами-неметаллами водород проявляет восстановительные свойства и реагирует только с углеродом, азотом, кислородом, серой, селеном и галогенами (F, Cl, Br, I):



Причины взрывоопасности смесей водорода и кислорода объясняются цепным механизмом реакций:

– зарождение цепи – образование свободных радикалов в результате воздействия светом, теплом, высокой энергией, в присутствии катализатора (например, платины):

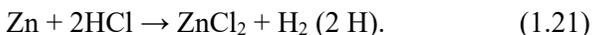


– рост цепи – взаимодействие активных частиц с молекулами исходных веществ, сопровождающееся образованием продуктов реакции и новых активных частиц. Звено цепи повторяется многократно:



– обрыв цепи, вызванный исчезновением, дезактивацией или израсходованием активных частиц.

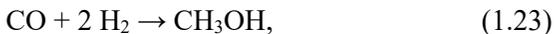
Наибольшей восстановительной активностью обладает атомарный водород, образующийся при диссоциации молекулы  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  под воздействием температуры, электрического разряда или образующийся в момент выделения при восстановлении металлом протона кислоты:



С оксидами металлов водород реагирует только если металл расположен в ряду напряжений левее алюминия (включительно):



Из оксидов неметаллов водород реагирует с оксидами азота, галогенов и углерода. Особенное значение имеет смесь CO и  $\text{H}_2$ , которая носит название «синтез-газ», поскольку используется в промышленности для синтеза метанола, формальдегида и синтетических углеводородов:



Водород не взаимодействует с растворами солей, но восстанавливает некоторые металлы при пропускании его над солями в кристаллической форме:



Важное технологическое значение водород имеет в химии органических и высокомолекулярных веществ для гидрирования ненасыщенных связей (схема 1).

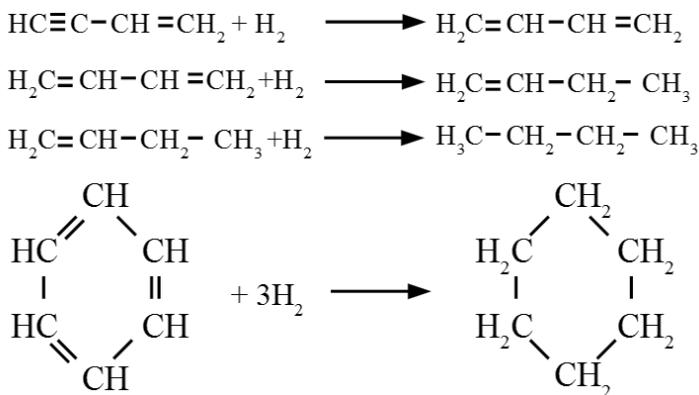
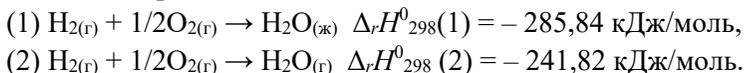


Схема 1. Гидрирование органических веществ

**Пример 1.6.** Рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды при 298 К, если образование водяного пара и воды происходит согласно реакциям:



**Решение.** Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды (реакция (1)), а затем испарить воду:

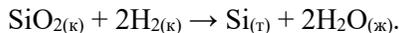
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$   $\Delta_r H^0_{298}(\text{исп})$  – стандартная энтальпия испарения воды.

Согласно закону Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298}(1) + \Delta_r H^0_{298}(\text{исп}) = \Delta_r H^0_{298}(2),$$

$$\Delta_r H^0_{298}(\text{исп}) = -285,84 \text{ кДж} - (-241,82 \text{ кДж}) = -44 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 1.7.** Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции восстановления оксида кремния, протекающей согласно уравнению:



**Решение.** Величины теплот образования участников реакций из простых веществ ( $\Delta_f H^0_{298}$ ) протабулированы в П1. Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект (энтальпию) химической реакции ( $\Delta_r H^0_{298}$ ) рассчитывают как сумму стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j \Delta_f H_j^0 \text{ исходных веществ} = \\ &= 2 \cdot \Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_f H^0_{298} (\text{SiO}_{2(\text{к})}) = 2 \cdot (-285,84) - (-859,3) = \\ &= 287,7 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Данная реакция является эндотермической ( $\Delta_r H^0_{298} > 0$ ) и протекает с поглощением тепла.

**Пример 1.8.** В реакции разложения ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  с общим порядком, равным единице, константа скорости  $k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Определите концентрацию ацетона ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) и водорода, скорость реакции через 1 час и через 5 часов, если начальная концентрация ацетона составляла 0,2 моль/л.

**Решение.** Для реакции 1-го порядка справедливо уравнение:

$$c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = c_0(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot e^{-k\tau},$$

$c(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$  – текущая концентрация вещества в момент времени  $\tau$ ,  
 $c_0(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$  – начальная концентрация,  $k$  – константа скорости,  
 $\tau$  – время.

Через 1 час:  $c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,17 \text{ моль / л}$ .

Через 5 часов:  $c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,08 \text{ моль / л}$ .

Концентрацию водорода находят по стехиометрическому соотношению. Из уравнения реакции следует, что концентрация водорода возрастает на ту же величину, на какую убывает концентрация ацетона, так как из 1 моль ацетона получается 1 моль этилена.

Через час:  $c(\text{H}_2) = c_0(\text{CH}_3\text{COCH}_3) - c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,2 - 0,17 = 0,03$  моль/л.

Через 5 часов:  $c(\text{H}_2) = 0,2 - 0,08 = 0,12$  моль/л.

Скорость реакции первого порядка рассчитывают по уравнению:

$$v = -\frac{dc(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = k \cdot c(\text{CH}_3\text{COCH}_3).$$

Через час:  $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 8,5 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·сек).

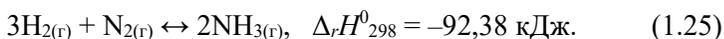
Через 5 часов:  $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 = 4,6 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·сек).

### 1.6.2. Водород в химической промышленности

Водород нашел применение во множестве процессов химической промышленности, самыми масштабными из которых являются производство аммиака (50–55% мирового потребления водорода) и в меньшей степени метанола.

*Производство аммиака.* Аммиак используют для производства азотсодержащих удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевины), азотной кислоты, взрывчатых веществ, соды. В некоторых процессах сжиженный аммиак используют в качестве растворителя. В холодильной технике аммиак известен, как хладагент R717. В медицине, «нашатырный спирт», применяемый для выведения человека из обморочных состояний, – это 10%-й водный раствор аммиака.

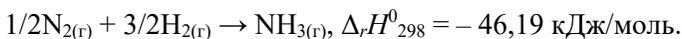
В промышленности аммиак получают прямым взаимодействием водорода и азота (процесс Габера):



В соответствии с принципом Ле Шателье, реакцию необходимо проводить при возможно более низких температурах и высоких давлениях, при этом при низких температурах скорость прямой реакции крайне низка.

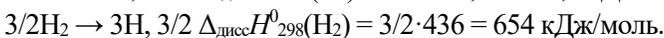
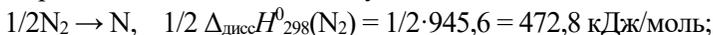
**Пример 1.9.** Рассчитайте среднее значение энергии связи N–H в молекуле  $\text{NH}_3$ , если стандартная теплота образования  $\text{NH}_3$  равна  $-46,9$  кДж/моль, а энергия диссоциации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  на атомы соответственно равна  $945,6$  и  $436$  кДж/моль.

**Решение.** Энтальпии образования аммиака из простых веществ соответствует реакции:

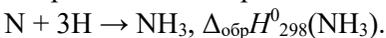


Этот процесс можно представить в виде двух стадий.

Первая – диссоциация молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  на атомы:



Вторая стадия – образование  $\text{NH}_3$  из атомов:



В соответствии с законом Гесса алгебраическая сумма тепловых эффектов промежуточных стадий образования  $\text{NH}_3$  из атомов равна  $\Delta_f H^0_{298}(\text{NH}_3)$  из простых веществ:

$$\Delta_{\text{дисс}} H^0_{298}(\text{N}_2) + \Delta_{\text{дисс}} H^0_{298}(\text{H}_2) + \Delta_{\text{обр}} H^0_{298}(\text{NH}_3) = \Delta_f H^0_{298}(\text{NH}_3).$$

$$472,8 + 654 + \Delta_{\text{обр}} H^0_{298}(\text{NH}_3) = -46,919 \text{ кДж}.$$

Отсюда тепловой эффект образования аммиака из атомов

$$\Delta_{\text{обр}} H^0_{298}(\text{NH}_3) = -1173 \text{ кДж}.$$

В молекуле аммиака три связи  $\text{N-H}$ . Следовательно, среднее значение энергии каждой связи  $\text{N-H}$  составляет:

$$E_{\text{связи}}(\text{N-H}) = -(-1173)/3 = 91 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции образования аммиака равна  $\Delta_r G^0_{298} = -33,32 \text{ кДж}$ , и константу равновесия можно выразить формулой:

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{NH}_3}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}^3 \cdot \bar{p}_{\text{N}_2}}. \quad (1.26)$$

В промышленности для ускорения реакции используют катализаторы на основе пористого железа с примесями оксидов алюминия и калия, а реакцию проводят при температуре 350–450°C и давлениях 250–350 атм.

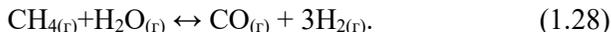
Скорость каталитической реакции описывают уравнением Темкина – Пыжова:

$$v = k_1 \bar{p}_{\text{N}_2} \left( \frac{\bar{p}_{\text{H}_2}^3}{\bar{p}_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{\bar{p}_{\text{NH}_3}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (1.27)$$

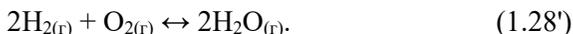
где  $v$  – скорость реакции, равная разности скоростей образования и разложения аммиака,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости образования и разложения аммиака,  $\bar{p}$  – парциальное давление соответ-

ствующего газа,  $\alpha = 0,5$  для большинства промышленных катализаторов.

На первой стадии из природного газа удаляют серу, являющуюся каталитическим ядом. На второй стадии проводят конверсию природного газа в синтез-газ при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  и давлении 30 атм по реакции:

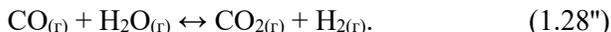


На третьей стадии часть водорода сжигают при добавлении воздуха по реакции:



Водяной пар подвергают взаимодействию с метаном (по аналогии со второй стадией).

На четвертой стадии монооксид углерода окисляют до диоксида углерода по реакции «сдвига»:



В первом реакторе «сдвига» процесс проводят при  $400^{\circ}\text{C}$  с катализатором на основе оксида железа, во втором при  $220^{\circ}\text{C}$  с медным катализатором.

Диоксид углерода из образующейся газовой смеси удаляют на пятой стадии, пропуская ее через раствор карбоната и гидроксида калия или этаноламина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Непрореагировавший диоксид углерода сжигают и используют для производства мочевины или выпускают в атмосферу.

Оставшийся монооксид углерода (около 0,3%) является каталитическим ядом и его удаляют путем водородной конверсии в метан при  $325^{\circ}\text{C}$  на никелевом катализаторе:



Подготовленная газовая смесь содержит около 75% водорода и 25% азота, ее компримируют до 200 атм, и направляют в цикл синтеза аммиака. После прохождения газовой смеси через катализатор газовая смесь содержит 15 % аммиака, который отделяют сжижением, а непрореагировавшие водород и азот возвращают обратно в каталитический конвертер.

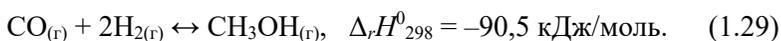
Аммиак получают из кокса и коксового газа, природного газа и отходов нефтепереработки. Суммарные действующие мощ-

ности по производству аммиака в Российской Федерации составляют около 9% от мировых. По объему производства аммиака Россия занимает четвертое место в мире после Китая, США и Индии. Крупнейшие центры производства аммиака находятся в Тольяти, Великом Новгороде, Новомосковске, Кирово-Чепецке, Салавате и Ангарске. Процесс синтеза аммиака постоянно совершенствуется и в настоящее время созданы установки, позволяющие проводить синтез при давлениях 80–100 атм.

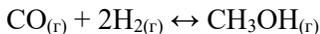
*Производство метанола.* Метанол – простейший представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, крайне ядовитая жидкость. Впервые был обнаружен в 1661 г. в продуктах сухой перегонки древесины (изначальное название древесный спирт). Метанол является одним из ценнейших продуктов химической промышленности, его используют для производства формальдегида (и далее фенолформальдегидных, меламиноформальдегидных смол, полиформальдегида); уксусной кислоты; уксусного ангидрида; винилацетата; этиленгликоля; стирола; метил- и диметилтерефталатов; метилакрилатов; метиламинов; лекарственных средств и т.д.

В промышленности метанол получают гидрированием диоксида углерода, газификацией древесины, бытового мусора, тяжелых фракций нефти, каменного угля и торфа, основным источником является синтез-газ.

Образования метанола из синтез-газа можно описать реакцией:



**Пример 1.10.** Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса реакции



при 298 К двумя способами.

**Решение:** Первым способом величину стандартной энергии Гиббса  $\Delta_r G^0_{298}$  можно рассчитать из табличных значений  $\Delta_f G^0_{298}$  по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0_{298} &= \sum_{vi} \Delta_f G^0_i(\text{продуктов}) - \sum_{vj} \Delta_f G^0_j(\text{исходных веществ}) = \\ &= -166,23 - (-137,14 + 2 \cdot 0) = -29,09 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Вторым способом величину стандартной энергии Гиббса  $\Delta_r G^0_{298}$  можно рассчитать из выражения:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298}$$

Необходимо рассчитать изменение энтальпии и энтропии реакций:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= \sum_{vi} \Delta_f H_i^0 (\text{продуктов}) - \sum_{vj} \Delta_f H_j^0 (\text{исходных веществ}) = \\ &= -238,6 - (2 \cdot 0 - 110,5) = -128,1 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_{298} &= \sum_{vi} S_i^0 (\text{продуктов}) - \sum_{vj} S_j^0 (\text{исходных веществ}) = \\ &= 126,8 - (197,54 + 2 \cdot 130,58) = -331,9 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

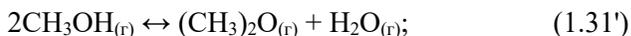
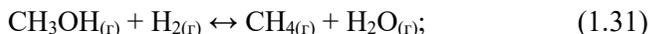
$$\Delta_r G^0_{298} = -128,1 \text{ кДж} - 298\text{К} \cdot (-331,9 \cdot 10^{-3}) \text{ кДж/К} = -29,19 \text{ кДж}.$$

При расчетах  $\Delta_r G^0_{298}$  двумя способами расхождение должно составлять не более 10–20 кДж, в противном случае, необходимо проводить пересчет.

Стандартная энергия Гиббса равна  $\Delta_r G^0_{298} = -29$  кДж, и константу равновесия можно выразить формулой:

$$K_p = \frac{\bar{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\bar{P}_{\text{H}_2}^2 \cdot \bar{P}_{\text{CO}}}. \quad (1.30)$$

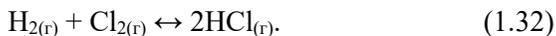
В промышленности на первой стадии производства метанола очищают природный газ от соединений серы и диоксида углерода. На второй стадии проводят конверсию природного газа в синтез-газ. На третьей стадии проводят синтез метанола на медьсодержащих катализаторах при давлениях 40–150 атм и температурах 200–300°C. Выход метанола составляет 3–5%, а побочными продуктами синтеза метанола являются метан, диметиловый эфир и высшие спирты:



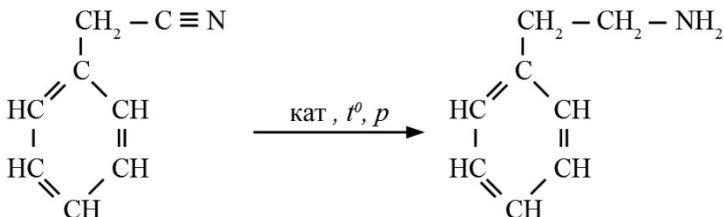
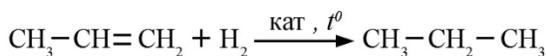
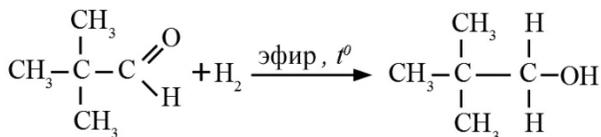
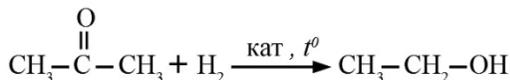
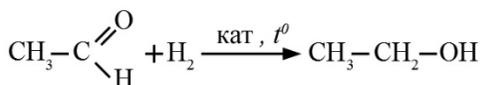
Метанол-сырец очищают от примесей в ректификационных колоннах и после отмывки отправляют обратно в реактор. В мире производится более 36 млн тонн метанола, а доля Российской Федерации составляет около 8%. Крупнейшие центры производства расположены в Тольятти, Новомосковске и Томске.

*Другие продукты химической промышленности.*

Соляная кислота представляет собой водные растворы хлороводорода различных концентраций, максимально 36–38%. Соляную кислоту используют для производства хлоридов многих металлов, в гидрометаллургии, гальванопластике, для извлечения и очистки золота и платины, при пайке и лужении, в пищевой промышленности она известна, как регулятор кислотности Е507. Один из основных промышленных способов производства соляной кислоты заключается в прямом взаимодействии хлора и водорода с последующим поглощением газообразного хлороводорода водой:



Водород также используют для производства спиртов, алканов, ароматических аминов (схема 2).



**Схема 2. Производство органических веществ с применением водорода**

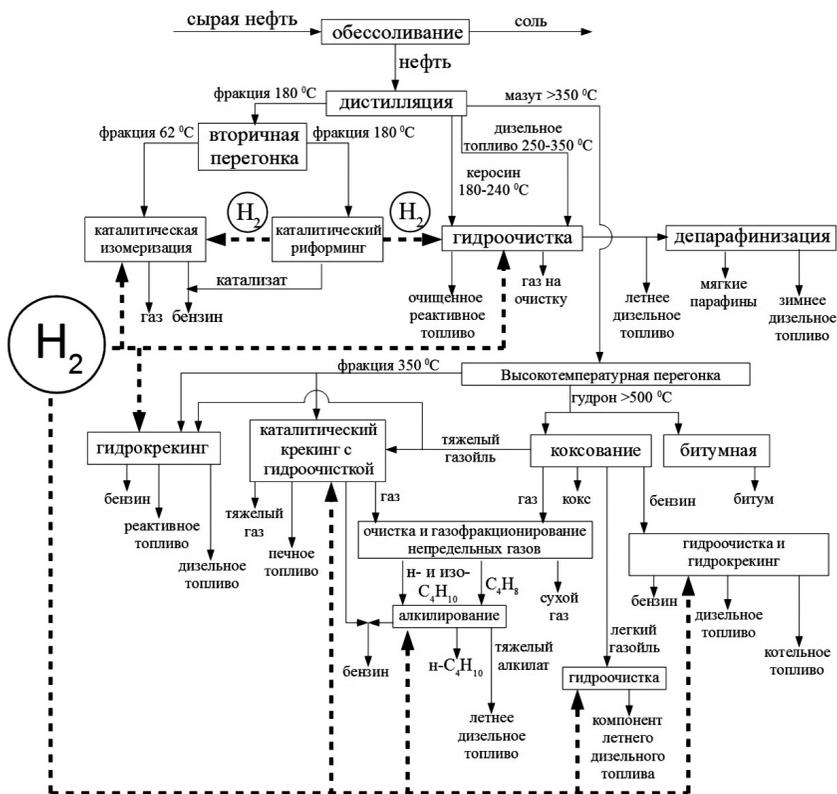
Водород используют в процессах производства капролактама, 98% которого идет на производство полиамида, и далее для производства конструкционных пластиков, волокон, нитей и тканей на их основе. В Российской Федерации крупнейшие производители капролактама расположены в Кемерово и Щёкино.

### *1.6.3. Водород в нефтепереработке*

Нефть – ископаемая маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом. В современной промышленности является основным видом топлива и сырья для химии углеводородов и полимерных материалов, а также основным источником экологических загрязнений. С точки зрения химии, нефть – коллоидная система, жидкая фракция которой содержит сложную многокомпонентную смесь углеводородов различной природы и отличающихся температурой кипения, в жидкой фазе взвешены полутвердые мицеллы (частицы высокомолекулярных смол, асфальтенов и карбенов). В зависимости от потребностей и свойств поставляемой нефти, нефтеперерабатывающие заводы могут работать по топливному, топливно-масляному и топливно-нефтехимическому вариантам.

В современной нефтепереработке водород используют в процессах гидроочистки нефтяных фракций и масел; гидрирования и гидрокрекинга нефтяных дистиллятов, остатков и смол.

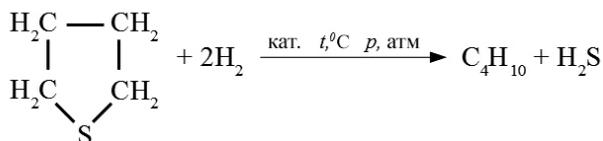
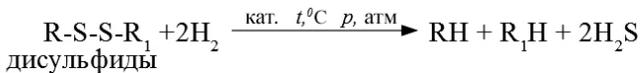
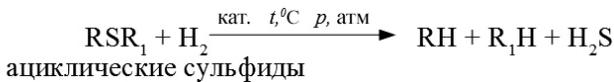
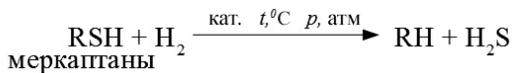
Схема использования водорода в нефтепереработке, приведена на рис. 1.14. Использование водорода позволяет углубить переработку нефти, извлекать ценные нефтехимические продукты, снизить количество перерабатываемых тяжелых остатков и снизить ущерб, наносимый экологии. Доля процессов гидрооблагораживания по отношению к прямой перегонке постоянно растет, увеличивается количество используемого водорода и, соответственно растет доля нефтехимической промышленности в общем мировом потреблении водорода.



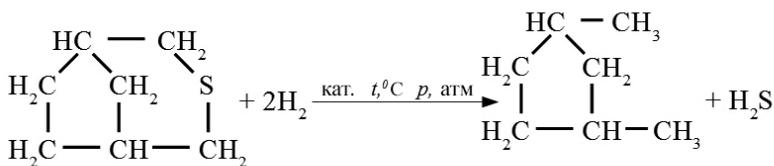
**Рис. 1.14. Схема нефтеперерабатывающего завода, работающего по топливному варианту глубокой переработки**

### *Гидроочистка*

Гидроочистка – процесс очистки под воздействием водорода при высокой температуре и давлении. Гидроочистке подвергают прямогонные нефтяные фракции и вторичные продукты термokatалитической переработки. Из продуктов нефтепереработки удаляют сернистые, азотистые, кислородсодержащие, металлоорганические и непредельные органические соединения. В результате гидроочистки образуются сероводород, вода, аммиак, легкоудаляемые из нефтяных фракций и являющиеся самостоятельными продуктами. В результате гидроочистки, из металлоорганических соединений выделяют индивидуальные металлы. Реакции удаления серосодержащих соединений приведены на схеме 3.



моноклические сульфиды



бициклические сульфиды

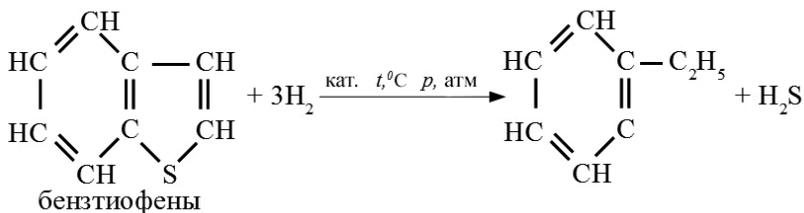
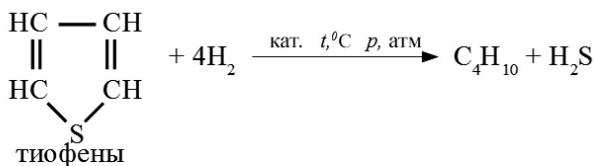


Схема 3. Реакции удаления серосодержащих соединений

Удаление кислородсодержащих и азотистых соединений происходит по реакциям, представленным на схеме 4.

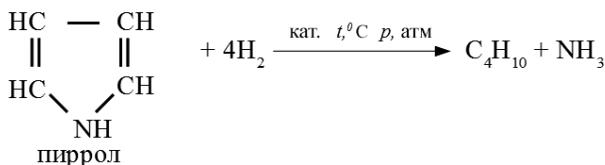
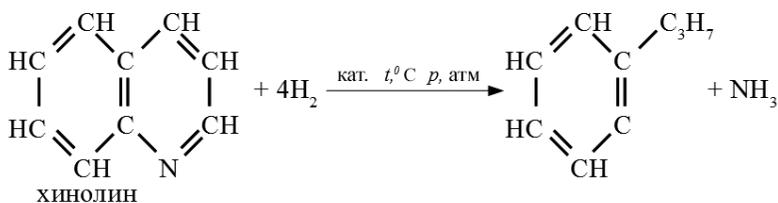
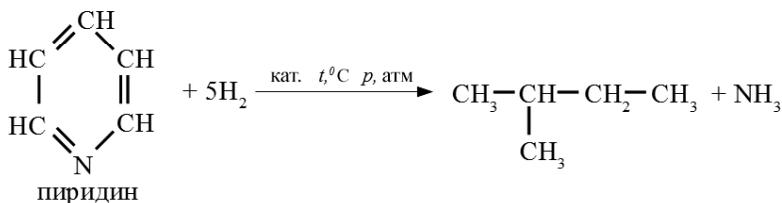
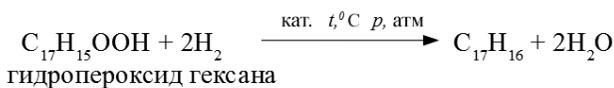
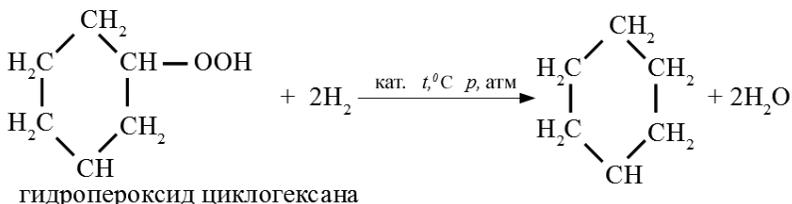
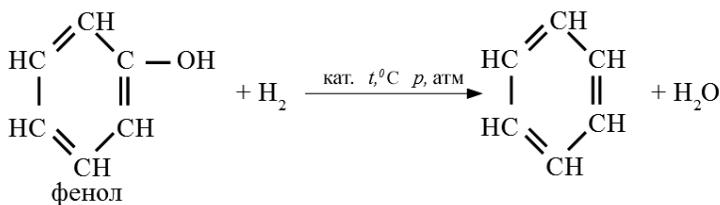
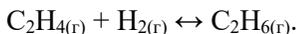


Схема 4. Реакции удаления кислородсодержащих и азотистых соединений

При схожем строении молекул, наиболее трудно удаляются гидроочисткой азотсодержащие соединения, наиболее просто – серосодержащие. Из сернистых соединений наиболее просто гидрируются сульфиды и меркаптаны (до 95%), наиболее трудно тиофены (около 50%). Соединения, содержащие азот, в циклах гидрируются гораздо труднее, чем содержащие аминогруппы. Как видно из приведенных примеров реакций, одновременно с удалением серы, кислорода и азота, в процессе гидроочистки происходит изомеризация органических соединений и насыщение непредельных углеводородов, причем наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды.

Водород для проведения гидроочистки поступает с установок реформинга нефтяных фракций, либо его генерируют отдельно.

**Пример. 1.11.** Установите термодинамическую возможность гидрирования этилена в прямом направлении по реакции:



При 1000 К и парциальных давлениях компонентов  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1$  кПа;  $p(\text{H}_2) = 1$  кПа;  $p(\text{C}_2\text{H}_6) = 10^4$  кПа.

**Решение.** По условию задачи, парциальное давление продукта реакции (этана) отлично от стандартного ( $10^5$  Па или 1 атм), следовательно необходимо рассчитывать значение  $\Delta_r G_T$  из стандартной энергии Гиббса при данной температуре  $\Delta_r G_T^0$  по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_i \bar{p}(\text{продуктов})^i}{\prod_j \bar{p}(\text{исходных})^j}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) = \\ &= -84,68 - 52,28 - 0 = -136,96 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) - S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - S_{298}^0(\text{H}_2) = \\ &= 229 - 219,4 - 130 = -120,4 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Если пренебречь зависимостью  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  от температуры, то  $\Delta_r G_T^0$  можно рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = \\ &= -136,96 \text{ кДж} - 1000\text{К} \cdot (-120,4 \cdot 10^{-3}) \text{ кДж/К} = -257,36 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Парциальные давления необходимо привести к относительной (безразмерной величине):

$$\bar{p}_i = \frac{p, \text{кПа}}{100 \text{ кПа}}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000} &= \Delta_r G_{1000}^0 + RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\bar{p}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \bar{p}_{\text{H}_2}} = \\ &= -257,36 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot \ln \frac{100}{1 \cdot 1} = -219,09 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Полученное значение  $\Delta_r G_{1000} < 0$ , значит в указанных условиях самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении возможно.

### *Гидрокрекинг*

Крекинг – процесс высокотемпературной переработки нефтяных фракций для получения продуктов меньшей молекулярной массы по сравнению с исходными. Гидрокрекинг – один из видов крекинга, осуществляемый под воздействием водорода и высоких температур, в присутствии соответствующих катализаторов. Продуктами гидрокрекинга являются бензиновые фракции, реактивные и дизельные виды топлив, смазочные масла, сжиженные газы, сырье для пиролиза, каталитического крекинга и риформинга. При гидрокрекинге происходит разрыв и насыщение связей парафиновых углеводородов; гидрирование олефинов и других непредельных углеводородов; гидродеалкилирование и изомеризация; гидрирование полициклических углеводородов; гидрирование серо-, кислород- и азотсодержащих соединений; выделение металлов из металлоорганических соединений; полимеризация и коксообразование. Примеры реакций гидрокрекинга представлены на схеме 5.

Технологические схемы аналогичны гидроочистке. Сырьё в смеси с водородосодержащим газом нагревается в печи, поступает в секционированные реакторы со слоем катализатора при 330–450°C и 5–30 МПа. Продукты гидрокрекинга отделяют от газов и подают на ректификацию.

В конце XX в. нефтеперерабатывающие заводы Российской Федерации имели относительную глубину переработки нефти не более 63%, в промышленно развитых странах – более 80%. Кроме того, качество основной массы базовых нефтепродуктов не соответствует возросшим экологическим требованиям. Перспективы

развития нефтепереработки в РФ во многом определяются модернизацией производств путем широкого внедрения процессов с применением водорода.

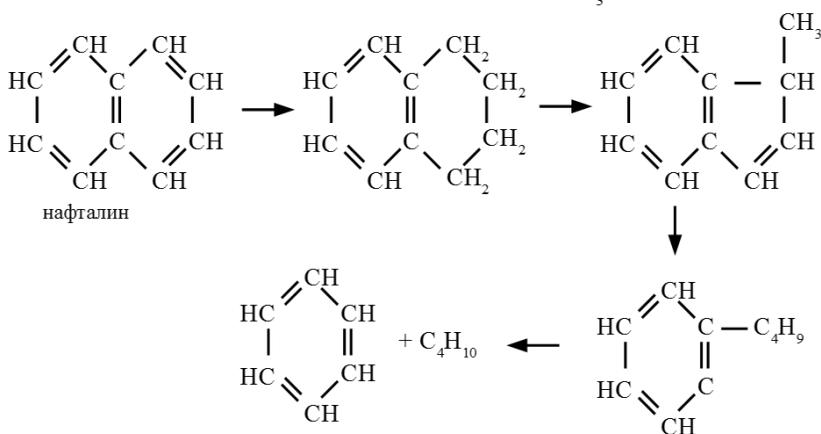
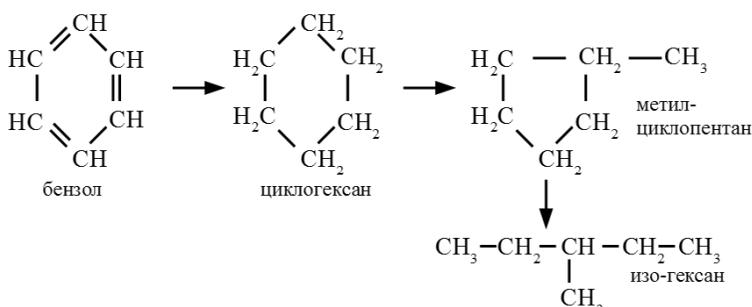
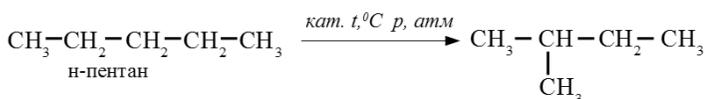
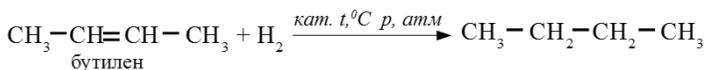
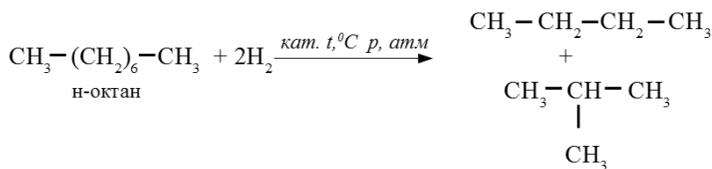


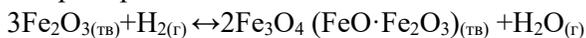
Схема 5. Реакции гидрокрекинга

### 1.6.4. Химия водорода в металлургии

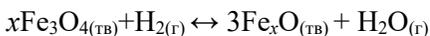
В металлургии используют важное свойство водорода – способность восстанавливать металлы из их соединений, чаще всего оксидов или солей. Главные потребители водорода – порошковая металлургия, производство чистых металлов, литье и производство катализаторов. Для нужд металлургии необходим чистый водород, не содержащий соединений серы и углерода, поэтому предприятия используют собственные электролизеры или электролитический водород из баллонов.

Порошковая металлургия включает методы изготовления порошков металлов и сплавов, полуфабрикатов и изделий, без расплавления основного металла. Порошки металлов и сплавов получают измельчением или восстановлением в восстановительной среде водорода; затем порошок формируют в соответствии с заданной геометрией изделия; спекают в среде водорода. Для снижения пористости изделия и улучшения механических характеристик проводят обработку давлением и термическую обработку также в среде водорода.

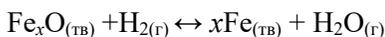
Получение порошков чистых металлов можно рассмотреть на примере железа:



$$\Delta_r H^0_{298} = -7,14 \text{ кДж/моль} \quad (1.33)$$



$$\Delta_r H^0_{298} = 63,0 \text{ кДж/моль} \quad (1.33')$$

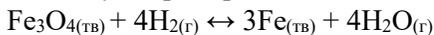


$$\Delta_r H^0_{298} = 32,4 \text{ кДж/моль} \quad (1.33'')$$

Константы равновесия каждой из этих реакций можно выразить уравнением:

$$K_p = \frac{\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{P}_{\text{H}_2}}. \quad (1.34)$$

Суммарная реакция восстановления железа из сложного оксида:



$$\Delta_r H^0_{298} = 153,66 \text{ кДж/моль} \quad (1.33''')$$

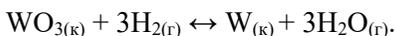
Константа равновесия:

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}^4}{\bar{p}_{\text{H}_2}^4}. \quad (1.34')$$

Данный процесс применяют для получения губчатого железа в черной металлургии для прямого восстановления из железных руд.

Для большинства металлов реакция восстановления водородом является эндотермической, и ее проводят при повышенных температурах. Например, восстановление железа проводят при 500–800°C. При этом, в соответствии с принципом Ле Шателье, давление не оказывает влияния на смещение равновесия.

**Пример 1.12.** Вольфрам получают восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом при высоких температурах по реакции:



Объясните этот факт с точки зрения термодинамики. Рассчитайте температуру начала самопроизвольного протекания реакции при стандартном состоянии участников реакции, и, учитывая, что  $\Delta_r H^0_{298}$  и  $\Delta_r S^0_{298}$  не зависят от температуры.

**Решение.** Из табличных данных (см. приложение 1).

	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)
$\text{WO}_{3(\text{к})}$	-840,3	83,3
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,58
$\text{W}_{(\text{к})}$	0	33,5
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,82	188,7

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j \Delta_f H_j^0 \text{ исх веществ} = \\ &= (0 + 3 \cdot (-241,82)) - (-843,3 + 3 \cdot 0) = 117,84 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$\Delta_r H^0_{298} > 0$ , реакция идет с поглощением тепла, и энтальпийный фактор не способствует самопроизвольному протеканию процесса.

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_{298} &= \sum \nu_i S_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j S_j^0 \text{ исх веществ} = \\ &= (33,5 + 3 \cdot 188,7) - (83,3 + 3 \cdot 130,58) = 124,56 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

$\Delta_r S^0_{298} > 0$ , в процессе реакции энтропия увеличивается, энтропийный фактор способствует самопроизвольному протеканию процесса.

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0_{298} &= \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298} = \\ &= 117,84 - 298 \cdot 124,56 \cdot 10^{-3} = 80,72 \text{ кДж} > 0, \end{aligned}$$

что свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении при 298 К и стандартном состоянии веществ.

С ростом температуры увеличивается энтропийный фактор  $T \Delta_r S^0_{298}$  и уменьшается значение  $\Delta_r G^0_{298}$ .

В состоянии равновесия  $\Delta_r G^0 = 0$ , при этом температура начала реакции может быть рассчитана из  $\Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298} = 0$ .

$$T = \frac{\Delta_r H^0_{298}, \text{кДж}}{\Delta_r S^0_{298}, \text{Дж / К}} = \frac{117,84 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{124,84 \text{ Дж / К}} = 942,93 \text{ К}.$$

**Пример 1.13.** В катализе важное значение имеют никелевые катализаторы. Один из способов получения высокоактивных наноразмерных никелевых порошков – восстановление оксидов никеля, протекающее в соответствии с реакцией:



Рассчитайте область температур самопроизвольного протекания реакции. Для температуры 500°C рассчитайте значение энергии Гиббса (без учета зависимости энтальпии и энтропии от температуры) для атмосферного давления и давления 2 МПа, константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$ . Предложите способы увеличения выхода продуктов реакции.

**Решение.**

По следствию из закона Гесса, по табличным данным рассчитывают стандартную энтальпию, энтропию и энергию Гиббса реакции при 298 К:

	Исходные вещества		Продукты	
	NiO <sub>(тв)</sub>	H <sub>2(г)</sub>	Ni <sub>(тв)</sub>	H <sub>2O<sub>(ж)</sub></sub>
$\Delta_r H^0_{298}$ , кДж/моль	-239,70	0	0	-285,84
$S^0_{298}$ , Дж/моль·К	38,00	130,58	29,86	70,08
$\Delta_r G^0_{298}$ , кДж/моль	-211,70	0	0	-237,2

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j \Delta_f H_j^0 \text{ исх веществ} =$$

$$= 1 \cdot (-285,84) + 0 - 1 \cdot (-239,70) - 0 = -46,14 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum \nu_i S_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j S_j^0 \text{ исх веществ} =$$

$$= 1 \cdot (70,08) + 1 \cdot (29,86) - 1 \cdot (38,00) - 1 \cdot (130,58) = -68,64 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum \nu_i \Delta_f G_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j \Delta_f G_j^0 \text{ исх веществ} =$$

$$= 1 \cdot (-237,2) + 0 - 1 \cdot (-211,70) - 0 = -25,5 \text{ кДж}.$$

Стандартная энергия Гиббса может быть вычислена по формуле:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298}.$$

Условием самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении является отрицательное значение энергии Гиббса, значит на основании значений  $\Delta_r G^0_{298}$  и  $T_{\text{равн}}$  можно определить область самопроизвольного протекания процесса.

По условию задачи, можно принять, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры, значит, энергию Гиббса при атмосферном давлении можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - 500 \cdot \Delta_r S^0_{298} =$$

$$= -46,14 \text{ кДж} - 500 \text{ К} \cdot (-68,64 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}) = -11,82 \text{ кДж}.$$

Энергию Гиббса рассчитывают по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{500} = \Delta_r G^0_{500} + RT \cdot \ln \frac{\prod_i \bar{p}(\text{продуктов})^i}{\prod_j \bar{p}(\text{исх. в-в})^j}.$$

В уравнении изотермы Вант-Гоффа используют относительные (безразмерные) парциальные давления газообразных компонентов, численно равные давлению в атм. Парциальные давления твердых и жидких фаз не учитывают. В соответствии

с уравнением реакции, необходимо учесть относительное парциальное давление водорода:

$$\bar{p}_{\text{H}_2} = \frac{2 \cdot 10^6 \text{ Па}}{10^5 \text{ Па}} = 20;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500} &= \Delta_r G_{500}^0 + RT \cdot \ln \frac{1}{\bar{p}_{\text{H}_2}} = \\ &= -11,82 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 500 \cdot \ln(5 \cdot 10^{-2}) = 24,27 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса уравнением:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}} = e^{\frac{-11,82 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \times 500 \text{ К}}} = e^{2,84} = 17,11.$$

Константа равновесия, выраженную через концентрации газов можно вычислить из значения  $K_p$ :

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{17,11}{(0,082 \cdot 500)^{-1}} = 701,51,$$

где  $\Delta v$  – изменение числа молей газов (продуктов – исходных), в данном уравнении универсальная газовая постоянная равна 0,082 атм·л/(моль·К).

Способы увеличения продуктов реакции (смещения равновесия в сторону продуктов) можно предложить в соответствии с принципом Ле Шателье.

– Энтальпия реакции  $\Delta_r H_{298}^0 = -46,14 \text{ кДж}$ , то есть реакция экзотермическая и протекает с выделением теплоты. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции.

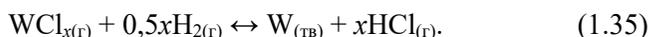
– При повышении общего давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газообразных реагентов. В левой части уравнения 1 моль газообразных веществ ( $\text{H}_2$ ), в правой газовых продуктов нет. Значит, давление реакционной системы необходимо повышать.

– При увеличении концентраций (парциальных давлений) исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов

реакции. Для смещения равновесия вправо, необходимо вводить исходные вещества и удалять продукты реакции.

В некоторых случаях чистые металлы получают восстановлением не только из оксидов, но и солей. Например, вольфрам, молибден, ниобий, рений высокой чистоты могут быть получены восстановлением из их соединений с галогенами:

Реакцию в общем виде можно представить как:



Константа равновесия в тех случаях, когда галогенид металла находится в парообразном состоянии, выражается как:

$$K_p = \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}^x}{\bar{P}_{\text{H}_2}^{0,5x} \cdot \bar{P}_{\text{WCl}_x}}. \quad (1.36)$$

Водород используют для создания защитных атмосфер при спекании, деформировании и термообработке, рафинировании (очистке) хрома, карбонильного железа, отжига и обезуглероживания порошков железа и др. Защитную водородную атмосферу применяют при светлом отжиге изделий из вольфрама и молибдена, малоуглеродистой и высококремнистой сталей, медно-никелевых сплавов. Производство тонкого проката проводят в среде сверхчистого водорода. Кроме того, водород используют для получения гидрида кальция, применяемого, например, для восстановления диоксида титана (при этом возможно получение не только порошка титана, но также и гидрида титана).

В технологии титановых сплавов используют термоводородную обработку: проводят наводороживание металла до заданной концентрации, проводят механическую обработку, далее сплав отжигают для удаления водорода. Термоводородная обработка позволяет пластифицировать сплав, повысить антифрикционные свойства, в сварных швах происходит выравнивание пластичности шва и основной детали.

В технологии литья предварительное наводороживание приводит к увеличению предела прочности на 20–30% и относительное удлинение на 15–45%, кроме того возрастает жаропрочность.

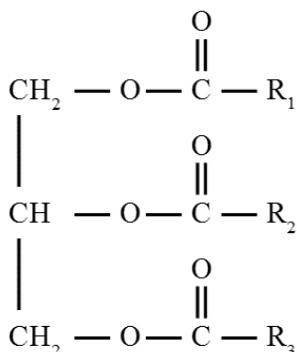
К металлургическим технологиям также можно отнести использование кислородно-водородных горелок, водородно-

дуговую и плазменную сварку, применяемые дляковки, резки и сварки.

Несмотря на то, что потребление водорода в металлургии значительно меньше, чем в химической и нефтехимической промышленности, без использования водорода, некоторые процессы извлечения, очистки, обработки металлов оказались бы неосуществимы.

### 1.6.5. Водород в пищевой промышленности

Жиры – важное сырье для пищевой промышленности, наряду с углеводами и белками, жиры – один из главных компонентов питания. С точки зрения химии, жиры представляют собой эфиры, получаемые путем взаимодействия глицерина и карбоновых кислот, с общей формулой:



где  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  – радикалы длинноцепных карбоновых кислот.

Животные жиры содержат в своем составе предельные (насыщенные) карбоновые кислоты, например, стеариновую ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), маргариновую ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ), капроновую ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ ) или масляную ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ). Животные жиры как правило твердые и именно они используются в пищевой промышленности для производства маргарина, кулинарных жиров, жиров для парфюмерии и других технических продуктов.

Растительные жиры в своем составе содержат непредельные (ненасыщенные) карбоновые кислоты, например, пальмитолеиновую ( $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$ , одна двойная связь), олеиновую ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ , одна двойная связь), линолевую ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ , две двойные связи), линоленовую ( $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ , три двойные связи), арахидоно-

вую ( $C_{19}H_{31}COOH$ , четыре двойные связи). Растительные жиры жидкие и часто их называют маслами.

В пищевой промышленности из жидких растительных жиров получают твердые животные жиры восстановлением остатков ненасыщенных кислот гидрированием (гидрогенизацией). Например, гидрогенизация триолеата глицерина (триолеина) до тристеарата глицерина (тристеарина) может быть описана уравнением (схема 6).

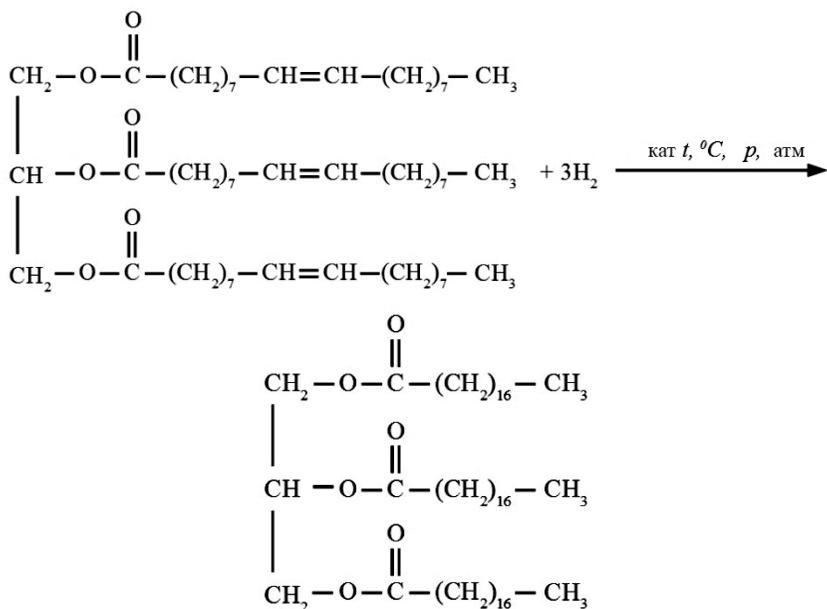


Схема 6. Гидрогенизация жиров

Скорость гидрогенизации зависит от числа двойных связей и их положением в цепи ненасыщенной кислоты. В первую очередь, гидрированию подвергаются кислотные остатки с наибольшим числом двойных связей. Например, линолевая кислота (две двойных связи) гидрируется в олеиновую (одна двойная связь) легче, чем олеиновая в стеариновую (без двойных связей).

Для гидрогенизации жиров важную роль играют катализаторы, как правило, мелкодисперсный никель и медь-никелевые сплавы. В соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие реакции гидрогенизации смещается в сторону продуктов реакции с ростом давления водорода.

### **1.6.6. Водород на транспорте, в авиации и ракетостроении**

На транспорте водород используют в нескольких вариантах: в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания; добавки к углеводородному топливу и в качестве топлива для топливных элементов.

Первый двигатель внутреннего сгорания, топливом которого являлся водород, был разработан в конце XIX века. Во время Великой Отечественной Войны в блокадном Ленинграде были построены несколько сотен грузовиков ГАЗ-АА (полупортка), работающих на водороде. Разработки данного типа двигателей ведутся во всем мире до настоящего времени. В таблице 1.7 приведено сравнение характеристик различных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Таблица 1.7

#### **Характеристики различных видов топлива ДВС**

Характеристика	Топливо					
	водород H <sub>2</sub>	метан CH <sub>4</sub>	пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	изооктан C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	бензин C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Температура, К плавления кипения	13	91	36,5	165	267,5	156,2
	20	111	231	372,5	353,6	240
Плотность кг/м <sup>3</sup> (н.у.)	70,6	423	582	639	880	790
Теплота сгорания МДж/кг <sup>3</sup> МДж/м <sup>3</sup>	120,2	50,0	46,5	44,2	40,1	27,0
	8,54	21,2	27,2	30,6	35,0	19,4
Стехиометриче- ский расход воздуха, кг/кг	34,5	17,2	15,6	15,1	13,2	9,0
Удельные вы- бросы · 10 <sup>5</sup> кг/кДж оксидов азота оксидов углерода углеводородов	2,88	3,49	3,06	3,01	4,30	2,88
	0	92,2	77,9	88,4	106	81,2
	0	2,3	1,7	4,3	–	–

**Пример 1.14.** Вычислите удельную теплоту сгорания газа, содержащего 60%  $H_2$  и 40%  $CH_4$ , если теплота сгорания водорода  $\Delta_c H^0_{298}(H_2) = -286$  кДж/моль, метана  $\Delta_c H^0_{298}(CH_4) = -890$  кДж/моль.

**Решение** Для того чтобы вычислить удельную теплоту сгорания газа  $Q_T$ , необходимо рассчитать количество теплоты, которое выделится при сгорании  $1 \text{ м}^3$  газовой смеси до образования высших оксидов ( $H_2O$  и  $CO_2$ ).

По условию задачи в  $1 \text{ м}^3$  газа содержится 600 л  $H_2$  и 400 л  $CH_4$ , что по закону Авогадро составляет 600/22,4 моль  $H_2$  и 400/22,4 моль  $CH_4$ .

В соответствии с уравнением  $Q_T = \Delta_c H^0_{298} (1000/22,4)$  рассчитывают удельную теплоту сгорания газовой смеси:

$$Q_T = 286 \cdot (600/22,4) + 890 \cdot (400/22,4) = 23550 \text{ кДж/м}^3.$$

Большого распространения данный тип двигателей не нашел до сих пор, главное ограничение связано с системами хранения. Отношение количества запасаемого водорода к массе и объему системы хранения составляет 3–8%. Это приводит к тому, что полезная нагрузка автомобиля и объем практически полностью расходуется на перевозку топлива. Например, при использовании системы хранения в баллонах емкостью  $55 \text{ дм}^3$  под давлением 100–150 атм, масса баллона равна 56 кг, масса водорода 0,5–0,6 кг, что составляет 1% от массы баллонов. Возможный путь решения данной проблемы – увеличение давления генерации и хранения водорода. В США в 2001 г. введена в эксплуатацию сеть водородных заправок с рабочим давлением 700 атм.

Более перспективным является использование водорода в качестве добавки к традиционным видам топлива. В частности, добавление 10 об.% водорода к дизельному топливу приводит к резкому снижению выбросов сажи. В номинальном режиме работы дизельного двигателя выбросы сажи снижаются в 2 раза, причем снижение обнаруживают как на стадии ее образования, так и выгорания. При добавлении водорода увеличивается полнота сгорания топлива, возрастает КПД, уменьшается конвективный и радиационный теплообмен, то есть снижается неиспользуемая теплота от несвоевременности и неполноты сгорания.

Наибольшее распространение на транспорте водород нашел в автомобилях и рельсовом транспорте, приводимых в движение электродвигателями. Электроэнергию вырабатывают топливные элементы за счет взаимодействия водорода и кислорода. При проведении чемпионата мира по футболу в Германии (2006 г.) весь общественный транспорт, обслуживающий участников чемпионата и болельщиков работал на водороде. В Канаде созданы пассажирские поезда, приводимые в движение топливными элементами.

Водород удовлетворяет многим требованиям, предъявляемым к авиационному топливу. В СССР был создан среднемагистральный авиалайнер ТУ-155, модификация серийного ТУ-154, работающий на водороде. Высокая массовая теплота сгорания водорода (120 МДж/кг) примерно в 3 раза превышающая теплоту сгорания углеводородных горючих, позволяет значительно повысить эффективность авиационных двигателей, в том числе уменьшить расход горючего, массу и габариты двигателей.

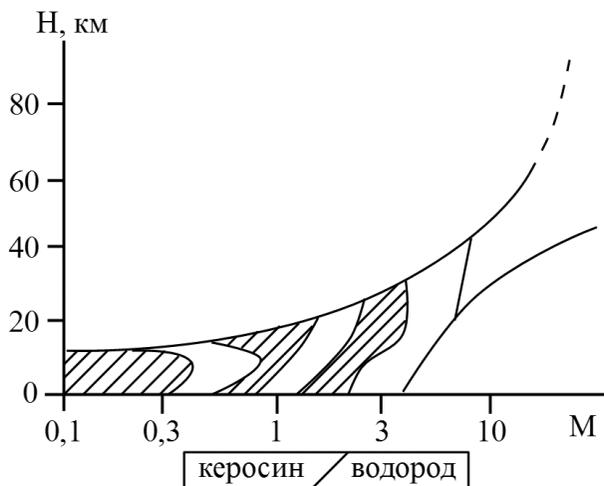
Водород обладает также минимальной температурой запуска силовой установки, повышенной теплотой сгорания, стабильностью при хранении в течение нескольких лет, отсутствием неприятного запаха, но основным недостатком его является низкая объемная энергоемкость.

Применение горючего в различных воздушно-реактивных двигателях (ВРД), в так называемом коридоре полета самолетов по числу Маха ( $M = V_{\text{полета}} / V_{\text{звука атм}}$ ) и высоте представлено на рис. 1.15. Из представленных графиков видно, что для скоростей полета свыше 5 М единственным приемлемым горючим является жидкий водород.

Водород является самым легким газом, обладает высокой теплотой сгорания, малой молекулярной массой и сравнительно высокой теплоемкостью, что обуславливает его исключительную ценность в качестве ракетного горючего. В ракетно-космической отрасли, помимо систем энерго- и жизнеобеспечения обитаемых орбитальных станций и систем позиционирования спутников, водород является наиболее эффективным и самым экологически чистым видом ракетного топлива. Эффективность ракетного топлива характеризуется удельным импульсом:

$$J_{\text{уд}} = \frac{F}{gm}, \quad (1.37)$$

где  $F = m \cdot v_e$  – реактивная сила тяги;  $m$  – секундный расход массы;  $v_e$  – скорость истечения массы. Значение удельного импульса определяется импульсом тяги, возникающем при сжигании 1 кг расходуемого топлива в секунду. Единицей измерения удельного импульса является секунда (с).



**Рис. 1.15. Различные виды горючего реактивных двигателей**

Среди ракетных горючих жидкий водород с жидким кислородом или фтором позволяет получить наибольший удельный импульс. В таблице 1.8 приведены сравнительные данные по удельному импульсу некоторых жидких ракетных топлив.

Таблица 1.8

**Удельный импульс некоторых жидких ракетных топлив**

Горючее	Водород (ж)	Водород (ж)	Гидразин (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	Гидразин, спирт, керосин, аммиак
Окислитель	Кислород (ж)	Фтор (ж)	Тетраоксид азота	Кислород (ж)
Удельный импульс (с)	420	435	230	267–285

Повышение удельного импульса на 1% приводит к увеличению дальности полета ракеты на активном участке на 6% или увеличению полезной нагрузки на 9%. При увеличении удельного импульса с 250 до 400 с, при прочих равных условиях, начальная масса ракеты носителя уменьшается примерно в 5 раз. Как видно из табл. 1.8, ракетные двигатели, работающие на жидком водороде и кислороде, в 1,5–4 раза эффективнее, чем двигатели, использующие керосин и жидкий кислород.

Используя водород и кислород в топливных элементах, можно обеспечить космический корабль не только электроэнергией, но и водой. В настоящее время горючее на основе жидкого кислорода является классическим для двигательных установок последних ступеней космических ракет и систем ориентации. Для этого необходимо значительное количество жидкого водорода. Например, для заполнения второй и третьей ступеней ракеты «Сатурн» в проекте «Аполлон-Луна» (США) требовалось  $12 \cdot 10^6$  л жидкого водорода.

Для увеличения дальности и продолжительности полетов орбитальных и межпланетных космических кораблей необходимо улучшить «эксплуатационные» свойства водорода. Основной задачей является повысить плотность водородного горючего и снизить его испаряемость. С этой целью разрабатывают новое водородное горючее трех типов: шугообразный, гелеобразный и твердый водород. Как показывают расчеты, замена жидкого водорода шугообразным позволит увеличить полезную нагрузку на 40% и сократить потери водорода в наземных и космических условиях примерно в 10 раз. Перспективным является использование водорода в качестве рабочего тела в таких двигателях как ядерно-ракетный (ЯРД), солнечно-термически-ракетный (СТРД) и электро-термически-ракетный (ЭТРД), удельный импульс которых может достигать 1800–2000 с. Принцип действия таких двигателей основан на сообщении энергии водороду, как рабочему телу, за счет, соответственно, ядерной, солнечной и электрической энергии.

В более отдаленной перспективе для аккумуляции энергии с целью получения высокоэффективного ракетного топлива может быть использован атомарный водород. Наибольший

удельный импульс (мощность двигателя) можно получить за счет химической энергии свободных радикалов (частиц вещества, обладающих свободной валентностью). Распад (диссоциация) вещества на свободные радикалы происходит с поглощением энергии извне, а рекомбинация (ассоциация) – с выделением энергии. Так для диссоциации 1 кг молекулярного водорода на атомы необходимо затратить 214780 кДж. При рекомбинации атомов в молекулы эта энергия выделяется и идет на нагрев газа. Далее молекулярный водород реагирует с окислителем, в результате теплота ассоциации суммируется с теплотой сгорания молекулярного водорода, т.е.  $214780 + 120160 = 334950$  кДж/кг, что почти в 2 раза больше теплоты сгорания молекулярного водорода.

Атомарный водород, как горючее и рабочее тело реактивных двигателей, обладает положительным свойством и с точки зрения преобразования энергии в реактивном сопле, поскольку удельный импульс, характеризующий процесс растет с уменьшением молекулярной массы истекаемого из сопла газа и может достигать, по расчетам, 1500 с.

### ***1.6.7. Водород в микроэлектронике и стекольной промышленности***

В электронной промышленности водород используют в процессах эпитаксии для выращивания слоев полупроводников, используемых при создании процессоров, микросхем, солнечных панелей. Эпитаксия – ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Различают гетероэпитаксию и гомоэпитаксию. При гетероэпитаксии выращиваемый кристалл и подложка имеют различную природу и состав, например, интегральные преобразователи кремния на сапфировой подложке. В процессе гомоэпитаксии кристалл и подложка имеют одинаковую природу. Ориентированный рост кристалла внутри объема другого называют эндоэпитаксией.

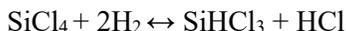
Газофазную эпитаксию с водородным восстановлением тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ), трихлорсилана ( $\text{SiHCl}_3$ ) или дихлорсилана ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) наиболее часто применяют в технологии кремниевых полупроводниковых приборов и интегральных схем.

В состав газовой смеси входят кремнийорганический компонент ( $\text{SiCl}_4$ ), восстановитель ( $\text{H}_2$ ), который одновременно является газом-носителем, а также источник активной примеси (например,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{B}_6$ ,  $\text{AsH}_3$ ).

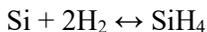
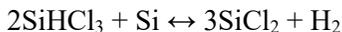
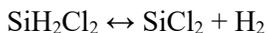
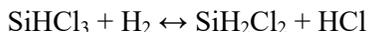
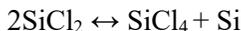
Суммарная реакция тетрахлорида кремния может быть записана в виде:



Реакция обратима, и при повышении температуры и/или повышении концентрации хлорида начинает идти в обратную сторону. Реакции восстановления трихлорсилана и дихлорсилана являются промежуточными в реакции водородного восстановления тетрахлорида кремния. В реакторе возможно протекание следующих реакций:



И побочных процессов:



В процессах эпитаксии используют водород высокой чистоты (содержание примесей до 0,01 ppm) и низкой влажности (точка росы  $-80^\circ\text{C}$ ). Для этих нужд используют только водород, получаемый методом электролиза, с последующей очисткой и осушкой.

Перед выращиванием кристалла, подложки подвергают многоступенчатой очистке с использованием химических (органические, кислотные, щелочные реагенты и газофазное травление) и физических (гидромеханические, ультразвуковые) методов. Скорость и качество кристаллов взаимосвязаны и определяются составом газовой смеси, температурой, скоростью потока, качеством подложки.

В стекольной промышленности водород используют для производства термополированного (флоат- или напльвного) стекла. Флоат-методом производят современные высококачественные натриевые и небольшие количества борсиликатных стекол. Стекла для дисплеев мониторов производят также этим методом. Сущность метода заключается в следующем: шихту стекла загружают в печь и разогревают до 1500°C, затем температуру стабилизируют около 1200°C. Расплавленное стекло подают в ванну из расплава олова. Олово обладает высокой плотностью, остается жидким в широком диапазоне температур и не смешивается со стеклом. Это позволяет получать абсолютно равномерное по толщине стекло с высоким качеством поверхности. Однако, при температурах 1000–1200°C олово окисляется до SnO<sub>2</sub>, который прилипает к стеклу. Для предотвращения окисления олова, процесс проводят в среде смеси азота и водорода.

Особо прозрачные кварцевые стекла, используемые для оптических целей, а также полые стекла выплавляют из горного хрусталя в горелках на водородно-кислородной смеси.

### ***1.6.8. Водород в энергетике***

В тепловой и атомной энергетике водород традиционно используют для охлаждения мощных турбогенераторов и некоторых синхронных компенсаторов.

При работе генератора его обмотки нагреваются. Допустимая температура нагрева обмоток статора и ротора зависит от применяемых изоляционных материалов. В процессе эксплуатации изоляция обмоток постепенно стареет, и главной причиной является нагрев. Например, срок службы изоляции класса В при 105°C составляет до 30 лет, при 120°C – 15 лет, а при 140°C снижается до 2 лет. Помимо срока службы изоляционных материалов, при охлаждении существенно снижаются потери на трение вращающихся частей, что принципиально важно для высокооборотистых синхронных турбогенераторов.

Для обеспечения необходимой температуры, все генераторы конструируют с системой косвенного или непосредственного охлаждения. При косвенном охлаждении газ (воздух или водород)

с помощью вентиляторов, встроенных в торцы ротора, подают внутрь генератора и прогоняют через немагнитный зазор и вентиляционные каналы, причем газ не соприкасается с обмотками ротора и статора, а тепло передается через изоляцию. В некоторых конструкциях генераторов обеспечивают форсированный режим охлаждения за счет непосредственного контакта охлаждающего газа с медью обмоток, исключая сопротивление изоляции теплоотдаче. Для повышения эффективности во многих современных турбогенераторах обмотка статора охлаждается водой, которую пропускают по полым проводникам, а ротор имеет непосредственное водородное охлаждение.

Охлаждение с использованием водорода гораздо эффективнее воздушного, поскольку его теплопроводность выше в 14,35 раз. Водород обладает более высоким коэффициентом диффузии. Плотность водорода меньше плотности воздуха, что позволяет снизить потери на продувку (вентиляцию) в 8–10 раз. В среде водорода не происходит окисление изоляции обмоток, происходящей при контакте с кислородом воздуха.

На крупных тепловых и атомных электростанциях для охлаждения генераторов создаются электролизные станции производительностью по водороду около  $6,10^{-3} \text{ м}^3/\text{МВт}\cdot\text{ч}$ .

В атомной энергетике применяют изотопы водорода – дейтерий и тритий. Дейтерий в форме  $\text{D}_2\text{O}$  (тяжелой воды) используют для замедления нейтронов в ядерных реакторах. Дейтроны (ядра) дейтерия используют для получения высокоинтенсивных источников быстрых нейтронов.

Источником термоядерной энергии может быть реакция дейтерия и трития:



Энерговыделение реакции составляет  $Q = 17,6 \text{ МэВ}$ , что в пересчете на один взаимодействующий нуклон превосходит энергию, выделяющуюся при делении урана.

Перспективное направление использования водорода в энергетике – интеграция водородного цикла накопления энергии для сглаживания нагрузки на первичные источники электроэнергии: тепловых электростанций или возобновляемых источников

(солнечных панелей, ветрогенераторов, приливных станций). Суть подхода заключается в следующем. Электрическая энергия от первичного источника расходуется на потребителя и электролиз воды. Генерируемые посредством электролиза водород и кислород запасают в системе хранения. При возрастании нагрузки на первичный источник электроэнергии, запасенные газы подают в электрохимический генератор (вторичный источник электроэнергии), как правило, топливные элементы. Электроэнергия, вырабатываемая вторичным источником, покрывает «провал» и выравнивает нагрузку на первичный источник.

Традиционно для аккумуляирования электроэнергии используют электрохимические свинцово-кислотные или никель-кадмиевые аккумуляторы и литий-ионные батареи. Но по сравнению с водородным циклом накопления, они имеют существенные недостатки: недостаточная емкость, ограниченный срок службы и количество циклов заряда-разряда.

В тепловой энергетике предлагаемый подход позволяет сглаживать суточные нагрузки. Особенно большое значение водородный цикл накопления энергии имеет в случае использования возобновляемых источников энергии.

Энергосистемы на базе возобновляемых источников с водородным циклом накопления энергии используют в качестве замены дизель-генераторов, тем самым устраняя вред, наносимый экологии и зависимость от сезонности поставок дизельного топлива. Они нашли применение для обеспечения электричеством и теплом удаленных поселков, исследовательских и метеорологических станций в том числе в условиях Крайнего севера.

При этом энергосистема с водородным накоплением энергии работает в автономном режиме, не требует подвоза топлива, а участие человека необходимо в режиме периодического обслуживания.

Доля водорода, используемого в энергетике, составляет менее 1% по сравнению с общим мировым потреблением, но она постоянно растет за счет альтернативной энергетике, особенно в Европе и США, проводящих плановый вывод из эксплуатации тепловых и атомных электростанций.

## *Контрольные вопросы и задания*

1. Насколько водород распространен в природе?
2. Чем отличаются изотопы водорода?
3. Перечислите модификации молекул водорода.
4. Где может использоваться тяжелая вода в энергетике?
5. Как рассчитать количество испарившегося пара-водорода в уменьшении давления в системе.
6. Чем отличается гомогенное закипание жидкого водорода от гетерогенного?
7. При каком давлении предельный перегрев жидкого водорода принимает максимальное значение.
8. Перечислите основные методы ожижения водорода.
9. Как рассчитать коэффициент теплоотдачи при пузырьковом кипении водорода.
10. Насколько сильно влияет на коэффициент теплоотдачи при пузырьковом кипении водорода материал теплоотдающей поверхности?
11. Может ли водород выступать в качестве восстановителя или окислителя? Приведите примеры реакций.
12. Почему смесь водорода с кислородом является взрывоопасной? Ответ поясните реакциями.
13. Какие свойства водорода делают его привлекательным энергоносителем?
14. В каких отраслях промышленности применяется водород?
15. Какова структура потребления водорода? Какие отрасли промышленности являются крупнейшими потребителями водорода?
16. Для каких целей водород используется в химической промышленности?
17. Производство какого продукта химической промышленности является основным потребителем водорода? Приведите основную реакцию.
18. Приведите реакцию производства метанола. Для каких целей используется метанол?

19. Для каких процессов водород используется в нефтепереработке? Приведите примеры реакций.

20. Каким образом водород применяется в энергетике?

21. Для каких целей водород используется в металлургии? Приведите примеры реакций.

22. Для каких целей водород используется в стекольной и электронной промышленности? Приведите реакции процессов эпитаксии кристаллов кремния.

23. Приведите примеры реакций гидрирования непредельных углеводородов, гетероциклических органических соединений.

24. Каким образом водород можно использовать на транспорте и в авиации?

25. Какова роль водородных накопителей энергии по сравнению с традиционными?

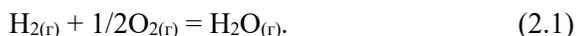
## 2. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

### 2.1. Основные закономерности электрохимических процессов

#### 2.1.1. Общие вопросы электрохимических процессов

Электрохимия – раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии. В результате любых химических реакций (в том числе электрохимических) происходит изменение химического состава системы, разрыв связей в исходных соединениях и образование новых, перегруппировки атомов и заряженных частиц. С этой точки зрения химические и электрохимические процессы неразделимы. Химические реакции, как правило, протекают с выделением или поглощением теплоты. Электрохимические процессы также происходят с выделением (или поглощением) теплоты, но ключевая их особенность заключается в том, что они происходят либо под воздействием электрической энергии подведенной извне, либо с её выделением.

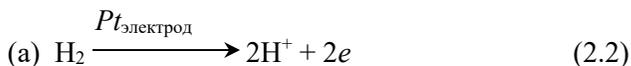
Рассмотрим это на примере химической окислительно-восстановительной реакции:



В результате реакции происходит окисление атомов водорода, каждый из которых отдает по одному электрону, и восстановление атомов кислорода, которые принимают по два электрона. Степень окисления атомов водорода изменяется от 0 (в молекуле  $\text{H}_2$ ) до +1 (в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ). Степень окисления атомов кислорода изменяется от 0 (в молекуле  $\text{O}_2$ ) до -2 (в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ). Реакция (2.1) может произойти при условии, что атомы водорода и кислорода окажутся в одной и той же точке и будут обладать достаточной энергией для перехода электронов от одного атома к другому, при этом расстояние, на которое перемещается электрон много меньше размеров атомов. Механизм реакции (2.1) доста-

точно сложен, проходит через ряд промежуточных стадий и имеет цепной характер. Взаимодействия могут происходить в любой точке реакционного объема, электроны переходят в произвольных направлениях, т.е. направленный поток значительного количества электронов в одном направлении отсутствует. Для реакции (2.1) внутренняя энергия исходной системы выше, и избыток энергии выделяется в виде теплоты. Для того чтобы часть энергии реакции (2.1) можно было получить в виде электрической, необходимо обеспечить направленный поток множества электронов от атомов водорода к атомам кислорода, причем электроны должны переходить на значительные расстояния по сравнению с размерами самих атомов. Путь электрона не может быть много больше размера атома, и если частицы водорода и кислорода непосредственно взаимодействуют друг с другом, значит, возникает необходимость их пространственного разделения. При протекании электрохимических реакций, процесс обмена электронами реагирующих частиц происходит непосредственно на электродах, точнее на границах раздела электродов с электролитом. То есть суммарная реакция разделяется на сопряженные процессы окисления и восстановления, реализующиеся на соответствующих электродах: аноде (а) и катоде (к).

Например, электрохимическая реакция окисления водорода кислородом на платиновых электродах может быть представлена следующим образом:



Суммарной реакцией является



Как видно из приведенных примеров, суммарная реакция и энергия химического (2.1) и электрохимического (2.4) процессов совпадают, но изменяется механизм, кинетика реакции, а основная часть энергии выделяется в форме электрической энергии. Кроме того, скорость электрохимической реакции зависит не только от температуры и активности реагирующих веществ, но и от скачка потенциала на границе раздела фаз электрод/электролит.

Любая электрохимическая система включает:

1) электроды (анод и катод), представляющие собой проводники первого рода с электронной проводимостью: металлы, сплавы, оксиды металлов, графит, полупроводники (элементы внутренней цепи);

2) проводник второго рода с ионной проводимостью: растворы, расплавы электролитов, полимерные или твердые электролиты; электроды первого рода находятся в контакте с проводником второго рода (элементы внутренней цепи);

3) металлический проводник, замыкающий электроды (внешняя цепь). Во внешнюю цепь могут быть включены различные потребители, измерительные приборы и/или источник тока.

На одном из электродов электрохимической системы протекают процессы окисления, например, уравнение (2.2), то есть отдача электронов во внешнюю цепь. Такие процессы получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами. На втором электроде протекают процессы восстановления, например, реакция (2.3) за счет присоединения электронов из внешней цепи. Такие процессы называются катодными, а электроды, на которых реализуются процессы восстановления, называются катодами.

По направлению взаимного превращения электрической и химической форм энергии различают две группы электрохимических систем: гальванические элементы (ГЭ) и электролизеры.

В ГЭ осуществляется процесс превращения энергии химической реакции в электрическую энергию. На аноде ГЭ происходят процессы окисления реагентов (восстановителей), избыток электронов анод отдает во внешнюю цепь. В этом случае анод является отрицательным электродом (отрицательный полюс) ГЭ. Электроны из внешней цепи поступают к катоду и принимают участие в процессах восстановления реагентов (окислителей). Здесь катод является положительным электродом (положительный полюс) ГЭ. В ГЭ потенциал анода всегда отрицательнее потенциала катода. Если оба электрода ГЭ имеют одинаковое по знаку (положительное или отрицательное) значение потенциала, анодом будет электрод с меньшим (более электроотрицательным) значением потенциала.

В электролизерах, наоборот, электрическая энергия от внешнего источника тока расходуется на химические превращения реагентов. На аноде электролизера также происходят процессы окисления, но анод электролизера в этом случае является положительным электродом. На катоде электролизера происходят процессы восстановления, и катод электролизера является отрицательным электродом.

К электрохимическим технологиям водородной энергетики прямое отношение имеют электролизеры воды, которые производят водород и кислород, и водородно-кислородные топливные элементы (ТЭ) (разновидность ГЭ), в которых химическая энергия восстановителя (водорода) и окислителя (кислорода или воздуха) непрерывно и раздельно подаваемых к электродам, превращается в электрическую энергию.

### *2.1.2. Электродный потенциал, ЭДС*

В электрохимических системах ключевое значение имеет разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз электрод/электролит, называемая электродным потенциалом.

Качественно возникновение разности потенциалов на границе раздела фаз электрод/электролит можно представить с помощью модели сольватационной (гидратационной) теории электродных потенциалов, на примере металла, погруженного в раствор собственных ионов. Металл можно представить, как металлическую решетку, в узлах которой расположены ионы металла. Пространство между узлами решетки заполнено обобществленным электронным облаком (электронным газом). При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие ионов металла в твердой фазе (материале электрода) и в электролите. Если происходит переход ионов из твердой фазы в водный раствор, молекулы воды образуют гидратную оболочку вокруг них, при этом поверхность электрода приобретает дополнительный отрицательный заряд, а ближняя к поверхности область электролита приобретает дополнительный положительный заряд. Возможен и обратный процесс, когда ионы теряют гидратную оболочку и встраиваются в решетку металла. В реальности, меха-

низ возникновения этой разности потенциалов имеет гораздо более сложный характер и является предметом изучения до настоящего времени.

Величина возникающего скачка потенциала зависит от природы электрода, состава электролита и температуры. Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя. Но можно измерить разность электродных потенциалов двух электродов.

Максимальная разность потенциалов электрохимической системы ( $E_+$  и  $E_-$ ), состоящей из двух электродов, погруженных в электролит, в отсутствие тока, называется ЭДС ( $E_3$ ):

$$E_3 = E_+ - E_- . \quad (2.5)$$

Потенциалопределяющую реакцию, протекающую на электродах, можно записать в общем виде:



где Ox и Red – окисленная и восстановленная формы участников реакции, а  $ne$  – число электронов, участвующих в реакции.

В отсутствие тока в цепи на границе раздела фаз электрод/электролит при равновесном состоянии устанавливается электродный потенциал, который называется равновесным и обозначается  $E_{\text{Ox/Red}}^p$ . Электродный потенциал при протекании электрического тока отличается от равновесного и обозначается  $E_{\text{Ox/Red}}^i$ . Если и окисленная, и восстановленная формы участников потенциалопределяющей реакции находятся в стандартном состоянии<sup>1</sup>, то потенциал такого электрода называется стандартным и обозначается  $E_{\text{Ox/Red}}^0$ .

Значения равновесных потенциалов для условий, отличающихся от стандартных, рассчитывают по уравнению Нернста (2.7), которое в общем случае для потенциалопределяющей реакции имеет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}}^p = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{a}_{\text{Ox}}}{\bar{a}_{\text{Red}}} \right), \quad (2.7)$$

---

<sup>1</sup> Стандартное состояние предполагает значение парциального давления газа  $10^5$  Па и активность вещества или иона в растворе  $a_i=1$  моль/л (1 М).

где  $\bar{a}_{\text{Ox}}$  и  $\bar{a}_{\text{Red}}$  – относительная<sup>2</sup> активность ионов (молекул) соответственно окисленной и восстановленной форм;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  – число Фарадея, 96500 А·с/моль;  $T$  – температура, К.

При температуре 298 К отношение  $\frac{RT}{F}$  (с учетом коэффициента перевода натурального логарифма в десятичный) составляет 0,059 В, и уравнение Нернста (2.7) приобретает следующий вид:

$$E_{\text{Ox/Red}}^p = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{a}_{\text{Ox}}}{\bar{a}_{\text{Red}}} \right). \quad (2.7')$$

Если в электрохимической системе оба электрода стандартные, то значение стандартной ЭДС:

$$E_{\text{Э}}^0 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0. \quad (2.8)$$

Если один или оба электрода равновесные, то значение равновесной ЭДС:

$$E_{\text{Э}}^p = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^p - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^p. \quad (2.9)$$

Как было сказано выше, абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя, но можно измерить разность потенциалов двух электродов. Относительный потенциал электрода определяют как ЭДС гальванического элемента, составленного из рассматриваемого электрода и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения—используют различные электроды: водородный, хлоридсеребряный, каломельный и др.

Электроды, применяемые в электрохимических системах можно классифицировать в соответствии с несколькими принципами.

Например, по условиям их применения различают токовые и индикаторные электроды. На токовых электродах (рабочем и вспомогательном) происходит полезное использование либо электрод-

---

<sup>2</sup> Относительное значение предполагает безразмерную величину. Например, относительное давление  $\bar{p}$  равно отношению заданного давления к стандартному, выраженному в одних и тех же единицах. Оно одинаково независимо от единиц измерения:  $\bar{p} = p \text{ атм}/1 \text{ атм} = p \text{ кПа}/100 \text{ кПа} = p \text{ Па}/105 \text{ Па}$ .

ной реакции для выработки электрической энергии (в случае ГЭ), либо подведенного электричества, для получения определенных продуктов (в случае электролизера). Индикаторные электроды служат для аналитических целей или в качестве датчиков. К ним относятся и электроды сравнения, имеющие стабильное и воспроизводимое значение потенциала.

Классификацию электродов можно проводить и по химической природе участников реакции. В этом случае различают электроды *первого, второго, третьего рода* и *окислительно-восстановительные* (или *редокс-системы*). Электроды первого рода – это система, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной – ионы этого же металла. Электроды второго рода – это система, в которой металл электрода покрыт его труднорастворимой солью (или оксидом), а раствор содержит анионы этой соли (ионы ОН<sup>-</sup> в случае оксида). К ним относятся хлоросеребряный, каломельный, ртутно-оксидный и пр. Электроды третьего рода – это система, в которой металл электрода находится в контакте с двумя труднорастворимыми солями. Во всех трех случаях металл электрода является восстановленной формой.

Если электрод инертный и не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях типа (2.6), являясь, по сути, только передатчиком электронов между Ox и Red, то это система называется окислительно-восстановительной. Среди редокс-систем в отдельную группу выделяют газовые электроды. Рассмотрим подробнее некоторые из перечисленных электродов.

*Электроды первого рода (металлические)* представляют собой металл, помещенный в раствор собственных ионов. Потенциалоопределяющую реакцию такого электрода можно записать в виде:



В соответствии с уравнением Нернста, зависимость равновесного потенциала электрода первого рода от активности его ионов в растворе можно рассчитать по формуле:

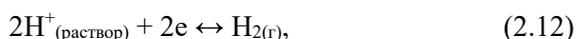
$$E_{M^{n+}/M^0}^p = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left( a_{M^{n+}} \right), \quad (2.11)$$

где  $E_{M^{n+}/M^0}^0$  – стандартный потенциал электрода по водородной шкале<sup>3</sup> (Значения стандартных потенциалов различных электродов в водных растворах при 298 К, определенные по водородной шкале, представлены в Приложении 2),  $a_{M^{n+}}$  – активность ионов металла в растворе.

*Газовые электроды* состоят из проводника первого рода, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Проводник служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции. С точки зрения технологий водородной энергетики большой интерес представляют водородный и кислородный газовые электроды.

Стандартный водородный электрод состоит из платинированной платины (высокодисперсная платиновая чернь, нанесенная на поверхность платинового электрода), помещенной в раствор кислоты, через который пропускают газообразный водород, при условии, что относительная активность ионов водорода в растворе  $\bar{a}_{H^+} = 1$ , относительное давление водорода  $\bar{p} = 1$  и температура 298 К.

В упрощенном виде потенциалопределяющую реакцию такого электрода можно записать следующим образом:



а уравнение Нернста для этой реакции имеет вид:

$$E_{H^+/H_2}^p = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \left( \frac{\bar{a}_{H^+}^2}{\bar{p}_{H_2}} \right). \quad (2.13)$$

В стандартных условиях  $E_{H^+/H_2}^p = E_{H^+/H_2}^0 = 0$ . Для условий, отличных от стандартных, из уравнения (2.13) можно получить

---

<sup>3</sup> Согласно рекомендации IUPAC значения потенциалов электродных систем принято определять (или пересчитывать) относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за нуль  $E_{H^+/H_2}^0 = 0\text{В}$ .

формулу для расчета равновесного потенциала водородного электрода:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (2.14)$$

Газовый кислородный электрод представляет собой платиновый электрод, покрытый платиновой чернью, на котором протекает потенциалоопределяющая реакция:



Уравнение Нернста при  $T = 298 \text{ K}$  для кислородного электрода имеет вид:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \left( \frac{\bar{p}_{\text{O}_2} \cdot \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\bar{a}_{\text{OH}^-}^4} \right). \quad (2.16)$$

Активность воды в ходе реакции мала, поэтому ее считают постоянной, величину  $(0,059/4) \lg \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2$  вводят в  $E^0$  и получают

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,227 + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (2.17)$$

**Пример 2.1.** Рассчитать равновесный потенциал водородного электрода при давлении водорода 1 атм в растворах со следующими значениями pH: 2, 4, 7, 10, 12.

**Решение.** Подставляя в формулу (2.17) заданные значение давления водорода 1 атм и различные значения pH, получим следующие ответы:  $-0,118 \text{ В}$ ,  $-0,236 \text{ В}$ ,  $-0,414 \text{ В}$ ,  $-0,591 \text{ В}$ ,  $-0,709 \text{ В}$ .

### 2.1.3. Законы Фарадея

Количественно электрохимические превращения веществ подчиняются двум законам Фарадея.

1. *Масса или количество вещества, претерпевшего превращение на электроде при протекании постоянного тока, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

2. *Массы веществ, прореагировавших на электродах при постоянном количестве электричества, относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.*

Из второго закона следует, что для электрохимического превращения 1 моль эквивалентов вещества требуется одинаковое количество электричества  $F$ , называемое числом (постоянной) Фарадея. Постоянную Фарадея можно рассчитать, исходя из того, что один моль эквивалентов вещества несет  $6,022 \cdot 10^{23}$  элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Отсюда следует, что  $F = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96484$  Кл/моль  $\approx 96500$  Кл/моль.

Поскольку  $1 \text{ Кл} \equiv 1 \text{ А} \cdot \text{с}$ , а  $1 \text{ час} = 3600 \text{ с}$ , то число Фарадея можно выражать не в кулонах на моль, а в ампер-часах на моль:  $F = 26,8019 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$ . Часто при расчётах пользуются приближенными значениями  $96500 \text{ Кл/моль}$  и  $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$ .

Для количественных расчетов процессов в электрохимических системах используют объединенный закон Фарадея:

Для твердых веществ:

$$n_3 (\text{моль}) = \frac{m (\text{г})}{M_3 (\text{г/моль})} = \frac{Q (\text{Кл})}{F (\text{Кл/моль})} = \frac{I (\text{А}) \tau (\text{с})}{F (\text{Ас/моль})}, \quad (2.18)$$

где  $n_3$  – количество молей эквивалентов вещества, моль;  $m$  – масса вещества, г;  $M_3 = \frac{M}{n}$  – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль;

$M$  – молярная масса вещества, г;  $n$  – число электронов в реакции окисления или восстановления, г/моль;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время реакции, с.

Для газообразных веществ:

$$n_3 (\text{моль}) = \frac{V (\text{л})}{V_3 (\text{л/моль})} = \frac{Q (\text{Кл})}{F (\text{Кл/моль})} = \frac{I (\text{А}) \tau (\text{с})}{F (\text{Ас/моль})}, \quad (2.19)$$

где  $V$  – объем газа, л;  $V_3$  – объем моля эквивалентов газа, л;

Согласно закону Авогадро при нормальных условиях 1 моль газа занимает объем 22,4 л. В реакции окисления (восстановления) водорода участвуют два электрона, значит, эквивалент водорода соответствует  $\frac{1}{2}$  формульной единицы:  $\text{Э}(\text{H}_2) = 1/2\text{H}_2$ , а объ-

ем моля эквивалентов водорода при нормальных условиях  $V_3(\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2$  л.

В реакции окисления (восстановления) кислорода принимает участие 4 электрона, значит, эквивалент кислорода соответствует  $1/4$  формульной единицы:  $\mathfrak{E}(\text{O}_2) = 1/4\text{O}_2$ , а объем моля эквивалентов кислорода при нормальных условиях  $V_3(\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6$  л.

Для того, чтобы привести объем газа к нормальным условиям используют уравнение:

$$V^{\text{н.у.}} = \frac{pV}{T} \cdot \frac{T^{\text{н.у.}}}{p^{\text{н.у.}}} = \frac{pV}{T} \cdot \frac{273,2\text{K}}{101325\text{Па}}. \quad (2.20)$$

На основании законов Фарадея скорость электрохимического процесса можно выражать как в виде изменения количества вещества во времени ( $dm/dt$ ), так и в виде изменения количества электричества во времени ( $dQ/dt$ ). По определению, производная от количества электричества по времени является электрическим током:

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (1.21)$$

Таким образом, ток – это скорость электрохимического процесса в электрических единицах.

Количество всех веществ, испытавших электрохимические превращения на катоде и аноде, выраженное в моль-эквивалентах, одинаково. На практике на каждом из электродов (аноде или катоде) могут протекать несколько параллельных реакций. Предположим, что на катоде электролизера протекают параллельные процессы восстановления двух металлов ( $i$  и  $j$ ), а на аноде одна реакция окисления ( $g$ ), тогда:

$$n_{\mathfrak{E}}^i + n_{\mathfrak{E}}^j = n_{\mathfrak{E}}^{\text{кат}} = n_{\mathfrak{E}}^{\text{ан}} = n_{\mathfrak{E}}^g. \quad (2.22)$$

В этом случае на процесс « $i$ » будет затрачиваться только определенная доля электричества, прошедшего через систему. Эта доля электричества называется выходом по току вещества  $i$ :

$$B_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{кат}}} = \frac{Q_i}{Q_i + Q_j} = \frac{m_i}{m_i + m_j}, \quad (2.23)$$

где  $Q_i$  – количество электричества, израсходованное на превращение вещества  $i$ .

Зная выход по току вещества  $i$ , его массу можно рассчитать по формуле:

$$m_i = \frac{M_i^i Q_{\text{кат}}}{F} B_i. \quad (2.24)$$

В приведенном примере, на аноде протекает одна реакция, значит, все электричество на аноде расходуется на окисление вещества  $g$ , и анодный выход вещества по току равен 1 (или 100%):

$$B_g = \frac{Q_g}{Q_{\text{ан}}} = \frac{Q_g}{Q_g} = 1. \quad (2.25)$$

Зная количество затраченного электричества, можно рассчитать количество (массу, объем) вещества, превращенного на электроде и, наоборот, зная количество превращенного вещества, можно рассчитать количество электричества, которое прошло через электрохимическую систему.

**Пример 2.2.** Определить выход по току водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если объем его составил 112 л при прохождении через электрод количества электричества, равного 1000 А·ч.

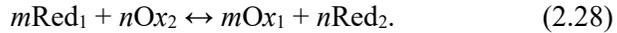
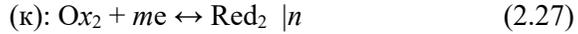
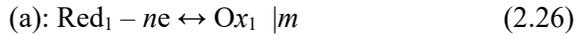
**Решение.** Объем моль эквивалента водорода при н.у. составляет  $22,4/2=11,2$  л. Для выделения такого объема водорода потребуется количества электричества, равное 1 F или 26,8 А·ч. Следовательно, для выделения 112 л потребуется 268 А·ч и выход по току водорода составляет:

$$B_{\text{H}_2} = Q_{\text{H}_2} / Q = 268 \text{ Ач} / 1000 \text{ Ач} = 0,268 = 26,8\%.$$

**Ответ:** Выход по току водорода составляет 26,8%.

### 2.1.4. Термодинамика электрохимических систем

Если формально сложить сопряженные электрохимические процессы, протекающие на аноде и катоде, и приравнять количество электронов, то получится суммарная реакция, в которой электроны не принимают участия:



Суммарная реакция (2.28), называется токообразующей (ТОР), независимо от того, протекает ли она в электролизёре или в ГЭ.

Согласно первому закону термодинамики (закон сохранения энергии) электрическая энергия, получаемая при работе ГЭ, равна химической энергии, выделяемой при протекании токообразующей реакции.

Электрическая энергия, расходуемая в электролизёре, равна химической энергии, выделяющейся при протекании токообразующей реакции и запаасаемой в продуктах электролиза.

Если токообразующая реакция является изобарно-изотермической, то есть все изменения в системе сводятся только к изменению химического состава, то максимальная полезная работа  $W_{\text{эл}}^{\text{max}}$ , которую может совершить система при протекании реакции, равна изменению энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G_{\text{тор}}$ :

$$W_{\text{эл}}^{\text{max}} = -\Delta_r G_{\text{тор}}. \quad (2.29)$$

С другой стороны, максимальная электрическая работа (на моль вещества) равна произведению ЭДС элемента  $E_{\text{Э}}$  на протекающее через систему количество электричества, которое по закону Фарадея равно  $nF$ :

$$W_{\text{эл}}^{\text{max}} = nFE_{\text{Э}}. \quad (2.30)$$

Таким образом, первый закон термодинамики в электрохимии связывает ЭДС с изменением энергии Гиббса токообразующей реакции:

$$E_{\text{Э}} = -\frac{\Delta_r G_{\text{тор}}}{nF}. \quad (2.31)$$

Изменение энергии Гиббса при протекании реакции определяется уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{\text{TOP}} = RT \ln \left( \frac{a_{\text{Ox1}}^m \cdot a_{\text{Red2}}^n}{a_{\text{Ox2}}^n \cdot a_{\text{Red1}}^m} \right) - RT \ln K_p, \quad (2.32)$$

где  $a$  – активности реагентов (в числителе активности продуктов реакции, в знаменателе – исходных веществ),  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль К),  $K_p$  – константа равновесия.

Если реакция протекает в стандартных условиях (при активностях всех реагирующих веществ равных единице), то уравнение Вант-Гоффа имеет вид:

$$\Delta_r G_{\text{TOP}}^0 = -RT \ln K_p, \quad (2.33)$$

где  $K_p$  – константа равновесия, выраженная через активности.

Из уравнений (2.32) и (2.33) получим

$$\Delta_r G_{\text{TOP}} = \Delta_r G_{\text{TOP}}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Ox1}}^m \cdot a_{\text{Red2}}^n}{a_{\text{Ox2}}^n \cdot a_{\text{Red1}}^m} \right). \quad (2.34)$$

С учётом (2.31) уравнение (2.34) преобразуется в уравнение Нернста:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox1}}^m \cdot a_{\text{Red2}}^n}{a_{\text{Ox2}}^n \cdot a_{\text{Red1}}^m} \right), \quad (2.35)$$

где  $E_{\text{Э}}^0$  – стандартная ЭДС (или теоретическое напряжение разложения в стандартных условиях).

Уравнение Нернста относится к любому ГЭ, в том числе, к элементу, составленному из произвольного электрода и электрода сравнения, т.е. это уравнение применимо и к потенциалу отдельного электрода.

Из формул (2.31) и (2.32) следует, что стандартную ЭДС реакции можно определить двумя способами. В первом способе используется уравнение, связывающее стандартную ЭДС и стандартную энергию Гиббса TOP:

$$E_{\text{Э}}^0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{TOP}}^0}{nF}. \quad (2.31')$$

Энергия Гиббса ТОР в соответствии со следствием из закона Гесса выражается через энергии образования веществ:

$$\Delta_f G_{\text{ТОР}}^0 = (m\Delta_f G_{\text{Ox1}}^0 + n\Delta_f G_{\text{Red2}}^0)_{\text{прод}} - (n\Delta_f G_{\text{Ox2}}^0 + m\Delta_f G_{\text{Red1}}^0)_{\text{исх}}. \quad (2.36)$$

Величины стандартных энергий образования веществ при температуре 298 К приведены в Приложении 12.

Во втором способе напрямую используется выражение для расчета стандартной ЭДС через значения стандартных электродных потенциалов катода и анода:

$$E_{\text{Э}}^0 = E_{\text{К}}^0 - E_{\text{А}}^0. \quad (2.37)$$

Различие значений ЭДС, рассчитанных двумя способами не должно отличаться более чем на десятки милливольт.

**Пример 2.3.** Определите стандартную ЭДС водородно-кислородного топливного элемента, в котором при  $T = 298 \text{ К}$  протекает реакция  $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .

**Решение.** Для определения стандартной ЭДС воспользуемся уравнением (2.31') и Приложением 1 для определения стандартных энергий образования жидкой воды  $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -237,2 \text{ кДж/моль}$ . Газообразный водород и кислород являются простыми веществами, для которых стандартная энергия образования принимается равной нулю. Из уравнения (2.36) следует, что  $\Delta_f G_{\text{ТОР}}^0 = \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -237,2 \text{ кДж/моль}$ . Тогда

$$E_{\text{Э}}^0 = \frac{-237,2 \cdot 1000}{2 \cdot 96500} = 1,229 \text{ В.}$$

Для определения  $E_{\text{Э}}^0$  можно также воспользоваться формулой (2.37), в которую входят стандартные электродные потенциалы катода и анода (Приложение 2):  $E_{\text{Э}}^0 = 1,229 - 0 = 1,229 \text{ В}$ .

**Ответ:**  $E_{\text{Э}}^0 = 1,229 \text{ В}$ .

**Пример 2.4.** Определите стандартную противо-ЭДС электролизера воды, в котором протекает реакция  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}$  при  $T = 298 \text{ К}$ .

**Решение.** Из уравнения (2.36) следует, что  $\Delta_f G_{\text{ТОР}}^0 = -\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 237,2$  кДж/моль. Воспользовавшись формулой (2.31'), получаем то же выражение для  $E_{\text{Э}}^0$ , что и для топливного элемента (частный случай ГЭ), но с отрицательным знаком. Чтобы избежать отрицательных значений  $E_{\text{Э}}^0$  используется термин противо-ЭДС, а формулу (2.31') для электролиза следует писать со знаком плюс:  $E_{\text{Э}}^0 = \frac{237,2 \cdot 1000}{2 \cdot 96500} = 1,229$  В.

Определение противо-ЭДС через потенциалы катода и анода проводится также как и для ГЭ (топливного элемента):  $E_{\text{Э}}^0 = 1,229 - 0 = 1,229$  В.

**Ответ:**  $E_{\text{Э}}^0 = 1,229$  В.

Из решения примеров 2.3 и 2.4 видно, что стандартная ЭДС водородно-кислородного топливного элемента и противо-ЭДС (а это минимальное напряжение разложения воды) совпадают. Когда такие устройства, включающие производство и потребление водорода, объединяют в одну установку, то ее называют обратной. Особенностью обратимых систем является высокий КПД.

### *2.1.5. Кинетика электродных процессов*

Электрохимические реакции протекают на границе раздела фаз электрод/электролит, т.е. являются гетерогенными. Как большинство гетерогенных реакций они имеют несколько стадий, как последовательных, так и параллельных. В общем случае, для реализации электродного процесса необходима стадия подвода реагирующего вещества (веществ) к поверхности электрода, собственно электрохимическая стадия (перенос заряда через границу раздела фаз) и отвод продуктов реакции от поверхности электрода в объем раствора. Часто электрохимические реакции осложняются параллельно идущими реакциями, адсорбцией и десорбцией, образованием новой фазы, химическими реакциями в объеме раствора или на поверхности электрода.

Стадии, связанные с подводом и отводом участников электрохимической реакции, называются стадиями массопереноса и могут протекать по трем механизмам: молекулярная диффузия, миграция и конвекция.

*Молекулярная диффузия.* При прохождении электрического тока у поверхности электрода снижается концентрация исходных веществ и растет концентрация продуктов реакции по сравнению с их концентрациями в объеме раствора. Это приводит к возникновению градиентов концентраций и к диффузии исходных веществ к поверхности электрода, а продуктов реакции в объем раствора.

*Миграция.* Заряженные частицы перемещаются под действием электрического поля в диффузионном слое. Диффузионный слой – область приэлектродного пространства, в которой происходит изменение концентрации раствора, но сохраняется условие электронейтральности.

*Конвекция.* Вещества переносятся с движущейся средой (с потоком электролита). Причиной возникновения конвективных потоков может быть выделение газообразных продуктов, разогрев поверхности электрода, изменение плотности раствора в приэлектродном пространстве (естественная конвекция), перемешивание раствора, или вращение электрода (принудительная конвекция).

Вышеперечисленные стадии подвода и отвода участников реакции являются общими для гетерогенных процессов.

Специфической особенностью электродных процессов является электрохимическая стадия, которая предполагает перенос заряда через границу раздела фаз и называется стадией разряда-ионизации.

Еще одна особенность электрохимических процессов – ток, проходящий через систему, является мерой скорости электрохимической реакции.

Стадия электрохимического процесса, скорость которой намного меньше скорости всех остальных стадий, называется лимитирующей (контролирующей) и определяет скорость всего процесса. Замедленность одной из стадий вызывает смещение потенциала электрода от его равновесного значения, т.е. приводит к *поляризации*.

Поляризация электродов (катода и анода) показывает, насколько отличается значение электродного потенциала при прохождении электрического тока ( $E^i$ ) от его равновесного значения ( $E^p$ ) для обеспечения необходимой скорости реакции разряда или образования ионов:

$$\Delta E_{\text{эл-д}} = E^i - E^p. \quad (2.38)$$

Если свойства поверхностного слоя электрода не изменяются во времени, то поляризация электрода является функцией электрического тока ( $I$ ), или плотности тока ( $i=I/S$ ), т.е. силы тока, отнесенной к площади электрода. Зависимость поляризации электрода от плотности тока называется поляризационной характеристикой (кривой).

В ГЭ и электролизере при прохождении электрического тока потенциал анода становится более положительным, а потенциал катода – более отрицательным, что приводит к уменьшению напряжения гальванического элемента и увеличению напряжения электролизера. Поляризационные кривые гальванического элемента и электролизера приведены на рис. 2.1 и 2.2.

Поляризация называется электрохимической  $\Delta E_{\text{эх}}$  при замедленности собственно электрохимических реакций (стадии разряда – ионизации). Поляризация называется химической  $\Delta E_{\text{х}}$  при замедленности химической стадии. Электрохимическую и химическую виды поляризации называют активационной. Поляризацию, обусловленную стадией массопереноса, называют концентрационной (или диффузионной)  $\Delta E_{\text{конц}}$ .

Если на работу электрода оказывают влияние в основном концентрационные изменения, то можно говорить о диффузионном контроле при работе электрода. В этом случае ток называют диффузионным. Если активационная поляризация является определяющей, то говорят о кинетическом режиме работы и ток называют кинетическим током.

Часто вместо термина «поляризация» употребляют термин «перенапряжение» и обозначают  $\eta$ . Обычно его относят к определенному виду реакции, например при электролизе воды, можно говорить о перенапряжении выделения водорода на катоде и перенапряжении выделения кислорода на аноде.

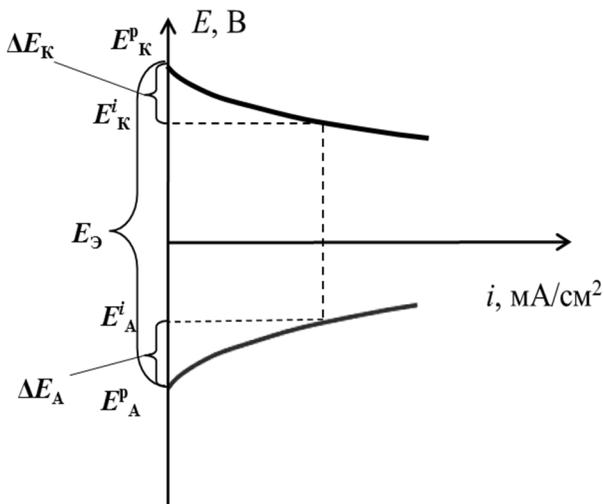


Рис. 2.1. Поляризационные кривые гальванического элемента

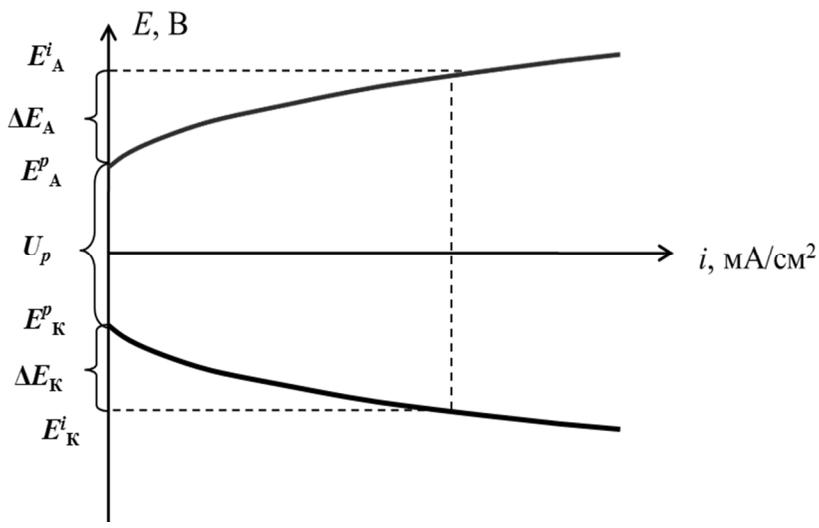


Рис. 2.2. Поляризационные кривые электродов электролизера

*Электрохимическая поляризация.* Кинетические закономерности переноса заряженных частиц через границу раздела фаз описываются *теорией замедленного разряда*. Существенный вклад в развитие этой теории внес советский ученый А.Н. Фрумкин, который доказал, что строение двойного электрического слоя влияет на скорость переноса заряда и обосновал предположение о линейной зависимости энергии активации от эффективного скачка потенциала.

Рассмотрим основные кинетические закономерности электродного процесса на примере уравнения:



В условиях электрохимического равновесия на границе электрод/электролит скорости ионизации и разряда ионов сбалансированы так, что суммарный ток равен нулю. Скорость прямой ( $\vec{i}$ ) и обратной ( $\bar{i}$ ) электродных реакций при равновесном электродном потенциале, выраженная в электрических единицах (А/см<sup>2</sup>), называется плотностью тока обмена  $\vec{i} = \bar{i} = i_0$ . Плотность тока обмена является важной кинетической характеристикой электрохимической реакции и зависит от активности реагирующих ионов и энергии активации электродной реакции. Чем выше  $i_0$ , тем более обратимой является реакция и происходит более эффективный процесс переноса заряда.

Эмпирически установлено, что скорость любой реакции при определенных условиях подчиняется уравнению Аррениуса. Принимая во внимание специфику электрохимических процессов, активационное уравнение можно записать для прямой и обратной реакции (2.39):

$$\vec{i} = nF\bar{k}c_{\text{Ox}} \left( e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = i_0 \left( e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right), \quad (2.40)$$

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_{\text{Red}} \left( e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right) = i_0 \left( e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right), \quad (2.41)$$

где  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  – константы скорости прямой и обратной реакции;  $\alpha$  – кажущийся коэффициент переноса ионов в растворе.

При небольшом отклонении потенциала от его равновесного значения, удельный ток равен разности токов в прямом и обратном направлениях:

$$i = \bar{i} - \bar{i} = i_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right), \quad (2.42)$$

Основная идея теории замедленного разряда состоит в том, что изменение потенциала (перенапряжения) приводит к уменьшению энергии активации, а коэффициент переноса  $\alpha$  показывает, какая часть перенапряжения приводит к уменьшению энергии активации.

При  $i \ll i_0$  перенапряжение очень мало ( $\eta \ll RT/\alpha n F$ ), уравнение (2.42) упрощается до линейного:

$$i = \frac{i_0 n F \eta}{RT}. \quad (2.43)$$

При высоких плотностях тока, т.е. когда перенапряжение достаточно велико ( $\eta \gg RT/\alpha n F \cong 25$  мВ), вычитаемым в уравнении (2.42) можно пренебречь и результирующая плотность тока на электроде может быть определена как скорость прямой реакции, уравнение (2.40), или:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (2.44)$$

Если обозначить  $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$  и  $b = \frac{2,3RT}{\alpha n F}$ , то выражение (2.44)

можно записать в виде:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (2.45)$$

Такая полулогарифмическая зависимость (2.45) эмпирически была установлена И. Тафелем для реакции катодного выделения водорода на металлических электродах и носит его имя.

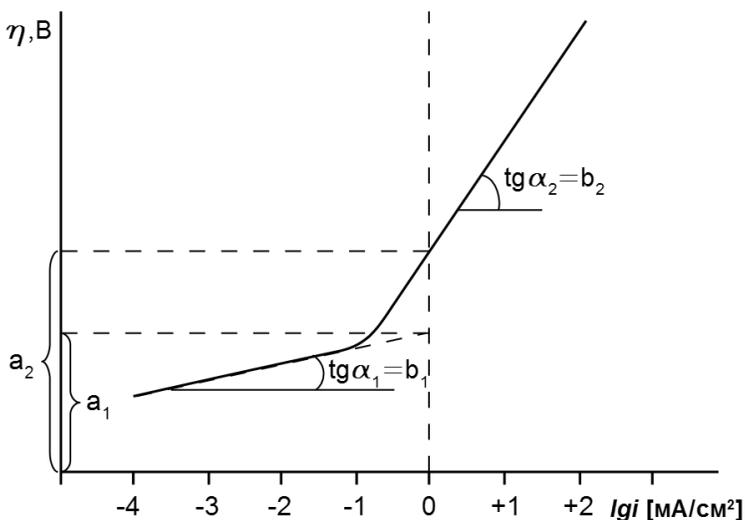
В области малых плотностей тока (малых отклонений от равновесного потенциала) перенапряжение выделения водорода прямо пропорционально плотности тока:

$$\eta = Ri. \quad (2.46)$$

В уравнении Тафеля (2.45) константа « $a$ » связана с плотностью тока обмена и определяется процессами на межфазной границе и в большей степени зависит от материала электрода и состояния его поверхности. Константа « $b$ », называемая тафелевским коэффициентом наклона, пропорциональна температуре, обратно пропорциональна кажущемуся коэффициенту переноса и определяется процессами в растворе и материалом электрода, и в меньшей степени состоянием его поверхности.

Для процессов, подчиняющихся уравнению Тафеля, поляризация в большей степени зависит от параметра  $a$ , чем от  $b$ . Так,  $a$  для различных реакций может принимать значения от 0,03 до 3 В, а  $b$  во многих случаях около 0,05 и 0,115 В.

Изменение хода поляризационных кривых свидетельствует об изменении механизма реакции. Так на рис. 2.3 механизм реакции изменяется в области плотностей тока около 0,1 мА/см<sup>2</sup>.



**Рис. 2.3.** Зависимость электрохимической поляризации электродов от  $lgi$

Из уравнения (2.45) следует, что при  $i = 1$  поляризация  $\eta = a$ . Константы  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля для изучаемой реакции определяют из графика зависимости поляризации электрода  $\eta$  от логарифма плотности тока (рис. 2.3). Кривая  $\eta = f(\lg i)$  отсекает

на оси ординат значение константы  $a$ , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен константе  $b$ .

*Концентрационная (диффузионная) поляризация.* Электрохимическая поляризация существенно влияет на протекание электродных процессов, однако часто является не единственным фактором, определяющим кинетику электродного процесса. При значительных плотностях тока и продолжительном электролизе наблюдается концентрационная поляризация  $\Delta E_{\text{конц}}$ , связанная с замедленной скоростью поступления ионов из объема раствора к поверхности электродов, которое осуществляется диффузией через тонкий слой раствора вблизи поверхности. В частности, в водородно-кислородных ТЭ она может быть связана с доставкой топлива и окислителя к аноду и катоду и отводом воды.

Если скорость собственно электрохимической стадии достаточно велика, т.е., если активационная поляризация близка к нулю, потенциал электрода определяется уравнением Нернста (2.7). Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах – концентрации ионов), то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое  $a_s$  и в объеме раствора  $a_v$ :

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_v} \sim \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}. \quad (2.47)$$

Концентрацию ионов у поверхности  $c_s$ , ввиду сложности ее определения, выражают как функцию плотности тока. В соответствии с законами Фика и Фарадея плотность тока  $i$ , проходящего через электрод, определяется коэффициентом диффузии  $D$ , толщиной диффузионного слоя  $\delta$  (слой раствора около поверхности электрода, в котором происходит изменение концентрации реагента лишь путем диффузии), а также концентрацией реагента у поверхности электрода  $c_s$  и в объеме  $c_v$ :

$$i = \frac{nFD(c_v - c_s)}{\delta}. \quad (2.48)$$

Если  $c_s \sim 0$ , то получается выражение для максимальной предельно возможной плотности тока  $i_{\text{пр}}$ , который может проходить через электрод:

$$i_{\text{пр}} = \frac{nFDc_v}{\delta}. \quad (2.49)$$

Поделив выражение (2.48) на выражение (2.49) получаем уравнение:

$$\frac{i}{i_{\text{пр}}} = 1 - \frac{c_s}{c_v}, \quad (2.50)$$

или

$$\frac{c_s}{c_v} = 1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}. \quad (2.50')$$

Последнее уравнение дает возможность заменить в уравнении (2.47) отношение концентраций:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right). \quad (2.51)$$

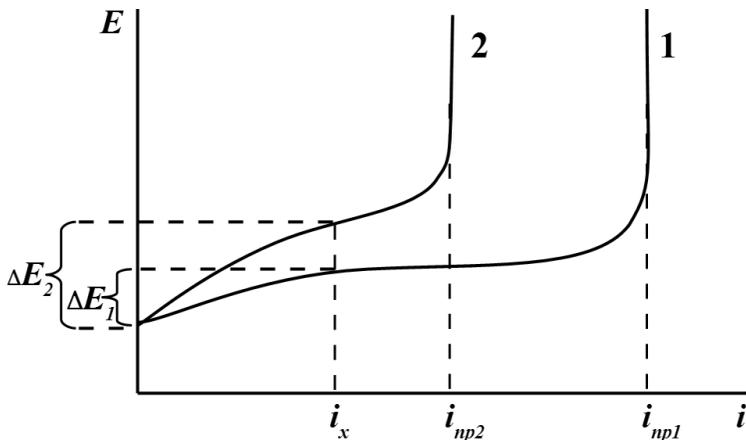
Из этого уравнения следует, что концентрационная поляризация растет с увеличением плотности тока и существенна лишь при больших плотностях тока. Как видно из уравнения (2.47), концентрационная поляризация снижается при выравнивании концентраций  $c_s$  и  $c_v$ , т.е. при уменьшении толщины диффузионного слоя  $\delta$ . Толщину этого слоя можно уменьшить, перемешивая раствор.

На рисунке 2.4 приведены типичные кривые зависимости потенциал – плотность тока для концентрационной поляризации, из которых видно, как перемешивание влияет на предельный ток  $i_{\text{пр}}$  и концентрационную поляризацию  $\Delta E_{\text{конц}}$ .

*Химическая поляризация.* В случае химической поляризации предельная плотность тока связана со скоростью  $v$  химической реакции при равновесном потенциале уравнением:

$$i_{\text{пр}} = nFv = nFkc^m, \quad (2.52)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $m$  – порядок реакции;  $c$  – концентрация реагирующего вещества.



**Рис. 2.4.** Кривые зависимости потенциала  $E$  от плотности тока  $i$  при концентрационной поляризации: с перемешиванием (1) и без перемешивания (2)

**Пример 2.5.** Тафелевский наклон (т.е. коэффициент  $b$  в уравнении Тафеля) для некоторой реакции составляет 140 мВ. Рассчитать коэффициент переноса  $\alpha$ , если в лимитирующей стадии реакции переносится 1 электрон.

**Решение.** В соответствии с теорией замедленного разряда тафелевский наклон и коэффициент переноса связаны соотношением  $b = 2,3RT/\alpha nF$ . Следовательно, при комнатной температуре

$$\alpha = 2,3RT/Fb = 59 \text{ мВ}/b = 59/140 = 0,42.$$

**Пример 2.6.** Плотность тока обмена реакции выделения/ионизации водорода на серебре составляет  $5 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$ . Рассчитать плотность тока катодного выделения водорода при перенапряжении 400 мВ. Коэффициент переноса  $\alpha = 0,49$ .

**Решение.** Перенапряжение 400 мВ удовлетворяет условию  $\eta \gg RT/\alpha nF$ , расчёт проводится с использованием уравнения (2.44):  $i = i_0 \exp(\alpha nF\eta/RT)$ , при  $n = 1$ ;

$$\lg i = \lg i_0 + \alpha nF\eta/2,3RT = -7,3 + 0,49 \cdot 400/59 = -3,98.$$

$$i = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2.$$

## 2.1.6. Электропроводность растворов электролитов

Электрическая проводимость веществ обусловлена наличием свободных носителей заряда. В зависимости от природы носителей заряда различают электронную (проводники I рода) и ионную (проводники II рода) проводимость. Электронная проводимость свойственна всем металлам и некоторым другим веществам (графит, некоторые оксиды, сульфиды и карбиды металлов и пр.). Ионной проводимостью обладают растворы и расплавы электролитов, мембраны. Электролит – система, находящаяся в жидком, твердом или расплавленном состоянии, содержащая способные к самостоятельному существованию ионные структуры и характеризующаяся способностью проводить электрический ток за счет переноса ионов. Электролиты – проводники II-го рода.

В соответствии с положением теории электролитической диссоциации, при растворении молекулы органической или неорганической кислоты, основания или соли происходит спонтанная диссоциация на ионы. Полной диссоциации (100% распада молекул на ионы) не происходит. Отношение доли молекул, распавшихся на ионы к общему количеству, называется степенью диссоциации,  $\alpha$ . К процессу электролитической диссоциации применим закон действующих масс. Для раствора симметричного бинарного электролита АВ с общей концентрацией  $c_0$ , диссоциирующего по реакции:



может быть записана константа равновесия, называемая константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha c_0 \alpha c_0}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}. \quad (2.54)$$

Выражение (2.54) было выведено Ф.В. Оствальдом и является математическим выражением его закона разведения. Сильные электролиты диссоциированы практически полностью, то есть  $\alpha \rightarrow 1$ ; в растворах слабых электролитов ионы и недиссоциированные молекулы находятся в равновесии,  $\alpha < 1$ .

Теория электролитической диссоциации хорошо коррелирует с экспериментальными данными только при описании свойств разбавленных растворов слабых электролитов, близких к идеальному раствору. Для описания концентрированных растворов сильных электролитов необходимо учитывать отклонения их свойств от идеального раствора, заменяя понятие концентрации  $c$  активностью  $a$ :

$$a = \gamma \cdot c, \quad (2.55)$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности.

Взаимодействие ионов электролита с диполями полярного растворителя (например, воды) является причиной диссоциации молекул растворенного вещества, и образования устойчивых во времени ионных структур. Между ионами, окруженными сольватными (гидратными) оболочками, возникают силы электростатического взаимодействия. Под воздействием внешнего электрического поля хаотическое движение ионов в растворе переходит в направленное. Катионы перемещаются к отрицательно заряженному электроду, анионы – к положительному. Разнонаправленное движение катионов и анионов вдоль электрического поля обуславливает возникновение электрического тока. Свободное перемещение ионов тормозится за счет взаимодействия с молекулами растворителя и противоположно заряженными ионами.

Количественной характеристикой способности проводить электрический ток проводников I-го рода является сопротивление ( $R$ , Ом), определяемое по закону Ома:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (2.56)$$

где  $U$  – напряжение, В;  $I$  – сила тока, А.

Общее сопротивление проводника обратно пропорционально площади его сечения ( $S$ , м<sup>2</sup>) и прямопропорционально его длине ( $l$ , м):

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (2.57)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом м.

Удельное сопротивление проводников первого рода находится в пределах  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  Ом м и возрастает с ростом температуры.

Способность раствора электролита (проводника II-го рода) проводить электрический ток также подчиняется закону Ома и чаще характеризуется электропроводностью ( $G$ , См), то есть величиной обратной сопротивлению:

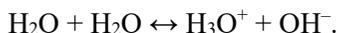
$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho l} = \frac{\kappa S}{l}. \quad (2.58)$$

Удельная электропроводность  $\kappa$ , См/м – одна из основных характеристик раствора электролита:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}. \quad (2.59)$$

Единицей измерения электропроводности является Ом<sup>-1</sup> или сименс (См). По определению, удельная электропроводность – это электропроводность одного кубического метра раствора электролита, при площади электродов  $S = 1$  м<sup>2</sup> и межэлектродном расстоянии  $l = 1$  м.

Чистая вода является слабым электролитом и практически не проводит электрический ток. Образование протона и гидроксил-иона можно описать реакцией:



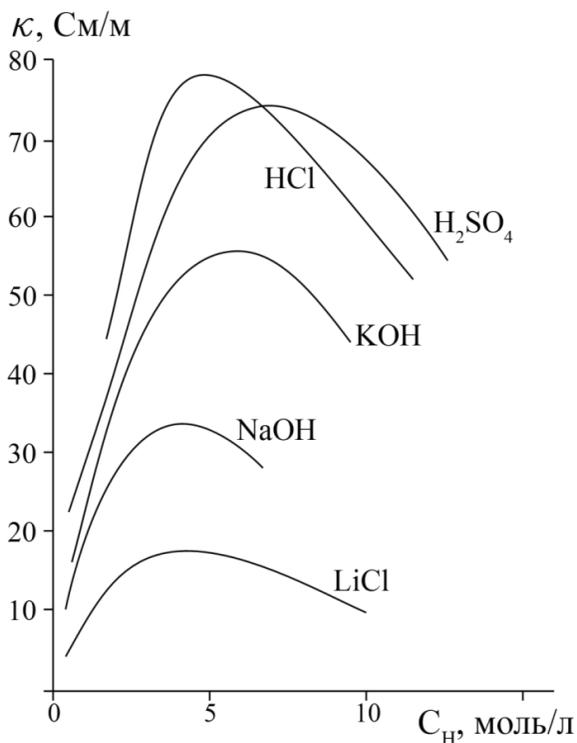
Константа равновесия реакции автопротолиза при 298 К равна  $1,6 \cdot 10^{-16}$ .

Удельная электропроводность чистой воды равна  $10^{-3}$  См/см, дистиллированной –  $4 \cdot 10^{-8}$  См/см, поэтому в электрохимических устройствах в качестве электролита используют растворы кислот, оснований и солей.

Удельная электропроводность раствора зависит от природы и концентрации электролита, природы растворителя, температуры, давления. При увеличении температуры на каждый градус удельная электропроводность большинства водных растворов электролитов увеличивается на 2–2,5% в результате уменьшения размера гидратной оболочки ионов и снижения вязкости, что приводит к снижению сопротивления раствора переносу ионов. С по-

вышением давления удельная электропроводность должна снижаться в соответствии с законом Ле-Шателье, поскольку уменьшается объем системы, и в результате увеличивается вязкость раствора.

Зависимость удельной электропроводности водных растворов электролитов от концентрации, как правило, проходит через максимум. До достижения максимума рост удельной электропроводности с ростом концентрации объясняется увеличением числа переносчиков заряда (числа ионов). Дальнейшее падение удельной электропроводности с ростом концентрации связано с возрастанием вязкости раствора и усилением ион-ионного взаимодействия, приводящим к снижению скорости движения ионов. Зависимость удельной электропроводности некоторых электролитов приведена на рис. 2.5.



**Рис. 2.5. Зависимость удельной электропроводности сильных электролитов от нормальной концентрации электролита**

Учитывая, что с ростом температуры подвижность ионов растёт, а миграция ионов – это активационный процесс, с ростом температуры подвижность ионов возрастает по уравнению Аррениуса:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.60)$$

где  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $\kappa_0$  – константа. Энергия активации проводимости водных растворов может принимать значения от 8 до 16 кДж/моль, для твердых электролитов энергия активации значительно выше.

В одном и том же объеме раствора разных электролитов содержится различное число носителей заряда (ионов). Для сравнения электролитов по способности проводить электрический ток вводят величину эквивалентной или молярной электропроводности,  $\lambda_{\text{Э}}$ .

*Молярная или эквивалентная электропроводность* – это электропроводность 1 м<sup>3</sup> раствора, содержащего 1 моль или 1 моль-эквивалентов электролита. Удельную и эквивалентную электропроводность связывают соотношением:

$$\lambda_{\text{Э}} = \frac{\kappa}{c_{\text{н}}}, \quad (2.61)$$

где  $c_{\text{н}}$  – молярная концентрация эквивалентов (нормальная концентрация), моль-экв/л.

Кроме эквивалентной, часто используют *молярную электропроводность*:

$$\lambda_{\text{м}} = \frac{\kappa}{c}, \quad (2.62)$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалентов, моль/л.

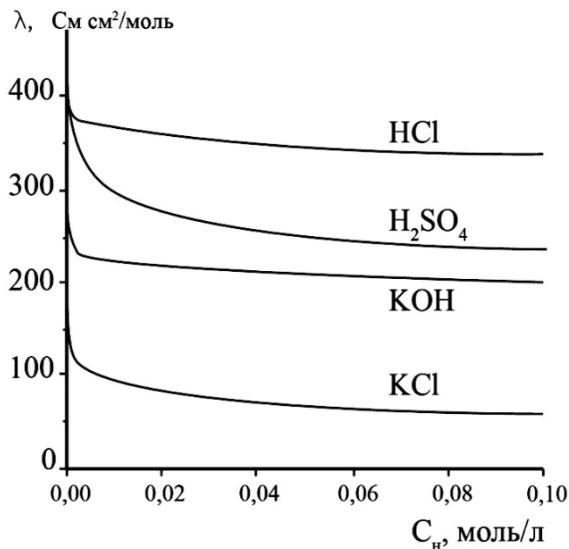
Молярная и эквивалентные электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda_{\text{м}} = Z(\text{В}) \cdot \lambda_{\text{Э}} = z_+ \cdot \nu_+ \cdot \lambda_{\text{Э}} = |z_-| \cdot \nu_- \cdot \lambda_{\text{Э}}, \quad (2.63)$$

где  $Z(\text{В})$  – эквивалентное число;  $z_+$ ,  $z_-$  – заряд катиона и аниона;  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  – количество катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы.

Для 1,1-валентных электролитов нормальная и молярная электропроводности совпадают,  $\lambda_{\text{Э}} = \lambda_m$ .

На рисунке 2.6 приведен график зависимости эквивалентной электропроводности от нормальной концентрации.



**Рис. 2.6. Зависимость эквивалентной проводимости от концентрации**

Таким образом, удельная электропроводность – электропроводность постоянного объема раствора, содержащего разное количество растворенного электролита, а эквивалентная (или молярная) электропроводность – электропроводность переменного объема электролита, содержащего одинаковое число молей эквивалентов (или молей) носителей заряда, то есть ионов.

С уменьшением концентрации раствора эквивалентная электропроводность электролитов возрастает (рис. 2.6). При бесконечном разведении (идеальный раствор) эквивалентная электропроводность растворов электролитов стремится к предельному значению – электропроводности при бесконечном разведении  $\lambda^0$ . Согласно закону Кольрауша как для сильных, так и для слабых электролитов при бесконечном разведении наблюдается аддитивность проводимостей ионов. Для бинарного электролита предель-

ная электропроводность  $\lambda^0$  равна алгебраической сумме предельных подвижностей катиона и аниона:

$$\lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_- . \quad (2.64)$$

Поток миграции ионов прямо пропорционален напряженности электрического или градиенту электрического потенциала, концентрации ионов и их абсолютной скорости:

$$j = uc \frac{dE}{dx} , \quad (2.65)$$

где  $j$  – поток миграции ионов, (моль/м<sup>2</sup>с);  $u$  – абсолютная скорость ионов, (м<sup>2</sup>/Вс);  $c$  – концентрация ионов (моль/м<sup>3</sup>);  $(dE/dx)$  – напряженность электрического поля, (В/м).

Поскольку ток переносится всеми ионами, то общий миграционный поток следует выражать в виде суммы:

$$j = \sum u_i c_i \frac{dE}{dx} . \quad (2.66)$$

Абсолютная скорость иона – это скорость под действием поля единичной напряженности:

$$u = v / (dE / dx) . \quad (2.67)$$

Подвижности, в свою очередь, связаны по законам Фарадея с абсолютными скоростями ионов:

$$\lambda_+ = Fu_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = Fu_- . \quad (2.68)$$

Число переноса  $i$ -го иона  $t_i$  – это отношение подвижности этого иона к суммарной подвижности всех ионов. Очевидно, что это же и отношение абсолютной скорости данного иона к сумме абсолютных скоростей всех ионов. Если ограничиться только одним катионом и одним анионом, то:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} ; \quad (2.69)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} , \quad (2.69')$$

где  $Q_+$  и  $Q_-$  – количества электричества, переносимые катионами и анионами, Кл;  $I_+$  и  $I_-$  – сила тока, А. По определению  $0 \leq t_i \leq 1$ ,  $\sum t_i = 1$ .

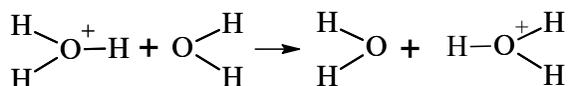
Значение подвижности большинства неорганических ионов близки друг к другу и являются величинами одного порядка. Существенно больше подвижность ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , перенос которых в водных электролитах осуществляется по быстрому эстафетному механизму. В таблице 2.1 приведены абсолютные скорости движения некоторых катионов и анионов при градиенте напряжения  $\Delta E = 1 \text{ В/см}$  при  $18^\circ\text{C}$ .

Таблица 2.1

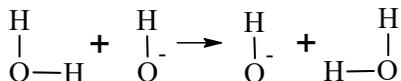
### Подвижности некоторых ионов в растворе электролита

Катионы	$v_k$ , см/с	Анионы	$v_a$ , см/с
$\text{H}^+$	0,003242	$\text{OH}^-$	0,001802
$\text{K}^+$	0,000663	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	0,000704
$\text{Na}^+$	0,000456	$\text{Cl}^-$	0,000676
$1/3 \text{Fe}^{3+}$	0,000460	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	0,000605

Описание иона водорода в водном растворе в виде  $\text{H}^+$  является упрощением. Энергия ионизации атома водорода очень высока и существование свободной частицы  $\text{H}^+$  в равновесии с другими водородсодержащими молекулами невозможно. Ион водорода существует в водных растворах в виде иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который дополнительно гидратируется тремя-четырьмя молекулами воды с образованием комплекса  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах многократно превышает подвижность остальных ионов (табл. 2.1). Объясняет такую сверхподвижность эстафетный механизм переноса протона, который протекает в две стадии: молекулы реориентируются относительно иона гидроксония, и далее следует перескок протона от комплекса гидроксония к соседней молекуле воды (квантовомеханическое протонное тунелирование):



Перенос гидроксил-иона может быть описан схожей схемой.



Более высокую подвижность ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  сравнению с ионом гидроксила  $\text{OH}^-$  объясняют тем, что протон в ионе гидроксония связан менее прочно, чем в молекуле воды.

Водные растворы сильных кислот ( $t_{\text{H}^+} \rightarrow 1$ ) и щелочей ( $t_{\text{OH}^-} \rightarrow 1$ ), благодаря эстафетному механизму, обладают самыми высокими значениями удельной электропроводности (рис. 2.5).

**Пример 2.7.** Рассчитать удельную и эквивалентную электропроводность 4 М раствора КОН при температуре 20°C, если слой раствора толщиной 1 см и сечением 6 см<sup>2</sup> имеет сопротивление 0,32 Ом.

**Решение.** Удельная электропроводность вычисляется по уравнению (2.59)  $\kappa = l/RS$ , где  $R$  – сопротивление,  $l$  – толщина слоя,  $S$  – площадь поперечного сечения слоя.  $\kappa = 1/(0,32 \cdot 6) = 0,52$  См/см. Эквивалентная электропроводность  $\lambda_3$  вычисляется по уравнению (2.61)  $\lambda_3 = \kappa / c$ , где  $c$  – концентрация в моль/см<sup>3</sup>  $\lambda_3 = 0,52 : 0,004 = = 130$  См·см<sup>2</sup>/моль.

**Пример 2.8.** Удельная электропроводность 10 М раствора КОН при температурах 0 и 60°C составляет, соответственно, 0,27 и 1,07 См/см. Рассчитать энергию активации проводимости такого раствора.

**Решение.** Температурная зависимость удельной электропроводности выражается уравнением (2.60):  $\kappa = \kappa_0 \exp(-E_a/RT)$ , где  $E_a$  – энергия активации,  $T$  – абсолютная температура. Логарифмируя уравнение (2.60), получаем:

$$\ln \kappa = \ln \kappa_0 - E_a/RT; \lg \kappa = \lg \kappa_0 - E_a/2,3RT; \Delta \lg \kappa = - \Delta(1/T) E_a/2,3RT;$$

$$E_a = - 2,3RT[\Delta \lg \kappa / \Delta(1/T)],$$

$$\kappa_1 = 0,27 \text{ См/см}, \kappa_2 = 1,07 \text{ См/см}, \Delta \lg \kappa = 0,598;$$

$$T_1 = 273 \text{ К}, 1/T_1 = 0,003663 \text{ К}^{-1},$$

$$T_2 = 273 + 60 = 333 \text{ К}, 1/T_2 = 0,003003 \text{ К}^{-1}; \Delta(1/T) = 0,00066 \text{ К}^{-1},$$

$$E_a = 2,3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 0,598 : 0,00066 \text{ К}^{-1} = 17,3 \text{ кДж/моль}.$$

## 2.2. Электролиз воды

### 2.2.1. Виды электролизеров

Электролиз воды был впервые осуществлен в 1800 г. английским ученым Вильямом Николсоном, а чуть позже немецкий ученый Иоганн Риттер повторил эти опыты, причем Риттеру впервые удалось собрать выделяющиеся водород и кислород по отдельности. Но только более чем через сто лет электролиз становится промышленным методом получения водорода и кислорода. В 1927 г. норвежская компания Norsk Hydro Electrolysers изготовила первый промышленный образец водно-щелочного электролизера для завода по производству аммиака. Затем были построены два крупнейших электролизных завода с 300 электролизерами, производящие более 60 000 н.м<sup>3</sup>/ч водорода.

Электролитический способ разложения воды на водород и кислород позволяет проводить раздельное генерирование указанных газов по достаточно простой технологической схеме. Общая реакция разложения воды:



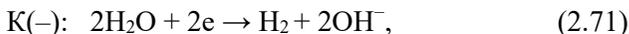
По типу электролита электролизеры воды различают следующим образом:

- 1) водно-щелочные электролизеры (ВЩЭ), где переносчиком тока в токообразующей реакции является ион гидроксила  $\text{OH}^-$ ;
- 2) электролизеры с твердым протонпроводящим электролитом (ТПЭ), который представляет собой кислый электролит, где переносчиком тока в токообразующей реакции является ион водорода  $\text{H}^+$ ;
- 3) электролизеры с твердым оксидным электролитом (ТОЭ), в котором переносчиком тока в токообразующей реакции является анион кислорода  $\text{O}^{2-}$ .

Первые два типа электролизеров относятся к низкотемпературным, третий тип является высокотемпературным.

При электролизе воды в *щелочных растворах* на катоде восстанавливается молекула воды, образуется водород и ион гидроксила  $\text{OH}^-$ , который мигрирует к аноду и там окисляется до кисло-

рода. Таким образом, на катоде и аноде протекают следующие реакции:



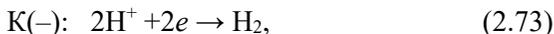
В соответствии с уравнением Нернста (2.7), равновесные значения потенциалов катодного (2.71) и анодного (2.71') процессов равны соответственно:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{P}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2} \cdot \bar{a}_{\text{OH}^-}^2} \right) \quad (2.72)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\frac{1}{\bar{p}_{\text{O}_2}^2} \cdot \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{a}_{\text{OH}^-}^2} \right). \quad (2.72')$$

При 298 К  $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = +0,401$  В,  $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,828$  В.

При электролизе воды в *кислых растворах*, к которым относится твердополимерный электролит (ТПЭ), ион водорода образуется на аноде, мигрирует к катоду и там восстанавливается. В итоге на катоде и аноде протекают следующие реакции:



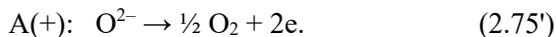
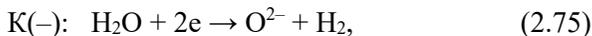
Равновесные значения потенциалов катодного (2.73) и анодного (2.73') процессов равны соответственно:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}} \right), \quad (2.74)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\frac{1}{\bar{p}_{\text{O}_2}^2} \cdot \bar{a}_{\text{H}^+}^2}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (2.74')$$

При 298 К  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$  В, а  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,223$  В.

В случае высокотемпературного электролиза (ВТЭ) переносчиком заряда являются ионы  $O^{2-}$ , которые образуются на катоде и окисляются на аноде с образованием кислорода;



Равновесные значения потенциалов этих процессов равны соответственно:

$$E_{H_2O/H_2}^P = E_{H_2O/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{a}_{H_2O}}{\bar{p}_{H_2} \cdot \bar{a}_{OH^-}} \right), \quad (2.76)$$

$$E_{O_2/O^{2-}}^P = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\frac{1}{\bar{p}_{O_2}}}{\bar{a}_{O^{2-}}} \right). \quad (2.76')$$

При 298 К  $E_{H_2O/H_2}^0 = -0,828$  В, а  $E_{O_2/O^{2-}}^0 = +0,401$  В.

### **2.2.2. Термодинамика реакций электролитического разложения воды**

В работающем электролизере электрическая энергия, подведенная от внешнего источника постоянного тока, преобразуется в химическую и тепловую. Такое преобразование подведенной к системе энергии в различные ее виды называется эндергоническим.

Электролитическое разложение воды до газообразных кислорода и водорода в электролизере всегда сопряжено с термодинамически необратимыми процессами. В данном разделе мы будем рассматривать систему при условии, когда необратимые процессы отсутствуют. В электрохимии эти условия состоят в следующем: ток через электродную поверхность должен быть равен нулю и внутри электролизной ячейки должны отсутствовать побочные реакции, диффузия, теплопроводность, термодиффузия. Очевидно, что на практике такой режим недостижим, он является гипотетическим.

Для реакции электролиза применимо первое начало термодинамики. Электролизеры обычно работают при постоянных температуре  $T$  и давлении  $p$ . Для изобарно-изотермических условий первое начало термодинамики имеет вид:

$$\Delta G_T + T\Delta S_T = \Delta H_T, \quad (2.77)$$

где  $\Delta G_T$ ,  $\Delta S_T$  и  $\Delta H_T$  – энергия Гиббса, энтропия и энтальпия реакции соответственно. Все эти термодинамические характеристики являются функциями температуры, поэтому обозначены индексом  $T$ .

Работа, которую необходимо совершить над системой, а при электролизе это работа по переносу электрического заряда, определяется энергией Гиббса реакции. При условии, что необратимые процессы отсутствуют, теплота равна произведению абсолютной температуры на энтропию реакции  $Q = T\Delta S_T$ . Из 1 моля жидкой (или газообразной) воды образуется 1,5 моля газообразных веществ, при этом увеличивается степень неупорядоченности системы, следовательно, энтропия электрохимической системы возрастает  $\Delta S_T > 0$ .

Уравнение (2.77) показывает, что при любой рабочей температуре  $\Delta H_T$  – это суммарная энергия, которая идет непосредственно на разложение воды,  $\Delta G_T$  – равна минимальной необходимой электрической работе,  $T\Delta S_T$  – поглощаемое тепло. Если электрохимическая реакция протекает в необратимых условиях, то требуются дополнительные затраты электроэнергии. Так, при прохождении электрического тока дополнительные затраты электроэнергии переходят в тепло.

Энтальпия реакции  $\Delta_r H_T$  незначительно меняется с изменением температуры, а теплота в отсутствие необратимых процессов  $T\Delta_r S_T$ , которую для разложения воды необходимо подводить, увеличивается с увеличением температуры. В результате, из уравнения (2.77) следует, что электрическая работа, равная энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}$  уменьшается с увеличением температуры. Эти выводы справедливы и при разложении водяного пара.

Стандартные значения энтальпии и энтропии реакции при температуре  $T$  рассчитывают в два этапа.

Сначала, по следствию из закона Гесса, определяют  $\Delta_r H^0_{298}$  и  $\Delta_r S^0_{298}$  как разность суммарной энтальпии (энтропии) образова-

ния продуктов реакции и суммарной энтальпии образования (энтропии) исходных веществ при  $T = 298 \text{ K}$ :

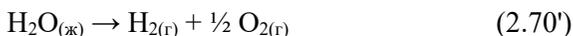
$$\Delta_r H^0_{298} = \sum v_i \Delta_f H^0_{298} \text{ продуктов} - \sum v_j \Delta_f H^0_{298} \text{ исх. в-в}, \quad (2.78)$$

где  $v_i$ ,  $v_j$  – число молей (стехиометрические коэффициенты) продуктов реакции и исходных веществ соответственно;  $\Delta_f H^0_{298}$  – теплота образования (значения протабулированы).

Изменение  $\Delta_r S^0_{298}$  рассчитывается аналогично с использованием табличных данных:

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum v_i S^0_{298} \text{ продуктов} - \sum v_j S^0_{298} \text{ исх. в-в}. \quad (2.79)$$

Например, для реакции электролитического разложения воды



выражения для стандартных энтальпии (2.78) и энтропии (2.79) имеют вид:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} (\text{H}_{2(\text{r})}) + \frac{1}{2} \Delta_f H^0_{298} (\text{O}_{2(\text{r})}) - \Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) \quad (2.80)$$

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298} (\text{H}_{2(\text{r})}) + \frac{1}{2} S^0_{298} (\text{O}_{2(\text{r})}) - S^0_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}). \quad (2.80')$$

Значение стандартной энергии Гиббса реакции ( $\Delta_r G^0_{298}$ ) можно рассчитать по следствию из закона Гесса, как разность между суммарной  $\Delta_r G^0_{298}$  продуктов и суммарной  $\Delta_r G^0_{298}$  исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов по табличным данным. Расчет  $\Delta_r G^0_{298}$  другим способом проводится с учетом найденных значений  $\Delta_r H^0_{298}$  и  $\Delta_r S^0_{298}$  по уравнению (2.77).

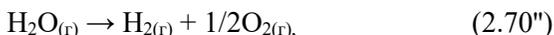
Термодинамические параметры реакции электролиза воды из жидкого состояния (2.70') (низкотемпературный щелочной и твердополимерный электролиз) при температуре  $T = 298 \text{ K}$  и стандартных состояниях веществ составляют:

$$\Delta_r H^0_{298} = +285,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = +70,08 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta_r G^0_{298} = +237,2 \text{ кДж/моль}.$$

В случае высокотемпературного электролиза



термодинамические параметры реакции электролиза воды из газообразного состояния при температуре  $T = 298$  К и стандартных состояниях веществ составляют:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= +241,8 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_r S_{298}^0 &= +188,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \\ \Delta_r G_{298}^0 &= +228,7 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Как для низкотемпературного, так и для высокотемпературного электролиза воды изменение энергии Гиббса реакции при  $T = 298$  К и стандартных состояниях веществ больше 0, что говорит о том, что самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно.

Затем рассчитывают изменение стандартных теплоемкостей веществ участников реакции при постоянном давлении ( $\Delta_r c_p^0$ ) в результате повышения температуры от 298 К до заданной  $T$ . Зависимости энтальпии и энтропии реакции от температуры в интегральной форме можно представить в виде уравнений Кирхгоффа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r c_p^0 dT, \quad (2.81)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^0}{T} dT, \quad (2.82)$$

где  $\Delta_r c_p^0$  – изменение стандартной теплоемкости системы в общем виде рассчитывается по уравнению, аналогичному (2.78).

Из уравнения (2.77) с учетом уравнений (2.81) и (2.82) зависимость стандартной энергии Гиббса реакции от температуры можно представить в виде:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r c_p^0 dT - \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^0}{T} dT. \quad (2.83)$$

Температурную зависимость стандартных теплоёмкостей газов или жидкости можно выразить эмпирическим уравнением в виде степенного ряда, который имеет вид:

$$\Delta c_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta d \cdot T^{-2}, \quad (2.84)$$

где  $a_i, b_i, c_i, d_i$  – эмпирические коэффициенты (значения табулированы);  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  и  $\Delta d$  – алгебраические суммы для соответствующих коэффициентов.

Температурные зависимости теплоемкостей веществ, участвующих в реакции электролитического разложения воды (2.70'), имеют вид:

$$c_{p,H_2}^0 = 31,46 - 5,793 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,671 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \quad (2.85)$$

$$c_{p,O_2}^0 = 23,14 + 18,26 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,605 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1,212 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (2.85')$$

$$c_{p,H_2O}^0 = 179,01 - 0,4482 \cdot T + 5,333 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,606 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}. \quad (2.85'')$$

По уравнению (2.78) определяются алгебраические суммы коэффициентов, входящих в уравнения (2.85)–(2.85''). Подставив результаты расчетов в уравнение (2.84), получают температурную зависимость изменения теплоемкости системы в виде:

$$\Delta_r c_p^0 = -135,98 + 0,4515 \cdot T - 5,413 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,55 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}. \quad (2.86)$$

После интегрирования в правой части уравнения (2.81) с учетом (2.84) получают температурную зависимость энтальпии реакции в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ & + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta d\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right). \end{aligned} \quad (2.87)$$

Подставив численные значения алгебраических сумм коэффициентов в уравнение (2.87), получают следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & 285,8 \cdot 10^3 - 135,98(T - 298) + 0,2258(T^2 - 298^2) - \\ & - 1,804 \cdot 10^{-4}(T^3 - 298^3) - 1,55 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Произведя вычисления, получают зависимость стандартной энтальпии реакции электролитического разложения воды от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & 316,25 \cdot 10^3 - 135,98 \cdot T + 0,2258 \cdot T^2 - \\ & - 1,804 \cdot 10^{-4} T^3 - \frac{1,55}{T}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

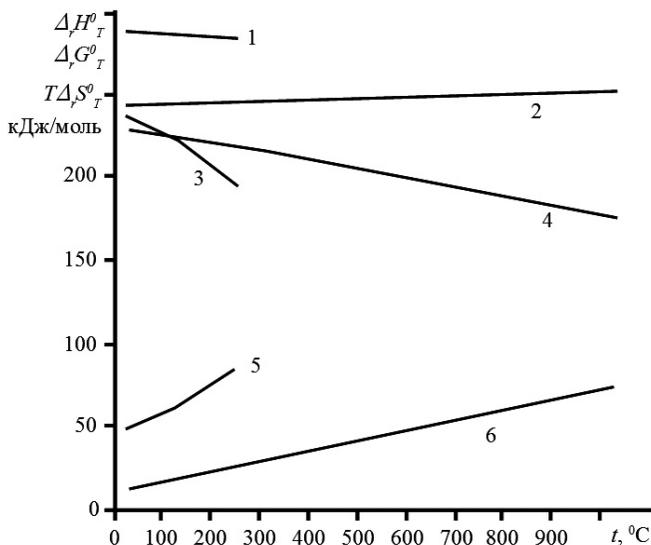
После интегрирования в правой части уравнения (2.82) с учетом (2.84) температурная зависимость энтропии реакции имеет вид:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta d}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (2.90)$$

Подставив численные значения в уравнение (2.83) получают зависимость энергии Гиббса реакции разложения воды от температуры:

$$\Delta_r G_T^0 = 316,25 \cdot 10^3 - 972,2T + 135,98T \cdot \ln T - 0,2258T^2 + 0,902 \cdot 10^{-4} T^3 - \frac{7,751 \cdot 10^5}{T}. \quad (2.91)$$

На рисунке 2.7 представлены графики зависимостей  $\Delta_r H_T^0$ ,  $\Delta_r S_T^0$  и  $\Delta_r G_T^0$  от температуры для реакций разложения воды и водяного пара.



**Рис. 2.7. Зависимости термодинамических параметров от температуры для реакций разложения:**

воды в жидком состоянии: 1 –  $\Delta_r H_T^0$ , 5 –  $T\Delta_r S_T^0$  и 3 –  $\Delta_r G_T^0$ ;

водяного пара: 2 –  $\Delta_r H_T^0$ , 6 –  $T\Delta_r S_T^0$  и 4 –  $\Delta_r G_T^0$

На графике кривые 1, 3 и 5 относятся к разложению жидкой воды по реакции (2.70'), которая в диапазоне температур 25–100°C протекает при стандартных состояниях веществ. Электролиз воды в диапазоне температур 100–250°C протекает под давлением, чтобы вода оставалась в жидком состоянии. Кривые 2, 4 и 6 относятся к реакции разложения водяного пара, в которой все участники находятся при стандартных состояниях во всем диапазоне рассматриваемых температур.

Различие величин энтальпий реакций для воды при  $t = 100^\circ\text{C}$  (кривая 1), и водяного пара, (кривая 2), обусловлено процессом перехода воды из жидкого состояния в пар и составляет 44,04 кДж/моль.

Полная энергия, потребляемая для разложения 1 моля воды или пара и равная энтальпии реакции  $\Delta_r H_T^0$ , незначительно изменяется с увеличением температуры (кривые 1 и 2). Энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G_T^0$ , уменьшается при увеличении рабочей температуры (кривые 3 и 4) и становится отрицательной при высоких температурах ( $T > 3500\text{ K}$ ). Круг материалов, которые можно использовать при таких температурах в условиях выделяющегося кислорода, крайне ограничен, и на практике прямое термическое разложение воды используется крайне редко.

Энтропии реакций разложения воды  $\Delta_r S_T^0$  имеют знак плюс, при этом произведение  $T\Delta_r S_T^0$  возрастает с увеличением температуры (кривые 5 и 6). Следовательно, доля теплоты потребляемой при разложении воды и водяного пара растет. Разные наклоны графиков для произведения  $T\Delta_r S_T^0$  до и после 100°C отражают изменение энтропии после перехода воды из жидкого состояния в пар (кривые 5 в диапазоне температур 25–100°C и 6 при температуре выше 100°C).

Для начала электролиза, к электродам от внешнего источника тока необходимо приложить теоретическое напряжение разложения воды<sup>4</sup> или водяного пара, чтобы преодолеть, возникающую в электролизере противо-ЭДС, обозначаемую  $E_{\text{э}}$ . В. Противо-ЭДС

---

<sup>4</sup> Теоретическое напряжение разложения определяется разностью термодинамически обратимых потенциалов анода и катода.

всегда больше нуля и определяется уравнением (2.31). С учетом уравнения (2.77), выражение для противо-ЭДС может быть записано:

$$E_{\ominus} = \frac{\Delta_r G_T}{nF} = \frac{\Delta_r H_T}{nF} - \frac{T \cdot \Delta_r S_T}{nF}. \quad (2.92)$$

Если исходные вещества и продукты реакции разложения воды находятся в стандартных состояниях, то противо-ЭДС называют стандартной, и при  $T = 298 \text{ К}$  она принимает значение  $E_{\ominus}^0 = 1,229 \text{ В}$ .

При отклонениях от стандартного состояния, для расчета  $\Delta_r G_T$  используют уравнение изотермы Вант-Гоффа (2.32), а для расчета противо-ЭДС – уравнение Нернста (2.35).

Выражение для расчета противо-ЭДС электролиза воды в низкотемпературных электролизерах имеет вид:

$$E_{\ominus} = \frac{\Delta_r G_T}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{p}_{\text{H}_2} \cdot \bar{p}_{\text{O}_2}^{1/2}}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (2.93)$$

где  $\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}$  – относительная активность воды,  $\bar{p}_{\text{H}_2}$  и  $\bar{p}_{\text{O}_2}^{1/2}$  – относительные парциальные давления водорода и кислорода соответственно.

Для высокотемпературного электролизера уравнение для расчета противо-ЭДС имеет вид:

$$E_{\ominus} = \frac{\Delta_r G_T}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{p}_{\text{H}_2} \cdot \bar{p}_{\text{O}_2}^{1/2}}{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (2.93')$$

где  $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$  – относительное парциальное давления водяного пара.

Тепловой эффект реакции разложения воды равен  $\Delta_r H_T$  и представляет собой сумму работы ( $\Delta_r G_T$ ) и теплоты ( $T \Delta_r S_T$ ), затраченных в процессе электролиза. Соответствующее этому тепловому эффекту напряжение называют нейтральным  $E_{\text{ТНЭ}}$ :

$$E_{\text{ТНЭ}} = \frac{\Delta_r H_T}{2F} = \frac{\Delta_r G_T}{2F} + \frac{T \cdot \Delta_r S_T}{2F}. \quad (2.94)$$

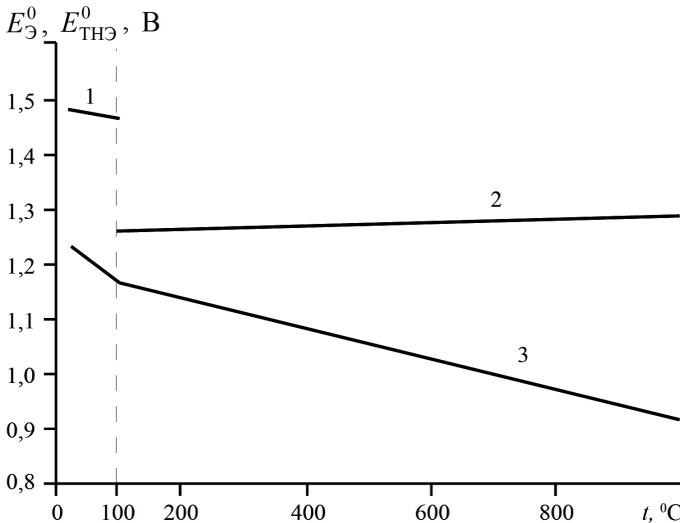
Величина термонеutralного напряжения  $E_{\text{ТНЭ}}$  равна напряжению электролизной ячейки в гипотетическом изобарно-изотермическом процессе, при котором отсутствует тепломассообмен с внешней средой и вся необходимая для реакции энергия подводится в виде электроэнергии  $W^{\text{эл}}$ .

Из уравнений (2.89–2.91) можно вывести зависимость стандартной противо-ЭДС и термонеutralной ЭДС:

$$E_{\text{Э}}^0 = 1,639 - 5,038 \cdot 10^{-3} T + 7,047 \cdot 10^{-4} T \ln T - 1,17 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,675 \cdot 10^{-10} T^3 - \frac{4,016}{T}; \quad (2.95)$$

$$E_{\text{ТНЭ}}^0 = 1,639 - 7,047 \cdot 10^{-4} T + 1,17 \cdot 10^{-6} T^2 - 9,35 \cdot 10^{-10} T^3 - \frac{8,032}{T}. \quad (2.96)$$

Тенденции изменения  $E_{\text{Э}}^0$  и  $E_{\text{ТНЭ}}^0$  имеют схожий характер с изменением  $\Delta_r G_T^0$  и  $\Delta_r H_T^0$  соответственно (рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** Зависимости стандартных противо-ЭДС и термонеutralной ЭДС от температуры при разложении:

воды (кривая 1) и водяного пара (кривая 2) для  $E_{\text{ТНЭ}}^0$  ;

воды и водяного пара (кривая 3) для  $E_{\text{Э}}$

Стандартная противо-ЭДС уменьшается от  $E_{\text{Э}}^0 = 1,229$  В при температуре  $t = 25$  °С до  $E_{\text{Э}}^0 = 1,18$  В при  $t = 100$ °С для воды и при дальнейшем повышении температуры до  $E_{\text{Э}}^0 = 0,92$  В при  $t = 1000$ °С для пара. Стандартная термонеутральная ЭДС для пара возрастает от  $E_{\text{ТНЭ}}^0 = 1,25$  В при температуре  $t = 25$ °С до  $E_{\text{ТНЭ}}^0 = 1,29$  В при  $t = 1000$ °С.

### 2.2.3. Энергетические затраты на производство водорода

Расход электрической энергии на производство водорода является ключевым вопросом электролиза воды, а вольт-амперная характеристика (ВАХ) электролизной ячейки, то есть зависимость напряжения от плотности тока нагрузки  $U(i)$ , является ее основной характеристикой.

В электролизерах минимальное теоретическое удельное количество электроэнергии, необходимое для разложения 1 моля воды и получения такого же количества водорода в отсутствии необратимых процессов  $W^T$ , равно энергии Гиббса реакции. С учетом законов Фарадея (раздел 2.1.3):

$$W^T = \Delta_r G_T^0 = 2FE_{\text{Э}}, \quad (2.97)$$

где  $E_{\text{Э}}$  – противо-ЭДС, В, рассчитываемая по формулам (2.92) или (2.93). Если  $W^T$  имеет размерность (Вт·ч)/моль, то постоянная Фарадея имеет значение  $F = 26,8$  (А·ч)/моль.

Условие «в отсутствие необратимых процессов» означает, что ток электролиза стремится к нулю, выделения газообразных продуктов не происходит, а продукты реакции нейтрализуются непосредственно в растворе.

В технических расчетах обычно относят удельные затраты электроэнергии  $W^{\text{Э}}$  к одному кубическому метру водорода при нормальных условиях, тогда  $2F = 2,39$  (кА·ч)/м<sup>3</sup> и уравнение (2.97) имеет вид:

$$W^{\text{Э}} = 2,39U/\eta_{\text{Ф}}. \quad (2.98)$$

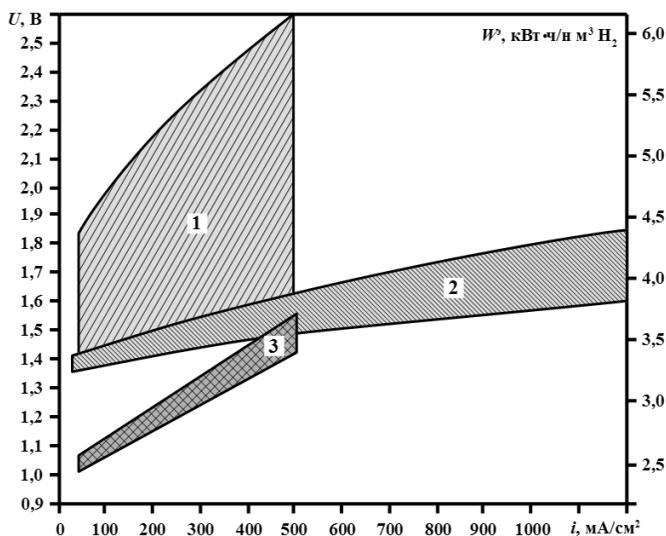
где  $U$  – напряжение, В;  $\eta_{\text{Ф}}$  – фарадеевский КПД, учитывающий потери водорода за счет взаимодействия с кислородом и утечки через уплотнения.

Учитывая, что в современных электролизерах с многолетним сроком службы,  $\eta_F$  обычно близок к 1, удельный расход электрической энергии пропорционален напряжению на электролизной ячейке.

В условиях электролиза с выделением газообразных водорода и кислорода при средних и высоких плотностях тока, напряжение электролизера  $U$  значительно превышает значение против-ЭДС, а теоретические удельные затраты электроэнергии всегда меньше, чем реальные удельные затраты  $W^T < W^Э$ . Помимо против-ЭДС напряжение включает катодное и анодное перенапряжение ( $\eta_k$  и  $\eta_a$ ) и омические потери  $E_{ом}$ :

$$U = E_{Э} + \eta_k + \eta_a + E_{ом}. \quad (2.99)$$

На рисунке 2.9 приведена зависимость напряжения  $U$  на ячейке и энергозатрат  $W^Э$  от плотности тока для электролизеров различных типов (характеристики приведены без учета энергозатрат на источники питания электролизеров, насосы, периферийные системы и возможных тепловых потерь).



**Рис. 2.9. Зависимость напряжения  $U$  на ячейке и энергозатрат  $W^Э$  от плотности тока для электролизеров различных типов:**

- $1$  – промышленные щелочные электролизеры и их усовершенствованные модификации;
- $2$  – электролизеры с твердополимерным электролитом;
- $3$  – высокотемпературные твердо-оксидные электролизеры ( $900^\circ\text{C}$ )

Из рисунка 2.9 видно, что наименьшими удельными затратами обладают высокотемпературные электролизеры. Электролизеры с щелочным электролитом устаревших моделей характеризуются самым высоким энергопотреблением, но современные модели сравнимы с электролизерами с твердополимерным электролитом.

#### 2.2.4. Тепловые эффекты электролиза

В условиях гипотетического изобарно-изотермического процесса, в котором отсутствует тепломассообмен с окружающей средой, в отсутствии необратимых процессов: значение противо-ЭДС ( $E_{\text{Э}}$ ) соответствует той части энергии, которую необходимо подвести в виде работы, а термонеutralная ЭДС ( $E_{\text{ТНЭ}}$ ) соответствует энергии в виде теплоты и работы. Термодинамический КПД реакции разложения воды определяют соотношением:

$$\eta_T = \frac{\Delta_r G_T}{\Delta_r H_T} = \frac{E_{\text{Э}}}{E_{\text{ТНЭ}}}. \quad (2.100)$$

Эта величина равна доле, которую составляет электрическая работа от суммарной энергии, подводимой при электролизе к ячейке в отсутствии необратимых процессов. Оставшаяся часть подводится в виде теплоты. Теплота, подводимая к электрохимической системе для проведения эндотермической реакции электролиза, имеет отрицательное значение и входит в уравнения со знаком « минус ». Теоретическое удельное количество теплоты  $Q^{\text{уд}}$  (кДж/моль), которое должно быть подведено извне к электролизной ячейке при производстве одного моля водорода, определяется соотношением:

$$Q^{\text{уд}} = -T \cdot \Delta_r S_T = 2F(E_{\text{Э}} - E_{\text{ТНЭ}}). \quad (2.101)$$

При прохождении электрического тока протекают необратимые процессы и выделяется тепло. Удельная теплота, которая должна быть подведена к работающей электролизной ячейке извне или отведена от нее, определяется уравнением:

$$Q^{\text{уд}} = -T \cdot \Delta_r S_T = 2F(U - E_{\text{ТНЭ}}). \quad (2.102)$$

Теплота равная  $T\Delta_r S_T$  при любом напряжении  $U$  потребляется в электролизной ячейке и расходуется непосредственно для проведения реакции электролиза воды. Если  $E_{\text{Э}} < U < E_{\text{ТНЭ}}$ , то из уравнения (2.102)  $Q < 0$ . Электролиз сопровождается поглощением теплоты из внешней среды, разложение воды осуществляется не только за счет подведенной электрической энергии, но и за счет теплоты, подводимой извне. В этом случае, одна часть потребляемой теплоты выделяется в самой электролизной ячейке при прохождении электрического тока, другая часть теплоты, чтобы электролизная ячейка работала в изотермических условиях, должна подводиться извне, в противном случае рабочая температура будет понижаться. Если  $U > E_{\text{ТНЭ}}$ , то  $Q > 0$  и тепло необходимо отводить от электролизной ячейки. В случае, когда  $U = E_{\text{ТНЭ}}$ ,  $Q = 0$ , а термодинамический КПД  $\eta_T = 100\%$ .

В таблице 2.2 приведено изменение показателей электролиза в зависимости от напряжения на ячейке. Как видно из этой таблицы, с ростом напряжения на электролизной ячейке растут затраты электрической энергии и уменьшается термодинамический КПД.

Таблица 2.2

### Изменение показателей электролиза в зависимости от напряжения на ячейке

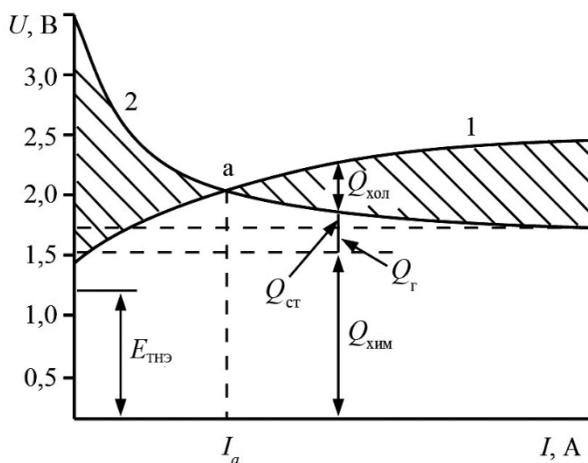
Показатель	Напряжение на ячейке $U$ , В						
	1,229	1,4	1,48	1,5	1,6	2,0	2,4
$W^0$ , кВт·ч/н.м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub>	2,94	3,35	3,54	3,60	3,82	4,78	5,7
$Q_m$ , кВт·ч/н.м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub>	0,6	0,19	0,0	-0,06	-0,28	-1,24	-2,21
Термодинамический КПД, %	121	105	100	99	93	74	62

В реальных условиях, при проведении электролиза выделяется тепло в результате прохождения электрического тока (по закону Джоуля-Ленца), потери тепла можно выразить выражением:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{хим}} + Q_{\Gamma} + Q_{\text{ст}}, \quad (2.103)$$

где  $Q_{\text{хим}}$  – потери химической энергии полученных водорода и кислорода, пропорциональные нагрузке;  $Q_{\text{г}}$  – теплота, отводимая уходящими газами, пропорциональная нагрузке;  $Q_{\text{ст}}$  – потери теплоты через стенки электролизной батареи.

На рисунке 2.10 приведена диаграмма изменения теплового баланса ячейки электролизера в зависимости от нагрузки (тока). Условие построения диаграммы является работа электролизера в изотермических условиях, то есть напряжение  $U$  должно быть выше термонейтральной ЭДС  $U > E_{\text{ТНЭ}}$  настолько, чтобы потери тепла компенсировались его выделением.



**Рис. 2.10.** Зависимость изменения теплового баланса ячейки электролизера от тока

Кривая 1 соответствует вольт-амперной характеристике ячейки, кривая 2 – потерям теплоты в зависимости от нагрузки. В области  $I < I_a$  для поддержания постоянной температуры ячейки к ней необходимо подводить теплоту, а при  $I > I_a$  необходим отвод теплоты через холодильники ( $Q_{\text{хол}}$ ).

### 2.2.5. Электролиз воды под давлением

Хранение водорода для мобильных или стационарных установок является важной проблемой. Среди многочисленных способов хранения водорода наиболее технологически простым и осво-

енным методом является способ хранения в сжатом состоянии. Для закачки в баллоны электролитического водорода существует два способа. Первый – проводить электролиз воды при атмосферном давлении, а затем сжимать газообразный водород до нужного значения, используя внешний компрессор. Второй – разработка электролизеров высокого давления, которые могут непосредственно производить компримированный водород.

Объем генерируемых газов в 1868 раз больше объема исходной воды, соответственно при электролизе в герметичном объеме давление может быть повышено в такое же количество раз. В пользу второго варианта говорит и то, что исключая компрессоры, упрощается технологическая схема и исключаются затраты электроэнергии на их работу, повышение давления позволяет увеличить температуру электролиза выше температуры кипения электролита (при атмосферном давлении), что в соответствии с термодинамическими расчетами приводит к снижению напряжения и энергопотребления. Но способ производства компримированного водорода непосредственно на выходе электролизера имеет свои недостатки и ограничения. С ростом давления резко повышаются требования к конструкционным материалам и уплотнениям; возникает необходимость использования специальной обвязки, регулирующей арматуры, толстостенных технологических емкостей; давления более 100 атм требуют применения массивных разгрузочных корпусов для электролизных батарей. Возрастают требования к коррозионной стойкости материалов, особенно кислородного контура. В некоторых случаях стоимость электролизной установки может возрасти кратно. При этом, в некоторых случаях данные затраты оказываются оправданы, известны электролизеры для водородных автозаправочных станций и систем энергообеспечения космических спутников работающие при 300 атм и даже при 700 атм.

Для определения наиболее подходящего способа хранения водорода в компримированном состоянии необходимо рассматривать различные факторы, капитальные затраты, операционные затраты, эффективность использования электроэнергии в компрессоре и в электролизере.

Наиболее распространенным решением является использование двух способов совместно: электролизеры производят сжа-

тый водород при среднем давлении (15–50 атм), а при необходимости, более высокие давления достигаются с использованием компрессоров.

Единого мнения относительно влияния давления на характеристики электролизных модулей нет. Сложность заключается в том, что изменение энергопотребления электролизной батареи с ростом давления зависит от многих факторов: типа и конструкции электролизера, природы и концентрации электролита и диафрагменного (мембранного) материала, типа и конструкции электродов (и катализаторов), режима работы электролизера, способов организации циркуляции электролита. Например, при высоких давлениях растет растворимость водорода и кислорода. В щелочных электролизерах с одной стороны снижается газонаполнение электролита, возрастает его удельная электропроводность, и этот процесс сопровождается снижением напряжения (энергопотребления). С другой стороны, возрастают потоки миграции растворенных газов через пористую диафрагму, возрастает деполяризация электродов, снижается чистота газов и выход по току.

При исследовании влияния давления непосредственно на реакцию электролитического разложения воды за точку отсчета выбирают термодинамические расчеты.

Расчет изменения противно-ЭДС низкотемпературных электролизеров (реакция разложения жидкой воды) с ростом давления производят двумя способами. Для давлений до 10 атм, водород и кислород считают идеальными газами, а активность воды принимают равной 1 моль/л, расчет производят, исходя из уравнения Нернста (2.93):

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \bar{p}_{\text{H}_2} \cdot \bar{p}_{\text{O}_2}^{1/2} \right). \quad (2.104)$$

В общем случае электролизные ячейки могут работать при разнице давлений между анодным и катодным пространствами, но в этом случае возникает взаимное загрязнение газов за счет их перетока через диафрагму, либо повреждения мембраны.

В электролизерах используют системы выравнивания давления, поэтому парциальные давления водорода и кислорода

в расчетах принимают равными  $p$ . Основной примесью в этих газах являются пары электролита. Если пренебречь наличием примесей, тогда:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{3RT}{4F} \ln(p). \quad (2.105)$$

При изменении давления от  $\bar{p}_1$  до  $\bar{p}_2$ , изменение противо-ЭДС электролизной ячейки можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{3RT}{4F} \ln\left(\frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1}\right). \quad (2.106)$$

При давлении  $p_1 = 1$  атм в уравнении (2.106) можно обозначить  $\bar{p}_2$  как  $\bar{p}$  и получить зависимость  $E_{\mathcal{E}}$  от температуры и давления:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\mathcal{E}}^0 + \frac{3RT}{4F} \ln(\bar{p}). \quad (2.107)$$

На графиках рис. 2.11. представлены результаты расчетов по уравнению (2.107) зависимости противо-ЭДС от рабочих давлений при температурах  $T_1 = 298$  и  $T_2 = 373$  К. Из графика рис. 2.1 видно, что при температуре  $T = 298$  К и давлении  $p_2 = 60$  атм по сравнению с работой электролизера при той же температуре и давлении  $p_1 = 1$  атм увеличение противо-ЭДС составляет  $E_2 - E_1 = 120$  мВ. В результате, получить водород и кислород при высоком давлении возможно при увеличении противо-ЭДС всего на 10%.

Уравнение (2.107) позволяет проводить простые расчеты для низких давлений. При давлениях выше 10–15 атм допущение, что водород и кислород обладают свойствами идеальных газов приводит к высоким погрешностям в расчетах.

Влияние изменения давления в многокомпонентной системе, находящейся в состоянии равновесия, определяется с помощью разложения в ряд энтальпии и энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} & \Delta_r H_{T,p} - \Delta_r H_{T,1} = \\ & = \left( B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right) p + \frac{C - B^2 - 0,5T \left[ \frac{\partial C}{\partial T} - 2B \frac{\partial B}{\partial T} \right]}{RT} p^2, \quad (2.108) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{T,p} - \Delta_r G_{T,1} = RT \ln p + Bp + \frac{C - B^2}{2RT} p^2, \quad (2.109)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 0,082$  (л·атм)/(моль К).

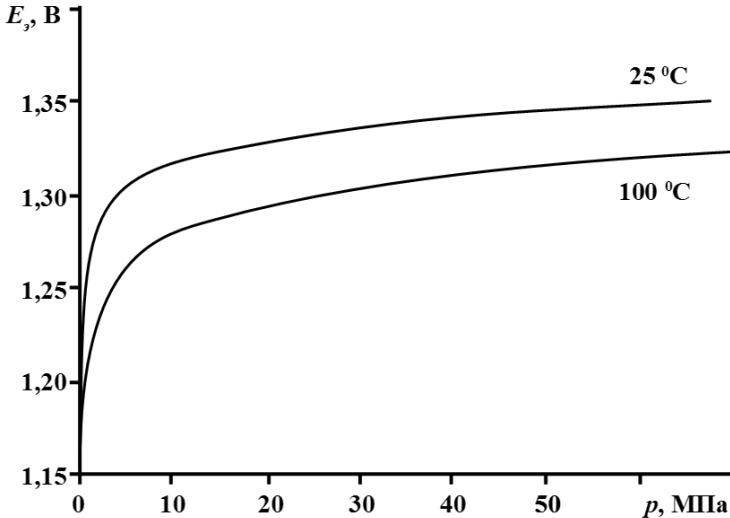


Рис. 2.11. Зависимости противо-ЭДС электролиза воды от давления для различных температур ( $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  – идеальные газы)

Коэффициенты  $B$  и  $C$  называются вторым и третьим вириальными коэффициентами соответственно, они обеспечивают поправки к закону идеального газа. Для чистого вещества они зависят только от температуры. Эти коэффициенты связаны с параметрами, характеризующими межмолекулярное взаимодействие между частицами. Второй вириальный коэффициент зависит только от взаимодействия между двумя частицами, третий зависит от неаддитивного взаимодействия двух и трех частиц.

Зависимости от температуры вириальных коэффициентов  $B$  и  $C$  имеют следующий вид:

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} \quad \text{см}^3/\text{моль}; \quad (2.110)$$

$$C = c_1 + \frac{c_2}{T^{1/2}} \quad \text{см}^6/\text{моль}^2; \quad (2.111)$$

$$\frac{dB}{dT} = -\frac{b_2}{T^2} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad (2.112)$$

$$\frac{dC}{dT} = -\frac{c_2}{T^{3/2}} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{К}). \quad (2.113)$$

Для  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  постоянные, входящие в вириальные коэффициенты  $B$  и  $C$  в диапазоне давлений 1–1000 атм в уравнениях (2.110)–(2.113), представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Постоянные, входящие в вириальные коэффициенты  $B$  и  $C$**

Газы	$b_1$	$b_2$	$c_1$	$c_2$
$\text{H}_2$	20,5	–1,857	–351	12,760
$\text{O}_2$	42,6	–17,400	–2604	61,457

Зависимости энтальпии и энтропии  $\text{H}_2\text{O}$  от давления получены из таблиц теплофизических свойств воды и водяного пара. Результаты расчетов по уравнениям (2.110)–(2.113) с учетом (2.95) и (2.96) зависимости противо-ЭДС  $E_{\text{Э}}$  и термонеutralной ЭДС  $E_{\text{ТНЭ}}$  от давления при различных рабочих температурах представлены на рис. 2.12 и 2.13.

Из рисунка 2.12 видно, что влияние давления на величину противо-ЭДС значительно при относительно малых давлениях и незначительно при высоких. Так, для температуры  $t = 25^\circ\text{C}$  при повышении давления  $p$  от 1 до 700 атм противо-ЭДС  $E_{\text{Э}}$  увеличивается на 200 мВ. Увеличение энергозатрат при электрохимическом получении  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в сжатом состоянии относительно низкое при высокой степени сжатия газов.

Из рисунка 2.13 видно, что влияние давления на величину термонеutralной ЭДС  $E_{\text{ТНЭ}}$  незначительно.

Приведенные расчеты справедливы для электролизных ячеек с твердополимерным электролитом. При щелочном электролизе противо-ЭДС зависит не только от температуры и давления, но и от концентрации электролита.

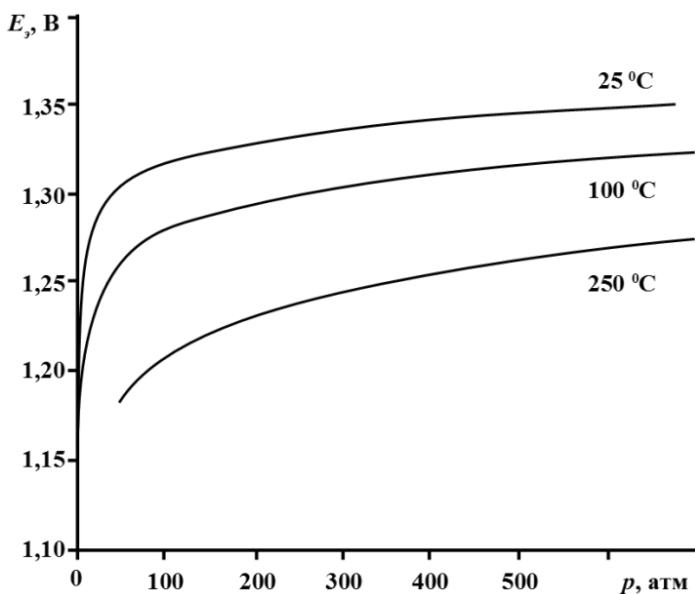


Рис. 2.12. Зависимость противо-ЭДС от давления ( $H_2$  и  $O_2$  – реальные газы)

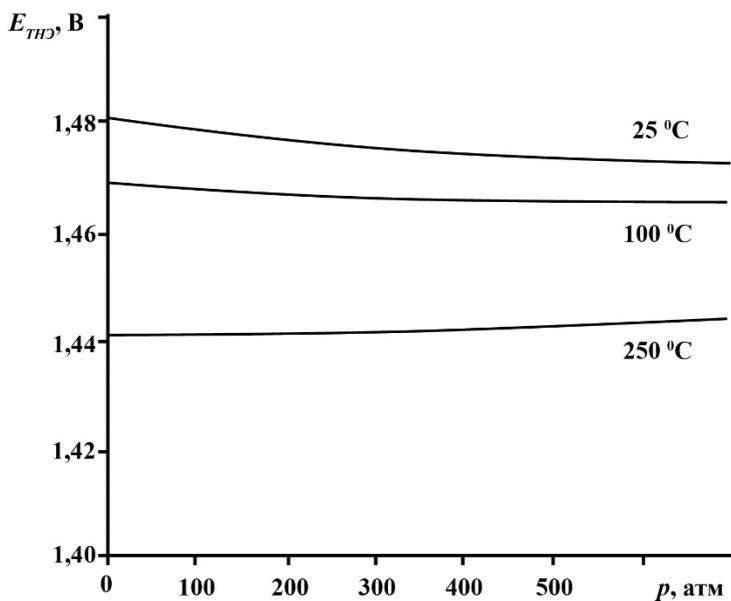


Рис. 2.13. Зависимость термонеutralной-ЭДС от давления ( $H_2$  и  $O_2$  – реальные газы)

В интервалах температур 25–200°С и давлений 1–200 атм для расчета против-ЭДС электролизной ячейки со щелочным электролитом можно использовать следующее уравнение:

$$E_{\text{Э}}(T, p) = E_{T,p}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\bar{p} - \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}})^{1,5} \gamma_{\text{H}_2} \gamma_{\text{O}_2}^{0,5}}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2.114)$$

где  $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$  – относительное парциальное давление водяного пара над раствором электролита (КОН);  $\gamma_{\text{O}_2}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2}$  – коэффициенты летучести кислорода и водорода;  $\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}$  – активность воды.

С учетом зависимости стандартной против-ЭДС от температуры из уравнения (2.93):

$$\begin{aligned} E_{\text{Э}}^0 = & 1,639 - 5,038 \cdot 10^{-3} T + 7,047 \cdot 10^{-4} T \ln T - \\ & - 1,17 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,675 \cdot 10^{-10} T^3 - \frac{4,016}{T} + \\ & + 4,309 \cdot 10^{-5} T \left[ \ln(\bar{p} - \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}})^{1,5} + 0,5 \ln \gamma_{\text{O}_2} + \ln \gamma_{\text{H}_2} - \ln \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}} \right]. \end{aligned} \quad (2.115)$$

Коэффициенты летучести кислорода и водорода равны соответственно:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{O}_2} = & \frac{(42,6T - 1740) \bar{p}}{83,14T^2} + \\ & + \frac{(6146T^{1,5} - 2604T^2 - (42,6T - 1740)^2) \bar{p}^2}{1,401 \cdot 10^4 T^4}; \\ \ln \gamma_{\text{H}_2} = & \frac{(20,5T - 1857) \bar{p}}{83,14T^2} + \\ & + \frac{(1276T^{1,5} - 351T^2 - (20,5T - 1857)^2) \bar{p}^2}{1,401 \cdot 10^4 T^4}. \end{aligned} \quad (2.116)$$

Активность воды зависит от концентрации раствора электролита. Размерность концентрации раствора выражена в моляльности, так как эта размерность, в отличие от молярности, не зави-

сит от температуры. Тогда зависимость активности воды от концентрации раствора электролита можно рассчитать по уравнению:

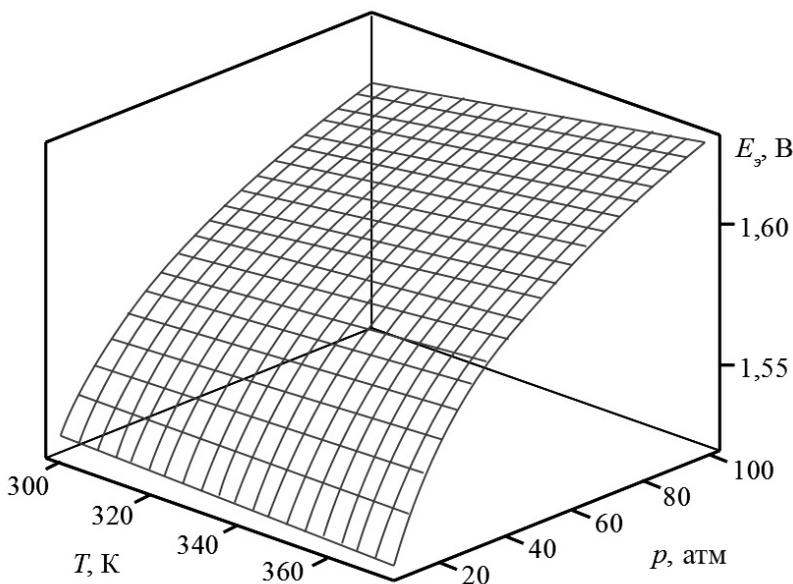
$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,0225m + 0,001434m^2 + \frac{1,38m - 0,9254m^2}{T}, \quad (2.117)$$

где  $m$  – моляльность раствора КОН, моль/кг.

Парциальное давление воды над раствором КОН может быть рассчитано по уравнению:

$$\begin{aligned} \ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = & -0,01508m - 0,001679m^2 + 2,259 \cdot 10^{-5} m^3 + \\ & + (1 - 0,001206m + 5,602 \cdot 10^{-4} m^2 - 7,823 \cdot 10^{-6} m^3) \times \\ & \times (35,45 - \frac{3344}{T} - 10,9 \ln T + 0,004165T). \end{aligned} \quad (2.118)$$

На рисунке 2.14 представлена зависимость противо-ЭДС от давления и температуры для электролизной ячейки со щелочным электролитом при концентрации раствора КОН 8 моль/л.



**Рис. 2.14** Зависимость противо-ЭДС от давления и температуры для электролизной ячейки

Из графика рисунка 2.14 видно, что во всем диапазоне рабочих температур увеличение давления  $p$  приводит к увеличению противо-ЭДС. При низком давлении зависимость  $E_{\text{Э}}$  от  $p$  сильнее, чем при высоком давлении.

**Пример 2.9.** Чему равны удельные энергозатраты на получение  $1 \text{ м}^3$  водорода при нормальных условиях и среднем напряжении на одной электролизной ячейке  $2,0 \text{ В}$ ? Как рассчитать тепло, выделяемое при работе электролизера?

**Решение.** Удельные энергозатраты на получение  $1 \text{ м}^3$  водорода при нормальных условиях определяются по формуле (2.98)

$$W^{\text{Э}} = 2,39U = 2,39 \cdot 2 = 4,78 \text{ кВт} \cdot \text{ч/н.м}^3 \text{H}_2.$$

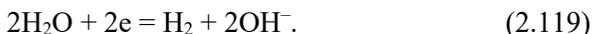
**Ответ.**  $4,78 \text{ кВт} \cdot \text{ч/н.м}^3 \text{H}_2$ .

## 2.3. Щелочной электролиз

### 2.3.1. Электроды и катализаторы катодных и анодных процессов

#### *Катализаторы катодных процессов*

В щелочной среде суммарная реакция выделения водорода (РВВ), проходит через восстановление молекул воды, является обратимой и выражается общим уравнением:



В настоящее время принято описывать электрохимическую реакцию выделения водорода, по крайней мере, двумя стадиями. Первая стадия начинается с реакции Фольмера, которая включает в себя разряд и связывание атомарного водорода с электродом в месте адсорбции М:



Десорбция водорода протекает либо по механизму Гейровского (электрохимическая десорбция):



либо по механизму Тафеля (рекомбинация):



На ранних стадиях исследований предпринимались попытки связать величину перенапряжения реакции выделения водорода с различными физическими свойствами металлов, теплотой плавления, испарения, работой выхода электрона, межатомным расстоянием кристаллической решетки металла. Например, наименьшее перенапряжение выделения водорода наблюдается для металлов с межатомным расстоянием около 0,27 нм. Установленные зависимости носят эмпирический характер и часто характеризуются малой воспроизводимостью.

Как видно из механизма реакции выделения водорода, процесс протекает через стадию адсорбции атомов водорода, поэтому скорость выделения водорода должна зависеть от энергии связи металл-водород  $E_{M-H}$ , которая напрямую зависит от энергии кристаллической решетки. Как следует из рисунка 2.25, максимальной плотностью тока обмена реакции, а соответственно и максимальной каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода, обладают металлы платиновой группы, имеющие оптимальную энергию адсорбции атома водорода – около 15 кДж/моль.

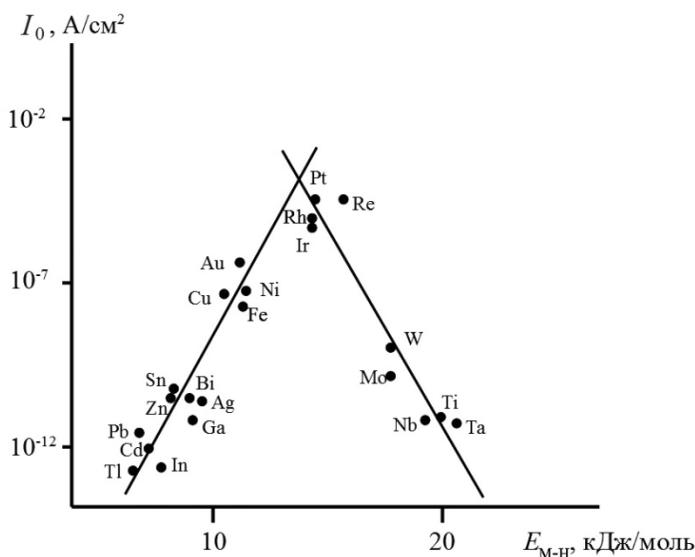


Рис. 2.15. Зависимость скорости реакции катодного восстановления водорода  $I_0$  от энергии адсорбции атома водорода  $E_{M-H}$

Близкой к оптимальной  $E_{M-H}$  обладают металлы подгруппы железа, для них лимитирующей стадией является стадия десорбции водорода.

Минимальная энергия адсорбции наблюдается на свинце, кадмии и цинке, на этих металлах лимитирующей стадией является разряд и адсорбция.

В области малых плотностей тока (малых отклонений от равновесного потенциала) перенапряжение выделения водорода прямопропорционально плотности тока, уравнение (2.46). При увеличении плотности тока зависимость описывается уравнением Тафеля (2.45).

В таблице 2.4 представлены усредненные коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля для монокристаллов различных металлов.

Таблица 2.4

**Константы  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля реакции выделения водорода на различных металлах**

	Ag	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Ti
$-a$	0,73	1,05	0,60	0,96	0,76	0,90	0,67	0,65	1,36	0,53	0,31	1,28	0,83
$-b$	0,12	0,16	0,14	0,12	0,11	0,12	0,14	0,19	0,25	0,13	0,10	0,23	0,14

Величина перенапряжения реакции выделения водорода зависит от кристаллической структуры металла и грани кристалла, на которой происходит реакция, а реальные электроды представляют собой поликристаллические структуры.

При исследовании перенапряжения РВВ на различных металлах были выявлены общие закономерности. Константа  $a$  уравнения Тафеля изменяется в широких пределах от  $-0,31$  В до  $-1,36$  В, зависит не только от материала электрода (металла), но и уменьшается при развитии поверхности электрода и от степени удаления поверхностных оксидов. Константа  $b$  меняется в более узких пределах, и наименьшее значение наблюдается для металлов с наименьшим значением константы  $a$ .

Платина является лучшим катализатором, имея плотность тока обмена  $i_0 = 10^{-3,1}$  А/см<sup>2</sup> при 25°С. Однако электрокатализато-

ры металлов платиновой группы не используются в электролизерах со щелочным электролитом из-за их высокой стоимости.

Несмотря на достаточно низкое перенапряжение реакции выделения водорода, стальные катоды в щелочном электролизе не применяют, поскольку сплавы железа имеют склонность к наводороживанию, то есть внедрению атомов водорода в кристаллическую решетку сплава. В результате наводороживания стальной катод становится хрупким и происходит его механическое разрушение.

Никель и кобальт характеризуются высокой каталитической активностью и коррозионной устойчивостью, но в силу более низкой стоимости, более предпочтительным является никель. Плотность тока обмена реакции выделения водорода на гладкой никелевой фольге в щелочной среде при 25°C составляет  $i_0 \approx 7,4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Как правило, в электролизерах малой производительности используют никелевые перфорированные пластины, сетки или ткани, а в промышленных высокопроизводительных – электроды из углеродистой ткани, покрытые слоем гальванического никеля. Перенапряжение реакции выделения водорода на блестящих никелевых покрытиях значительно выше, чем на шероховатых (матовых). Например, развитие удельной поверхности никелевого электрода в 140 раз, относительно видимой, увеличивает активность электрода в 30 раз. В промышленности используют электроды из углеродистой стали с матовым никелевым покрытием толщиной не менее 80–100 мкм с коэффициентом шероховатости 7.

Современные подходы к созданию электродов сочетают выбор высокоактивной каталитической композиции, максимальное развитие удельной поверхности, при сохранении коррозионной устойчивости. Для разработки катодов щелочного электролиза используют механический, химический и электрохимический методы, вакуумное ионно-плазменное напыление, спекание.

Высокую каталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода показывают двойные, тройные и более сложные сплавы железа, никеля и кобальта с молибденом, вольфрамом, иридием, рутением, а также неметаллами – серой, селеном и фосфором.

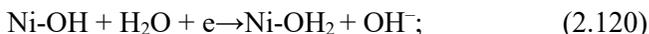
Механические методы используют для подготовки поверхности электрода перед нанесением катализатора, но как самостоятельные методы создания пористых структур они малоэффективны. К механическим методам можно отнести создание перфорированных, сетчатых, тканых электродов, как правило, из никелевой фольги, проволоки или нити. Данный тип катодов используют для электролизеров, главное требование к которым – высокий ресурс работы, но требования по энергоэффективности невысоки.

Электроды с более высокоразвитой удельной поверхностью и заданной пористостью получают спеканием порошкообразного никелевого и/или кобальтового порошка с порообразователем (например, бикарбонатом аммония, формиатом никеля). После формования порошковой массы, ее прессуют и спекают в инертной или восстановительной атмосфере (в среде водорода) при температуре ниже температуры плавления никеля (500–700°C). Схожие подходы используют при создании пеноникеля. Данная технология хорошо известна из порошковой металлургии и широко используется при производстве никелевых фильтров.

В РВВ высокую каталитическую активность (тафелевский наклон порядка 50–70 мВ в 6М КОН при 90°C) в сочетании с развитой удельной поверхностью (10–50 м<sup>2</sup>/г) показывают никель Ренея и поверхностно-скелетные катализаторы. Никель Ренея изготавливают сплавлением активного металла (никеля) с неактивным металлом (алюминий или цинк). Далее сплав подвергают химической обработке щелочью. При выщелачивании происходит удаление неактивного металла, сопровождающееся формированием дефектной структуры никеля с высокоразвитой удельной поверхностью. Подложкой для сплава служит никелевая сетка или ткань. Удельная поверхность скелетных катализаторов во многом зависит от состава промежуточного сплава: площадь поверхности тем больше, чем больше в составе сплава неактивного компонента и степень его выщелачивания.

Для изготовления поверхностно-скелетных катализаторов, неактивный металл наносят на поверхность подложки напылением, гальваническим или химическим способами, с последующим спеканием и выщелачиванием. Значительного увеличения скорости реакции (на 1–2 порядка) на электродах с поверхностно-

скелетным катализатором удастся достичь при модифицировании последнего кадмием, свинцом и другими металлами с высоким перенапряжением водорода. Этот эффект может быть объяснен как изменением электронной структуры, так и образованием на поверхности этих сплавов каталитически активных гидроксидных и оксидных аморфных пленок. В этом случае выделение водорода может протекать в соответствии с реакциями:



По-видимому, энергия связи водорода с некоторыми гидроксидами металлов может быть близка к оптимальной. Несмотря на высокую каталитическую активность сплавов Ренея и поверхностно-скелетных катализаторов, они характеризуются недостаточной длительностью работы, причиной которой является высокая скорость рекристаллизации аморфной поверхности, что ведет к снижению каталитической активности.

Из технологии щелочного электролиза известен еще один класс электрокатализаторов – интерметаллические соединения на основе никеля, например, Ni–Ti, Ni<sub>3</sub>–Zr, Ni<sub>3,6</sub>Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,27</sub>, LaNi<sub>4,9</sub>Si<sub>0,1</sub>. Помимо энергии связи  $E_{\text{M-H}}$ , интерметаллиды обладают также оптимальным размером кристаллической решетки для внедрения (абсорбции) водорода, благодаря чему они нашли применение в системах хранения водорода. Использование подобных систем в качестве катализаторов катодного выделения водорода показало их высокую каталитическую активность, но они не нашли широкого применения из-за низкой устойчивости вследствие наводораживания и последующего разрушения.

Методы синтеза электродов различны, и нанесение на проводящую подложку катализатора может осуществляться электролитически, химически, вакуумным напылением и др.

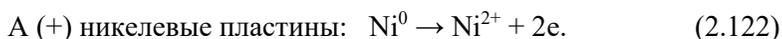
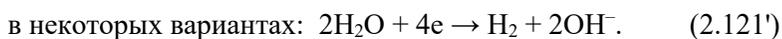
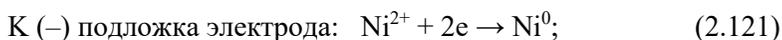
Простейший вариант использования электролитических технологий при создании электродов для электролизеров со щелочным электролитом – это гальваническое никелирование стальных электродов промышленных электролизеров.

С использованием электрохимических методов получено множество высокоактивных электрокатализаторов. Наилучшие

результаты в реакции выделения водорода показывают сплавы Ni–Fe, Ni–Co, Ni–Mo, Ni–W, тройные катализаторы и их сульфиды, селениды, фосфиды. Например, катализатор никель-кобальт осаждают на поверхности подложки из электролита, в состав которого входят сульфаты и хлориды никеля и кобальта с добавлением буферного раствора для поддержания необходимого значения pH.

Множество исследований в разные годы было посвящено катализаторам NiS<sub>x</sub> и способам повышения их стабильности. Один из вариантов формирования такого катализатора – из электролита никелирования с добавлением тиомочевины. Катализаторы на основе NiS<sub>x</sub> характеризуются высокой каталитической активностью (тафелевский наклон 60–90 мВ), однако данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о высокой скорости деградации активной аморфной структуры, сопровождающейся выщелачиванием серы и снижением площади поверхности.

Электрохимические методы позволяют сформировать пористое покрытие заданного состава с высокоразвитой удельной поверхностью. Мелкодисперсный никелевый порошок суспендируют в электролите никелирования, содержащем сульфат, хлорид никеля и борную кислоту. Частицы порошка притягиваются катодом (подложкой электрода), и происходит их закрепление электролитически осаждаемым никелем. При никелировании на электродах происходят следующие реакции:

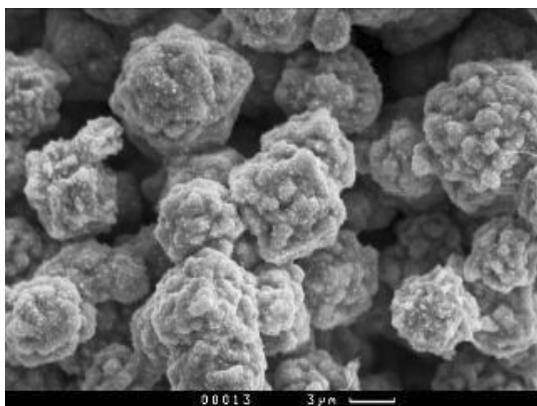


Морфологию, состав и удельную поверхность покрытия можно варьировать в широких пределах, изменяя состав порошка и электролита, плотность тока, используя различные подложки. Например, бинарный катализатор никель-кобальт с высокоразвитой поверхностью может быть сформирован следующим образом. Наноразмерный порошок никель-кобальт готовят термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта по реакциям (Me–Ni или Co):

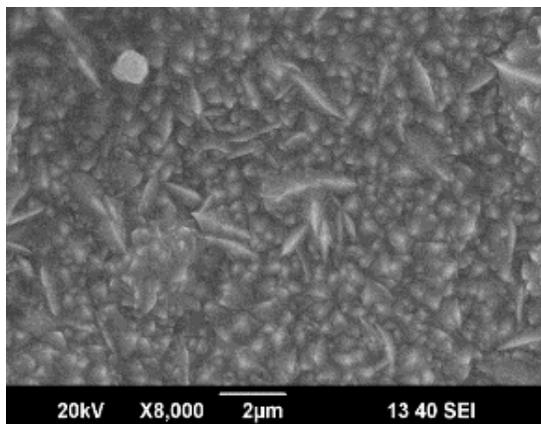


Порошок суспендируют в электролите, содержащем сульфаты и хлориды никеля и кобальта. В качестве анодов используют никелевые и кобальтовые пластины.

Для сравнения влияния природы осаждаемого порошка на рис. 2.16 приведены микрофотографии катодов, сформированных из суспензии коммерчески доступного никелевого порошка и порошка никель-кобальта, синтезированного термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта.



а



б

**Рис. 2.16. Электроды с пористым покрытием, сформированные из суспензии порошка в электролите гальванической ванны:**  
а – никелевый порошок; б – порошок, синтезированный термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта

На микрофотографиях хорошо заметна разница морфологии пористого покрытия, частицы никеля имеют кубическую гранцентрированную решетку, а частицы порошка никель-кобальта характеризуются значительно меньшим поперечным сечением и имеют игольчатую структуру.

При электролизе в микропорах покрытия происходит электрохимическая реакция выделения водорода, причем пузырьки газа в них не образуются, а выносятся пересыщенным раствором в макропоры, представляющие собой каналы, расширяющиеся к поверхности электрода и обеспечивающие хороший газоотвод. Подобная технология позволяет снизить перенапряжение реакции выделения водорода вследствие получения развитой поверхности никеля при стабилизации пористых аморфных слоев.

Фосфидные катализаторы Ni-P<sub>x</sub> и Ni-Co-P<sub>x</sub> сравнимы с сульфидными катализаторами (NiS<sub>x</sub>) по каталитической активности, но их преимущество заключается в высокой стабильности в условиях щелочного электролиза. По данным разных исследователей деградация фосфидных структур не отмечается в течение тысяч и десятков тысяч часов. Также отмечено, что оптимальное содержание фосфора составляет 3 масс. %, при большем содержании происходит снижение каталитической активности. Обычно фосфидные катализаторы получают восстановлением никеля из раствора хлорида никеля гипофосфитом натрия (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>). Гипофосфит натрия гидролизуется в воде с образованием фосфита натрия и атомарного водорода по реакции:

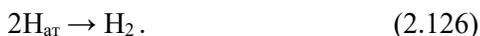


Атомарный водород, адсорбированный на поверхности покрываемой детали, восстанавливает ионы никеля по химической реакции:



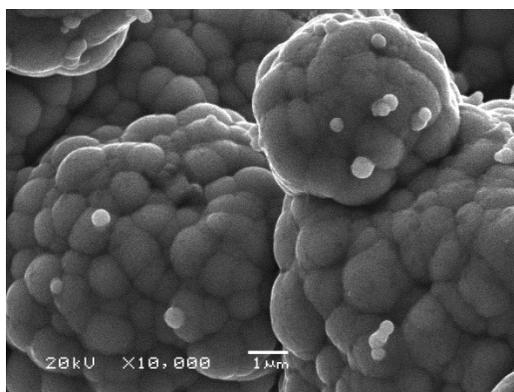
Одновременно атомарный водород взаимодействует с анионами H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, восстанавливая до элементарного состояния фосфор, который впоследствии входит в состав покрытия.

Еще один способ нанесения каталитического слоя – *химический*. При химическом никелировании всегда выделяется водород:

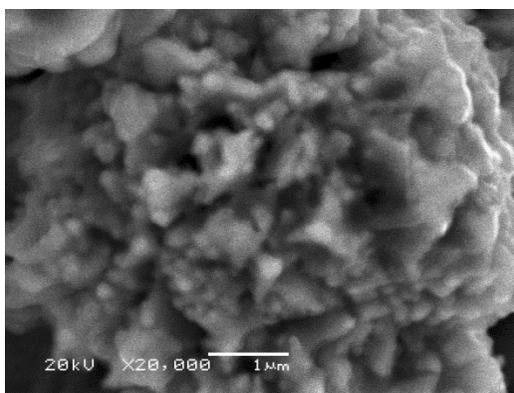


Химическое осаждение никеля на гладкую подложку представляет достаточно сложную задачу. При температуре ниже  $90^{\circ}\text{C}$  реакция не происходит, а более  $94^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивное выделение водорода и вскипание раствора. Та же реакция на пористом никелевом покрытии электрода (рис. 2.16) происходит с контролируемой скоростью при  $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ .

На рисунке 2.17 приведены микрофотографии пористого покрытия, модифицированного химическим осаждением катализаторов катодных процессов  $\text{Ni-P}_x$  и  $\text{Ni-Co-P}_x$ .



а



б

**Рис. 2.17. Пористое покрытие, модифицированное катализаторами катодных процессов:**

а – никелевый порошок с  $\text{Ni-P}_x$ ; б – никель-кобальтовый порошок с  $\text{Ni-Co-P}_x$

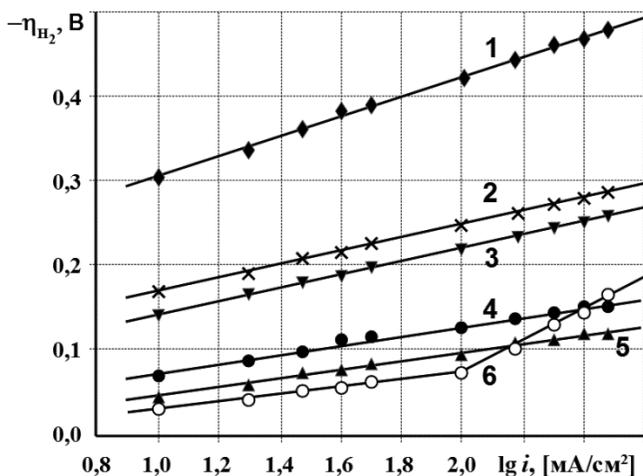
Характерно, что осаждаемый фосфид повторяет изначальную структуру частиц покрытия, кубическую гранцентрированную (рис. 2.16а) и игольчатую (рис. 2.16б).

Высокую каталитическую активность в РВВ имеют сплавы никеля или кобальта с молибденом, а также тройные и более сложные сплавы на их основе. Сплав Ni–Mo используется как самостоятельный катализатор, в качестве подложки для многослойных катализаторов, а так же как составная часть ренеевских сплавов Ni–Al–Mo, Ni–Mo–Ti–Al, Ni–Mo–Zn, Ni–Mo–Si–Al. Большинство подобных катализаторов обладает развитой поверхностью и способностью к образованию гидроксидных и других активных аморфных структур. Электрохимическое осаждение наиболее простого по составу сплава Ni–Mo может быть осуществлено из электролита гальванической ванны, в состав которой входят сульфат и хлорид никеля, молибдат аммония, борная кислота, гидроксид аммония и тартрат натрия-калия.

*Вакуумное ионно-плазменное напыление* является наиболее современным методом создания высокоэффективных электродов. Сущность плазменного напыления заключается в том, что мишень из напыляемого металла или сплава бомбардируют направленным потоком ионов. Энергия ионов превышает энергию связи между атомами мишени и происходит ионизация последних. Ионизированные атомы мишени конденсируются на подложке, образуя покрытие заданного состава и дисперсности. Данный метод имеет ограниченное применение. Электроды, полученные методом ионно-плазменного напыления используются в электролизерах малой производительности специального назначения, и для лабораторных исследований. Это обусловлено сложностью и высокой стоимостью оборудования ионно-плазменного напыления (магнетронов), и ограничениями геометрических размеров электродов.

На рисунке 2.18 приведены поляризационные кривые различных типов электродов с катализаторами катодных процессов.

В таблице 2.5 приведены кинетические параметры уравнения Тафеля некоторых электродов с катализаторами реакции выделения водорода.



**Рис. 2.18. Поляризационные кривые реакции выделения водорода на различных типах катодов:**

1 – гладкий никель; 2 – электрод с пористым Ni покрытием; 3 – электрод с пористым Ni-Co покрытием; 4 – электрод с пористым Ni покрытием, модифицированным Ni-P<sub>x</sub>; 5 – электрод с пористым Ni-Co покрытием, модифицированным Ni-P<sub>x</sub>; 6 – электрод с пористым Ni покрытием, модифицированным Ni-Mo

Таблица 2.5

### Параметры уравнения Тафеля катализаторов катодного выделения водорода

№ п/п	Тип катализатора	$-b$ , В	$i_0$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$
1	Нержавеющая сталь, покрытая никелем	0,138	$3,50 \cdot 10^{-2}$
2	Гладкий никелевый электрод	0,188	$2,74 \cdot 10^{-2}$
3	Никелевая сетка с гладким покрытием NiS <sub>x</sub>	0,096	$2,62 \cdot 10^{-2}$
4	Никелевая сетка с гладким покрытием Ni-Mo	0,039	1,06
5	Никель Ренея	0,190	$1,70 \cdot 10^{-3}$
6	Никелевый электрод, с пористым никелевым покрытием	0,086	$8,70 \cdot 10^{-2}$
7	Никелевая сетка, с пористым покрытием никель-кобальт	0,055	$5,20 \cdot 10^{-2}$
8	Никелевая сетка, с пористым никелевым покрытием, модифицированным Ni-P <sub>x</sub>	0,009	$6,87 \cdot 10^{-1}$
9	Никелевая сетка, с пористым никелевым покрытием Ni-P <sub>x</sub>	0,084	$2,51 \cdot 10^{-1}$
10	Никелевая сетка, с пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt	0,013	2,34

**Пример 2.10.** Рассчитайте перенапряжение выделения водорода на гладком никелевом электроде при плотности тока  $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$ .

**Решение.** Для расчета перенапряжения выделения кислорода используем уравнение Тафеля (2.45) и данные табл. 2.5, в которой для указанного сплава параметр  $b = 0,188 \text{ В}$ , а плотность тока обмена  $i_0 = 2,74 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ .

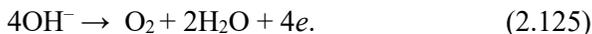
Рассчитываем параметр  $a = -b \lg(i_0) = -0,188 \cdot \lg(2,74 \cdot 10^{-5}) = 0,858$ .

Из уравнения Тафеля следует:

$$\eta = a + b \lg i = 0,858 + 10,188 \lg(0,5) = 0,8 \text{ В.}$$

### ***Катализаторы анодных процессов***

Суммарная реакция выделения кислорода (РВК) описывается уравнением:



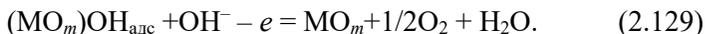
В разное время были предложены варианты механизма РВК в щелочной среде, но до конца он не выяснен. Принято считать, что процесс идет через адсорбцию гидроксид-радикалов и/или атомов кислорода, например, в соответствии с уравнениями



В области потенциалов выделения кислорода поверхность металла покрыта оксо-гидроксоструктурами, поэтому уравнения принимают вид



Десорбция кислорода может осуществляться путем рекомбинации или электрохимической десорбции:



Перенапряжение РВК вносит значительный вклад в общий рост напряжения щелочного электролизера. Как видно из приведенных реакций, рост перенапряжения может быть связан с замедленностью стадии разряда гидроксил-ионов, рекомбинации

атомов кислорода, электрохимической десорбции радикалов, образования и распада неустойчивых промежуточных оксидов.

Изучение кинетики реакции выделения кислорода, и соответственно выбора наиболее эффективного электрокатализатора, осложняется тем, что реакция происходит в сильно окислительной среде атомарного кислорода при высоких анодных потенциалах в коррозионной среде концентрированных щелочных растворов.

Например, при 80°C электроды из углеродистой стали сохраняют работоспособность в течение нескольких лет при плотности тока 40–50 мА/см<sup>2</sup>, но полностью разрушаются в течение нескольких недель уже при плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup>. При высоких плотностях тока и температурах происходит окисление, в том числе и платиновых электродов.

Образование оксидов на поверхности анода резко изменяет потенциалы, механизм и перенапряжение реакции выделения кислорода. Перенапряжение не только изменяется в широких пределах при переходе от чистой поверхности металла к окисленной, но и определяется природой самих оксидов. Появление оксида на поверхности металла изменяет строение двойного электрического слоя, при этом разные формы оксида металла отличаются проводимостью.

На индивидуальных металлах и их сплавах перенапряжение реакции выделения кислорода, как правило, со временем возрастает, и за величину перенапряжения принимают установившееся значение при данной плотности тока. Образованием оксидов, и их переходами из низших в высшие, могут быть объяснены резкие изменения угла наклона (скачки) поляризационных кривых. При этом изменяются как коэффициент  $b$ , так и коэффициент  $a$  уравнения Тафеля (2.45).

В интервале температур 25–90°C ряд электрохимической активности металлов имеет вид Ni>Co>Fe>Ir>Pt. Коэффициент  $b$  уравнения (2.45) для Pt и Ir составляет  $2/3(RT/F)$  или  $RT/F$  и незначительно зависит от температуры, но значительно возрастает с увеличением плотности тока. Низкие значения коэффициента  $b$  уравнения Тафеля установлены для сплавов на основе никеля, Ni–Ir, Ni–Ru, Ni–Ti, Ni–Fe, Ni–Co. Например, сплав Ni–Ir, в молярном соотношении 1:1 более активен в реакции выделения кислорода,

по сравнению с электродами из чистого никеля и иридия. В промышленных электролизерах использование электродов с высоким содержанием иридия не всегда экономически оправдано.

Для чистого никеля в 7,5 М растворе КОН при 25°C при плотностях тока  $5 \cdot 10^{-3}$  мА/см<sup>2</sup> – 1 мА/см<sup>2</sup> коэффициенты  $b/2,303 = \frac{1}{2} RT/F$ ,  $a = 0,35$ ; при плотностях тока 1 мА/см<sup>2</sup> – 50 мА/см<sup>2</sup> коэффициенты  $b/2,303 = 3 RT/F$ ,  $a = 1,30$ ; при плотностях тока 50–300 мА/см<sup>2</sup> коэффициенты  $b/2,303 = 2 RT/F$ ,  $a = 1,08$ . В зависимости от плотности тока, поверхность чистого никелевого электрода покрыта оксидами Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO<sub>2</sub>. Установлено, что наименьшее перенапряжение реакции выделения кислорода наблюдается, если потенциал перехода «металл/низший оксид», «низший оксид/высший оксид» близок или более отрицателен по сравнению с равновесным кислородным потенциалом, равным 1,4 В. Например, электрод с поверхностными оксидами Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является одним из наиболее активных, поскольку потенциал полуреакции «Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>» равен 1,434 В. Для увеличения электропроводности, электрокатализаторы на основе оксидов никеля допируют литием.

В отличие от реакции выделения водорода, развитие поверхности анодов не оказывает столь значительного эффекта на снижение перенапряжения реакции выделения кислорода. При этом электроды с пористым никелевым покрытием, сформированным из суспензии никелевого или никель-кобальтового порошка из гальванической ванны для никелирования и осаждения никель-кобальтового покрытия, показывают высокую каталитическую активность без дополнительного модифицирования катализаторами анодных процессов. Данный эффект может быть объяснен тем, что на высокоразвитой поверхности происходит активное окисление частиц никеля или никеля-кобальта, т.е. активное формирование высокоразвитой поверхности оксидов со значением потенциалов, близких к оптимальным.

Альтернативой металлическим электродам с оксидами, образующимися в результате естественного окисления поверхности атомарным кислородом, являются смешаннооксидные катализаторы со структурой типа шпинели или перовскитов.

Наиболее устойчивыми в условиях щелочного электролиза, в сочетании с относительно низкой стоимостью и высокой каталитической активностью являются никель-кобальтовая ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) и кобальтовая шпинели ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Основным недостатком шпинелей является их растворение при отключении электролизера. Шпинели представляют собой фазу, отличающуюся от смеси оксидов металлов, входящих в их состав. Для шпинелей общего вида  $\text{KA}_2\text{O}_4$  ионы металла К занимают тетраэдрическую позицию структурной решетки, ионы А – октаэдрическую. Формула химического состава шпинели  $\text{KA}_2\text{O}_4$  представляет собой упрощенный вариант. По данным разных исследователей состав шпинелей может быть представлен в виде  $[\text{Co}^{2+}_x\text{Co}^{3+}_{1-x}]_{\text{тетр.}}[\text{Ni}^{2+}_y\text{Ni}^{3+}_{1-y}\text{Co}^{3+}]_{\text{окт.}}\text{O}_4$ ,  $[\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Co}^{3+}_y]_{\text{тетр.}}[\text{Ni}^{2+}_y\text{Co}^{3+}_{1-y}]_{\text{окт.}}\text{O}_4$  или  $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x]_{\text{тетр.}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Co}^{3+}_{2-x}]_{\text{окт.}}\text{O}_4$ .

Каталитический эффект шпинелей связывают с тем, что потенциал перехода  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  близок к 1,4 В, то есть, равновесному потенциалу выделения кислорода.

Шпинели по сравнению со смесями оксидов тех же металлов обладают более высокой собственной электронной проводимостью и оптимальным строением кристаллической решетки, обеспечивающей транспорт атомарного кислорода. При этом каталитическая активность и электронная проводимость зависят от способа синтеза шпинели и варьируются в широких пределах.

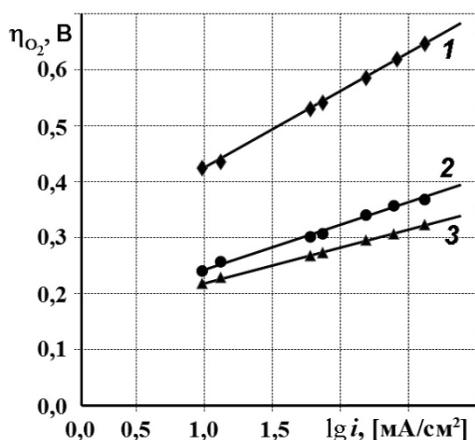
Известно несколько методов формирования анодов с катализаторами типа шпинели: термическое разложение гидроксидов или нитратов никеля и кобальта, электролитическое соосаждение сплава никель-кобальт с последующим окислением, вакуумное напыление с последующим пиролизом. Основной задачей, которую необходимо решать при изготовлении анода с катализатором типа шпинели, является формирование именно фазы шпинели, а не смеси структурных оксидов. Наиболее известным методом формирования шпинели является термическое разложение нитратов никеля и кобальта. В соответствии с этим методом готовят растворы нитратов никеля и кобальта в этиловом, изопропиловом или изобутиловом спирте. Раствор наносят на подложку распылением и высушивают при 60–80°C. Далее подложку с нитратами помещают в муфельную печь и нагревают до 200–250°C, увеличивая температуру со скоростью 2°C каждые 15 минут. Окончательное разложение проводят в течение нескольких часов при

300–350°C. Для формирования плотного слоя шпинели на поверхности гладкого никелевого электрода, данную процедуру необходимо повторять 30–40 раз. Если в качестве подложки использовать электрод с пористым никель-кобальтовым покрытием и электрод, полученный спеканием никель-кобальтового порошка, спиртовой раствор нитратов никеля и кобальта заполняет пористую или капиллярную структуру покрытия, и процедуру пропитки/отжига достаточно повторить 3–5 раз.

Высокой каталитической активностью в РВК обладают катализаторы со структурой перовскита, имеющие общую формулу  $KA_2O_4$ , где К – ионы никеля, кобальта, железа, А – ионы металл группы лантаноидов. Например, поляризационная кривая катализатора  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  имеет два тафельских наклона: в области низких перенапряжений 65–95 мВ/дек и в области более высоких перенапряжений 120 мВ/дек.

Каталитическая активность сложнооксидных катализаторов анодных процессов со структурой типа шпинели и перовскита сопоставима, но присутствие в составе перовскитов редкоземельных металлов определяет их большую стоимость и меньшее распространение.

На рисунке 2.19 приведены примеры поляризационных кривых различных типов анодов щелочных электролизеров воды.



**Рис. 2.19. Поляризационные кривые реакции выделения кислорода на различных типах катодов:**

1 – гладкий никель; 2 – электрод с пористым Ni-покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным  $NiCo_2O_4$

В таблице 2.6 приведены кинетические параметры уравнения Тафеля некоторых электродов с катализаторами реакции выделения водорода.

Таблица 2.6

**Параметры уравнения Тафеля катализаторов  
анодного выделения кислорода**

Номер варианта	Катализатор (компактный материал, %)	$b$ , В	Плотность тока обмена, $i_0$ , А/см <sup>2</sup>
1	100 Ni	0,062	$2,30 \cdot 10^{-7}$
2	75 Ni–25 Ir	0,067	$8,80 \cdot 10^{-7}$
3	50 Ni–50 Ir	0,086	$2,00 \cdot 10^{-5}$
4	25 Ni–75 Ir	0,064	$6,00 \cdot 10^{-7}$
5	100 Ir	0,065	$5,00 \cdot 10^{-8}$
6	75 Ni–25 Ru	0,050	$2,40 \cdot 10^{-8}$
7	NiCo	0,114	$4,60 \cdot 10^{-5}$
8	NiFe	0,064	$4,70 \cdot 10^{-7}$
9	NiTl	0,094	$2,80 \cdot 10^{-6}$
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,147	$5,62 \cdot 10^{-7}$
11	Ni (пена)	0,141	$3,29 \cdot 10^{-3}$
12	NiCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,065	$8,38 \cdot 10^{-4}$
13	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0,075	$2,65 \cdot 10^{-7}$
14	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,047	$1,80 \cdot 10^{-6}$
15	Ni <sub>8</sub> P <sub>3</sub>	0,086	$3,71 \cdot 10^{-3}$
16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,061	$2,77 \cdot 10^{-7}$
17	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	0,158	$7,30 \cdot 10^{-6}$
18	La <sub>0,2</sub> Ca <sub>0,8</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	0,123	$3,88 \cdot 10^{-7}$

**Пример 2.11.** Рассчитайте перенапряжение выделения кислорода на NiCo сплаве при плотности тока  $i = 0,5$  А/см<sup>2</sup>.

**Решение.** Для расчета перенапряжения выделения кислорода используем уравнение Тафеля (2.45) и данные табл. 2.6, в которой для указанного сплава параметр  $b = 0,114$  В, а плотность тока обмена  $i_0 = 4,60 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

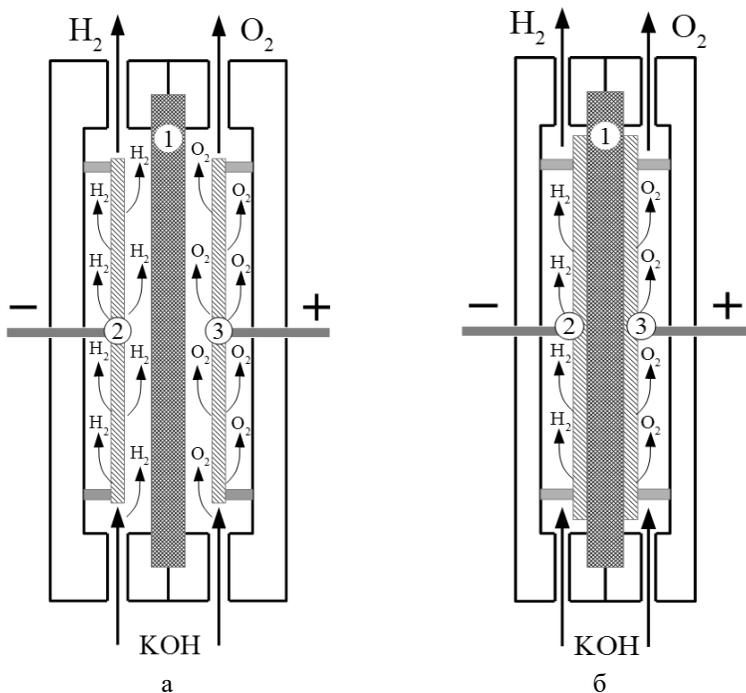
Рассчитываем параметр  $a = -b \lg(i_0) = -0,114 \cdot \lg(4,6 \cdot 10^{-5}) = 0,836$ .

Из уравнения Тафеля следует:

$$\eta = a + b \lg i = 0,836 + 0,114 \lg(0,5) = 0,870 \text{ В.}$$

### 2.3.2. Электролиты и диафрагменные материалы

В щелочном электролизе воды используются два основных типа конструкций электролизных ячеек, из которых собирается электролизная батарея: а) традиционная схема «с зазором» и б) появившаяся относительно недавно схема «с нулевым зазором». Они представлены на рис. 2.20.



**Рис. 2.20. Основные типы щелочных электролизных ячеек:**

а – электролитическая ячейка «с зазором»;

б – электролитическая ячейка с «нулевым зазором»

В схеме (а) при низких плотностях тока присутствие газовой фазы водорода и кислорода существенно увеличивает удельное сопротивление электролита и потери напряжения на преодоление его сопротивления в пространстве между электродами 2 и 3 и диафрагмой 1. Одним из направлений по снижению газонаполнения электролита является обеспечение отвода образующихся

газов с тыльной стороны электрода. Этого достигают применением перфорированных, сетчатых и/или пористых электродов, а также изменением конструкции электролизной ячейки. При увеличении плотности тока растет газонаполнение в анодной и катодной камерах. При этом по высоте электрода могут реализовываться все режимы двухфазных потоков: от пузырькового до снарядного и дисперсно-кольцевого режима, что приводит к резкому снижению электропроводности электролита и, как следствие, к нарушению тепломассообменных процессов в электролизере. По этой причине в последние годы такие конструкции ячеек используются все реже.

В схеме (б) с «нулевым зазором» заложена конструкция ячейки, подобная используемой в ТПЭ электролизере: сетчатые или пористые электроды прижимаются непосредственно к разделительной перегородке, обеспечивающей тыльный отвод газа. В этой конструкции отсутствует газонаполненное межэлектродное пространство, что приводит к уменьшению омических потерь, и появляется возможность работать при больших плотностях тока. Однако в данной конструкции возникает дополнительное сопротивление  $R_K$  – контактное сопротивление на границе электрод-диафрагма, величина которого иногда достигает существенных значений.

Потери напряжения в межэлектродном пространстве вызваны сопротивлением свободного электролита ( $R_3$ ) и диафрагмы ( $R_d$ ). В щелочном электролизе для разделения катодного и анодного пространства используют пористые диафрагменные материалы, поры которых заполнены электролитом. С этой точки зрения диафрагму рассматривают, как дополнительное к электролиту сопротивление.

Потери напряжения в электролите связаны не только с преодолением сопротивления электролита, но также зависят от плотности тока и расстояния между электродами.

Обычно вклад потерь в межэлектродном пространстве составляет 30–35% от общих потерь напряжения электролизной ячейки.

Для планарных электролизеров с равными по площади электродами величина потерь напряжения в свободном электролите может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta U_{\text{Э}} = I \cdot R_{\text{Э}} = \frac{K_{\Gamma} \cdot i l}{\kappa}, \quad (2.130)$$

где  $K_{\Gamma}$  – коэффициент газонаполнения;  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $l$  – межэлектродное расстояние, м;  $\kappa$  – удельная электропроводность электролита, См/м.

Для электролизеров коаксиальной конструкции с радиусом внутреннего  $R_1$  и внешнего  $R_2$  электродов:

$$\Delta U_{\text{Э}} = I \cdot R_{\text{Э}} = \frac{K_{\Gamma} \cdot i}{\kappa R_1} \cdot 2,31 \lg \frac{R_2}{R_1}. \quad (2.131)$$

Коэффициент газонаполнения  $K_{\Gamma}$  может быть рассчитан по формуле:

$$K_{\Gamma} = \frac{1}{1 - 1,78 \Gamma + \Gamma^2}, \quad (2.132)$$

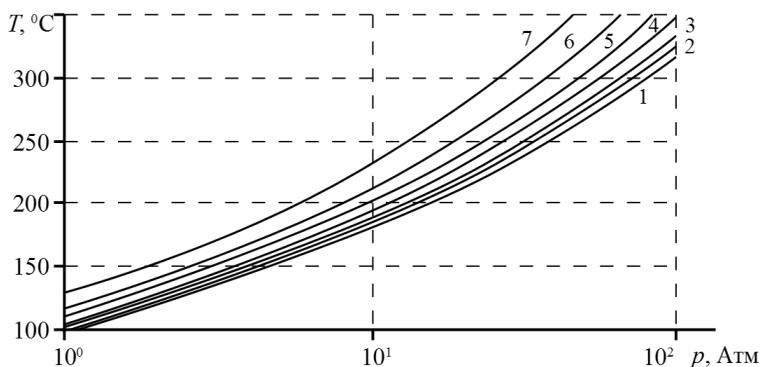
где  $\Gamma$  – газонаполнение электролита, равное отношению объема газовых пузырьков к общему объему газонаполненного электролита:

$$\Gamma = \frac{V_{\Gamma}}{V_{\Gamma} + V_{\text{ж}}}. \quad (2.133)$$

В зависимости от конструкции электролизной батареи и эксплуатационных параметров электролиза величина  $K_{\Gamma}$  может достигать значения 2 при приблизительно 35% газонаполнении электролизной ячейки.

При высоких температурах следует отличать газонаполнение электролита, вызванное непосредственно электролизом, от газонаполнения, вызванного кипением раствора. На рисунке 2.21 приведена диаграмма фазовых переходов раствора КОН. Цифры на рисунке соответствуют точкам кипения раствора КОН при различных давлениях для следующих массовых концентраций электролита: 2–10 масс. %, 3–20 масс. %, 4–30 масс. %, 5–40 масс. %, 6–50 масс. %, 7–60 масс. %. Цифра 1 относится к чистой воде.

Например, из рис. 2.21 следует, что при атмосферном давлении температура кипения раствора электролита с массовой концентрацией 50 масс. % составляет 120°C, для раствора с концентрацией 60 масс. % – 130°C.



**Рис. 2.21. Диаграмма фазовых переходов растворов КОН в зависимости от температуры и давления**

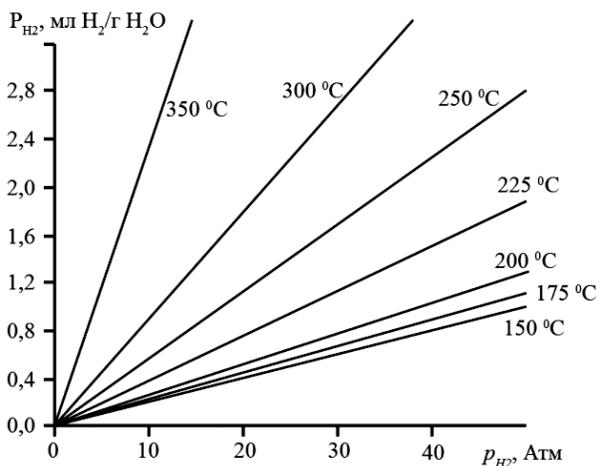
Несмотря на то, что количество выделяющихся газов в анодной и катодной камере точно определяется законом Фарадея, расчет газонаполнения в межэлектродном пространстве по высоте камеры является достаточно сложной многофакторной задачей.

С ростом температуры увеличивается объем газов, как за счет их расширения, так и вследствие повышения парциального давления паров воды, насыщающих газы. При температурах до 70–80°C газонаполнение меняется незначительно, но возрастает при повышении температуры до 100–105°C. Таким образом, повышение температуры электролиза до 100°C и выше должно сопровождаться повышением давления.

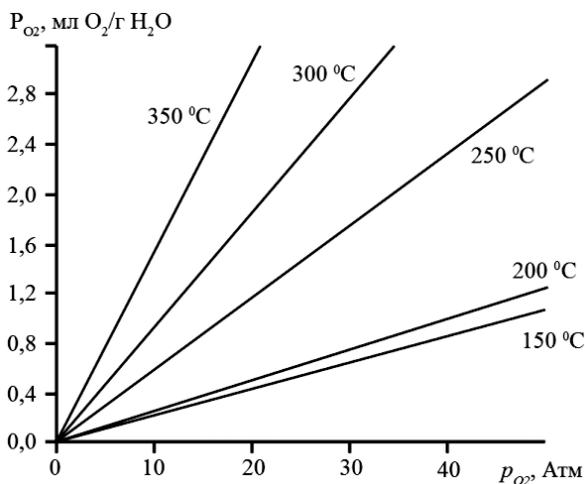
При повышении температуры снижается вязкость электролита, что способствует увеличению подвижности пузырьков газа, т.е. в условиях гравитации – уменьшению газонаполнения.

Кроме вязкости раствора, на скорость подъема газовых пузырьков влияет их размер, который зависит от поверхностного натяжения электролита на поверхности электрода. Пузырьки наибольших размеров выделяются при потенциале электрода, близком к потенциалу нулевого заряда. Краевой угол и размеры пузырьков уменьшаются при более электроотрицательном и электроположительном потенциалах, относительно потенциала нулевого заряда.

С ростом давления увеличивается растворимость генерируемых газов в электролите (см. рис. 2.22), что может привести к снижению газонаполнения электролита.



а



б

**Рис. 2.22. Зависимость растворимости водорода (а) и кислорода (б) от их парциального давления при различных температурах**

Для получения более точных данных по газозаполнению электролизных камер необходимо проводить экспериментальные исследования для каждого электролизера определенной конструкции, укомплектованного определенным типом электродов и диафрагм.

Одним из наиболее эффективных способов уменьшения газонаполнения является организация искусственной циркуляции электролита через электролизную батарею, при этом следует учитывать, что энергозатраты на циркуляционные насосы повышают энергозатраты на электролизную установку в целом.

В качестве *электролита* в щелочном электролизе используют водные растворы КОН, реже NaOH, электропроводность которых зависит от концентрации электролита, температуры, и в меньшей степени от давления. С ростом концентрации эквивалентная электропроводность указанных электролитов снижается в соответствии с табл. 2.7, из которой видно, что электропроводность КОН значительно превосходит электропроводность NaOH во всем диапазоне концентраций. Использование NaOH обусловлено экономическими соображениями.

Таблица 2.7

**Зависимость эквивалентной электропроводности электролитов щелочных электролизеров**

Нормальная концентрация электролита, моль/л	Эквивалентная электропроводность, $\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль		Нормальная концентрация электролита, моль-экв/л	Эквивалентная электропроводность, $\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль	
	КОН	NaOH		КОН	NaOH
0,001	234	208	3	140,6	108,0
0,01	228	200	5	105,8	69,0
0,1	213	183	10	44,8	20,2

При повышении температуры удельная электропроводность растворов КОН и NaOH возрастает (табл. 2.8 и 2.9) в результате снижения их вязкости. Как видно из табл. 2.8 и 2.9 максимальной удельной электропроводностью при температуре 80°C обладают растворы NaOH с массовой долей около 25% и растворы КОН с массовой долей около 35%.

Для приближенных расчетов вместо уравнения Аррениуса (2.60) для водных растворов электролитов в очень узких интервалах температур зависимость их удельной электропроводности

от температуры можно считать линейной с постоянным температурным коэффициентом проводимости  $k_t$ :

$$\kappa_{t_2} = \kappa_{t_1} [1 + k_t(t_2 - t_1)], \quad (2.134)$$

где  $\kappa_{t_1}$  и  $\kappa_{t_2}$  – удельные электропроводности электролита при температуре  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

Таблица 2.8

**Зависимость удельной электропроводности растворов NaOH от концентрации и температуры, к, См/м**

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация NaOH, масс.%				
	15	20	25	30	35
50	0,635	0,663	0,632	0,562	0,512
55	0,685	0,724	0,700	0,638	0,590
60	0,750	0,786	0,775	0,718	0,664
65	0,800	0,855	0,847	0,796	0,745
70	0,853	0,919	0,919	0,857	0,833
75	0,861	0,982	0,990	0,952	0,971
80	0,956	1,040	1,063	1,032	0,989

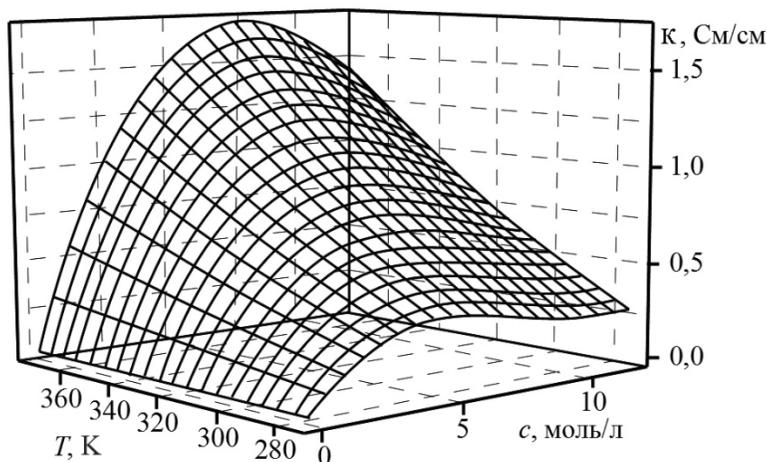
Таблица 2.9

**Зависимость удельной электропроводности растворов KOH от концентрации и температуры, к, См/м**

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация KOH, масс.%				
	20	25	30	35	40
50	0,800	0,906	0,960	0,930	0,867
55	0,852	0,965	1,012	1,000	0,940
60	0,910	1,031	1,085	1,076	1,020
65	0,956	1,083	1,153	1,149	1,095
70	1,012	1,156	1,209	1,222	1,212
75	1,076	1,220	1,290	1,295	1,250
80	1,134	1,266	1,357	1,368	1,326

Температурный коэффициент  $k_t$  зависит от типа электролита, его концентрации и диапазона температур. Для концентраций КОН в области максимальных значений электропроводности  $k_t$  изменяется в диапазоне от 0,013 до 0,018. Для NaOH этот диапазон составляет от 0,016 до 0,038.

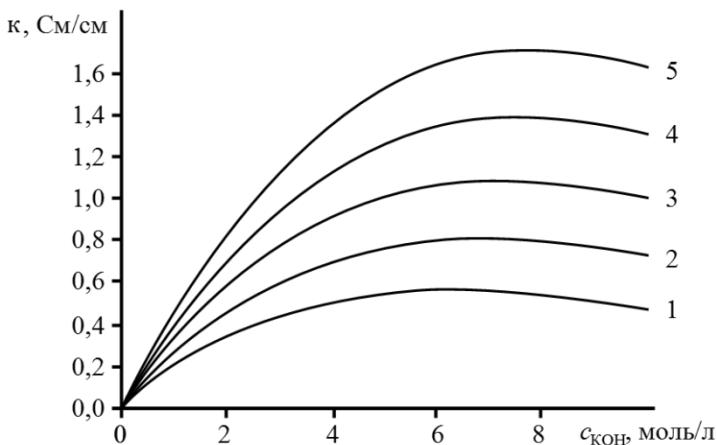
При атмосферном давлении зависимость удельной электропроводности электролита от температуры и концентрации в отсутствие электролиза представлена диаграммой, приведенной на рис. 2.23.



**Рис. 2.23. Зависимость удельной электропроводности раствора КОН от температуры и концентрации при атмосферном давлении**

Как видно из рис. 2.23 и 2.24, с увеличением температуры значение максимальной удельной электропроводности смещается в область более высоких концентраций. Например, при 80°C максимальной электропроводностью обладает 6 М раствор КОН, а при 100°C – 8 М КОН.

При концентрациях, соответствующих максимальным значениям проводимости электролита (см. рис. 2.24), его удельная электропроводность меняется незначительно, поэтому при работе электролизера допустимы некоторые отклонения концентрации без заметного роста потерь напряжения на преодоление омического сопротивления электролита.



**Рис. 2.24.** Зависимость удельной электропроводности раствора КОН от концентрации при различных температурах:  
 1 – 25°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C, 4 – 80°C, 5 – 100°C

*Потери напряжения на диафрагме.* В щелочных электролизерах используются пористые диафрагмы. Потери напряжения в электролизной ячейке на преодоление сопротивления диафрагмы  $R_{\text{д}}$  пропорциональны плотности тока  $i$  и подчиняются закону Ома:

$$\Delta U_{\text{д}} = R_{\text{д}} \cdot I = \rho_{\text{д}} \cdot l_{\text{д}} \cdot i = \frac{1}{\kappa_{\text{д}}} \cdot l_{\text{д}} \cdot i, \quad (2.135)$$

где  $\rho_{\text{д}}$  – удельное сопротивление диафрагмы, Ом·см;  $l_{\text{д}}$  – толщина диафрагмы, см;  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $\kappa_{\text{д}}$  – удельная электропроводность диафрагмы, См/см.

Удельная электропроводность диафрагмы, заполненной электролитом,  $\kappa_{\text{д}}$  ниже по сравнению с чистым электролитом  $\kappa$ , и определяется ее пористостью и характером распределения пор по их размерам.

Пористость или отношение объема пор  $V_{\text{п}}$  к общему объему образца  $V_0$  определяется следующим образом:

$$\Pi = V_{\text{п}}/V_0 = V_{\text{п}}/(V_{\text{п}} + V_{\text{т}}), \quad (2.136)$$

где  $V_{\text{т}}$  – объем твердой фазы.

При статистическом описании пористой структуры ее основными параметрами служат плотность распределения пор по

размерам  $f(r)$  и функция распределения объема пор по радиусам  $V(r)$ . Эти функции связаны между собой соотношением:

$$V(r) = \int_0^{\infty} f(r) dr. \quad (2.137)$$

Наибольший практический интерес представляет интегральная функция распределения объема пор по радиусам  $V(r)$ , так как она более полно характеризует неоднородность структуры реальных пористых тел. Наряду с интегральной функцией (2.137) часто используют дифференциальную форму функции распределения объема пор по радиусам  $dV(r)/dr$ .

Плотность распределения пор по размерам  $f(r)$  определяется экспериментально такими методами, как ртутная порометрия, капиллярная конденсация или контактная эталонная порометрия. По этой причине функции  $V(r)$  и  $dV(r)/dr$  часто называют интегральными и дифференциальными порометрическими кривыми или порограммами.

Если задаваться цилиндрической моделью пор диафрагмы, то пористость определяется по плотности распределения пор  $f(r)$  с помощью соотношения

$$\Pi = \pi N \beta \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr = \pi N \beta r^2, \quad (2.138)$$

где  $N$  – число пор, приходящихся на единицу поверхности производного сечения пористого тела,  $\beta$  – извилистость пор, определяемая экспериментально микроскопическими методами как усредненное по сечению отношение истинной длины поры к ее проекции на выделенную ось:  $\beta = dl/dx$ .

Удельная электропроводность пористых диафрагм связана с их максимальной пористостью соотношением Арчи:

$$\kappa_D = \kappa \Pi^m, \quad (2.139)$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность свободного электролита,  $m$  – экспериментальный фактор монолитности, находящийся в пределах  $1,3 < m < 3,8$  и учитывающий фактор извилистости пор.

### *Диафрагменные материалы и способы синтеза*

Традиционным материалом для ВЩЭ являлся асбест. Он представляет собой природное волокнистое ископаемое, состоящее из гидратированных силикатов магния, железа, кальция и натрия. При изготовлении диафрагменных материалов для щелочного электролиза применяют хризотилковый асбест, который условно можно описать формулой  $\text{H}_4\text{MgSi}_2\text{O}_9$ . Такой асбест состоит из волокон диаметром несколько нанометров и длиной от долей до 50 мм. Главным недостатком диафрагменных тканей из хризотилового асбеста является его недостаточная устойчивость в концентрированных растворах щелочей при повышенных температурах, постепенное осыпание материала при долговременном использовании и, самое главное, практически полное исчерпание запасов длиноволокнистого и средноволокнистого (10–30 мм) асбеста. Различают физический и химический механизм потери стабильности асбестовых диафрагм и диафрагменных тканей. Физический механизм связан с возникновением газовых пузырей в диафрагме и, соответственно, возникающим ростом падения напряжения, химический – с процессом коррозии, интенсивность которой резко увеличивается при повышении температуры. Химический процесс коррозии становится особенно интенсивным при температурах выше 80°C.

На разных этапах предпринимались попытки увеличить рабочий интервал температур и придать асбесту более стабильные свойства. Главным направлением модифицирования является пропитка диафрагм щелочестойкими полимерами и/или введение в состав электролита специальных добавок.

Описанные способы модифицирования асбеста имеют существенные недостатки: гидрофильные полимеры недостаточно устойчивы к воздействию горячих концентрированных растворов щелочей, а использование гидрофобных полимеров приводит к значительному снижению удельной электрической проводимости диафрагм.

Принципиально иной подход к созданию диафрагм для щелочных электролизеров – это создание диафрагменных материалов без использования асбеста.

В разное время предпринимались попытки создать керамическую диафрагму. Диафрагмы на основе неорганических оксидов

можно изготавливать, например, спеканием никелевого порошка с последующим окислением. Такие диафрагмы отличаются хорошей электропроводностью в первые часы работы, достаточно просты в изготовлении и не требуют привлечения сложного оборудования или дорогостоящих материалов. Они не нашли широкого применения, поскольку в процессе эксплуатации происходит достаточно быстрое восстановление никеля, приводящее к «короткому замыканию» на ячейке.

Наиболее перспективными для использования в щелочных электролизерах, особенно работающих при повышенных давлениях, являются пористые диафрагмы, изготовленные на основе щелочестойких полимеров. Такие полимеры как политетрафторэтилен (ПТЭФ), средне и высокомолекулярные полисульфоны на основе дифенилолпропана (ПСФ), полифениленсульфиды (ПФС), обладают высокой химической стойкостью в концентрированных растворах щелочей и могут быть использованы для изготовления пористых полимерных диафрагм. Однако применение указанных полимеров в чистом виде затруднительно вследствие их гидрофобности, что является причиной высокого сопротивления поглощению электролита и высоких удельных сопротивлений. Для придания гидрофильных свойств полимеру используют либо «прививку» гидрофильных функциональных групп (карбокислых групп, сульфогрупп и др.), либо вводят в состав диафрагм неорганические наполнители.

Первый вариант не нашел широкого применения, поскольку в концентрированных горячих растворах щелочей связь «полимерная цепь – функциональная группа» устойчива лишь ограниченное время. Метод придания гидрофильных свойств введением порошкообразного гидрофильного наполнителя, совмещенный с процессом фазовой инверсии, доведен до промышленного исполнения. В качестве гидрофильного наполнителя используют оксиды циркония, титана, магния, сурьмы, полисурьмяную кислоту, титанат калия или бария, среди которых наиболее распространенными являются  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ . Например, диафрагма с гидрофильным наполнителем  $ZrO_2$  выпускается компанией «Agfa» под торговой маркой «Zirfon®Pearl».

Полимерные диафрагмы на основе ПСФ с порошкообразными гидрофильными наполнителями  $ZrO_2$  либо  $TiO_2$  изготавливают методом фазовой инверсии. Готовят раствор полимера в органическом растворителе, например, диметилацетамиде. В рас-

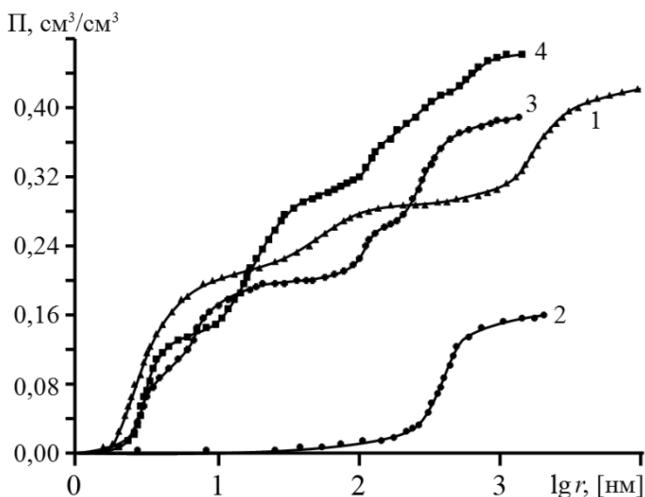
творе полимера суспендируют порошок гидрофильного наполнителя, содержание которого в конечной диафрагме составляет 50–70 масс. %. Полученный таким образом формующий раствор диафрагмы наносят на полимерную (например, полиамидную) сетку необходимой толщины. Непосредственно процесс фазовой инверсии проводят в коагуляционной ванне, заполненной водой. При погружении в воду происходит замена растворителя полимера гидрофильным наполнителем, сопровождающаяся фиксацией полимерных цепей и формированием бипористой структуры. Часть пор соответствует полимерной матрице и формируется в результате вымывания растворителя, другая часть пор относится к гидрофильному наполнителю. Пористость диафрагм варьируют соотношением полимер/гидрофильный наполнитель, скоростью фазовой инверсии (температурой и составом коагуляционной ванны). В некоторых вариантах в состав формующего раствора вводят поробразующий агент ПО, например, поливинилпирролидон (ПВП), вымываемый на стадии фазовой инверсии.

На рисунке 2.25 показаны интегральные порометрические кривые диафрагм на полимерной основе.

Для сравнения приведена порометрическая кривая 1 асбестовой диафрагмы, которую можно охарактеризовать широким диапазоном распределения пор по размерам: от десятков нанометров до десятков микрометров. Мелкие поры за счет высоких капиллярных давлений удерживают электролит в диафрагме при высоких перепадах температур и давлений на ней, а крупные обеспечивают высокую электропроводность в щелочных растворах.

Порометрическая кривая 2 представляет собой исходную полисульфовую диафрагму, синтезированную методом фазовой инверсии и не содержащую гидрофильный наполнитель или порообразователь. Ее максимальная пористость составляет всего 16%, средний радиус пор около  $10^{3.5}$  нм.

При введении гидрофильного наполнителя качественно меняется ход порометрических кривых: диапазон распределения пор расширяется, и происходит увеличение пористости. Так при добавлении в полисульфон 33 мас.%,  $\text{TiO}_2$  ее максимальная пористость возрастает до 40% и появляются поры в диапазоне от  $10^{1.5}$  до  $10^4$  нм, а при введении ПО пористость возрастает до 47% (кривые 3,4).



**Рис. 2.25. Интегральные кривые распределения пор по радиусам для диафрагм:**

1 – асбокартон; 2 – полисульфон 100 мас.%; 3 – полисульфон 33 мас.%,  $\text{TiO}_2$  67 мас.%; 4 – полисульфон 27,15 мас.%,  $\text{TiO}_2$  63,35 мас.%, поливинилпирролидон 9,5 мас.%;

обозначения по осям:  $\Pi$  – пористость,  $\text{см}^3/\text{см}^3$ ;  $r$  – радиус пор, нм

В таблице 2.10 приведены экспериментальные удельные электропроводности рассмотренных выше полимерных диафрагм на основе полисульфона с наполнителем  $\text{TiO}_2$ , а также диафрагмы «Zirfon®Pearl» на основе полифенилсульфида с наполнителем  $\text{ZrO}_2$ .

По величине относительной удельной электропроводности диафрагмы и чистого электролита можно рассчитать величину  $m$  в уравнении Арчи (2.139) для температур 18 и 80°C.

В последние годы достигнуты значительные результаты в области разработок анионообменных мембран (АОМ) для щелочных топливных элементов.

В качестве привитых ионообменных групп рассматриваются: пиридиевые, аминиевые, фосфониевые, сульфониевые, имидазольные, гуанидиновые. Четвертичные аммониевые группы более химически и термически устойчивы, чем четвертичные группы фосфония и третичные группы сульфония. Тем не менее, было доказано, что фосфониевые группы более устойчивы в растворах щелочей по сравнению с четвертичными аммониевыми группами.

**Удельная электрическая проводимость диафрагм  
в 6 М растворе КОН**

Диафрагма	П, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Удельная электро- проводность 6М КОН, κ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	
		18°С	80°С
Раствор 6М КОН	1,0	0,565	1,37
Диафрагменный асбокартон	0,42	0,069	0,270
Полисульфон+TiO <sub>2</sub> +ПВП	0,47	0,075	0,287
Полисульфон+TiO <sub>2</sub>	0,40	0,059	0,220
Полисульфон	0,16	0,025	0,083
Полифенилсульфид (Zirfon®Pearl)	0,50	0,078	0,292
АОМ (1М КОН)	беспо- ристая	0,065	0,140

На основании аналогии с твердым полимерным электролитом были выдвинуты следующие возможные механизмы переноса гидроксид-иона в АОМ: механизм Гротгуса («эстафетный» механизм), миграция, диффузия, конвекция, «хопинг». По аналогии с движением протона в водных растворах выдвинуто предположение о том, что OH<sup>-</sup> транспортируются в АОМ по «эстафетному» механизму. Согласно этому механизму гидроксид-ион диффундирует через сеть водородных связей молекул воды путем образования/расщепления ковалентных связей.

Было высказано предположение, что движение гидратированного иона гидроксида сопровождается гипер-координирующей молекулой воды. Появление другой электроно-донорной молекулы воды приводит к перестройкам водородных связей, реориентации и переносу иона водорода с последующим формированием тетракоординируемой молекулы воды.

К настоящему времени создано несколько типов коммерчески доступных анионообменных мембран (см. табл. 2.10), работающих в области низких концентраций электролита 0,1–1,0 М КОН.

**Пример 2.12.** Определите, на сколько уменьшается удельная электропроводность асбестовой диафрагмы, заполненной 6 М раствором КОН, по сравнению с чистым раствором КОН при

температурах 18°C и 80°C. Рассчитайте коэффициент монолитности  $m$  при температуре 80°C. Воспользуйтесь данными табл. 2.10.

**Решение.** Из данных табл. 2.10 следует, что при температуре 18°C удельная электропроводность асбестовой диафрагмы уменьшается в  $\kappa_d/\kappa = 0,069/0,565 = 0,122$  раз, то есть составляет 12,2% от удельной электропроводности 6 М раствора КОН. При температуре 80°C это соотношение составляет  $\kappa_d/\kappa = 0,270/1,37 = 0,197$ . Для определения коэффициента монолитности воспользуемся уравнением (2.139), из которого следует, что при температуре 80°C  $\Pi^m = 0,270 / 1,37 = 0,197$ . Учитывая, что  $\Pi = 0,42$ , расчетная величина  $m = 1,87$ .

**Пример 2.13** Определите омические потери на диафрагме «Zirfon®Pearl» толщиной 0,50 мм при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> и температуре 80°C.

**Решение.** Из уравнения (2.135)  $\Delta U_D = \frac{1}{\kappa_D} \cdot l_D \cdot i = 1/0,292 \text{ (Ом см)} \cdot 0,05 \text{ (см)} \cdot 0,5 \text{ (А/см}^2\text{)} = 0,084 \text{ В}$ .

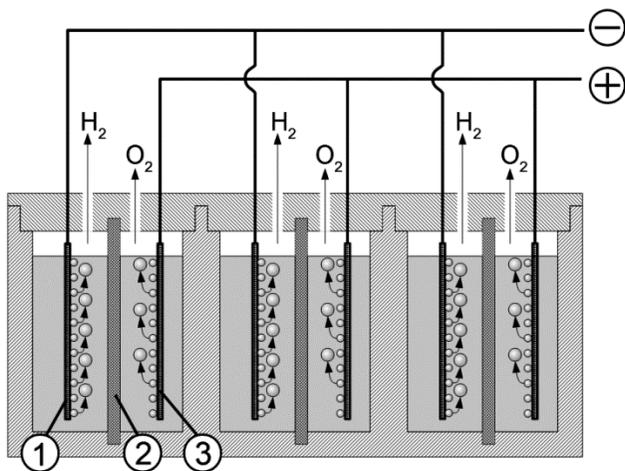
### *2.3.3. Основные типы конструкции электролизных батарей*

Конструкция электролизных батарей со щелочным электролитом, состоящих из набора электролизных ячеек для обеспечения заданной производительности, модернизировалась многократно. Известные типы электролизеров можно разделить по схеме подключения, типу подачи электролита (с естественной или принудительной циркуляцией), взаимному расположению электродов и диафрагм, и их геометрии. Щелочные электролизеры также могут быть классифицированы по способу разделения генерируемых газов: бездиафрагменные (например, купольного типа), диафрагменные и без разделения газов. Бездиафрагменные электролизеры характеризуются высоким энергопотреблением и последние из них были выведены из эксплуатации несколько десятилетий назад. Электролизеры без разделения газов, генерирующие взрывоопасную смесь водорода и кислорода, то есть гремучий газ (в иностранной литературе ННО газ, газ Брауна), разрабатываются в настоящее время, но, несмотря на различие конструк-

ций, представляют высокую потенциальную опасность. В настоящем разделе рассмотрены только диафрагменные электролизеры.

По типу электрического подключения электродов различают: *монополярные* и *биполярные электролизеры*.

*Монополярные электролизеры* изготавливают баночного (ящичного) типа. Из рисунка 2.26 видно, что каждый катод подключен к отрицательной шине, а каждый анод к положительной.



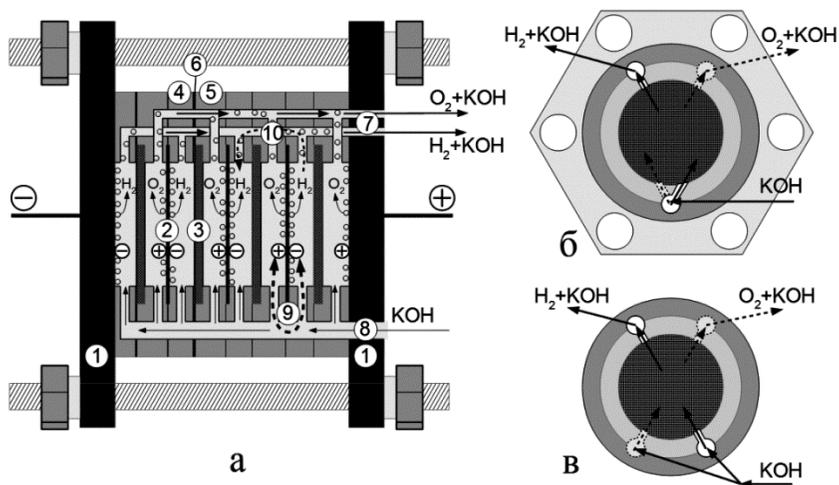
**Рис. 2.26. Монополярный электролизер ящичного типа:**

1 – катод; 2 – диафрагма; 3 – анод

Монополярная батарея щелочного электролизера подчиняется закону Ома для постоянного тока при параллельном соединении проводников (электролитических ячеек). Напряжение на всех электролитических ячейках одинаково,  $U_1 = U_2 = \dots = U_N$ . Сила тока в месте подключения к источнику тока равна сумме токов на отдельных ячейках  $I_\Sigma = I_1 + I_2 + \dots + I_N$ . Величина, обратная сопротивлению всей батареи, равна сумме обратных сопротивлений каждой ячейки электролизера:  $1/R_\Sigma = 1/R_1 + 1/R_2 + \dots + 1/R_N$ . При параллельном соединении ячеек, их общее сопротивление меньше, чем сопротивление каждой отдельной ячейки. Например, если сопротивление каждой ячейки равно  $R_1$ , то суммарное сопротивление монополярной батареи из трех ячеек равно  $R_\Sigma = R_1/3$ . В настоящее время монополярные электролизеры со щелочным электролитом используются достаточно редко.

Высокопроизводительные электролизеры биполярного типа обладают рядом преимуществ перед монополярными: нет необходимости значительно повышать силу тока, упрощается схема подключения электролизера к источнику тока. Монополярные электролизеры обычно рассчитаны на большой ток и малые напряжения, биполярные – на сравнительно небольшой ток и высокие напряжения.

На рисунке 2.27 изображена схема биполярного электролизера без выносных электродов.



**Рис. 2.27. Биполярный щелочной электролизер без выносных электродов и одним каналом подачи электролита:**

а – поперечный разрез: 1 – концевые электроды; 2 – биполярные электроды; 3 – диафрагменный материал; 4, 5 – диафрагменная и биполярная рама; 6 – уплотнения; 7 – каналы отвода водорода и кислорода; 8 – общий канал подвода электролита; 9, 10 – возможный путь взаимного загрязнения газов или утечек тока;

б – продольный разрез электролизной батареи с одним каналом подачи электролита; в – продольный разрез электролизной батареи с отдельной подачей электролита в катодную и анодную камеры

К положительному и отрицательному полюсу источника тока подключены только концевые катод и анод крайних (концевых) ячеек (1), только они являются монополярными. Все остальные

электроды (2) промежуточных ячеек электрически изолированы друг от друга. При создании разности потенциалов на концевых электродах (1) происходит противоположное по знаку (биполярное) заряджение центральных электродов (2). Таким образом, одна сторона каждого из центральных (биполярных) электродов становится катодом, другая анодом.

Биполярные электролизеры подчиняются закону Ома для постоянного тока при последовательном подключении электролизных ячеек. Сила тока на любых ячейках одинакова:  $I_1 = I_2 = \dots = I_N$ . Общее сопротивление электролизной батареи равно сумме всех сопротивлений  $R_{\Sigma} = R_1 + R_2 + \dots + R_N$ . Общее напряжение электролизной батареи равно сумме напряжений на каждой электролизной ячейке  $U_{\Sigma} = U_1 + U_2 + \dots + U_N$ .

Для предотвращения смешения генерируемых газов анодное и катодное пространства разделяют диафрагменным материалом (3). Диафрагмы и биполярные электроды монтируют в стальных или пластиковых рамах (4) и (5), либо только диафрагму монтируют в диафрагменную раму, а биполярные электроды изолируют специальными уплотнениями. Генерируемые газы отдельно отводят из электролизной батареи по каналам (7). Необходимо отметить, что генерируемые газы уносят электролит из катодной и анодной камеры, и сухие газы непосредственно на выходе электролизной батареи получить невозможно.

Концевые электроды выполняют в виде массивных стальных пластин, стянутых через изоляторы стальными шпильками. Таким образом, стягивают диафрагменные (4) и биполярные рамы (5), и уплотнения (6), обеспечивая герметичность электролизной батареи.

При работе электролизера у катода возрастает концентрация щелочи, у анода, концентрация щелочи, наоборот, снижается (уравнения (2.119) и (2.125)). У многих промышленных электролизеров подача электролита в катодную и анодную камеру осуществляется по общему каналу (8), рис. 2.27 (а) и 2.27 (б). При такой конструкции смешение электролита, и выравнивание концентрации происходит непосредственно внутри электролизной батареи. Главный недостаток подобного решения заключается в том, что даже при небольших перепадах давлений возможно вза-

имное загрязнение газов по пути (9). Этот же путь (9) и (10) является главным фактором появления утечек тока, так называемых блуждающих токов.

Утечка тока определяется разностью потенциалов между двумя разноименными электродами в любом их сочетании, а также электрическим сопротивлением электролита, заполняющего каналы (9) и (10). Поэтому на различных участках питающих и отводящих контуров электролизера значения токов утечки неодинаково. В общем случае оно тем выше, чем больше ячеек в электролизной батарее, и заметно влияет на выход водорода по току, снижая его в отдельных ячейках на 3–8%.

Для оценки тока утечки по пути (9) и (10) можно использовать следующие расчеты. Градиент потенциала в электролите (В/см), заполняющем каналы:

$$\frac{dE}{dl} = \frac{U}{b}, \quad (2.139)$$

где  $U$  – напряжение на ячейке, В;  $b$  – ширина ячейки, см.

Максимальная плотность тока утечки по каналу составляет:

$$i_{\text{макс}} = \frac{dE}{dl} \kappa = \frac{U}{b} \kappa. \quad (2.140)$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность электролита, заполняющего канал, с учетом газонаполнения, См/см.

Величина тока утечки по каждому из каналов  $I_{\text{ут}}$  определяется удельной электропроводностью электролита, заполняющего канал сечением  $S$  (см<sup>2</sup>):

$$I_{\text{ут}} = i_{\text{макс}} \cdot S = \frac{US}{b} \kappa. \quad (2.141)$$

Общая величина тока утечки по всей электролизной батарее:

$$I_{\text{ут}}^{\text{общ}} = \sum_1^n i_i \cdot S_i. \quad (2.142)$$

Утечки токов в биполярных электролизерах в несколько раз выше, чем в электролизерах ящичной конструкции. Основной фактор, определяющий величину токов утечки – внутреннее сече-

ние и длина каналов подачи электролита и отвода генерируемых газов, совместно с электролитом. Как правило, штуцеры и каналы делают максимально возможной длины и минимально возможного диаметра, что приводит к снижению рабочей площади электролитических ячеек. Величина токов утечки увеличивается по мере повышения температуры, поскольку возрастает удельная электропроводность электролита. Повышение давления приводит к снижению газонаполнения электролита, что также увеличивает его удельную электропроводность и величину утечки токов.

Более совершенной является конструкция с отдельными каналами подачи электролита, изображенная на рис. 2.28. В этом случае удастся избежать взаимного загрязнения газов и снизить токи утечки по пути (9). Смещение электролита в анодном и катодном контурах производят вне электролизной батареи.

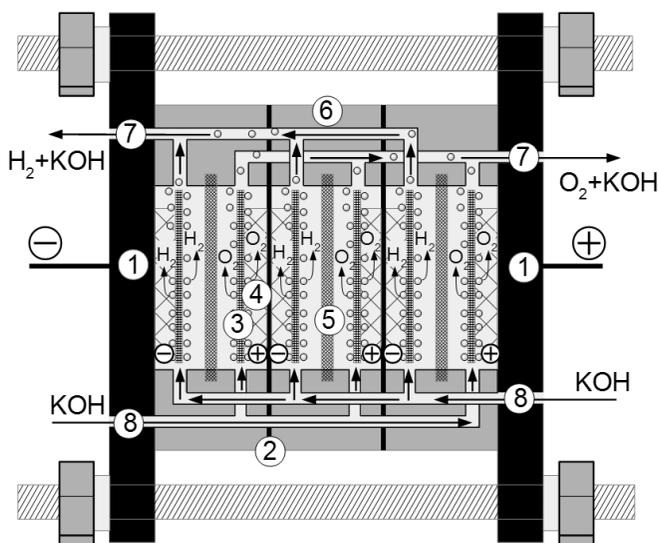
На рисунке 2.27 изображен электролизер без выносных электродов. Основной недостаток таких устройств заключается в том, что генерируемые газы могут выделяться и поступать в газоотводящие каналы только в пространстве между электродом и диафрагмой. Чем выше производительность подобного электролизера (чем больше диаметр электродов), тем больше межэлектродное расстояние.

В современных щелочных электролизерах к биполярной пластине с двух сторон закрепляют перфорированные (жалюзийные, сетчатые, многослойные сетчатые) выносные электроды. Состав покрытий выносных катодов и анодов рассмотрен в разд. 2.3.1. Между биполярным и выносным электродом оставляют расстояние для отвода генерируемых газов не только с фронтальной, но и тыльной стороны выносного электрода. Контакт выносных электродов с биполярной пластиной обеспечивают с помощью промежуточной сетки, шпилек, вставок и т.д. методом сварки, механического монтажа, либо изготовлением единого элемента «катод/газоотвод катода/биполярный электрод/газоотвод анода/анод». Наиболее предпочтителен метод сварки, либо изготовление единого элемента. Отсутствие надежного контакта между биполярным и выносным электродом (особенно с анодной стороны), приводит к возникновению значительных контактных сопротивлений. Наименее предпочтителен метод механического поджа-

тия элемента «биполярный электрод / газоотводящая сетка / выносной электрод». При избыточном поджатии возникает риск повреждения диафрагменного материала. При недостаточном поджатии газоотводящая сетка или выносной электрод заряжаются биполярно, и в катодной / анодной камере начинает выделяться смесь водорода и кислорода.

В современной технологии представлены два типа биполярных щелочных электролизеров с выносными электродами: «с зазором» и «с нулевым зазором».

В электролизерах «с зазором» оставляют расстояние между выносными электродами и диафрагмой, рис. 2.28.



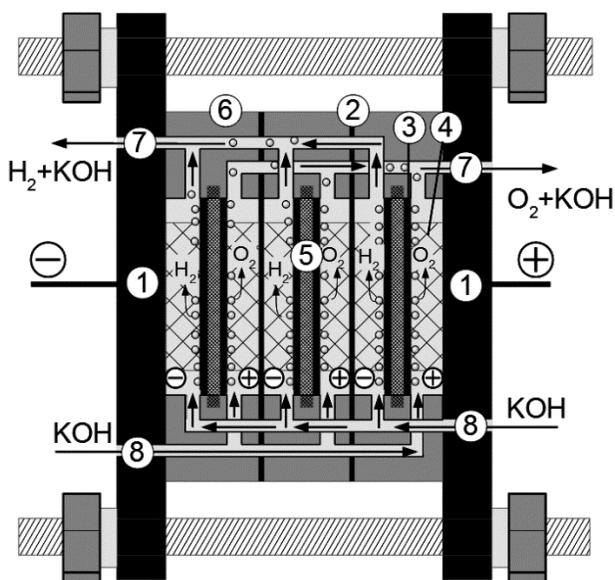
**Рис. 2.28. Биполярный щелочной электролизер «с зазором»:**

1 – концевые электроды; 2 – биполярные электроды; 3 – выносные электроды; 4 – газоотводящая сетка; 5 – диафрагма; 6 – диафрагменная рама; 7 – каналы отвода кислорода и водорода; 8 – каналы подачи электролита

Газовыделение происходит с фронтальной и тыльной стороны (относительно диафрагмы) выносного электрода. Электролизеры «с зазором» имеют ряд недостатков, например, повышенное напряжение (энергопотребление) за счет дополнительного сопротивления электролита между каждым из электродов и диа-

фрагмой. Данный фактор вносит значительный вклад при высоких плотностях тока, когда растет газонаполнение электролита (снижается удельная электропроводность). Кроме того, при высоких плотностях тока в электролизерах «с зазором» требуется принудительная циркуляция электролита. Возрастают требования к механической прочности диафрагм.

Альтернативой электролизерам «с зазором» является конструкция электролизеров «с нулевым зазором», также в отечественной литературе «фильтр-прессного типа», в иностранной литературе «zero gap», рис. 2.29.



**Рис. 2.29. Биполярный щелочной электролизер «с нулевым зазором»:**

1 – концевые электроды; 2 – биполярные электроды; 3 – выносные электроды; 4 – газотводящая сетка; 5 – диафрагма; 6 – диафрагменная рама; 7 – каналы отвода кислорода и водорода; 8 – каналы подачи электролита

Отвод генерируемых газов осуществляется только с тыльной стороны выносного электрода, поскольку электроды плотно прижаты к диафрагме. Относительно конструкции «с зазором», уменьшает межэлектродное расстояние, т.е. исключается сопро-

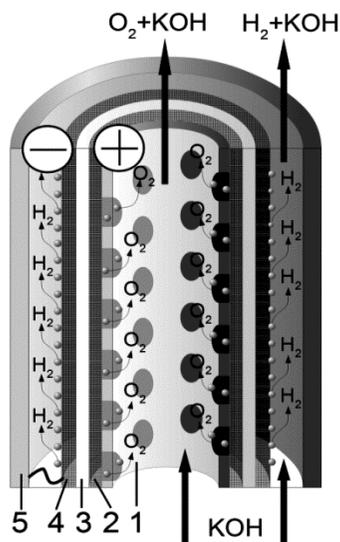
тивление электролита, находящегося между электродом и диафрагмой. При этом появляется контактное сопротивление на границе «выносной электрод/диафрагма». Поскольку электроды плотно прижаты к диафрагме, пропитанной электролитом, возрастают требования к газоплотности самой диафрагмы, но снижаются требования к ее механической прочности.

Из практики создания электролизеров воды с твердополимерным электролитом известна технология мембранно-электродных блоков. Электрокаталитические слои наносят на поверхность мембраны, например, напылением из суспензии в растворе мембранного материала. Контакт между электрокаталитическим слоем и биполярным электродом обеспечивают газодиффузионным слоем. Данная технология позволяет значительно снизить контактное сопротивление на границе «электрод/мембрана». Для щелочных электролизеров также известны электродно-диафрагменные блоки, но большого распространения эта технология не получила. Проблема заключается в том, что мембрана твердополимерных электролизеров представляет собой газонепроницаемую пленку, а диафрагмы щелочных электролизеров – пористые структуры. При формировании электродно-диафрагменных блоков возникает необходимость резко снижать суммарную пористость и максимальный радиус пор диафрагмы, в противном случае возрастает взаимное загрязнение газов. Снижение пористости диафрагмы приводит к снижению ее удельной электропроводности. При формировании электродно-диафрагменного блока напряжение электролизера снижается за счет устранения контактного сопротивления на границе «электрод/диафрагма», но возрастает в результате снижения удельной электропроводности диафрагмы. Как правило, электродно-диафрагменные блоки не дают заметного выигрыша в общем напряжении по сравнению с «нулевым зазором», но возрастет риск снижения чистоты генерируемых газов.

Выше рассмотрены электролизные батареи планарной конструкции, где биполярные и выносные электроды представляют собой плоскость и параллельны друг другу и диафрагме. При работе под атмосферным давлением планарные электролизеры эффективны и наиболее распространены. Для повышения рабочего давления до 10–30 атм возникает необходимость увеличивать толщину концевых

стяжных пластин и стенок диафрагм. Повысить давление до 100 атм удастся только поместив электролизную батарею в толстостенный разгрузочный корпус, выполненный из нержавеющей стали, при этом масса батареи может увеличиться в несколько раз.

Достичь более высоких давлений (300–700 атм) удастся, применив электролизеры коаксиальной (цилиндрической) конструкции, рис. 2.30. Внутренний канал (1), представляет собой трубку из нержавеющей стали с перфорацией в зоне реакции. К внешней поверхности канала (1), приваривают анод (2). На анод наносят полимерную диафрагму (3). Вокруг диафрагмы расположен катод (4). Катод приварен к внешнему корпусу (5). Ток подводят, подключая положительную полярность к внутреннему каналу на выходе из электролизной ячейки, и отрицательную – непосредственно к внешнему корпусу. Генерируемый кислород отводят с внутренней стороны анода (2) через перфорацию внутреннего канала (1), и он поступает в линию. Водород отводят с внешней стороны катода (4) в пространство между катодом и корпусом (5).



**Рис. 2.30. Ячейка щелочного электролизера коаксиальной конструкции:**

- 1 – внутренний канал; 2 – анод; 3 – диафрагма; 4 – катод;  
5 – внешний корпус

Коаксиальные электролизные ячейки могут быть объединены в электролизную батарею. Подобная компоновка позволяет изменять производительность электролизера в широких пределах не только за счет изменения плотности тока, но и отключая отдельные ячейки. Еще одно преимущество данного подхода в повышении надежности общей сборки: при выходе из строя одной из ячеек биполярного электролизера не требуется ремонта всей батареи.

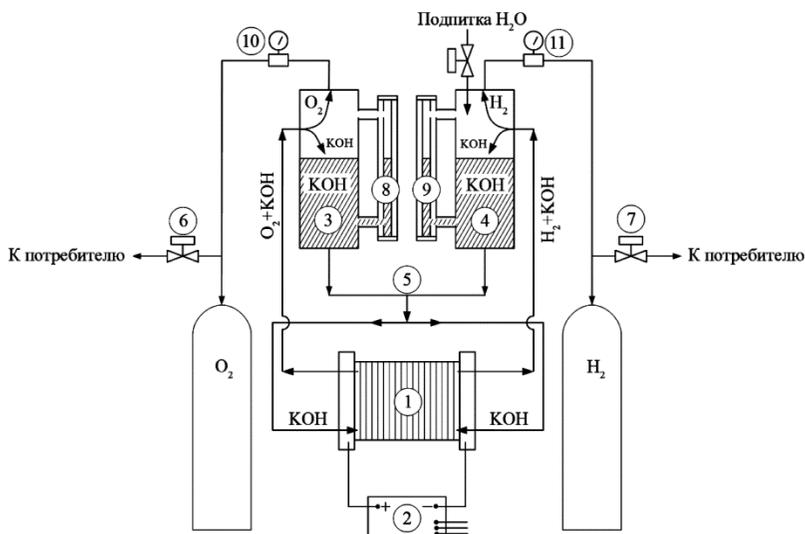
#### ***2.3.4. Схемы щелочных электролизеров и режимы эксплуатации***

Основной блок любого электролизера – электролизная батарея, в которой происходит разложение воды и выделение водорода и кислорода. В зависимости от назначения электролизера, мощности и требований к чистоте и влажности генерируемых газов, электролизер может включать различные вспомогательные системы. Наиболее важной из них является система очистки воды и питания электролизера постоянным током, а при необходимости, системы осушки и очистки газов. Как видно из уравнений электродных процессов (2.119) и (2.125), суммарная концентрация КОН в процессе электролиза не изменяется. Концентрацию электролита необходимо контролировать постоянно, но замена требуется достаточно редко (сотни и тысячи часов работы), а подпитку в процессе электролиза осуществляют очищенной водой. Электролит готовят растворением гранулированной щелочи в очищенной воде. Водоочистка включает стадии удаления механических примесей и ступенчатой ионообменной очистки в катионообменных и анионообменных колоннах, или обратным осмосом. Для питания электролизеров рекомендуется применять воду с удельной электропроводностью  $10^{-6}$  См/см, с содержанием железа не выше 3 мг/л, хлоридов 2 мг/л и сухого остатка не более 3 мг/л.

Схема наиболее простого щелочного электролизера приведена на рис. 2.31.

Электролизная батарея 1 подключена к источнику постоянного тока 2. Непосредственно из электролизной батареи по отдельным трубопроводам выходит газо-жидкостная смесь генери-

руемых газов и паров электролита ( $H_2+KOH$  и  $O_2+KOH$ ), которая поступает в сепараторы 3 и 4. В сепараторах происходит отделение основного объема электролита, но газы, выходящие из сепараторов, характеризуются высокой влажностью и содержат пары электролита.

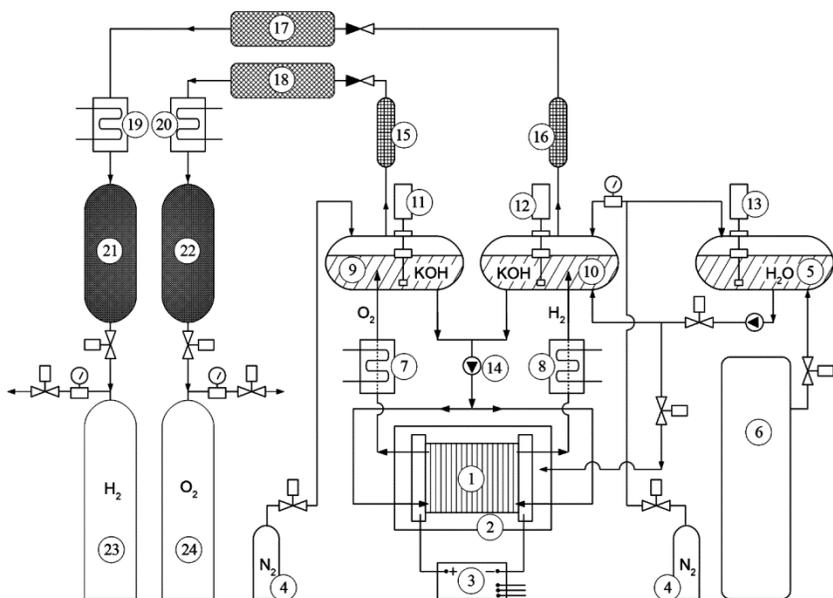


**Рис. 2.31.** Схема электролизера для работы под давлением 1–10 атм, с ручным управлением и естественной циркуляцией электролита

Электролит из сепараторов 3 и 4 поступает обратно в электролизную батарею. Если в электролизере не используют насосы, естественная циркуляция осуществляется за счет газ-лифта (отвод газов) и сил гравитации (подача электролита). В электролизерах с естественной циркуляцией сепараторы всегда размещают выше электролизной батареи. Из уравнений (2.119) и (2.125) видно, что в процессе электролиза происходит увеличение концентрации электролита в катодном контуре и снижение в анодном. Выравнивание концентраций производят, смешивая электролит из сепараторов 3 и 4 в узле 5. Обратное разделение потоков электролита может происходить во внутренних каналах электролизной батареи (рис. 2.27а и 2.27б) или во внешних трубопроводах (рис. 2.27в и 2.31). При работе под атмосферным давлением выравнивание

уровней электролита в сепараторах происходит под действием сил гравитации, при более высоких давлениях и наиболее простой конструкции электролизера выравнивание уровней производят вручную вентилями 6 и 7, визуальнo контролируя по водомерным стеклам 8 и 9 и/или манометрам 10 и 11. Для упрощения процесса выравнивания уровней электролита и давления, объемы сепараторов, катодной и анодной камер электролизной батареи и системы хранения газов выполняют в объемном соотношении 2:1, поскольку объем генерируемого водорода в 2 раза больше, чем кислорода. Ручная регулировка является достаточно трудоемкой и часто приводит к взаимному загрязнению газов при недостаточно точной регулировке давлений.

Современные высокоэффективные щелочные электролизеры представляют собой гораздо более сложные и совершенные системы, рис. 2.32.



**Рис. 2.32.** Схема электролизера для работы под давлением до 100 атм, с разгрузочным корпусом электролизной батареи, автоматическим управлением, очисткой и осушкой газов, принудительной циркуляцией электролита

Выравнивание давлений в анодном, катодном контурах и системе подпитки, контроль за концентрацией электролита, чистотой и влажностью генерируемых газов полностью автоматизированы, и управляются с помощью компьютера на основании показаний электронных датчиков. Современные электролизеры позволяют генерировать газы высокой степени очистки (до 99,99%  $H_2$ ), низкой влажности (точка росы до  $-80^\circ C$ ) под давлениями до 100–700 атм.

Для работы под давлениями до 100 атм электролизную батарею (1) помещают в разгрузочный корпус (2) и подключают к источнику постоянного тока (3). В электролизах небольшой производительности для работы под давлениями 300–700 атм используют сборки электролизных батарей коаксиальной конструкции (рис. 2.30). Разгрузочный корпус подключен к водородному контуру для выравнивания давления внутри и снаружи электролизной батареи. Перед началом работы, производят продувку всех контуров азотом (4). Подпиточную воду подают насосами из емкости (5), находящейся под давлением, равном давлению в контурах электролизера. Для добавления воды в емкость (5) из системы водоподготовки (6), ее отключают от контура электролизера, и давление снижают до атмосферного. На выходе или входе в электролизную батарею установлены теплообменники (7) и (8) для контроля температуры электролита. В сепараторах (9) и (10) происходит разделение газо-жидкостной смеси. Для предварительного разделения внутри сепараторов устанавливают ребра, сетки, никелевые фильтры. Сепараторы и подпиточную емкость оснащают электронными датчиками уровня электролита (11), (12) и (13). Для интенсификации процесса электролиза, в высокопроизводительных установках циркуляцию электролита обеспечивают с помощью насосов (14). На выходе газовых линий из сепараторов устанавливают фильтры (15) и (16) очистки газов от тумана электролита, которые могут быть заполнены плотно набитой стеклянной ватой. Скапливающиеся капли электролита периодически отводят из фильтров. После фильтров газы через обратные клапаны поступают в колонны очистки газов. Для очистки водорода от кислорода в колонне (17) газ нагревают до  $130-160^\circ C$  и пропускают через катализатор, например, платину или палладий на носителе,

никель-алюминиевом, хром-никелевом. На катализаторе происходит прямое взаимодействие водорода со следами кислорода, сопровождающееся образованием воды и увлажнением газа. Остаточное содержание кислорода после каталитической очистки может составлять сотые и тысячные доли процента. Компримирование кислорода запрещено при содержании в нем водорода более 0,7%, кроме того, кислород с высоким содержанием водорода нельзя применять в медицинских целях. Кислород очищают от водорода в колоннах (18) на платиновых, палладиевых катализаторах на носителе или оксидных медных или марганцевых катализаторах. Очищенные газы охлаждают в теплообменниках (19) и (20). Удаление воды, образующейся при каталитической очистке, проводят в колоннах (21) и (22), заполненных каолином, цеолитами или силикагелями. Сорбенты периодически регенерируют нагреванием колонн до 200–250°C. Остаточное содержание влаги в водороде и кислороде после колонн осушки составляет 0,03–0,05 г/м<sup>3</sup>, что соответствует точке росы –50/–40°C. Для процессов эпитаксии, используемых для выращивания кристаллов полупроводников, необходим водород с меньшим содержанием влаги, точка росы соответствует –80°C и ниже. В этом случае осушку проводят в специальных холодильных аппаратах. Генерируемые газы направляют к потребителю или запасают в баллонах (23) и (24).

В таблице 2.11 приведены характеристики некоторых коммерческих щелочных электролизеров воды и фирмы их выпускающие.

Таблица 2.11

### Основные характеристики некоторых коммерческих щелочных электролизеров воды

Производитель (модель)	Производительность, н.м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /час	Выходное давление, бар	Удельное энерго- потребление, кВт·час/н.м <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	КПД, %
Stuart (IMET 1000)	60	25	4,8	73
Teledyne (EC750)	42	4–8	5,6	63
Proton (Hogen 380)	10	14	6,3	56
Norsk Hydro (5040)	485	30	4,8	73
Avalence (Hydrofiller 175)	4,6	до 700	5,4	64
УралХимМаш (СЭУ, ФВ)	4–500	0–10	5,6	63

## 2.4. Электролиз воды с твердым полимерным электролитом

### 2.4.1. Основные понятия и процессы

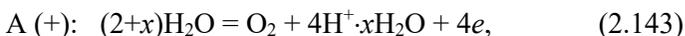
Первые электролизеры воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)\* были созданы корпорацией “General Electric” в конце 60-х гг. прошлого века, а их разработка тесно связана с появлением перфторированной ионообменной мембраны марки Nafion фирмы DuPont.

Основным преимуществом ТПЭ-электролизеров по сравнению ВЦЭ является отсутствие щелочного электролита в циркуляционном контуре, что приводит к упрощению технологической схемы электролизной установки и, как следствие, к уменьшению массогабаритных характеристик. К недостаткам ТПЭ-электролиза следует отнести высокую стоимость электрокатализаторов на основе драгметаллов, протонообменных мембран и конструкционных материалов, используемых для создания электролизных установок.

При производстве электролизеров с ТПЭ используются те же материалы и технологии, что и для топливных элементов с ТПЭ (например, те же мембраны, электрокатализаторы на основе металлов платиновой группы, схожие технологии их синтеза и нанесения и т.д.).

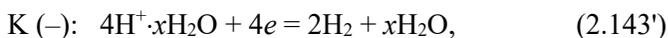
В процессах электролиза воды с твердым полимерным электролитом, обеспечивающим кислую среду, ряд каталитической активности катодной реакции имеет вид:  $Pt > Pd > Ph > Ir > Ru > Ni$ , а ряд каталитической активности анодной реакции выделения кислорода:  $Ir > Ru > Pd > Ph > Pt > Au > Nb$ .

Особенность ТПЭ электролиза заключается в том, что вследствие гидратации протонов с анода на катод переносится некоторое количество воды. С учетом гидратации водородных ионов эти реакции записываются в виде



---

\* В англоязычной литературе используются две аббревиатуры для электролизеров и топливных элементов с твердополимерным электролитом: SPE – Solid Polymer Electrolyte и PEM – Proton Exchange Membrane.



где  $x$  – число гидратации для иона водорода.

Число гидратации, показывающее, какое количество воды переносит ион водорода из анодной камеры в катодную, играет важную роль в крупномасштабных процессах массопереноса в электролизерах и топливных элементах с ТПЭ. Несмотря на то, что в этих устройствах используется одна и та же мембрана, величина  $x$  значительно различается и составляет 2,5–4,0 гидратных молекулы воды в случае электролиза и, как правило, не более 1–2 молекул в случае топливного элемента.

Равновесные значения потенциалов электродов равны соответственно:

$$\text{катода } E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^P = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + (RT/2F)\ln(a_{\text{H}^+}^2 / p_{\text{H}_2}), \quad (2.144)$$

$$\text{анода } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^P = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + (RT/2F)\ln(p_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2 / a_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (2.144')$$

При температуре 298 К:  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$  В,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,223$  В.

### 2.4.2. Реакция выделения водорода

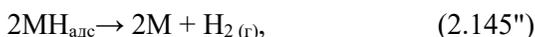
Катодная реакция выделения водорода (РВВ) в кислом электролите может быть записана как:



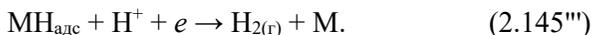
Механизм реакции выделения водорода на платине в кислых средах хорошо изучен. Различают только два этапа реакции (2.145), каждый из которых в настоящее время считается вероятным в кислых средах. На первом этапе (стадия Фольмера) в результате туннелирования электрона к протону образуется поверхностно адсорбированный атом водорода  $\text{H}_{\text{ад}}$  в месте адсорбции М:



Далее молекулярный газообразный водород образуется либо путем прямой химической рекомбинации поверхностных адсорбированных атомов водорода, который происходит посредством реакции Тафеля:



либо путем электрохимической рекомбинации по реакции Гей-ровского:



Плотность токов обмена в реакции выделения водорода на Pt в кислых средах составляет  $10^{-3}$  А см<sup>-2</sup>, при этом стадия Фольмера считается быстрой, а лимитирующей является стадия десорбции водорода. Аналогичная ситуация наблюдается на катоде, даже если используются наночастицы Pt на углеродном носителе вместо объемных частиц Pt.

В таблице 2.12 приведены коэффициенты Тафеля для реакции выделения водорода на Pt и Pd для температур 25°C и 80°C. Для платины используется фактор шероховатости, с помощью которого плотности тока, измеренные на шероховатых электродах, можно корректировать на плотности тока, измеренные на гладких электродах.

Таблица 2.12

### Коэффициенты Тафеля для реакции выделения водорода

Материал электрода/ температура, °С	$d\eta_{\text{на катоде}}/d(\lg i)$ , мВ	$a$	Измеренная $i_0$ , А см <sup>-2</sup> (общая поверхность)	Измеренная $i_0$ , А см <sup>-2</sup> (активная поверхность)	Фактор шероховатости
Pt					
25	125	0,54	0,17	$8 \cdot 10^{-4}$	213
80	105	0,45	0,14	$8 \cdot 10^{-4}$	175
Pd					
25	–	0,54	–	$1 \cdot 10^{-3}$	–
80		0,45		$1 \cdot 10^{-3}$	

### 2.4.3. Реакция выделения кислорода

Существует несколько теорий механизмов кинетики реакции выделения кислорода (РВК) в кислых средах на металлах и их оксидах.

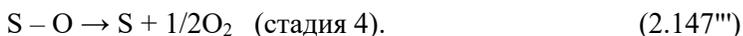
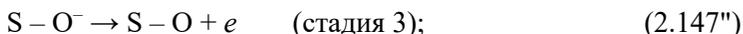
На Pt-электродах в РВК обычно преобладает четырехэлектронный механизм:



Однако Pt не является лучшим катализатором в РВК и редко используется в электролизных ячейках воды с ТПЭ. Причиной является слишком малая плотность тока обмена, составляющая приблизительно  $10^{-9}$  А на  $\text{см}^2$  реальной площади поверхности на границе раздела.

Катализаторы на основе иридия или оксидов иридия являются более активными в реакции выделения кислорода в кислых средах. Плотность тока обмена, измеренная на гладких иридиевых электродах, примерно в 1000 раз выше ( $\approx 10^{-6}$  А на  $\text{см}^2$  реальной площади поверхности на границе раздела), чем на Pt.

На электродах из оксида иридия преобладает механизм Крайильщикова, стадии которого протекает через реагирующие участки S:



Коэффициенты Тафеля для реакции выделения кислорода в кислых средах с использованием катализаторов на основе Pt и Ir для температур 25°C и 80°C приведены в табл. 2.13.

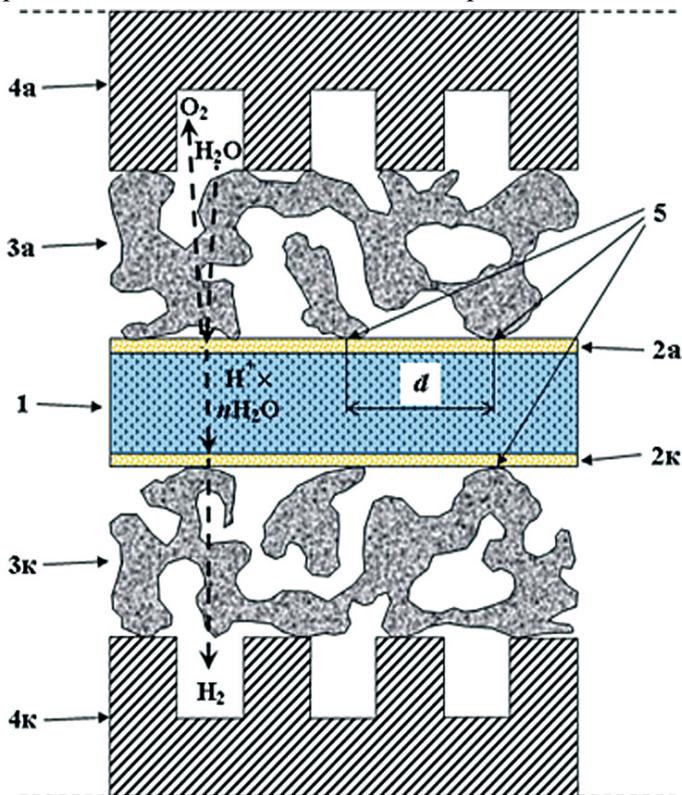
Таблица 2.13

### Коэффициенты Тафеля для реакции выделения кислорода

Материал электрода/ температура, °C	$d\eta_{\text{на аноде}}/d(\lg i)$ , мВ	$a$	Измеренная $i_0$ , А $\text{см}^{-2}$ (общая по- верхность)	Измеренная $i_0$ , А $\text{см}^{-2}$ (активная поверхность)	$i_0$ , А $\text{см}^{-2}$
Pt					
25	110	0,54	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$
80	130	0,45	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	–
Ir					
25	110	0,54	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
80	130	0,45	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	–

#### 2.4.4. Устройство электролизной ячейки с ТПЭ

Отдельные составляющие электролизной ячейки с ТПЭ показаны на рис. 2.33. Основными компонентами электролизера являются ТПЭ-мембрана, катодный и анодный электрокаталитические слои, пористые коллекторы тока, а также биполярные пластины, разделяющие соседние ячейки в батарее.



**Рис. 2.33. Принципиальная схема электролизной ячейки с ТПЭ:**  
1 – ТПЭ-мембрана; 2 – электрокаталитические слои (а – анодный, к – катодный); 3 – коллекторы тока (а – анодный, к – катодный); 4 – биполярные пластины (а – анодная сторона, к – катодная сторона); 5 – место контакта электрокаталитического слоя и коллектора тока

*Электрокаталитический слой* является ключевым элементом электролизера с ТПЭ. Он представляет собой сложную многокомпонентную структуру, состоящую из частиц катализатора на

носителе (электронные проводники), ионообменного полимера (протонный проводник) и системы газовых и жидкостных пор (ответственных за подвод воды и отвод реагентов). Таким образом, в слое должны существовать три системы контактирующих между собой частиц или объемов: система частиц катализатора (в том числе на носителе), система частиц электролита и система пор (рис. 2.34).

Электрокаталитические слои для электролизеров с ТПЭ могут формироваться на поверхности мембраны методом распыления. В этом случае мембрана и электрокаталитический слой представляют единую сборку – мембранно-электродный блок (МЭБ). Он позволяет создать структуру с оптимальной концентрацией компонентов (платина, твердый полимерный электролит) по толщине, что обеспечивает наилучшие характеристики. Электрокаталитическая композиция формируется из платинового катализатора и ионообменного полимера (как правило, 15% массы катализатора). В качестве растворителя используется изопропиловый спирт. Для формирования устойчивой суспензии полученную смесь обрабатывают ультразвуком, после чего она распыляется на поверхность мембраны. Растворитель испаряется, и на поверхности мембраны формируется электрокаталитический слой.

Для нанесения каталитических слоев на поверхность мембраны могут быть использованы также электрохимические методы. Синтез электрокатализатора в этом случае реализуется на поверхности мембраны (так называемая металлизация мембран). Например, для этого могут быть использованы водорастворимые соли металлов четвертого и шестого периода периодической системы, из которых в присутствии восстановителя синтезируется соответствующий металл платиновой группы. Часто, наоборот, электрокаталитический слой наносят на коллектор тока. Однако при «спекании» элементов образуется также единый ансамбль.

Основным назначением *носителя* является снижение закладки драгметаллов и увеличение поверхности электрокатализатора. В качестве носителя в ТПЭ-электролизерах, как правило, используется углерод, например Vulcan XC-72 и ацетиленовая сажа АД-100. В последнее время большой интерес в качестве носителей представляют углеродные нанотрубки. В таблице 2.14

приведены значения удельных поверхностей углеродных носителей. Как видно, все носители обладают достаточно развитой удельной поверхностью, а одностенные нанотрубки имеют самую высокую удельную поверхность, измеренную по методу БЭТ.

Таблица 2.14

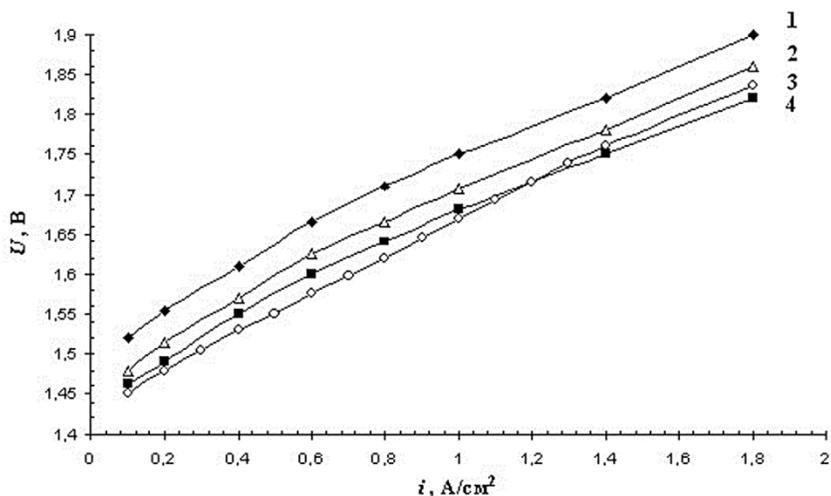
### Удельная поверхность углеродных носителей по методу БЭТ

Носитель	$S_{уд}$ (БЭТ) $m^2/g$
Vulcan XC-72	340
Одностенные нанотрубки	1086
Многостенные нанотрубки	421
Нановолокна	200

С целью снижения стоимости катализатора проводятся исследования по замене Pt и Ir на более дешевые металлы платиновой группы, например рутением и палладием. На рисунке 2.34 приведены вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с ТПЭ для различных катализаторов (числа указывают содержание благородного металла в процентах массы на углеродном носителе). Так активность композиции с 40–50%  $RuO_2$  сравнима с активностью чистого  $IrO_2$  (кривые 1 и 4 на рис. 2.34). Также удовлетворительные характеристики имеет электролизер с анодным катализатором на основе Pd, включая Pd на углеродном носителе (кривая 3).

Активно ведутся поиски электрокатализаторов на основе неблагородных металлов, однако удовлетворительного решения этой проблемы пока не найдено. Например, параметры электролиза с анодным электрокатализатором в виде  $RuO_2$  (30%)– $IrO_2$  (32%)– $SnO_2$  (38%) при расходе платиновых металлов  $0,8 \text{ мг/см}^2$  (кривая 2) практически сходны с параметрами электролиза с иридиевым анодным электрокатализатором при расходе  $2,0\text{--}2,4 \text{ мг/см}^2$ , однако эти сложные системы имеют низкий ресурс работы.

*Коллектор тока* выполняет две функции: он обеспечивает электрический контакт между электролитическим слоем и биполярной пластиной, а также осуществляет транспорт воды и продуктов реакции через систему пор.



**Рис. 2.34. Вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с ТПЭ при  $t = 90^\circ\text{C}$ :**

- 1 – Катодный катализатор (КК):Pt30/C – 2,0 мг/см<sup>2</sup>, анодный катализатор (АК):Ir – 2,4 мг/см<sup>2</sup>; 2 – КК:Pt30/C – 2,0 мг/см<sup>2</sup>, АК:RuO<sub>2</sub>(30%) – IrO<sub>2</sub>(32%) – SnO<sub>2</sub>(38%) – 2,0 мг/см<sup>2</sup>;  
 3 – КК:Pd40/C – 2,4 мг/см<sup>2</sup>, АК:Ir – 2,4 мг/см<sup>2</sup>; 4 – КК:Pt30/C – 2,0 мг/см<sup>2</sup>, АК:RuO<sub>2</sub>(50%) – IrO<sub>2</sub>(50%) – 2,0 мг/см<sup>2</sup>

Материалом для коллекторов тока служит пористый титан, толщиной 600–1000 мкм. Коррозионную стойкость титана повышают, покрывая его поверхность металлами платиновой группы. Наводораживание титана является одной из причин ухудшения его механических свойств в процессе электролиза и ухудшения поляризационной кривой платинотитанового катода, причем отмечено замедление процесса наводораживания с увеличением толщины платинового покрытия.

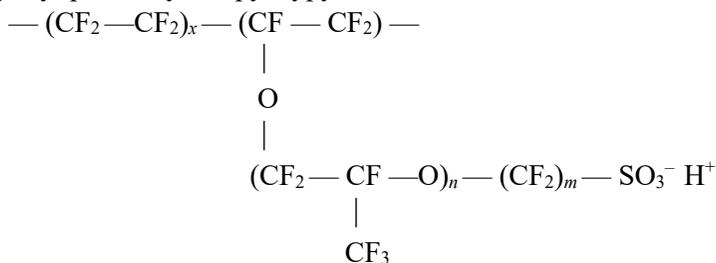
Для коллекторов тока пористостью 30%, диффузионные ограничения незначительны при плотностях тока до 0,4 А/см<sup>2</sup>. Однако для более высоких плотностей тока (1 А/см<sup>2</sup> и больше), диффузионные ограничения могут играть существенную роль. Размеры пор также влияют на эффективность работы коллектора тока. Для коллекторов тока, имеющих средний диаметр пор 15–25 мкм, вклад омических потерь в электрокаталитическом слое, выраженных в падении потенциала на электролизной ячей-

ке, может достигать до 60 мВ при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>. При большем размере пор (50–100 мкм) увеличиваются омические потери в электрокаталитическом слое для его участков, расположенных напротив пор (особенно при малой толщине электрокаталитического слоя). Подобная высокая неоднородность распределения тока может привести к образованию так называемых «горячих точек» и вызвать прогар мембраны.

#### 2.4.5. Твердый полимерный электролит

В качестве электролита в электролизерах и топливных элементах может использоваться твердый полимерный электролит, в роли которого выступает набухшая в воде *ионообменная полимерная мембрана*. Особенностью ТПЭ-систем является отсутствие жидкого агрессивного электролита. Ионообменная емкость мембраны обусловлена наличием SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-группы. В настоящее время применяются в основном перфторированные мембраны, обладающие относительно низким сопротивлением, высокой механической прочностью и химической стойкостью. Наиболее известная марка такого типа мембран – Nafion фирмы DuPont, США. Разработкой, оптимизацией и производством протонпроводящих мембран заняты также другие крупнейшие компании США, Японии, Канады, такие как Ballard Advanced Materials (мембрана ВAM3G), Asachi Glass Co. (мембраны Flemion, Asiplex-S) и ряд других.

Разработка и опытное производство ТПЭ-мембран ведется с середины 1970-х гг. и в России в ОАО «Пластполимер», где создана перфторсульфоновая катионообменная мембрана типа МФ-4СК, аналог мембраны Nafion. Эти мембраны имеют следующую упрощенную структуру:



Ионообменная перфторированная мембрана представляет собой эластичную пленку толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров с ровной поверхностью, прозрачную, бесцветную или слегка желтого цвета. Мембрана изготавливается из сополимера тетрафторэтилена, содержащего привитые функциональные сульфогруппы, который обладает исключительной химической и электрохимической стабильностью, что обеспечивает ресурс на уровне нескольких десятков тысяч часов. Ионная проводимость мембраны обеспечивается переносом гидратированных протонов по системе фиксированных сульфогрупп (рис. 2.35).

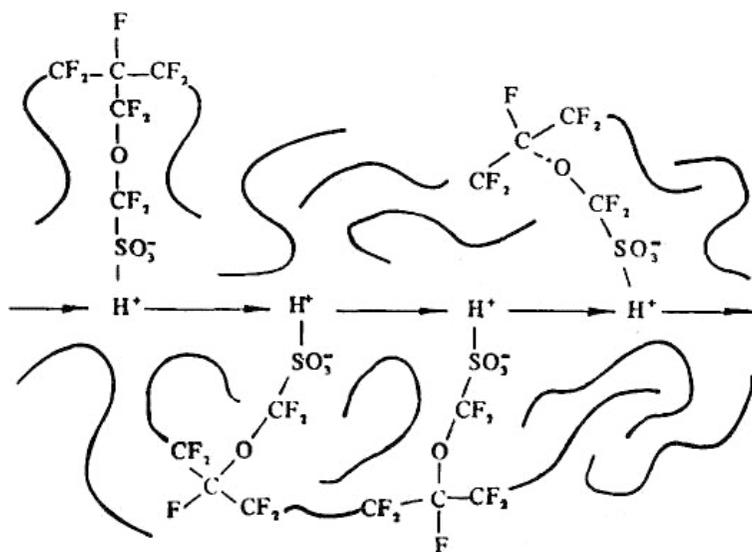


Рис. 2.35. Структура твердого полимерного электролита

Гидратированная мембрана по кислотным свойствам эквивалентна 10%-му раствору серной кислоты. При контакте с водой мембрана набухает и происходит диссоциация ионогенных групп, в результате чего ионы водорода получают возможность «перемещаться» в объеме полимера от одного электрода к другому.

В таблице 2.15 приведены характеристики некоторых перфторированных катионообменных мембран типа Nafion 115 и отечественной МФ-4СК.

**Характеристики перфторированных катионообменных мембран Nafion и МФ-4СК**

Параметры	Nafion 115	МФ-4СК
Обменная емкость, мг·экв/г	0,89–1,00	0,89–1,10
Удельное сопротивление при 20°C, Ом · м	0,12	0,15–0,20
Стандартное поглощение воды при 20°C, масс %	30	22
Газопроницаемость, м <sup>3</sup> ·м/м <sup>2</sup> ·с·Па	5,3·10 <sup>-16</sup>	2,0·10 <sup>-13</sup>
Набухаемость в воде, %	17	22
Максимальная температура термической стабильности, °C	150	130
Механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>	5,3–7,0	4,7–6,5
Механическая прочность на разрыв при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	140–210	137–176

Необходимо отметить, что в случае использования перфторированных мембран характеристики топливного элемента существенно зависят от влагосодержания мембраны и организации потоков воды. Это в первую очередь связано с тем, что электрическое сопротивление мембраны определяется ее влагосодержанием. Так, электрическая проводимость мембраны может быть рассчитана следующим образом:

$$\kappa(t, \lambda) = \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{273 + t} \right) \right] (0,005139\lambda - 0,00326), \quad (2.148)$$

где  $t$  – температура мембраны, °C;  $\lambda$  – количество молекул воды на группу  $\text{SO}_3^-$  (указанная формула справедлива при  $\lambda > 1$ ). Наибольшее значение  $\lambda$  принимает при контакте мембраны с жидкой водой ( $\lambda_{\text{max}} = 22$  при 100°C и  $\lambda_{\text{max}} = 16,8$  при 80°C).

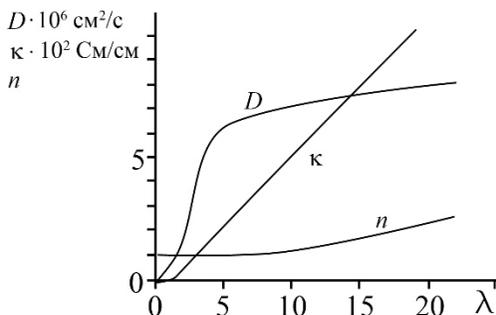
Перенос воды в мембране может быть обусловлен упомянутым выше переносом воды с протонами и диффузией. Количество молекул воды, увлекаемых протоном, может быть определено следующим образом:

$$n = 2,5 \lambda / 22. \quad (2.149)$$

Значение коэффициента диффузии воды через мембрану можно определить как:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-10} \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{273+t} \right) \right] (2,563 - 0,33\lambda + 0,0264\lambda^2 - 0,000671\lambda^3). \quad (2.150)$$

График зависимости коэффициента диффузии воды через мембрану  $D$ , проводимости мембраны  $\sigma$  и количества увлекаемых протоном молекул воды  $n$  от количества молекул воды на группу  $\text{SO}_3^- \lambda$  для мембраны Nafion 117 приведен на рис. 2.36.

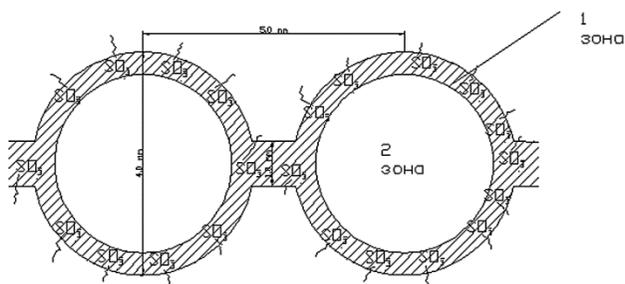


**Рис. 2.36.** Зависимость некоторых физико-химических параметров мембраны Nafion 117 от количества молекул воды на группу  $\text{SO}_3^- \lambda$

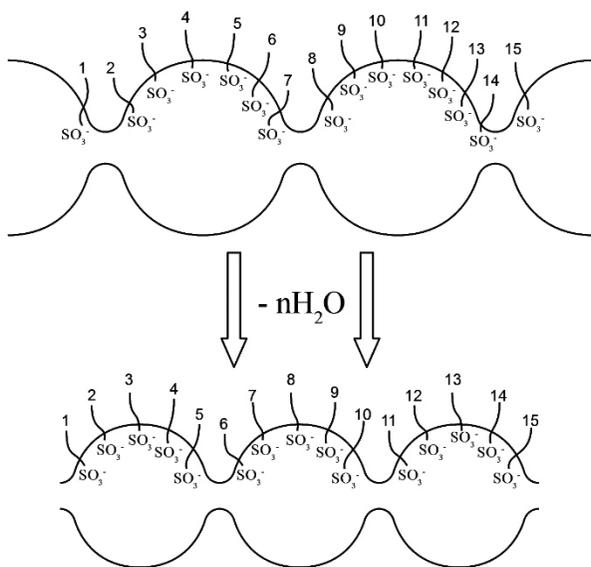
### *Перенос протона в ТПЭ. Кластерно-сетчатая модель ТПЭ*

Рентгеновская спектроскопия и электронная микроскопия указывают на то, что полимерные цепи образуют кластеры, заполненные водой, а поверхность кластеров покрыта сульфогруппами, находящимися на концах этих цепей. Перенос гидратированных протонов между фиксированными в полимере сульфогруппами обеспечивает протекание электрохимической реакции. Вместе с гидратированным протоном переносятся молекулы воды (2,5–4,0 гидратных молекулы воды в случае электролиза и, как правило, не более 1–2 молекул в случае топливного элемента). На микрофотографиях не было зафиксировано распространяющихся цилиндрических либо плоских, протяженных морфологий, что свидетельствует о сферической структуре кластеров, имеющих

средний размер около 4 нм. Эти кластеры соединены узкими каналами со средним размером около 1 нм. На рисунке 2.37 представлена кластерно-сетчатая модель перфторированной сульфокатионитовой мембраны. Внутри водного кластера вода находится в двух видах (рис. 2.37). В зоне 2 (незаштрихованная область) – обычная вода, в зоне 1 (заштрихованная область с  $\text{SO}_3^-$ -группами, по которым осуществляется транспорт протонов) – вода структурированная. При высыхании мембраны размеры кластеров уменьшаются (рис. 2.38).



**Рис. 2.37. Кластерно-сетчатая модель перфторированной сульфокатионитовой мембраны**



**Рис. 2.38. Изменение кластерной структуры при высыхании мембраны**

Кластерно-сетчатая модель позволяет оценить некоторые характерные параметры кластерной морфологии протонпроводящей мембраны.

Изменение объема, которое вызвано набуханием полимера в воде, описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta V = \rho_p \Delta m / \rho_w, \quad (2.151)$$

где  $\Delta V$  – изменение объема за счет набухания (в  $\text{см}^3/\text{см}^3$  сухого полимера),  $\Delta m$  – изменение веса, (в г/г сухого полимера),  $\rho_p$  – плотность сухого полимера и  $\rho_w$  – плотность воды.

Для простой кубической решетки объем  $V_c$  кластера определяется по формуле

$$V_c = \frac{\Delta V}{1 + \Delta V} d^3 + N_p V_p, \quad (2.152)$$

где  $N_p$  – количество обменных групп в кластере и  $V_p$  – объем обменных групп.  $N_p$  может быть получено непосредственно из плотности и эквивалентного веса, EW, полимера:

$$N_p = [N_A \rho_p / EW(1 + \Delta V)] d^3, \quad (2.153)$$

где  $N_A$  – число Авогадро, а выражение в скобках представляет количество обменных групп в кубическом сантиметре набухшего полимера.

Диаметр кластера,  $d_c$ , определяется уравнением

$$d_c = [6V_c / \pi]^{1/3}. \quad (2.154)$$

Количество молекул воды, содержащихся в кластере определяется уравнением:

$$N_w = [N_A \rho_p \Delta m / 18(1 + \Delta V)] d_c^3. \quad (2.155)$$

Используя уравнения (2.150–2.155), можно оценить, как параметры кластерной структуры изменяются с изменением эквивалентного веса полимера, содержания воды и катионной формы мембраны.

В таблице 2.16 показаны результаты такой кластерной морфологии для полимеров с различным эквивалентным весом. Из таблицы видно, что с ростом эквивалентного веса полимера диаметр кластера, количество ионообменных групп на кластер и количество молекул воды на ионообменную группу снижаются.

Таблица 2.16

**Результаты расчетов кластерной морфологии для полимеров  
с различным эквивалентным весом**

Эквивалентный вес, EW, г/см <sup>3</sup>	Плотность полимера, ρ, г/см <sup>3</sup>	Прирост массы, Δm, %	Прирост объема, ΔV, %	H <sub>2</sub> O/кластер	Фиксированный заряд/кластер	Диаметр кластера, d <sub>c</sub> , нм
944	2,088	42,0	87,3	2102	95	5,09
971	2,093	37,5	78,2	1944	96	4,97
1100	2,109	23,8	49,8	1200	84	4,31
1200	2,113	17,8	37,5	863	73	3,88
1600	2,135	8,1	17,2	370	52	3,03
1790	2,144	6,3	13,3	266	43	2,74

В таблице 2.17 показаны результаты расчетов кластерной морфологии для полимера с эквивалентным весом 1200, в котором ионообменные группы нейтрализованы различными катионами. Видно, что в ряду катионов металлов первой группы периодической системы диаметр кластера, содержание в нем воды и количество ионообменных групп уменьшаются.

Таблица 2.17

**Результаты расчетов кластерной морфологии для полимеров  
1200 EW в различных катионных формах**

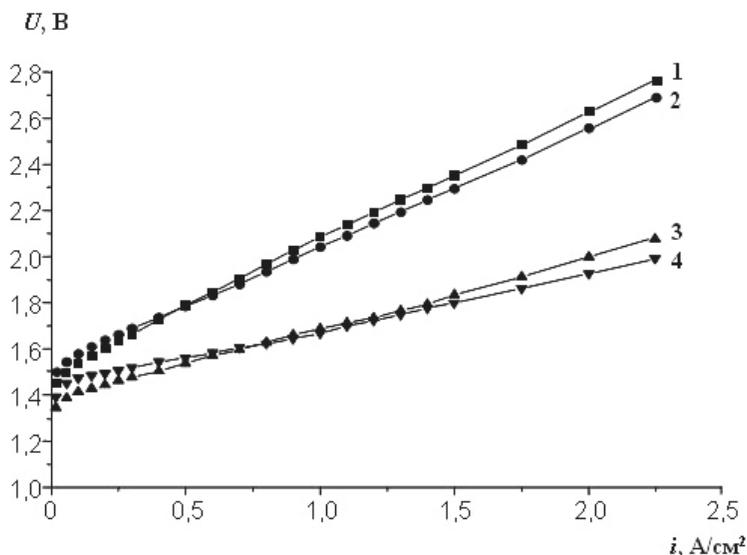
Форма мембраны	Плотность полимера, ρ, г/см <sup>3</sup>	Прирост массы, Δm, %	Прирост объема, ΔV, %	H <sub>2</sub> O / кластер	Фиксированный заряд / кластер	Диаметр кластера, d <sub>c</sub> , нм
H <sup>+</sup>	2,075	19,4	41,0	984	4,66	4,08
Li <sup>+</sup>	2,078	18,5	39,1	886	4,55	3,94
Na <sup>+</sup>	2,078	15,3	32,3	687	4,38	3,70
K <sup>+</sup>	2,075	12,9	27,2	505	4,13	3,38
Rb <sup>+</sup>	2,078	12,0	25,3	456	4,07	3,27
Cs <sup>+</sup>	2,078	8,6	18,2	288	3,90	2,97
Fr <sup>+</sup>	2,075	6,3	13,3	233	3,46	2,52

#### **2.4.6. Вольт-амперные характеристики и влияние давления**

Большой интерес представляет возможность проведения электролиза воды с ТПЭ при повышенных давлениях. Увеличение давления несущественно влияет на энергетические затраты при

компримировании, но позволяет использовать стандартные баллоны для хранения водорода, что является весьма привлекательным для стационарных систем с относительно небольшой (до 100 кВт) мощностью. Основная проблема при разработке электролизеров, работающих при столь высоких давлениях – снижение скорости диффузии газов через мембрану, уменьшающую выход по току и создающую опасность образования взрывоопасных смесей.

Исследования показали, что при проведении процесса электролиза при повышенном (до 30 атм) давлении наблюдается улучшение вольт-амперной характеристики при рабочих плотностях тока по сравнению с электролизом при атмосферном давлении. Это обусловлено, в первую очередь, снижением анодного перенапряжения. Так, при плотности тока  $2 \text{ A/cm}^2$  напряжение электролиза уменьшается на 70–80 мВ (рис. 2.39).



**Рис. 2.39.** Вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с ТПЭ при различных рабочих температурах и давлениях:  
 1 –  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ; 2 –  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $p = 25 \text{ атм}$ ; 3 –  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ;  
 4 –  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $p = 25 \text{ атм}$

Кроме того, повышенное давление позволяет проводить электролиз при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , тем самым снижая энергозатраты за счет уменьшения сопротивления мембраны и сниже-

ния перенапряжения. В частности, при температуре 120°C и давлении 25 атм при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> напряжение на ячейке составило 1,65 В. Теоретический анализ позволяет полагать, что увеличение давления приводит к уменьшению объема пузырьков газа, выделяющегося в процессе электролиза, что, в свою очередь, способствует улучшению транспорта воды, уменьшению омических потерь в каталитическом слое и улучшению электрического контакта между каталитическим слоем и коллектором тока.

## 2.5. Электролиз водяных паров

### 2.5.1. Материалы высокотемпературного электролизера

В высокотемпературном электролизе (ВТЭ) для обеспечения проводимости твердого электролита используются температуры порядка 900–1000°C, при которых вода находится в виде пара. При этих температурах теоретически около 50% энергии, требуемой для разложения воды, должно вводиться в виде теплоты, и поэтому теоретическое напряжение на ячейке оказывается значительно более низким, чем для низкотемпературного электролиза. Однако, несмотря на термодинамические преимущества, высокотемпературные электролизеры еще находятся в стадии лабораторных испытаний. Основная проблема – это высокие требования к электродным материалам и электролитам при эксплуатации ВТЭ.

В высокотемпературном электролизе, также как и в твердооксидных топливных элементах, электролитом служит диоксид циркония  $ZrO_2$  с модифицирующими добавками для увеличения электрической проводимости. Чаще всего в качестве добавки используют оксиды иттрия и скандия.

К электролиту предъявляются требования высокой ионной проводимости, низкой электронной проводимости, беспористости, химической и физической устойчивости. Некоторые свойства  $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$  приведены в табл. 2.18.

В состав твердого электролита могут входить  $Sc_2O_3$ ,  $CaO$  и другие оксиды. Максимум проводимости достигается при введении 8–10 мол. % добавки. Используют также тройные системы,

например,  $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,04}(Sc_2O_3)_{0,06}$ . При этом растет проводимость, но снижается прочность и увеличивается стоимость твердого электролита.

Таблица 2.18

### Свойства материалов ВТЭ

Показатель	Электролит	Анод		Катод	Межэлементное соединение	
		$La_{1-x}Sr_x - MnO_3$	$La_{1-x}Sr_x - CoO_3$		$LaCrO_3$	Сплав FeCr
Материал	$(ZrO_2)_{0,1} - (Y_2O_3)_{0,9}$	$La_{1-x}Sr_x - MnO_3$	$La_{1-x}Sr_x - CoO_3$	$Ni - ZrO_2$	$LaCrO_3$	Сплав FeCr
Плотность, г/см <sup>3</sup>	от 5,60 до 6,0	от 6,80 до 6,90	–	–	6,74	7,22
Пористость, %	<5	от 20 до 40	от 20 до 40	30	< 5	0
Электрическая проводимость при 1000°C, См/см,	0,03	100	950	3000	30	7690
Коэффициент термического расширения, 1/град.	10,5	12,0	от 18,0 до 22,0	от 12,0 до 14,0	от 9,5 до 10,7	12,5
Прочность на изгиб при 25°C, МПа	368	26	–	42	–	от 520 до 720

Переносчиком тока в высокотемпературном электролите является ион  $O^{2-}$ , мигрирующий от катода к аноду. Валентность металла добавки должна отличаться от валентности основного металла. Механизм переноса состоит в том, что из-за разности валентности металлов происходит смещение электронной плотности в междоузлии кристаллической решетки оксидов. Этим искусственно создаются дефекты в кристаллической решетке, появляются вакансии, имеющие эффективный положительный заряд. Под действием электрического поля, создаваемого разницей электродных потенциалов, по этим вакансиям происходят направленные перескоки отрицательно заряженных ионов кислорода  $O^{2-}$ .

Добавки обладают также стабилизирующим действием для структуры керамики, находящейся под длительным воздействием высоких температур. Твердый электролит имеет закрытую пористость. При его изготовлении практически полностью исключают

электронную проводимость, которая приводит к потерям электроэнергии, уменьшая фарадеевский КПД.

По сравнению с сопротивлением растворов щелочей и протонпроводящих мембран удельное сопротивление твердого электролита велико и составляет около 30 Ом см даже при температуре 900–1000°C, что требует уменьшения его толщины до 40–150 мкм.

Толщина электролита зависит от конструкции ячейки. Твердый электролит может быть несущим или тонкопленочным. На несущий электролит намазывают или напыляют электроды. Так как основное падение напряжения приходится на твердый электролит, то в последние годы применяются тонкопленочные электролиты толщиной 30–40 мкм. Если несущим является один из электродов, то на него напыляют тонкопленочный электролит.

Требования к электродным материалам в условиях эксплуатации высокотемпературного электролизера достаточно высоки. Наряду с высокой электронной проводимостью и коррозионной стойкостью, материал электродов должен обладать высокой механической прочностью, каталитической активностью и коэффициентом теплового расширения (КТР), близким к КТР твердого электролита. При их различии при нагреве до высокой температуры происходит отслаивание электрода от электролита. Электроды должны обладать пористостью для подвода водяного пара к зоне реакции, границе электрод – электролит и отвода продуктов реакции.

Наилучшим образом этим требованиям в качестве материала анода и катода удовлетворяет платина, но ее использование ограничено высокой стоимостью.

Катод электролизера работает в восстановительной среде, в газовой смеси  $\text{H}_2\text{O}_n$  и  $\text{H}_2$ . Заменой платине обычно служит кермет на основе  $\text{Ni-ZrO}_2$ . Его толщина составляет 0,1–0,2 мм. Он имеет малое электрическое сопротивление, высокую стабильность и коэффициент термического расширения, близкий к КТР электролита. Никель характеризуется высокой электрохимической активностью к реакциям катодного выделения водорода.

В качестве материала анода, работающего в окислительной среде  $\text{O}_2$  при высокой температуре, из-за коррозии не удастся использовать металлы неплатиновой группы. Материалом анода служат оксидные полупроводниковые соединения (перовскиты) – манганит лантана (LSM) или кобальтит лантана (LSC), допиро-

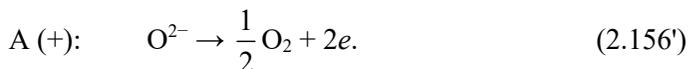
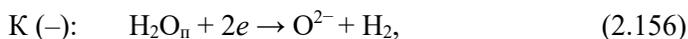
ванные стронцием,  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  или  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , где  $x - 0,15-0,25$ . Электрическая проводимость перовскитов ниже, чем у металлов. Чтобы уменьшить электрическое сопротивление увеличивают толщину электрода. Поэтому чаще аноды делают несущими. Они могут иметь толщину до 2 мм.

Кобальтит лантана имеет более высокую электрическую проводимость по сравнению с манганитом лантана, но он дороже. Кроме того, коэффициенты термического расширения кобальтита лантана примерно в 2 раза выше КТР электролита. К недостаткам модифицированных стронцием манганитов и кобальтитов лантана относится взаимодействие с твердым электролитом при температурах выше 1300 К с образованием соединений с низкой электрической проводимостью, например  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrZrO}_3$ .

Для межэлементного соединения используют  $\text{LaCrO}_3$ , или сплав  $\text{FeCr}$ .

### ***2.5.2. Термодинамические параметры высокотемпературного электролиза***

Для высокотемпературного электролиза электродные реакции имеют следующий вид:



Суммарная реакция электролиза водяного пара:



Зависимости для энтальпии реакции, против-ЭДС, термонеutralной ЭДС, и теплоты Пельтье при стандартных состояниях водяного пара,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  от температуры представлена в табл. 2.19.

При расчете против-ЭДС ячейки высокотемпературного электролизера по уравнению Нернста

$$E_3 = E_3^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (2.157)$$

видно, что можно уменьшить ЭДС, не только повысив температуру за счет уменьшения  $E_3^0$ , но и увеличив отношение  $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ .

Таблица 2.19

### Зависимость параметров реакции (2.156'') от температуры

Параметры	Температура, К					
	298	400	500	700	900	1273
$E_3^0, \text{В}$	1,19	1,16	1,14	1,08	1,00	0,92
$E_{\text{тнз}}^0, \text{В}$	1,25	1,26	1,26	1,27	1,28	1,29
$\Delta_r H^0, \text{кДж/моль}$	241,8	243,0	244,0	245,8	247,4	250,0
$T\Delta_r S^0, \text{кДж/моль}$	13,1	18,9	24,7	36,8	49,1	73,2

Анализ уравнения Нернста показывает, что против-ЭДС на выходе из электролизера больше, чем на входе, так как по ходу потока пароводородной смеси в электродном пространстве парциальное давление водорода увеличивается, а водяного пара уменьшается на такую же величину.

Из стехиометрии реакции (2.156'') парциальное давление водяного пара и водорода после  $j$ -й ячейки определяются уравнениями

$$p_{\text{H}_2\text{O}j} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}} \left(1 - \frac{j}{m+1}\right), \quad (2.158)$$

$$p_{\text{H}_2j} = p_{\text{H}_2}^{\text{вх}} + p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}} \frac{j}{m+1}, \quad (2.158')$$

где  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}$  и  $p_{\text{H}_2}^{\text{вх}}$  – парциальные давления водяного пара и водорода на входе в катодное пространство соответственно.

В электролизере с твердооксидным электролитом вольтамперная характеристика ячейки в большом диапазоне токов практически линейна из-за относительно высокого активного сопротивления электролита. Для практических расчетов можно считать, что напряжение ячейки, получаемое при экстраполяции линейного отрезка ВАХ на ось ординат,  $U_0 = E$ . Тогда напряжение электролизной ячейки:

$$U_{\text{эл}} = U_0 + I \cdot R_{\text{л}}, \quad (2.159)$$

где  $I$  – ток через ячейку, А;  $R_{л}$  –внутреннее сопротивление ячейки в области линейного участка ВАХ, включающее омическую и поляризационную составляющую, Ом.

В расчетах используется среднее значение противо-ЭДС для ячеек батареи  $\bar{E}_{\mathcal{O}}$ . Она также равна среднему напряжению при экстраполяции линейного отрезка ВАХ на ось ординат  $\bar{U}_0 = \bar{E}$ . Тогда суммарное напряжение на батарее последовательно соединенных ячеек можно рассчитать по уравнению:

$$U_{\mathcal{O}} = m(\bar{U}_0 + I \cdot R_{л}), \quad (2.160)$$

где  $m$  – число ячеек в батарее.

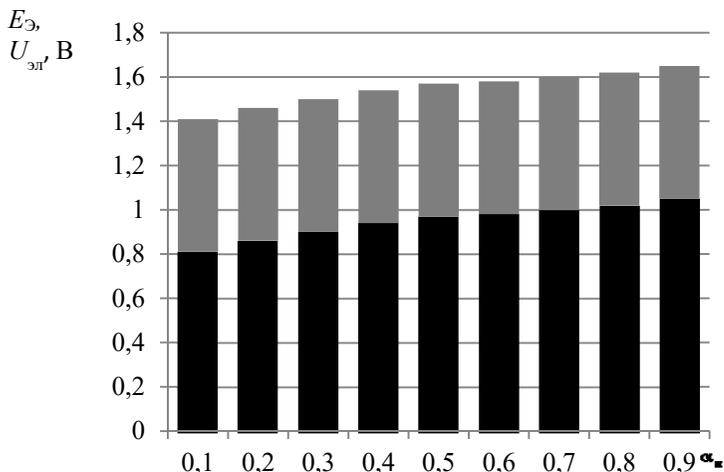
К преимуществам ВТЭ, кроме низких энергозатрат на производство водорода, можно отнести его способность протекать в присутствии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и использование для получения кислорода из продуктов дыхания человека  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме производства водорода и кислорода из паров воды, ВТЭ можно применять для получения  $\text{O}_2$  высокой степени чистоты из воздуха или газовых смесей с заданным содержанием кислорода.

Однако, несмотря на преимущества высокотемпературного электролиза, существующие технологические проблемы при изготовлении и эксплуатации батарей электролизных ячеек, их высокая стоимость пока не позволяют электролизерам на основе твердых оксидных электролитов найти широкого применения в энергетике.

**Пример 2.14.** Рассчитать удельный расход электроэнергии постоянного тока на производство  $1 \text{ м}^3$  водорода в батарее из  $m = 9$  ячеек, работающей при температуре 1223 К. Сумму омической и поляризационной составляющей падения напряжения на ячейке считаем постоянной и равной  $IR_{л} = 0,6 \text{ В}$ . В батарее вступает в реакцию 90% вошедшего водяного пара, степень использования пара  $\alpha = 0,9$ .

**Решение.** На каждой ячейке расходуется 10% вошедшего водяного пара. При температуре 1223 К из табл. 2.19 ЭДС при стандартном состоянии  $E_{\mathcal{O}}^0 = 0,92 \text{ В}$ . По уравнениям (2.157)–(2.159) рассчитываем распределение напряжения  $U_{эл}$  по электролизным ячейкам батареи.

На диаграмме рис. 2.40 представлены результаты расчетов. Значения противо-ЭДС ячеек  $E_{\text{Э}}$  показаны заливкой черного цвета, сумма омической и поляризационной составляющей падения напряжения  $IR_{\text{л}}$  – заливкой серого цвета. Степень использования водяного пара по ячейкам показана на оси абсцисс.



**Рис. 2.40. Распределение напряжения  $U_{\text{эл}}$  и противо-ЭДС  $E_{\text{Э}}$  по ячейкам электролизной батареи в зависимости от степени использования водяного пара  $\alpha_{\text{н}}$**

По расчетам, средняя противо-ЭДС для ячеек батареи  $\bar{U}_0 = \bar{E}_{\text{Э}} = 0,95$  В. Среднее напряжение ячейки

$$\bar{U}_{\text{эл}} = \bar{U}_0 + I \cdot R_{\text{л}} = 0,95 + 0,6 = 1,55 \text{ В.}$$

Суммарное напряжение на батарее из  $m = 9$  ячеек.  $U_6 = 9 \cdot 1,55 = 14,0$  В.

Из уравнения (2.98), принимая фарадеевский КПД, учитывающий для высокотемпературного электролизера утечки водорода из катодного в анодное пространство,  $\eta'_F = 0,99$  получаем удельный расход электроэнергии постоянного тока на производство  $1 \text{ м}^3$  водорода при нормальных условиях равный

$$W_{\text{эл}} = \frac{2F\bar{U}_{\text{эл}}}{\eta'_F} = \frac{2,39 \cdot 1,55}{0,99} = 3,74 \text{ (кВт ч)/м}^3.$$

**Ответ.** Удельный расход электроэнергии постоянного тока составляет  $3,74 \text{ кВт ч/м}^3 \text{ H}_2$ .

### 2.5.3. Расчет установки высокотемпературного электролизера воды

На рисунке 2.41 представлена блок-схема установки высокотемпературного электролизера воды. На вход подогревателя подается предварительно очищенная вода. Тепло, выходящих из регенеративного противоточного теплообменника газов, она подогревается до температуры кипения  $T_{\text{кип}}$  и поступает в испаритель. Полученный водяной пар направляется в теплообменник, где нагревается теплом, выходящих из электролизера газов до температуры входа  $T_{\text{вх}}$ , при которой он поступает в катодное пространство электролизера, где происходит его нагрев теплом, выделяемым при электролизе до температуры электролиза  $T_{\text{эл}}$ . При этой температуре смесь полученного водорода и остатков не вступившего в реакцию водяного пара выходит из катодного пространства.

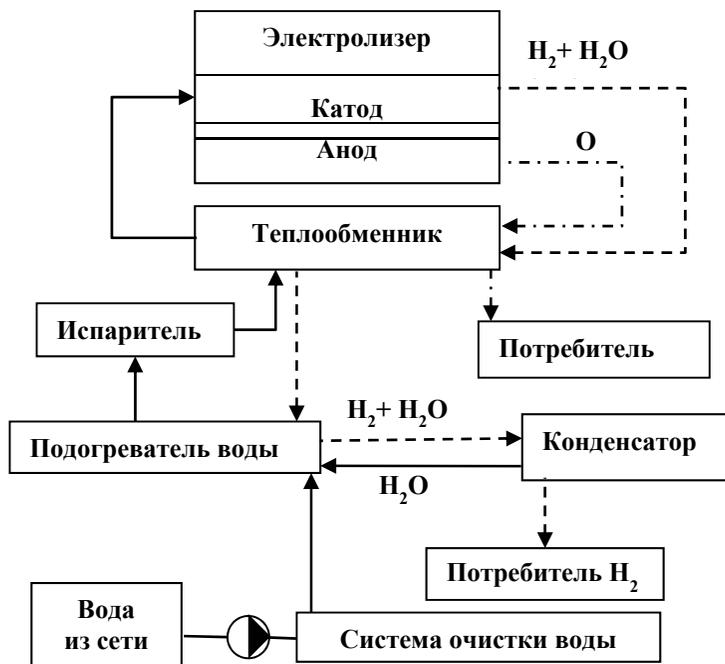


Рис. 2.41. Блок-схема установки  
высокотемпературного электролизера воды

При той же температуре полученный кислород выходит из анодного пространства. Газы и водяной пар поступают в регенеративный теплообменник, где отдают тепло входящему водяному пару. Из теплообменника кислород направляется потребителю или в систему хранения, а смесь водорода и водяного пара поступает в подогреватель, где передает свое тепло входящей холодной воде, затем смесь направляется в конденсатор. Из него водород направляется потребителю или в систему хранения, а полученная в конденсаторе вода смешивается со свежей водой и после подогрева направляется в испаритель.

Требуется провести материальный и энергетический балансы автономного высокотемпературного электролизера воды на основе твердооксидного электролита производительностью по водороду при нормальных условиях  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$  или  $0,124 \text{ моль/с}$ . Температура электролиза  $T_{эл} = 1223 \text{ К}$ , степень использования водяного пара  $70\%$  (коэффициент  $\alpha_{п} = 0,7$ ). Электролизер работает при атмосферном давлении. Подогрев воды до температуры кипения  $T_{кип}$  и нагрев водяного пара до температуры входа в электролизер  $T_{вх} = 1173 \text{ К}$  осуществляются теплом выходящих из электролизера газов. Коэффициент расхода электроэнергии на собственные нужды  $\eta'_C = 0,95$ , фарадеевский КПД  $\eta'_F = 0,99$ .

Определить среднее напряжение электролизной ячейки, при котором тепла выделяемого при электролизе будет достаточно для испарения входящей воды и компенсации уноса тепла из электролизера. Рассчитать мощность потребляемую электролизером.

### *Материальный баланс*

При производительности по водороду  $G_{H_2} = 10 \text{ н.м}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$ , что составляет  $G_{H_2} = 0,124 \text{ моль/с}$ , в соответствии со стехиометрией, в реакцию (2.156"), вступает водяной пар с тем же мольным расходом. На вход в катодное пространство электролизера необходимо подать водяной пар с расходом:

$$G_{п}^{вх} = \frac{G_{H_2}}{\alpha_{п}} = 0,177 \text{ моль/с.}$$

Для восполнения расхода водяного пара в электролизер требуется подавать свежую воду с расходом

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BX}} = G_{\text{H}_2} = 0,124 \text{ моль/с.}$$

Не вступивший в реакцию водяной пар выходит из катодного пространства, его расход:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ}} = (1 - \alpha_{\text{H}_2}) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{BX}} = (1 - 0,7) \cdot 0,177 = 0,053 \text{ моль/с.}$$

Такой же мольный расход имеет вода после конденсации водяного пара.

Производительность электролизера по кислороду по реакции (2.156''):

$$G_{\text{O}_2} = \frac{G_{\text{H}_2}}{2} = 0,062 \text{ моль/с.}$$

### ***Тепловой баланс***

Тепло выделяемое при электролизе  $Q_{\text{эл}}$  расходуется на испарение воды  $Q_{\text{исп}}$ , на догрев водяного пара  $Q_{\text{дог}}$  от температуры входа в электролизер  $T_{\text{вх}}$  до температуры электролиза  $T_{\text{эл}}$  и на унос тепла через стенки теплоизоляции  $Q_{\text{ст}}$ . Уравнение теплового баланса электролизера можно представить в виде:

$$Q_{\text{эл}} = Q_{\text{исп}} + Q_{\text{дог}} + Q_{\text{ст}}. \quad (2.161)$$

Рассмотрим возможность рекуперации тепла продуктов электролиза для нагрева входящего водяного пара. Зависимости теплоемкостей, измеряемой в [Дж/(моль К)], от температуры для водяного пара, водорода и кислорода, имеют вид:

$$c_{\text{pH}_2\text{O}} = 30,02 + 10,7 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,033 \cdot 10^{-6}}{T^2}, \quad (2.162)$$

$$c_{\text{pH}_2} = 27,3 + 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,05 \cdot 10^{-6}}{T^2}, \quad (2.162')$$

$$c_{\text{pO}_2} = 29,98 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,17 \cdot 10^{-6}}{T^2}. \quad (2.162'')$$

Из выражений (2.162)–(2.162") видно, что значения теплоемкостей водяного пара, водорода и кислорода близки между собой, следовательно, суммарная теплота продуктов электролиза, водорода и кислорода существенно больше, чем теплоемкость водяного пара. Поэтому тепла для нагрева водяного пара до температуры близкой к рабочей температуре электролизера будет достаточно. Однако всегда существует неполная рекуперация тепла в теплообменнике. Чтобы не было большого перепада температур на электролизных батареях, состоящих из керамических ячеек, температура входа  $T_{\text{вх}}$  не должна сильно отличаться от температуры электролиза  $T_{\text{эл}}$ . Принимаем, что разность  $T_{\text{эл}} - T_{\text{вх}} = 50$  К.

Используя общий вид зависимости  $c_p$ , от температуры и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми в уравнении (2.162) получим выражение для определения средней теплоемкости водяного пара в электролизере:

$$c_{p\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}} = a + \nu \cdot \frac{(T_{\text{эл}} + T_{\text{вх}})}{2} =$$

$$= 30,02 + 10,7 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(1223 + 1173)}{2} = 42,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Если принять, что на унос тепла через стенки теплоизоляции составляет 3% от выделяемого при электролизе, то есть  $Q_{\text{ст}} = 0,03 \cdot Q_{\text{эл}}$ , то уравнение теплового баланса можно представить в виде:

$$2F G_{\text{H}_2} \cdot 0,97(U_{\text{эл}} - E_{\text{тнз}}) =$$

$$= \frac{G_{\text{H}_2}}{\alpha_{\text{п}}} \left( r_{\text{H}_2\text{O}} + c_{p\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}} \cdot (T_{\text{эл}} - T_{\text{вх}}) \right), \quad (2.163)$$

где  $r_{\text{H}_2\text{O}}$  – теплота испарения воды,  $r_{\text{H}_2\text{O}} = 40,7$  кДж/моль;  $E_{\text{тнз}}$  – термoneйтральная ЭДС для реакции разложения водяного пара при  $T_{\text{эл}}$ ;  $c_{p\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}}$  – средняя теплоемкость водяного пара в интервале температур от  $T_{\text{вх}}$  до  $T_{\text{эл}}$ .

Из таблицы 2.19 определяем, что для  $T_{\text{эл}} = 1223$  К  $E_{\text{тнз}} = 1,29$  В.

Выразим из уравнения (2.159) и рассчитаем среднее напряжение электролизной ячейки:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\text{эл}} &= E_{\Delta H} + \frac{G_{\text{H}_2}}{\alpha_{\text{н}}} \cdot \frac{(r_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{pH}_2\text{O}}^{\text{сп}} \cdot (T_{\text{эл}} - T_{\text{вх}}))}{1,94 \cdot F \cdot G_{\text{H}_2}} = 1,29 + \\ &+ 0,177 \cdot \frac{(40700 + 42,8 \times (1223 - 1173))}{1,94 \cdot 96500 \cdot 0,124} = 1,62 \text{ В.} \end{aligned}$$

Итак, в результате расчетов получили, что среднее напряжение постоянного тока электролизной ячейки, при котором тепла выделяемого при электролизе будет достаточно для испарения входящей воды и компенсации уноса тепла из электролизера, составляет  $\bar{U}_{\text{эл}} = 1,62 \text{ В}$ .

Удельный расход электроэнергии переменного тока на получение водорода рассчитывается по уравнению (2.98). В результате получаем:

$$W^{\text{э}} = \frac{2 \cdot F \cdot \bar{U}_{\text{эл}}}{\eta_{\text{F}} \cdot \eta_{\text{С}}} = \frac{2,39 \cdot 1,62}{0,99 \cdot 0,95} = 4,11 \text{ (кВт ч)/м}^3.$$

Мощность переменного тока, потребляемая электролизером составляет:

$$P^{\text{э}} = G_{\text{H}_2} \cdot W_{\text{эл}} = 10 \cdot 4,11 = 41,1 \text{ кВт.}$$

## 2.6. Расчет низкотемпературного электролизера воды

**Пример расчета.** В качестве примера рассмотрим вариант, в котором необходимо рассчитать щелочной электролизёр воды производительностью 10 н.м<sup>3</sup>/час.

Тафелевские коэффициенты для материалов электродов и характеристики диафрагменного материала приведены в табл. 2.20.

Найдём перенапряжение выделения водорода на катоде:

$$\eta_{\text{катод}} = a + b \lg i = |0,34| + |150 \cdot 10^{-3} \cdot \lg(0,5)| = 0,385 \text{ В.}$$

Найдём перенапряжение выделения кислорода на аноде:

$$\eta_{\text{анод}} = a + b \lg i = |0,41| + |51 \cdot 10^{-3} \cdot \lg(0,5)| = 0,425 \text{ В.}$$

Найдём омические потери напряжения на диафрагме:

$$\Delta U_{\text{д}} = \frac{\Delta l \cdot i}{\sigma} = \frac{5,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5}{0,289} = 8,997 \cdot 10^{-3} \text{ В.}$$

Вычислим установившееся напряжение на электролизной ячейке:

$$U_{\text{яч}} = 1,23 + \eta_{\text{катод}} + \eta_{\text{анод}} = 1,23 + 0,385 + 0,425 + 8,997 \cdot 10^{-3} = 2,05 \text{ В.}$$

Таблица 2.20

### Тафелевские коэффициенты для материалов электродов и характеристики диафрагменного материала

Тафелевские коэффициенты для материала катода		Тафелевские коэффициенты для материала анода		Опт. плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Толщина сепаратора, мм
- a, В	- b, В	a, В	b, В			
0,34	150 · 10 <sup>-3</sup>	0,41	51 · 10 <sup>-3</sup>	0,5	0,289	5,2

#### 2.6.1. Материальный расчет электролизной батареи

В материальном расчёте требуется рассчитать электрическую мощность, потребляемую электролизной батареей, ток на батареи и суммарную электродную поверхность для работы установки при заданной производительности.

Исходные данные: производительность батареи по водороду

$$V(\text{H}_2) = 10 \frac{\text{н.м}^3}{\text{час}}; \text{ плотность тока через электродную поверхность}$$

$i = 0,5 \text{ А/см}^2$ ; напряжение электролизной ячейки  $U = 2,05 \text{ В}$ ; рабочая температура электролизной батареи  $t = 80^\circ\text{C}$ ; фарадеевский КПД равен 98%.

Энергозатраты в электролизной батарее на производство  $1 \text{ нм}^3$  водорода при нормальных условиях составят (формула (2.98)):

$$W_{\text{эл}} = \frac{2,39U}{\eta_F} = \frac{2,39 \cdot 2,05}{0,98} = 5,00 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{м}^3},$$

где  $\eta_F$  – КПД фарадеевский, отношение реально произведённого газа к теоретически возможному по закону Фарадея.  $2,39 \frac{\text{кА} \cdot \text{ч}}{\text{м}^3}$  – число Фарадея.

Тогда электрическая мощность, потребляемая батареей, составит:

$$N_6 = V(\text{H}_2) \cdot W_6 = 10 \cdot 5,00 = 50,00 \text{ кВт}.$$

Рассчитаем эффективный ток батареи:

$$I_6 = \frac{N_6}{U} = \frac{50000}{2,05} = 24390,24 \text{ А}.$$

Тогда суммарная площадь электродной поверхности батареи равна:

$$S_6 = \frac{I_6}{i} = \frac{24390,24}{0,5} = 48780,48 \text{ см}^2 = 4,88 \text{ м}^2.$$

### **2.6.2. Конструктивный расчёт электролизеров воды**

Конструктивный расчёт позволяет определить основные параметры электролизной батареи, необходимые для начала эскизного проектирования установки. В качестве исходных данных необходимо взять из материального расчёта (раздел 2.6.1) производительность электролизной батареи по водороду, напряжение на ячейке, значение плотности тока и вычисленную суммарную электродную площадь.

В ходе материального расчёта требуется определить геометрические размеры электролизной батареи, площадь электролизной ячейки  $S_{\text{яч}}$ , их количество ячеек  $n$ , исходя из требуемых модельных представлений. Определяется также габаритный ток ячейки, производительность ячеек по водороду и кислороду, требуемый расход воды для процесса генерации электролитических газов (водорода и кислорода).

Зададимся толщиной одной ячейки  $\delta = 10 \text{ мм}$ . Представим батарею в виде цилиндра с отношением диаметра  $D$  к его длине  $L$  как 1:5. На основании этого соотношения можно составить си-

стему уравнений, решением которой будет искомое оптимальное количество ячеек и длина сторон батареи. Площадь одной ячейки

$$S_{\text{яч}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \text{ или } S_{\text{яч}} = \frac{S_6}{n}, \text{ тогда: } D = \sqrt{\frac{4 \cdot S_6}{\pi \cdot n}}. \text{ С другой стороны,}$$

$$D = L/5 \text{ или: } D = \frac{n \cdot \delta}{5}, \text{ где } \delta - \text{толщина одного элемента, причем}$$

$$\delta = 0,01 \text{ м.}$$

Решаем задачу в среде MathCad, находим решение полученных уравнений при начальном приближении:

$$\text{Given} \quad n := 1 \quad D := 0$$

$$f := \text{Find}(a, n) = \begin{pmatrix} 0,232 \\ 115,813 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, оптимальное количество элементов батареи:  $n := f_1 = 116$ . Диаметр электролизной батареи составляет 23,2 см. Число электролизных ячеек  $n = 116$  штук.

Эффективность работы ячейки зависит от размеров, что особенно важно при высоких давлениях. При этом нужно минимизировать количество последовательно соединенных ячеек. Принимая во внимание, что увеличение количества последовательно соединенных ячеек усложняет обеспечение равномерности распределения реагентов по зонам реакции и равномерность охлаждения электролизёра, выполним электролизную батарею из двух отдельных модулей по 58 ячеек. Тогда площадь одной ячейки определяется по формуле:

$$S_{\text{яч}} = \frac{S_{\text{общ.эл.}}}{n} = \frac{4,88 \cdot 10^4}{116} = 420,69 \text{ см}^2, \text{ или}$$

$$S_{\text{яч}} = \frac{S_{\text{бат}}}{n} = \frac{2,44 \cdot 10^4}{58} = 420,69 \text{ см}^2.$$

$$\text{Длина электролизной батареи: } L = \delta_{\text{яч}} \cdot n = 0,01 \cdot 58 = 0,58 \text{ м.}$$

Выбран электролизёр цилиндрической формы. Площадь ячейки такого электролизёра определяется выражением:

$$S_{\text{яч}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{яч}}^2}{4},$$

где  $d_{\text{яч}}$  – диаметр ячейки.

Правильность расчёта диаметра ячейки можно проверить через формулу:

$$d_{\text{яч}} = \sqrt{\frac{4 \cdot S_{\text{яч}}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 420,69}{\pi}} = 23,14 \text{ см} \cong 0,23 \text{ м.}$$

Рассчитаем диаметр электродной рамы  $d_{\text{рама}}$ . Задаем размер электродной рамы больше диаметра ячейки  $d_{\text{яч}}$  на 20 %, тогда:

$$d_{\text{рама}} = 1,2 \cdot d_{\text{яч}} = 1,2 \cdot 23,14 = 27,77 \text{ см} \cong 0,28 \text{ м.}$$

Ток, протекающий через ячейку:

$$I_{\text{яч}} = i \cdot S_{\text{яч}} = 0,5 \cdot 420,69 \cong 210,34 \text{ А.}$$

Электрическая мощность, потребляемая ячейкой:

$$N_{\text{яч}} = I_{\text{яч}} \cdot U = 210,34 \cdot 2,05 \cong 431,20 \text{ Вт.}$$

Производительность ячейки по водороду при нормальных условиях:

$$V_{\text{яч}} = \frac{N_{\text{яч}}}{W_{\text{эл}}} = \frac{431,20}{5000} \cong 0,086 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

Проверочный расчёт числа ячеек батареи электролизёра:

$$n = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{яч.}}} = \frac{10}{0,086} = 116 \text{ ячеек.}$$

Напряжение на батарее, составленной из  $n = 58$  числа последовательно соединённых ячеек:  $U_G = U \cdot n = 2,05 \cdot 58 = 118,9 \text{ В.}$

Примем, что обе электролизные батареи будет расходовать одинаковую электрическую мощность, тогда габаритный ток через батарею считается как:

$$U_G = U \cdot n = 2,05 \cdot 58 = 118,9 \text{ В.}$$

Для расчёта расхода воды и выхода продуктов электрохимической реакции воспользуемся законом Фарадея. Согласно ему, на электрохимическое превращение 1 моль-эквивалента вещества расходуется  $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$  электричества. Необходимо определить, какой расход превращённого вещества при токе  $I_G$ . Для этого составим пропорцию вида:

$$1 \text{ моль} \cdot \text{экв.} \quad 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

$$x \text{ моль} \cdot \text{экв.} \quad I_G \text{ А.}$$

Произведём пересчёт количества эквивалента вещества в массу эквивалента вещества. Тогда пропорция примет вид:

$$1 \text{ г} \cdot \text{эkv.} \quad 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

$$x \text{ г} \cdot \text{эkv.} \quad I_6 \text{ А}.$$

Молярная масса эквивалента вещества

Вещество	Молярная масса эквивалента вещества $M_{\text{э}}$ , моль·эkv
$\text{H}_2\text{O}$	9
$\text{H}_2$	1
$\text{O}_2$	8

Массовый расход воды на одну ячейку:

$$G_{\text{яч}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{I_6 \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O})}{26,8} = \frac{210,26 \cdot 9 \cdot 10^{-3}}{26,8} = 0,071 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Массовый расход воды на батарею:

$$G_6(\text{H}_2\text{O}) = G_{\text{яч}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot n = 0,071 \cdot 116 = 8,24 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Объёмный расход воды на батарею:

$$V_6(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G_6(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{8,24}{998,2} = 8,25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

Массовая производительность по водороду с одной ячейки:

$$G_{\text{яч}}(\text{H}_2) = \frac{I_6 \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2)}{26,8} = \frac{210,26 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{26,8} = 7,85 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Массовая производительность по водороду с батареи:

$$G_6(\text{H}_2) = G_{\text{яч}}(\text{H}_2) \cdot n = 7,85 \cdot 10^{-3} \cdot 116 = 0,91 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Объёмная производительность батареи по водороду при нормальных условиях:

$$V_6(\text{H}_2) = \frac{G_6(\text{H}_2)}{\rho(\text{H}_2)} = \frac{0,91}{0,089} = 10,22 \cong 10 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

Массовая производительность по кислороду с одной ячейки:

$$G_{\text{яч}}(\text{O}_2) = \frac{I_6 \cdot M_{\text{э}}(\text{O}_2)}{26,8} = \frac{210,26 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{26,8} = 0,063 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Массовая производительность по кислороду с батареи:

$$G_6(\text{O}_2) = G_{\text{яч}}(\text{O}_2) \cdot n = 0,063 \cdot 116 = 7,31 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Объёмная производительность по водороду с батареи:

$$V_6(\text{O}_2) = \frac{G_6(\text{O}_2)}{\rho(\text{O}_2)} = \frac{7,31}{1,429} \cong 5 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

Как видно из проверочного расчёта, объёмная производительность батареи по кислороду в два раза меньше объёмной производительности батареи по водороду, что полностью согласуется с суммарным уравнением электролиза.

### ***2.6.3. Тепловой расчёт электролизной батареи***

В конструктивном расчёте (раздел 2.6.2) были определены основные параметры электролизной батареи. В результате процесса электролиза возникают поляризационные потери, которые преобразуются в тепло. Тепло может отводиться вместе с генерируемыми электролизными газами, парами воды, а также от корпуса электролизной батареи за счёт свободной конвекции. Также существует возможность отвести избыточную тепловую энергию при подогреве питательной воды до рабочей температуры. Оставшуюся часть тепла требуется отводить с помощью теплообменных аппаратов.

В предыдущем разделе 2.6.2 щелочная электролизная батарея была разбита на 2 отдельные батареи с одинаковой производительностью по водороду. Соответственно можно произвести тепловой расчёт одной из них.

Исходные данные: производительность батареи по водороду  $V(\text{H}_2) = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; напряжение электролизной ячейки  $U = 2,05 \text{ В}$ ; рабочая температура электролизёра  $T_{\text{эл}} = 80^\circ\text{C}$ ; температура окружающей среды  $T_{\text{ок}} = 20^\circ\text{C}$ . Необходимо ввести допущение, что внешняя поверхность корпуса электролизной батареи равна рабочей температуре электролизной установки.

В расчёте следует учесть, что электролизная батарея состоит из разнородных материалов: электродные и диафрагменные

рамы выполнены из нержавеющей стали, уплотнительные соединения между ячейками выполнены из полимерных материалов, обладающих более низкой теплопроводностью относительно нержавеющей стали. Помимо этого, современные щелочные электролизные батареи имеют внешнюю обмотку корпуса гибким щелочестойким полимерным материалом.

Выпишем необходимые коэффициенты теплопроводности используемых материалов:

$$\text{Полимерные материалы: } \lambda_{\text{пол}} = 0,184 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

Сталь нержавеющая 1X18H9T:

$$\lambda_{\text{ст}} = 14,4 + 0,016 \cdot T_{\text{эл}} = 14,4 + 0,016 \cdot 353,15 = 20,05 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

В соответствии с рисунком 2.10 количество теплоты, **выделившейся** на электролизёре можно рассчитать как:

$$Q_{\text{выд}} = Q_{\text{бат}} + Q_{\text{конд}},$$

где  $Q_{\text{бат}}$  – количество теплоты, выделившейся на электролизной батарее,  $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$ ,  $Q_{\text{конд}}$  – количество теплоты, выделившейся при конденсации влаги из генерируемых электролизных газов в холодильниках. В данном расчёте  $Q_{\text{конд}}$  можно пренебречь ввиду её незначительного вклада, и тогда  $Q_{\text{выд}} = Q_{\text{бат}}$ .

Используя соотношение (2.102), рассчитаем количество теплоты, выделившейся на электролизёре:

$$Q_{\text{выд}} = 2F \cdot (U - 1,48) \cdot V = 2390 \cdot (2,05 - 1,48) \cdot 5 = 6811,5 \text{ Вт} \cdot \text{час},$$

$$\text{или } 24521,4 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Количество теплоты, **отводимой** от электролизёра (см. рис. 2.10) можно рассчитать как:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{конв.бат}} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $Q_{\text{конв.бат}} = Q_{\text{конв.торц}} + Q_{\text{конв.бок}}$  – теплота, отводимая с торцевой и боковой поверхности электролизной батареи,  $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$ ;  $Q_{\text{H}_2}$  – количество теплоты, уносимое вместе с генерируемым водородом,  $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$ ;  $Q_{\text{O}_2}$  – количество теплоты, уносимое вместе с генерируемым кислородом,  $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$ ;  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$  – количество теплоты, отбираемое от электролизёра на нагрев питательной воды,  $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$ .

Для расчёта количества теплоты, отводимой с внешней поверхности электролизной батареи, примем, что средняя температура пограничного слоя составляет:

$$\Delta T = \frac{(T_{\text{эл}} + T_{\text{ос}})}{2} = \frac{80 + 20}{2} = 50 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Объёмные коэффициенты расширения для воздуха:

$$\beta_{\text{возд}} = \frac{1}{T_{\text{ос}}} = \frac{1}{293,15} = 3,411 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1};$$

для воды:  $\beta_{\text{воды}} = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Коэффициенты кинетической вязкости для воздуха:  $\nu_{\text{возд}} = 17,95 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , и для воды:  $\nu_{\text{воды}} = 0,556 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . Ускорение свободного падения  $g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}$ . Числа Прандтля для воды  $\text{Pr}_{\text{воды}} = 3,54$  и воздуха  $\text{Pr}_{\text{возд}} = 0,698$ .

В первом приближении считаем, что температурный напор  $\Delta T$ , т.е. разность между температурами воды в электролизёре  $T_{\text{эл}}$  и внутренней стенки, и внешней стенки и воздухом  $T_{\text{ос}}$  равны между собой и составляют:  $\Delta T = (T_{\text{эл}} - T_{\text{ос}}) = 353,15 - 293,15 = 60$ . За определяющий принят диаметр,  $d = 0,23 \text{ м}$ .

Для воды и воздуха рассчитываем числа Грасгофа

$$\text{Gr}_{\text{воды}} = \frac{\beta_{\text{воды}} \cdot g \cdot d^3 \cdot \Delta T}{\nu_{\text{воды}}^2} = \frac{4,49 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81 \cdot 0,23^3 \cdot 60}{(0,556 \cdot 10^{-6})^2} = 1,04 \cdot 10^{10}.$$

$$\text{Gr}_{\text{возд}} = \frac{\beta_{\text{возд}} \cdot g \cdot d^3 \cdot \Delta T}{\nu_{\text{возд}}^2} = \frac{3,411 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 \cdot 0,23^3 \cdot 60}{(17,95 \cdot 10^{-6})^2} = 7,582 \cdot 10^7.$$

Коэффициенты теплопроводности воды:

$$\lambda_{\text{воды}} = 64,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

воздуха:

$$\lambda_{\text{возд}} = 2,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

По величине критерия Грасгофа определяем, что имеет место ламинарное течение, тогда для расчета среднего числа Нуссельта для воды и воздуха используем уравнения:

$$\begin{aligned} \text{Nu}_{\text{воды}} &= 0,73 \cdot (\text{Gr}_{\text{воды}} \cdot \text{Pr}_{\text{воды}})^{0,25} = \\ &= 0,73 \cdot (1,04 \cdot 10^{10} \cdot 3,54)^{0,25} = 319,77. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nu}_{\text{возд}} &= 0,73 \cdot (\text{Gr}_{\text{возд}} \cdot \text{Pr}_{\text{возд}})^{0,25} = \\ &= 0,73 \cdot (7,582 \cdot 10^7 \cdot 0,698)^{0,25} = 62,26 \end{aligned}$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны рабочей зоны электролизёра

$$\alpha_{\text{эл}} = \frac{\text{Nu}_{\text{воды}} \cdot \lambda_{\text{воды}}}{d} = \frac{319,77 \cdot 64,8 \cdot 10^{-2}}{0,23} = 900,94 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны окружающей среды

$$\alpha_{\text{ос}} = \frac{\text{Nu}_{\text{возд}} \cdot \lambda_{\text{возд}}}{d} = \frac{62,26 \cdot 2,83 \cdot 10^{-2}}{0,23} = 7,91 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

Толщину стенка принять равной  $\delta_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^{-2}$  м, толщину стяжной плиты можно принять  $\delta_{\text{ст.пл}} = 3 \cdot 10^{-2}$  м.

Рассчитаем теплопередачу через внешнюю поверхность батареи.

Вычислим площадь торцевых поверхностей:

$$F_{\text{внеш}} = 2 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{2 \cdot \pi \cdot 0,23^2}{4} = 8,31 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2.$$

Рассчитаем коэффициент теплопередачи, учитывая при этом термическое сопротивление изоляционных пластин и стяжных плит:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{эл}}} + \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{\delta_{\text{ст.пл}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{ос}}}} =$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{900,92 \cdot 10^3} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{20,05} + \frac{3 \cdot 10^{-2}}{20,05} + \frac{1}{7,91}} = 7,69 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Из анализа полученных результатов расчётов видим, что сопротивление тепловому потоку между внешней стороной стенки и воздухом  $1/\alpha_{\text{ос}}$  почти на два порядка выше, чем сумма сопротивлений между внутренней стороной стенки и водой и самой толщины стенки  $(1/\alpha_{\text{эл}} + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}})$ . Следовательно, коэффициент теплопередачи  $k \approx \alpha_{\text{ос}}$ .

Унос тепла через боковые стенки электролизной батареи:

$$Q_{\text{конв.торц}} = k \cdot F_{\text{внеш}} \cdot (T_{\text{эл}} - T_{\text{ос}}) =$$

$$= 7,69 \cdot 8,31 \cdot 10^{-2} \cdot (353,15 - 298,15) = 35,15 \text{ Вт}.$$

При расчёте тепловых потерь через боковые поверхности электролизной батареи за определяющий размер принята длина электролизной батареи,  $l = 0,58 \text{ м}$ .

Для воды и воздуха рассчитываем числа Грасгофа

$$\text{Gr}_{\text{воды}} = \frac{\beta_{\text{воды}} \cdot g \cdot l^3 \cdot \Delta T}{\nu_{\text{воды}}^2} = \frac{4,49 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81 \cdot 0,58^3 \cdot 60}{(0,556 \cdot 10^{-6})^2} = 1,67 \cdot 10^{11}.$$

$$\text{Gr}_{\text{возд}} = \frac{\beta_{\text{возд}} \cdot g \cdot l^3 \cdot \Delta T}{\nu_{\text{возд}}^2} = \frac{3,411 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 \cdot 0,58^3 \cdot 60}{(17,95 \cdot 10^{-6})^2} = 1,22 \cdot 10^9.$$

По величине критерия Грасгофа определяем, что имеет место ламинарное течение, тогда для расчета среднего числа Нуссельта для воды и воздуха используем уравнения:

$$\begin{aligned} \text{Nu}_{\text{воды}} &= 0,73 \cdot (\text{Gr}_{\text{воды}} \cdot \text{Pr}_{\text{воды}})^{0,25} = \\ &= 0,73 \cdot (1,67 \cdot 10^{11} \cdot 3,54)^{0,25} = 640,11. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nu}_{\text{возд}} &= 0,73 \cdot (\text{Gr}_{\text{возд}} \cdot \text{Pr}_{\text{возд}})^{0,25} = \\ &= 0,73 \cdot (1,22 \cdot 10^9 \cdot 0,698)^{0,25} = 124,70. \end{aligned}$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны рабочей зоны электролизёра

$$\alpha_{\text{эл}} = \frac{\text{Nu}_{\text{воды}} \cdot \lambda_{\text{воды}}}{a} = \frac{640,11 \cdot 64,8 \cdot 10^{-2}}{0,58} = 715,16 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны окружающей среды

$$\alpha_{\text{ос}} = \frac{\text{Nu}_{\text{возд}} \cdot \lambda_{\text{возд}}}{a} = \frac{124,70 \cdot 2,83 \cdot 10^{-2}}{0,58} = 6,08 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

Рассчитаем теплопередачу через внешнюю поверхность батареи. Толщину полимерной изоляции примем  $\delta_{\text{ст.пл}} = 5 \cdot 10^{-3}$  м.

Вычислим площадь боковой поверхности:

$$F_{\text{внеш}} = \pi \cdot d \cdot l = \pi \cdot 0,23 \cdot 0,58 = 0,42 \text{ м}^2.$$

Рассчитаем коэффициент теплопередачи, учитывая при этом термическое сопротивление изоляционных пластин и стяжных плит:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{эл}}} + \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{\delta_{\text{пол}}}{\lambda_{\text{пол}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{ос}}}} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{714,92} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{20,05} + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,184} + \frac{1}{6,08}} = 5,15 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

Унос тепла через стенки электролизной батареи:

$$\begin{aligned} Q_{\text{конв.бок}} &= k \cdot F_{\text{внеш}} \cdot (T_{\text{эл}} - T_{\text{ос}}) = \\ &= 5,15 \cdot 0,42 \cdot (353,15 - 298,15) = 118,97 \text{ Вт}. \end{aligned}$$

Таким образом общий унос тепла со всей поверхности электролизной батареи будет равен:

$$Q_{\text{конв}} = Q_{\text{конв.торц}} + Q_{\text{конв.бок}} = 35,15 + 118,97 = 154,12 \text{ Вт, или} \\ 554,83 \text{ кДж/час.}$$

Рассчитаем расход тепла с уносом водорода:

$$Q_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot t_3 = \frac{0,91}{2} \cdot 14,35 \cdot 353,15 = 2305,80 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}},$$

где  $t_3$  – рабочая температура электролизёра.

Рассчитаем расход тепла с уносом кислорода:

$$Q_{\text{O}_2} = G_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot t_3 = \frac{7,31}{2} \cdot 0,929 \cdot 353,15 = 1199,12 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Также необходимо учитывать тепло, затраченное на нагрев питательной воды для процесса электролиза за 1 час работы электролизёра, если питательная вода поступает в электролизёр с температурой 20°C.

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (T_{\text{эл}} - T_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ = \frac{8,24}{2} \cdot 4,18 \cdot (353,15 - 293,15) = 1033,30 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Вычислим суммарное количество отведённой теплоты:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{конв.бат}} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = 554,83 + 2305,80 + 1199,12 + 1033,30 = 5093,05 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Разность  $\Delta Q = \sum Q_{\text{выд}} - \sum Q_{\text{отв}} = 24521,4 \text{ кДж/час} - 5093,05 = 19428,35 \text{ кДж/ч}$  показывает количество теплоты, которое необходимо отвести с помощью использования теплообменных аппаратов.

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание.** Провести материальный, конструктивный и тепловой расчёт низкотемпературного электролизера воды с указанной производительностью по водороду (см. табл. 2.21).

Таблица 2.21

## Исходные данные к задаче

№ варианта	Произв. по водороду, н.м <sup>3</sup>	Тип электролизера	Параметры уравнения Тафеля для материала катода				Параметры уравнения Тафеля для материала анода				Опт. плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Толщина сепаратора, мм
			-a, В	-b, В	i <sub>0</sub> , mA/см <sup>2</sup>	a, В	b, В	i <sub>0</sub> , mA/см <sup>2</sup>					
1	4	ВЦЭ	0,188		0,027		0,141		9,66·10 <sup>-3</sup>		0,34	0,292	5,0
2	38	ТПЭ		0,064	0,17·10 <sup>-3</sup>		0,205		1,00·10 <sup>-4</sup>		0,55	0,112	0,183
3	8	ВЦЭ	0,087		0,087			0,081	9,29·10 <sup>-3</sup>		0,52	0,290	4,8
4	34	ТПЭ		0,130	0,175			0,062	5,79·10 <sup>-3</sup>		0,63	0,113	0,180
5	12	ВЦЭ	0,009		0,687			0,065	3,83·10 <sup>-3</sup>		0,46	0,294	4,6
6	30	ТПЭ		0,121	0,129		0,064		6,71·10 <sup>-1</sup>		0,71	0,111	0,185
7	16	ВЦЭ	0,059		2,34			0,352	8,42·10 <sup>-3</sup>		0,51	0,289	5,2
8	26	ТПЭ		0,148	0,23			0,118	4,51·10 <sup>-2</sup>		0,49	0,114	0,187
9	20	ВЦЭ	0,247		0,124		0,237				0,54	0,291	4,9
10	22	ТПЭ		0,119	0,11		0,261		6,27·10 <sup>-2</sup>		0,71	0,110	0,179
11	24	ВЦЭ	0,191		0,114		0,1896		7,64·10 <sup>-3</sup>		0,59	0,293	4,7
12	18	ТПЭ		0,135	0,013		0,084		1,53·10 <sup>-4</sup>		0,53	0,115	0,182
13	28	ВЦЭ	0,164		0,58		0,294				0,65	0,288	4,5
14	14	ТПЭ		0,134	0,22·10 <sup>-3</sup>			0,035	1,08·10 <sup>-4</sup>		0,39	0,109	0,181
15	32	ВЦЭ	0,109		0,157		0,1062		5,81·10 <sup>-1</sup>		0,52	0,286	4,3
16	11	ТПЭ	0,206		0,139			0,117	6,49·10 <sup>-2</sup>		0,68	0,107	0,186
17	36	ВЦЭ	0,173		0,157		0,294				0,38	0,287	5,3
18	6	ТПЭ	0,239		0,117			0,110	4,95·10 <sup>-2</sup>		0,48	0,108	0,177
19	40	ВЦЭ	0,287		0,180		0,2563		5,07·10 <sup>-3</sup>		0,41	0,295	5,1
20	2	ТПЭ	0,074		0,163		0,031				0,72	0,109	0,185

## *Контрольные вопросы и задания*

1. Как выглядит формула объединенного закона Фарадея? Объясните, какие величины в нее входят. Для каких расчетов применяется указанный закон?

2. Сколько водорода и кислорода выделится на электродах, если через электролизную ячейку пропустить 1 F электричества при 100 % выходе указанных газов по току?

3. Как определяется ЭДС гальванического элемента и противо-ЭДС электролизной ячейки?

4. Какую зависимость характеризует уравнение Нернста? Как оно выглядит?

5. Какие виды электродных поляризаций Вы знаете?

6. Что такое перенапряжение выделения водорода и кислорода?

7. Какими параметрами определяется уравнение Тафеля?

8. Из каких компонентов складывается напряжение электролизной ячейки? Какова их природа?

9. Какие основные виды электролизеров вы знаете? В чем их особенности?

10. В чем преимущество электролиза воды перед другими методами получения водорода?

11. Как определяется противо-ЭДС при электролизе термодинамическим методом и как при известных электродных потенциалах?

12. Какой вид имеет уравнение Нернста для определения противо-ЭДС при электролизе: воды; водяного пара?

13. Чему равно минимальное теоретическое удельное количество электроэнергии, необходимое для разложения 1 моля воды и получения такого же количества водорода в электролизере?

14. Чему равно минимальное теоретическое удельное количество электроэнергии, необходимое для получения 1 моля кислорода в электролизере?

15. Чему на практике равно удельное количество электроэнергии, необходимое для получения 1 м<sup>3</sup> кислорода в электролизере при прохождении электрического тока?

16. Как рассчитать термонеutralную ЭДС при электролизе воды, водяного пара?

17. Что больше изменяется с изменением температуры при электролизе воды: термoneйтральная ЭДС или противo-ЭДС и почему ?

18. Какие электродные реакции протекают в электролизерах со щелочным электролитом?

19. Из каких основных компонентов состоит электролизная ячейка со щелочным электролитом?

20. Какие материалы используются для изготовления компонентов водно-щелочных электролизеров?

21. Какие электрокатализаторы используются в водно-щелочных электролизерах и почему?

22. Какими достоинствами и недостатками обладают ВЩЭ по сравнению с ТПЭ?

23. Как определяются омические потери в межэлектродном пространстве ВЩЭ?

24. Какие характеристики пористых диафрагм определяют эффективность их работы в ВЩЭ?

25. Какие реакции протекают в электролизерах с твердополимерным электролитом?

26. Какие материалы используются для изготовления компонентов электролизеров с ТПЭ?

27. Какие электрокатализаторы используются в электролизерах с твердополимерным электролитом и почему? Какими достоинствами и недостатками они обладают по сравнению с другими типами электролизеров?

28. Какие типы мембран используются в ТПЭ?

29. Сравните удельную проводимость набухшей в воде прoтoнoпроводящей мембраны в ТПЭ с удельной проводимостью пористой диафрагмы в ВЩЭ.

30. При каких температурах работают электролизеры с твердополимерным электролитом?

31. При каких давлениях работают щелочные электролизеры воды. Чем в основном определяется верхний предел повышения давления?

32. Когда влияние давления на величину противo-ЭДС более значительно при малых или при высоких давлениях?

33. Как влияет давление на термонеutralную ЭДС, при допущении, что участники реакции электролиза обладают свойствами идеального газа?

34. Как изменяется против-ЭДС при электролизе водяного пара?

35. Какие электродные реакции протекают при получении водорода и кислорода в электролизере с твердооксидным электролитом. Анодные и катодные катализаторы.

36. Какие реакции протекают на электродах в твердооксидных электролизерах?

37. Из каких основных компонентов состоит твердооксидная электролизная ячейка?

38. Какие материалы используются для изготовления компонентов твердооксидных электролизеров?

39. Какие электрокатализаторы получили распространение в твердооксидных электролизерах и почему? Какими достоинствами и недостатками они обладают?

40. Какие требования предъявляются к питательной воде при электролизе?

### 3. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В промышленной теплоэнергетике, химической промышленности конверсия (от лат. *conversio* — «превращение», «изменение») – процесс термохимической переработки углеводородов в целевые продукты. Различают окислительную и безокислительную конверсию (пиролиз). При реализации окислительной конверсии используются собственно кислород и различные кислородсодержащие вещества: воздух, водяной пар, диоксид углерода и др. Окислительная конверсия твердого топлива называется газификацией.

В технологиях производства водорода используется конверсия природного газа, угля, нефти. При этом 85% водорода производят путем термохимической переработки природного газа, 4% водорода производят из угля, 7% – из нефти и 4% получают электролизом воды (рис. 3.1).

Для производства водорода углеводороды конвертируются в промежуточный продукт – синтез-газ, содержащий водород в смеси с другими газами.

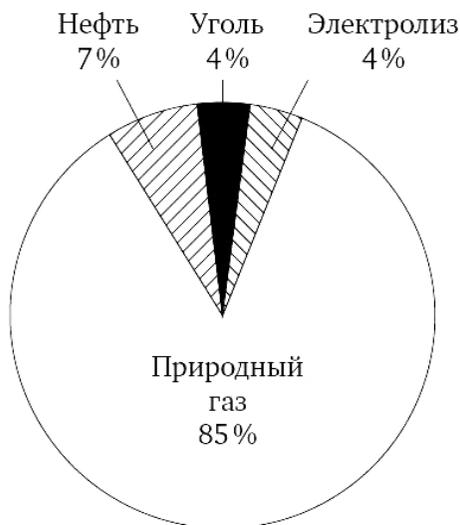


Рис. 3.1. Структура мирового производства водорода

### 3.1. Производство водорода конверсией природного газа

Производство водорода из природного газа осуществляется согласно технологической схеме, представленной на рис. 3.2.

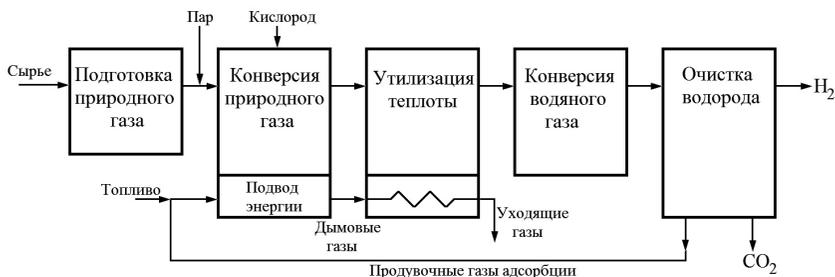


Рис. 3.2. Технологическая схема производства водорода

Основными технологическими стадиями являются следующие:

- 1) подготовка сырья – природного газа (гидрогенизация сернистых соединений, удаление сернистых соединений);
- 2) окислительная конверсия природного газа (паровой риформинг, автотермический риформинг, комбинированные схемы);
- 3) утилизация теплоты синтез-газа и дымовых газов путем производства водяного пара, предварительного подогрева сырья, подогрева топлива и окислителя;
- 4) паровая конверсия оксида углерода (высокотемпературная, среднетемпературная, низкотемпературная);
- 5) очистка водорода посредством короткоциклового адсорбции, мембранного разделения, криогенного разделения и др.

Лидирующие позиции в мире по разработке, проектированию и строительству водородных установок на природном газе занимают компании Technip (Франция), Holdor Topsøe (Дания), Howe Baker (США), Uhdе и Linde (ФРГ), оборудование данных компаний используется в Канаде, Испании, Германии, Венесуэле. В России также ведутся работы по разработке установок для производства водорода. Одним из примеров является установка, разработанная российским институтом ВНИИМТ совместно

с ЗАО «НПП Машпром»<sup>5</sup>. Компанией «ФАСТ инжиниринг» созданы конструкции реакторов для проведения конверсии природного газа.

На рисунках 3.3. и 3.4 представлены схемы производства водорода из природного газа, основанные на паровой конверсии природного газа.

Представленные схемы различаются: параметрами используемого пара; параметрами смеси перед реактором паровой конверсии; способами утилизации теплоты синтез-газа после реактора паровой конверсии.

Для производства водорода из природного газа дополнительно требуются затраты электроэнергии, деминерализованной и охлаждающей воды. Удельные расходы энергетических и материальных ресурсов для производства 1 м<sup>3</sup> водорода в представленных схемах (рис. 3.3. и 3.4) показаны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

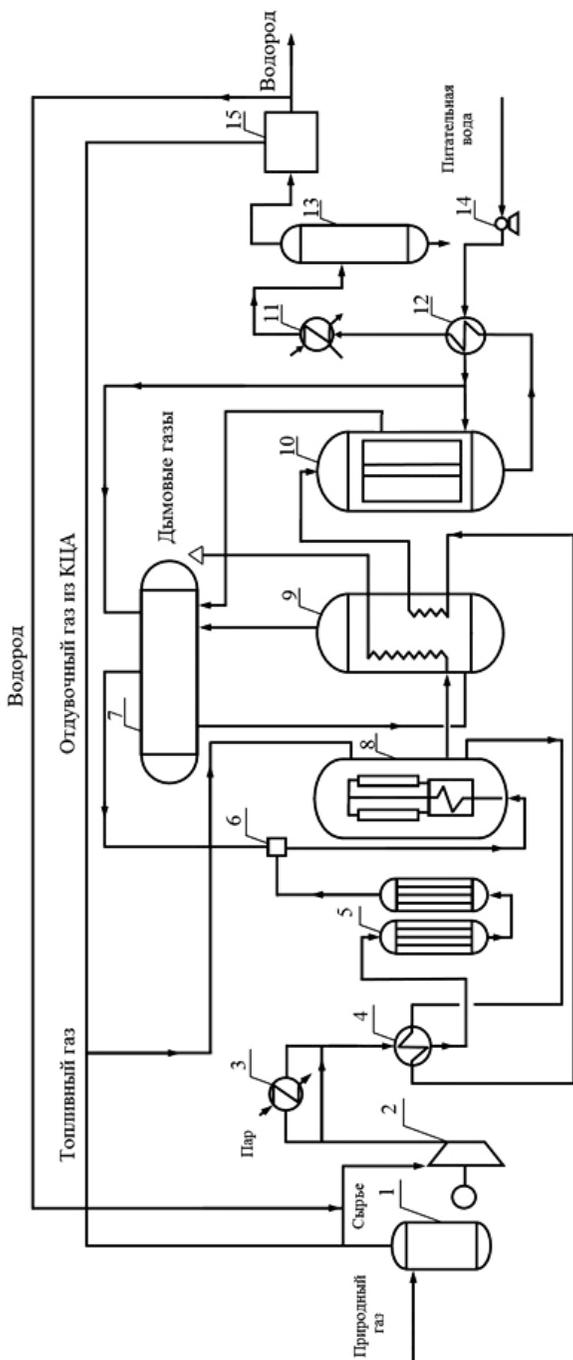
#### Удельный расход ресурсов для производства водорода

Наименование ресурса	Единица измерения	Удельный расход на производство 1 м <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	
		схема на рис. 3.3	схема на рис. 3.4
Природный газ	м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	0,43	0,672
Деминерализованная вода	кг/(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	0,9	1,12
Охлаждающая вода	кг/(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	38	–
Электроэнергия	кВт·ч/(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	0,038	–

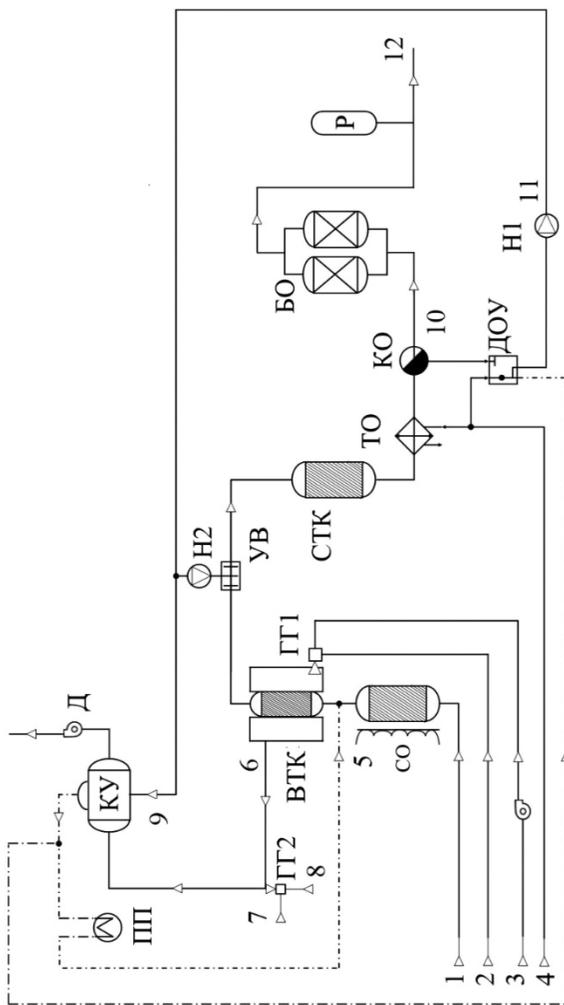
Основными элементами представленных схем по производству водорода из природного газа являются реакторы окислительной конверсии природного газа.

Целью окислительных конверсий природного газа является получение синтезированного газа (синтез-газа), который содержит водород H<sub>2</sub>, монооксид углерода СО и является исходным сырьем для синтеза многих органических соединений.

<sup>5</sup> Клышников, С.Т. Установка для получения водорода из природного газа и водяного пара / С.Т. Клышников, Б.Г. Кукуй, П.М. Вайсблат и др. // Сталь. – 2010. – №3. – С. 114–115.



**Рис. 3.3. Схема установки получения водорода из природного газа производительностью 350 м<sup>3</sup>/ч:**  
 1 – сепаратор природного газа (ШГ); 2 – компрессор ШГ; 3 – паровой подогреватель ШГ; 4 – подогреватель ШГ; 5 – реактор сероочистки; 6 – смеситель ШГ и пара; 7 – сепаратор пара; 8 – реактор паровой конверсии ШГ; 9 – котел-утилизатор; 10 – реактор паровой конверсии CO; 11 – холодильник; 12 – подогреватель питательной воды; 13 – сепаратор; 14 – насос; 15 – узел короткоциклового адсорбции (КЦА)

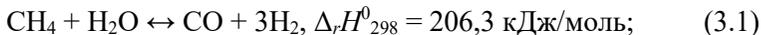


**Рис. 3.4. Схема установки получения водорода из природного газа производительностью 250 м<sup>3</sup>/ч:**

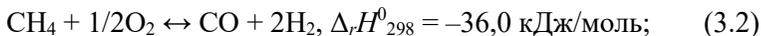
1 – природный газ высокого давления, 87 м<sup>3</sup>/ч; 2 – природный газ низкого давления, 70 м<sup>3</sup>/ч; 3 – воздух, 830 м<sup>3</sup>/ч; 4 – техническая вода; 5 – перегретый пар, 260 м<sup>3</sup>/ч (640°С); 6 – дымовые газы, 900 м<sup>3</sup>/ч; 7 – газ, 9 м<sup>3</sup>/ч; 8 – воздух, 100 м<sup>3</sup>/ч; 9 – дистиллят, 280 кг/ч; 10 – конденсат, 220 кг/ч; 11 – дистиллят, 430 кг/ч; 12 – водород к потребителю, 250 м<sup>3</sup>/ч; СО – блок серочистки природного газа; ГГ1, ГГ2 – газовые горелки; ВТК – блок высокотемпературной конверсии; КУ – котел-утилизатор; ПШ – пароперегреватель; Д – дымовые газы; УВ – узел впрыска; Н1, Н2 – водяные насосы; СТК – блок среднетемпературной конверсии; КО – конденсатоотводчик; ТО – теплообменник; ДОУ – дистилляционно-опреснительная установка; БО – блок очистки; Р – ресивер

Окислительная конверсия природного газа (на примере метана – основного компонента природного газа) в синтез-газ может быть осуществлена тремя методами:

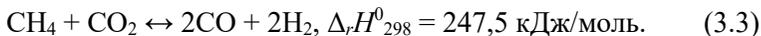
– паровая конверсия (или паровой риформинг – steam reforming)



– кислородная конверсия (или парциальное окисление – partial oxidation)

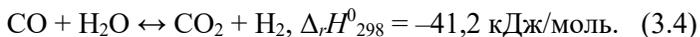


– углекислотная конверсия (или «сухой» риформинг – dry reforming)



Реакции (3.1) и (3.3) сильно эндотермические, реакция (3.2) слабо экзотермическая. В зависимости от вариантов дальнейшего использования синтез-газа требуется получать смесь  $\text{H}_2 + \text{CO}$  с различным соотношением компонентов. В реакции (3.1) получается синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2 : \text{CO} = 3 : 1$ , в реакции (3.2) –  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ , а в реакции (3.3) –  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ . Применяют различные комбинации реакций (3.1)–(3.3), с использованием и без использования катализаторов, с необходимостью подвода теплоты извне либо в автотермическом режиме.

При проведении паровой конверсии обычно поддерживают соотношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 3 : 1$  и получают синтез-газ с соотношением  $(\text{H}_2 + \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ , близким к 3. Если целью является получение водорода, то полученный синтез-газ подвергают реакции водяного газа (или реакции водяного сдвига – water shift reaction)



Химическое равновесие реакции характеризуется тем, что скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. В условиях химического равновесия концентрации (или парциальные давления в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными концентрациями (или равновесными парциальными давлениями) веществ.

Химическое равновесие характеризуется константами  $K_c$  и  $K_p$ , которые выражаются соответственно через равновесные относительные концентрации веществ или через равновесные парциальные давления веществ.

Например, для равновесной реакции



уравнения констант равновесия представляются в следующем виде:

$$K_c = \frac{[L]^l [M]^m}{[B]^b [D]^d}; K_p = \frac{p_L^l p_M^m}{p_B^b p_D^d},$$

где  $[L], [M], [B], [D]$  – равновесные относительные (безразмерные) концентрации соответствующих веществ;  $l, m, b, d$  – показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам;  $p_L, p_M, p_B, p_D$  – равновесные парциальные давления соответствующих веществ.

Уравнения констант равновесия являются вариантами математического выражения закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867 г.).

Формулировка закона действующих масс: отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре является величиной постоянной.

В технических расчетах для газовых систем на основании известных значений констант равновесия возможно определение удельных объемов компонентов реакции при заданном суммарном давлении. Парциальные давления и удельные объемы компонентов связаны равенствами

$$p_L = \frac{V_L}{V_\Sigma} p_\Sigma; p_M = \frac{V_M}{V_\Sigma} \cdot p_\Sigma; p_B = \frac{V_B}{V_\Sigma} \cdot p_\Sigma; p_D = \frac{V_D}{V_\Sigma} \cdot p_\Sigma,$$

где  $V_L, V_M, V_B, V_D$  – удельные объемы компонентов реакции,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $p_\Sigma$  – суммарное давление газовой системы, ата;  $V_\Sigma$  – суммарный объем газовой системы,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

Константу равновесия  $K_p$  можно выразить через удельные объемы компонентов реакции:

$$K_p = \frac{p_L^l p_M^m}{p_B^b p_D^d} = \frac{\left(\frac{V_L}{V_\Sigma} p_\Sigma\right)^l \cdot \left(\frac{V_M}{V_\Sigma} p_\Sigma\right)^m}{\left(\frac{V_B}{V_\Sigma} p_\Sigma\right)^b \cdot \left(\frac{V_D}{V_\Sigma} p_\Sigma\right)^d} = \frac{V_L^l V_M^m}{V_B^b V_D^d} \left(\frac{p_\Sigma}{V_\Sigma}\right)^{l+m-b-d}$$

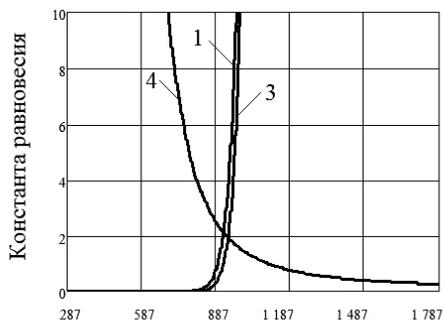
В таблице 3.2 приводятся выражения констант равновесия для реакций (3.1)–(3.4) через парциальные давления и через удельные объемы веществ.

Таблица 3.2

**Выражения  $K_p$  для реакций (3.1)–(3.4)**

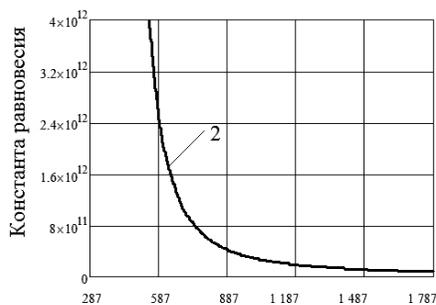
Наименование химической реакции	Выражение константы равновесия
Паровая конверсия (3.1)	$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2})^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_{\text{CO}} (V_{\text{H}_2})^3 p_\Sigma^2}{V_{\text{CH}_4} V_{\text{H}_2\text{O}} V_\Sigma^2}$
Кислородная конверсия (3.2)	$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2})^2}{p_{\text{CH}_4} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \frac{V_{\text{CO}} (V_{\text{H}_2})^2 p_\Sigma^{3/2}}{V_{\text{CH}_4} (V_{\text{H}_2})^2 V_\Sigma^{3/2}}$
Углекислотная конверсия (3.3)	$K_p(T) = \frac{(p_{\text{CO}})^2 (p_{\text{H}_2})^2}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}} = \frac{(V_{\text{CO}})^2 (V_{\text{H}_2})^2 p_\Sigma^2}{V_{\text{CH}_4} V_{\text{CO}_2} V_\Sigma^2}$
Реакция водяного газа (3.4)	$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}} = \frac{V_{\text{CO}_2} V_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{CO}}}$

Зависимости констант равновесия реакций (3.1)–(3.4) от температуры представлены на рис. 3.5,а и 3.5,б, а логарифмические зависимости – на рис. 3.5, в и в табл. 3.3. Зависимости для эндотермических реакций (3.1) и (3.3) имеют возрастающий характер, а для экзотермических реакций (3.2) и (3.4) – убывающий.



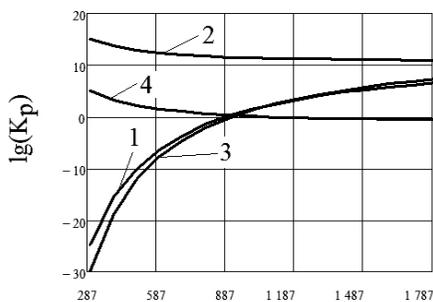
Температура, К

а



Температура, К

б



Температура, К

в

**Рис. 3.5. Температурные зависимости констант равновесия:**

1 – паровая конверсия (3.1); 2 – кислородная конверсия (3.2);  
3 – углекислотная конверсия (3.3); 4 – реакция водяного газа (3.4)

Таблица 3.3

Значения  $\lg(K_p)$  для реакций (3.1)–(3.4)

T, К	Реакция (3.1)	Реакция (3.2)	Реакция (3.3)	Реакция (3.4)
298,15	-24,8771	15,1697	-29,8934	5,0156
300	-24,6543	15,1315	-29,6258	4,9713
400	-15,5996	13,6403	-18,7884	3,1894
500	-10,0561	12,8291	-12,1000	2,1374
600	-6,2972	12,3353	-7,7491	1,4516
700	-3,5756	12,008	-4,5492	0,9739
800	-1,5119	11,7765	-2,1380	0,6254
900	0,1059	11,6039	-0,2562	0,3616
1000	1,4077	11,4697	1,2508	0,1565
1100	2,4772	11,3614	2,4837	-0,0066
1200	3,3698	11,2702	3,5082	-0,1388
1300	4,1262	11,1933	4,3742	-0,2475
1400	4,7739	11,1247	5,1125	-0,3383
1500	5,3343	11,0628	5,7488	-0,4147
1600	5,8243	11,0070	6,3025	-0,4797
1700	6,2534	10,9564	6,7893	-0,5357
1800	6,6340	10,9088	7,2180	-0,5841
1900	6,9731	10,8639	7,5984	-0,6262
2000	7,2762	10,8226	7,9398	-0,6632
2100	7,5488	10,7831	8,2459	-0,6959
2200	7,7949	10,7438	8,5196	-0,7247
2300	8,0180	10,7080	8,7693	-0,7505
2400	8,2211	10,6721	8,9947	-0,7736
2500	8,4063	10,6380	9,2001	-0,7942

*3.1.1. Паровая конверсия природного газа*

Паровая конверсия природного газа является в настоящее время преобладающим процессом его переработки в синтез-газ. Первые патенты на паровую конверсию метана были получены фирмой BASF в 1926 г., а первый завод, реализующий этот процесс, был построен еще в 1930-х гг. Широкое промышленное внедрение началось с 1962 г. с переходом от угля к природному газу как основному сырью для химической промышленности.

Для проведения паровой конверсии природный газ предварительно подвергают десульфурации с помощью  $ZnO$  или цеолитов. Основная реакция (3.1) протекает на никелевом катализаторе при температуре  $900...1000^{\circ}C$  и объемных скоростях около  $1000 \text{ ч}^{-1}$  вплоть до равновесного состояния, при более низких температурах приблизиться к состоянию термодинамического равновесия не удастся. В качестве реакторов паровой конверсии используются трубчатые печи, отапливаемые природным газом.

На рисунке 3.6 представлены схемы реакторов паровой конверсии природного газа. На рисунке 3.6,а показан вариант с теплообменной поверхностью, одноходовой по потоку «конвертируемая смесь – синтез-газ», на рис. 3.6,б – вариант с двухходовой теплообменной поверхностью по указанному потоку благодаря применению байонетных реакционных трубчатых элементов, в которых кольцевой зазор заполнен каталитической насадкой. Конвертируемая смесь подается в кольцевой зазор реакционного элемента, синтез-газ отводится по центральной трубе.

Активными катализаторами паровой конверсии природного газа являются металлы VIII группы, которые по каталитической активности составляют следующий ряд:  $Co, Fe < Pd, Pt < Ir < Ni < Rh, Ru$ . Исследованиями установлено, что в каталитических процессах железо и кобальт склонны к окислению и дезактивации. Так как катализаторы на основе благородных металлов дороги, то наиболее распространенным промышленным катализатором в настоящее время является никель, нанесенный на различные носители. Вместе с тем наметилась тенденция роста масштабов применения благородных металлов как катализаторов.

По температурному уровню реакция (3.4) может быть высокотемпературной, если ее проводят при  $400...430^{\circ}C$  (обычно с использованием железосодержащего катализатора  $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ ), либо низкотемпературной, если ее проводят при  $200^{\circ}C$  на катализаторе  $Cu-ZnO$ .

Схема двухступенчатого конвертера водяного газа показана на рис. 3.7. Подводимый синтез-газ 1 предварительно охлаждают в котле-утилизаторе 2, затем направляют в первую ступень – высокотемпературный конвертер водяного газа 3, после которого реагирующий поток подвергается охлаждению в теплообменнике 4 и химическим превращениям во второй ступени – в низкотемпературном конвертере 5 согласно реакции (3.4) водяного сдвига. Конструктивная схема ступени конвертера представлена на рис. 3.8.

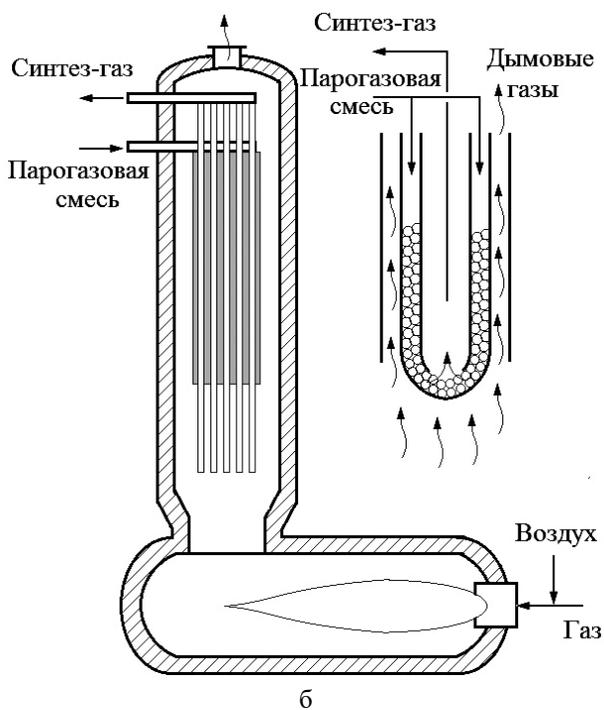
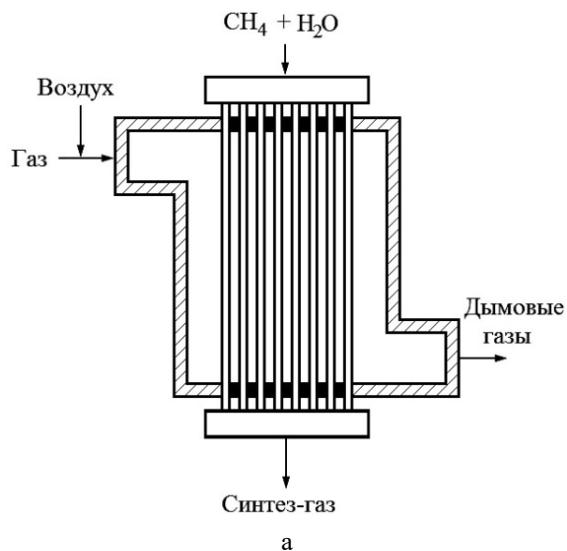
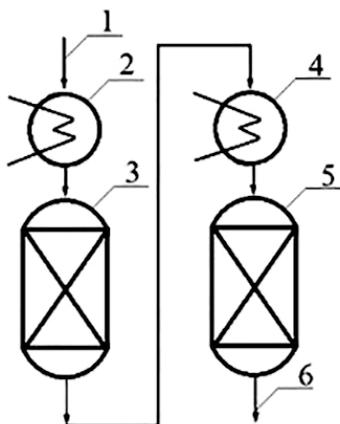
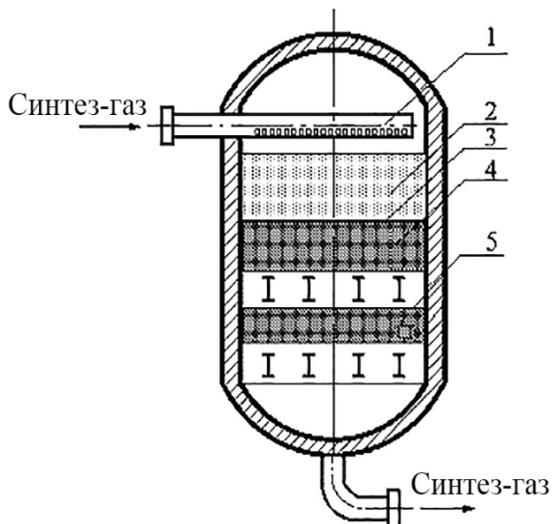


Рис. 3.6. Реакторы паровой конверсии природного газа



**Рис. 3.7. Схема двухступенчатого конвертера водяного газа:**  
 1 – исходный синтез-газ; 2 – котел-утилизатор; 3 – высокотемпературная ступень конвертера водяного газа; 4 – охладитель синтез-газа; 5 – низкотемпературная ступень конвертера водяного газа; 6 – переработанный синтез-газ

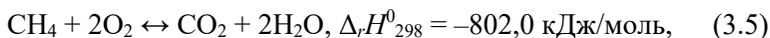


**Рис. 3.8. Ступень конвертера для реакции водяного газа:**  
 1 – распределительное устройство; 2 – поглотитель; 3 – сетка;  
 4, 5 – катализатор

На практике реакция (3.4) реализуется не только в две, но и в одну ступень: либо в высокотемпературном, либо в низкотемпературном режиме.

### ***3.1.2. Кислородная конверсия (парциальное окисление) природного газа***

Первые исследования парциального окисления (кислородной конверсии) метана были выполнены в 1930-х гг. при использовании никелевого катализатора, нанесенного на огнеупорный носитель, в трубчатом реакторе при атмосферном давлении и температуре 750...900°C. По ходу движения реагирующей смеси в слоях катализатора наблюдались разные химические реакции. В первом слое катализатора протекала экзотермическая реакция глубокого окисления метана:



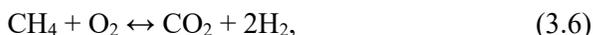
а в последующих слоях – эндотермические реакции (3.1) паровой и (3.3) углекислотной конверсии.

В результате при стехиометрическом соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$  образовывалась смесь  $\text{CH}_4+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2$ , но катализатор закоксуывался и выходил из строя. После этого кислородная конверсия в течение 40 лет почти не изучалась. В конце 1980-х гг. работы были возобновлены и с тех пор продолжают нарастающими темпами, а в 1990-х гг. была введена в строй первая промышленная установка получения синтез-газа по реакции (3.2) кислородной конверсии природного газа.

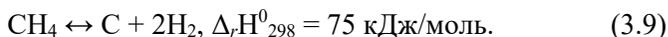
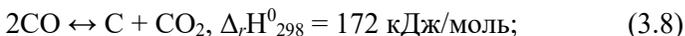
Одним из немногих освоенных в промышленности процессов получения синтез-газа на основе парциального окисления метана кислородом является процесс, реализованный на заводе по получению дизельного топлива фирмы «Шелл» в Малайзии. Это некаталитический гомогенный процесс. Реакция (3.2) парциального окисления протекает при температуре 1100...1300°C до состояния, практически близкого к термодинамически равновесному. После очистки от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$  поступает на синтез углеводов по методу Фишера-Тропша, который протекает вплоть до образования высокомолекулярных воскообразных углеводов.

Особенностью реакции (3.2) парциального окисления является то, что при атмосферном давлении она быстро приближается к состоянию термодинамического равновесия, если обеспечивается температура выше 750°C. На практике часто в реакторах применяются повышенные давления (до 3 МПа) и температуры свыше 1000°C. Добавление водяного пара интенсифицирует конверсию  $\text{CH}_4$ , что позволяет перейти на более низкие температуры процесса. При давлении в реакторе 3 МПа и соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=3$  достигается 90% конверсии при температуре 950°C. Процесс можно вести с высокими объемными скоростями (около 10000  $\text{ч}^{-1}$ ).

Наряду с парциальным окислением метана могут протекать другие реакции. Например, при добавлении водяного пара становится заметной прямая реакция (3.4) водяного сдвига, вероятность которой снижается с ростом температуры. При температуре выше 820°C становится более вероятной обратная реакция, т.е. гидрирование  $\text{CO}_2$ . Одновременно протекает реакция (3.5), а также реакции



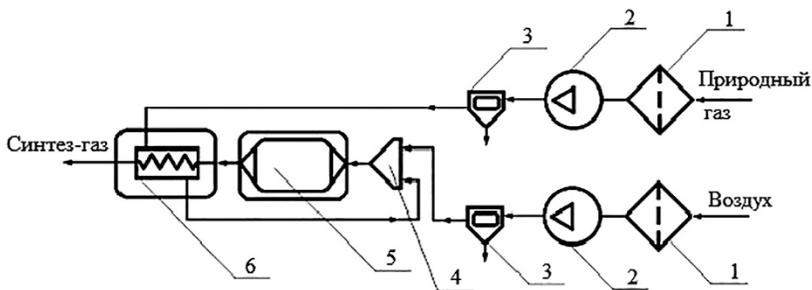
При температурах выше 950°C интенсифицируются реакции образования углерода:



Протекание реакций (3.8) и (3.9) крайне нежелательно в связи с тем, что образующийся углерод осаждается на катализаторе и теплообменных поверхностях реакторов, приводя к нарушению процесса конверсии.

Для проведения реакции парциального окисления используют никельсодержащие катализаторы. Как и в паровой конверсии, могут использоваться Ni-катализаторы, приближая состав продуктов кислородной конверсии к состоянию термодинамического равновесия, однако сохраняется опасность отравления углеродом. При проведении конверсии парциального окисления природного газа используются катализаторы на основе благородных металлов и на основе оксидных катализаторов.

Схема установки получения синтез-газа по реакции (3.2) представлена на рис. 3.9.



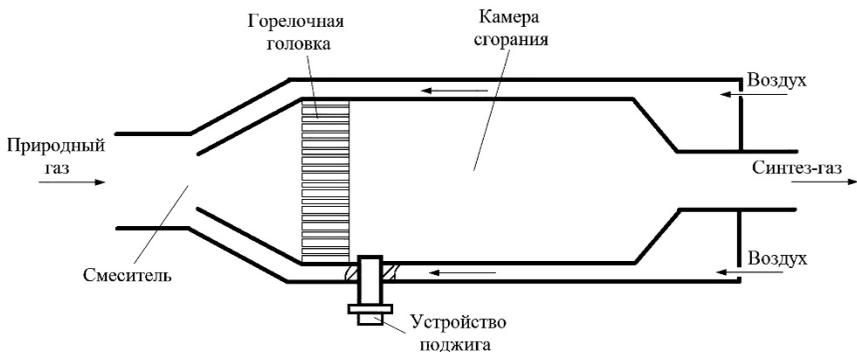
**Рис. 3.9. Схема установки получения синтез-газа методом частичного окисления:**

- 1 – фильтр; 2 – компрессор; 3 – сепаратор масла; 4 – смеситель-горелка; 5 – реактор частичного окисления; 6 – реактор-теплообменник сероочистки

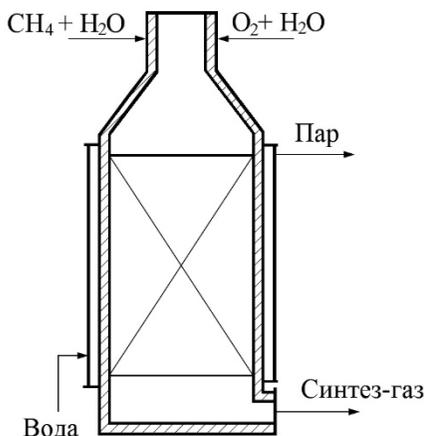
Принцип работы установки заключается в следующем. Магистральный природный газ и атмосферный воздух проходят через фильтры 1, затем сжимаются компрессорами 2 до давления 1,2...1,6 МПа и подаются в маслоотделители 3, в которых потоки очищаются от компрессорного масла. Сжатый воздух после маслоотделения поступает в смеситель-горелку 4. Сжатый природный газ подается в реактор-теплообменник сероочистки 6, где подогревается и очищается от серосодержащих соединений, а затем поступает в смеситель-горелку, где смешивается с воздухом и поджигается электрозапальным устройством. Полученная высокотемпературная газовая смесь поступает в реактор частичного окисления 5, где протекает основной этап генерации синтез-газа. Полученный синтез-газ выходит из реактора 5 с температурой 700...900°C и поступает в реактор-теплообменник сероочистки 6, где он охлаждается и становится продуктовым синтез-газом.

На рисунке 3.10 представлена схема реактора конверсии природного газа с рекуперацией теплоты.

Путем комбинирования экзотермического частичного окисления (реакция (3.2)) и эндотермической паровой конверсии (реакция (3.1)) можно организовать процесс автотермического риформинга, при котором не требуется дополнительный теплоподвод. Примером реализации такого процесса является шахтная печь, схема которой представлена на рис. 3.11.



**Рис. 3.10. Реактор частичного окисления природного газа**



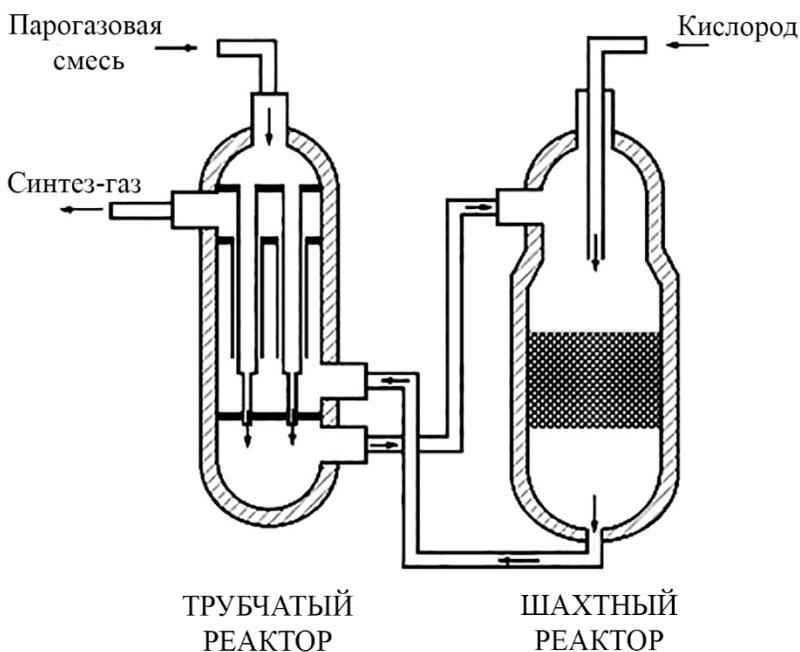
**Рис. 3.11. Шахтная печь для автотермического риформинга природного газа**

В верхнюю часть печи подается смесь потоков  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении, обеспечивающем автотермичность конверсии. Смесь фильтруется через каталитическую насадку, заполняющую объем шахтного реактора, и подвергается конверсии, превращаясь в синтез-газ. Избыток теплоты отводится через стенки реактора и расходуется на испарение воды. В реакторе возможно проведение окислительной реакции (3.5) для небольшого количества природного газа с целью повышения экзотермического эффекта.

При соотношении входящих потоков  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , обеспечивающем автотермичность процесса, получается синтез-газ с отношением  $\text{H}_2:\text{CO} = 2 \dots 3$ .

В данных реакторах применяется кислород для получения синтез-газа с минимальным содержанием азота. В процессе конверсии используется комбинация двух катализаторов на основе Pt и Ni.

Компанией Топсе (Haldor Topsoe) предложена комбинация некаталитического парциального окисления и паровой конверсии в одном автотермическом реакторе. Сначала в керамической трубе происходит реакция парциального окисления при  $900 \dots 1150^\circ\text{C}$  (с поддержанием температуры в зоне горения до  $1900^\circ\text{C}$ ) вплоть до установления термодинамического равновесия. Затем при той же температуре на Ni-катализаторе протекает паровая конверсия. Процесс характеризуется потреблением кислорода ( $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0,55 \dots 0,60$ ). Некоторый избыток пара предотвращает образование углерода.



**Рис. 3.12. Двухкамерный реактор для проведения паровой и кислородной конверсии природного газа**

Для совместного проведения реакций (3.1) паровой конверсии и (3.2) парциального окисления используют двухкамерные реакторы (рис. 3.12). Парогазовая смесь подается в трубчатый реактор и распределяется по обогреваемым параллельно включенным трубам, наполненным катализатором, где подвергается конверсии. При 700°C и 4 МПа примерно 75% метана в составе природного газа превращается в синтез-газ, который направляется из трубчатого реактора в верхнюю зону шахтного реактора. В эту же зону подается кислород (в некоторых случаях вместе с паром), который вступает в реакцию (3.2) парциального окисления метана, непрореагировавшего в трубчатом реакторе и содержащегося в синтез-газе. Реакция (3.2) интенсивно протекает в слое катализатора с выделением теплоты. Образующийся высокотемпературный синтез-газ направляется из шахтного реактора в трубчатый реактор, где, проходя в межтрубном пространстве, служит источником теплоты для процесса паровой конверсии. Синтез-газ, охлажденный в трубчатом реакторе, направляется к потребителю.

### ***3.1.3. Углекислотная конверсия природного газа***

Синтез-газ состава  $H_2:CO = 1:1$  может быть получен по реакции (3.3) углекислотной конверсии. Используя комбинацию углекислотной («сухой») конверсии природного газа с паровой или кислородной конверсией, можно получить синтез-газ с широким диапазоном соотношения  $H_2:CO$ .

Изучение взаимодействия метана с  $CO_2$  интересно также с точки зрения вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника сырья, как диоксид углерода, содержащийся в атмосфере. В последнее время вопрос о необходимости сокращения промышленных выбросов  $CO_2$  поднимается в связи с возможным влиянием их на повышение температуры атмосферы (так называемый парниковый эффект).

Использование  $CO_2$  в промышленности пока невелико. Существуют лишь три крупномасштабные технологии, применяющие  $CO_2$  в качестве сырья: производство соды, мочевины и салициловой кислоты. Промышленность заинтересована в расширении

круга таких производств, так как оба компонента реакции (3.3) углекислотной конверсии относительно дешевы и можно надеяться на создание крупных производств на их основе.

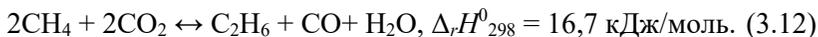
Взаимодействие метана с  $\text{CO}_2$  с образованием синтез-газа состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$  на ряде металлических катализаторов было впервые исследовано в работе Фишера и Тропша в 1928 г., а в 1966 г. изучение реакции (3.3) углекислотной конверсии проведено при использовании в качестве катализатора платины, нанесенной на различные носители. Установлено, что при использовании платины реакция протекает, начиная с  $360^\circ\text{C}$ , но в еще большей мере интенсифицируются реакции образования углерода. До сих пор получение синтез-газа по реакции (3.3) считается проблемным в связи с высокой эндотермичностью процесса, что приводит к высоким энергозатратам, а также в связи с низкой стойкостью катализаторов по отношению к закоксуыванию.

При  $1000\dots 1100^\circ\text{C}$  степень завершенности конверсии по реакции (3.3) близка к 100%. При температурах ниже  $640^\circ\text{C}$  равновесие реакции (3.3) сдвигается в сторону исходных компонентов, т.е. интенсифицируется процесс метанирования.

Одновременно с углекислотной конверсией в смеси протекает реакция образования углерода



Считается, что стадиями данной реакции являются реакция Будуара (3.8), реакция паровой конверсии метана (3.1) и реакция водяного сдвига (3.4). Возможны также реакции:



Представленные реакции (3.10)–(3.12) эндотермические и протекают при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ . Равновесный выход  $\text{C}_2\text{H}_6$  в реакции (3.12) при  $800^\circ\text{C}$  равен 13%, что в значительной степени тормозит реакцию (3.3) углекислотной конверсии вследствие поглощения  $\text{CO}_2$ .

Для проведения реакции углекислотной конверсии применяют в качестве сырья смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , в которой водяной пар служит для уменьшения отравления никелевых катализаторов углеродом и подавления отложения углерода на теплообменной поверхно-

сти. Такая технология осуществлена в Техасе (США) в 1987 г. Часть пара в процессе паровой конверсии была замещена на  $\text{CO}_2$ , в результате чего в составе синтез-газа отношение  $\text{CO}:\text{H}_2$  было уменьшено с 2,7 до 1,8. Процесс реализован при 915...945°C и 0,9 МПа.

В реагирующие газы добавляют пары серы, пассивирующие никелевый катализатор и предотвращающие образование углерода. Недостатком процесса углекислотной конверсии является образование некоторого количества углеводородов ( $\text{C}_2\text{H}_6$  и др.), от которых необходимо освободиться.

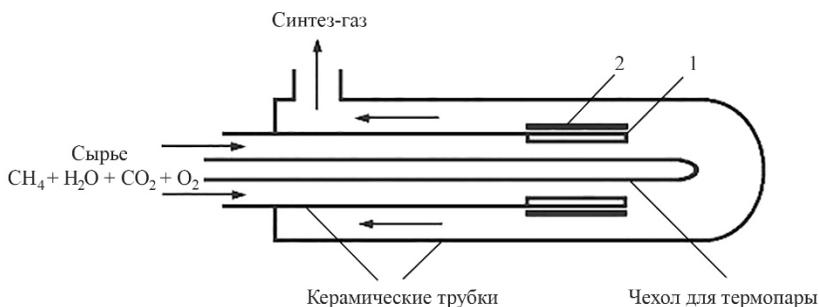
Для проведения углекислотной конверсии используют металлические катализаторы на основе Fe, Ni, Co, обеспечивающие объемную скорость при 740°C в диапазоне 4500...6100 ч<sup>-1</sup> с выходом продуктов 94...71% соответственно, однако при использовании указанных катализаторов высока вероятность появления и выпадения свободного углерода. Применение благородных металлов как катализаторов обеспечивает большую объемную скорость и интенсивное протекание процесса конверсии уже при 500°C, однако их дороговизна препятствует широкому применению. Также для проведения углекислотной конверсии используют неметаллические оксидные и сульфидные катализаторы.

Перспективным техническим решением являются реакторы с комбинацией реакций конверсии, т.е. с проведением углекислотной конверсии совместно с парциальным окислением и с паровой конверсией. Такой подход реализован в реакторе со стенками, «интегрированными по теплоте»<sup>6</sup>, представленном на рис. 3.13.

Реакционный элемент реактора представляет собой керамическую трубку, на внешней и внутренней поверхности которой нанесен катализатор, при этом керамическая трубка помещается в другую трубку из металла с низкой теплопроводностью. Газовая смесь поступает во внутреннюю трубку, где протекает экзотермический процесс горения природного газа. За счет передачи значительной доли генерируемой теплоты через стенку к внешней поверхности керамической трубки на ней осуществляются эндотермические реакции (3.1) паровой и (3.3) углекислотной конверсии. Благодаря такой конструкции удается поддерживать достаточно постоянную температуру по длине реакционного элемента.

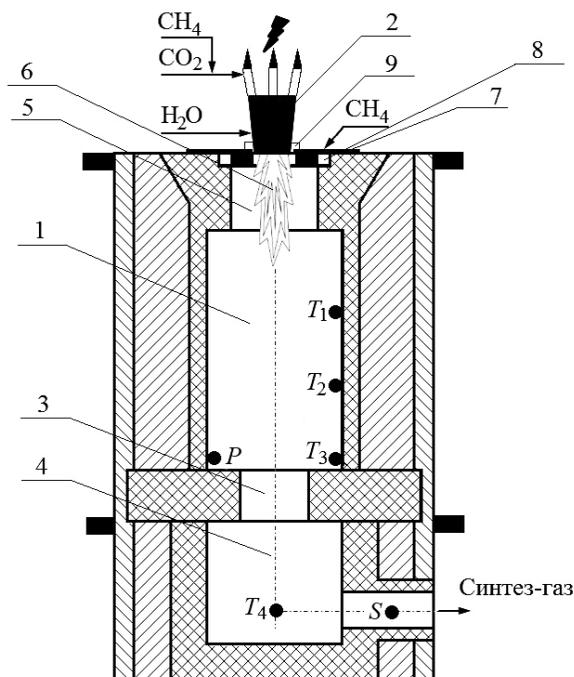
---

<sup>6</sup> Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов // Российский химический журнал, 2000 – №1. – С. 19–33.



**Рис. 3.13. Схема реактора конверсии, интегрированного по теплоте:**

1 – пленка катализатора горения; 2 – пленка катализатора конверсии



**Рис. 3.14. Общий вид плазменной установки конверсии:**

1 – верхняя камера; 2 – генератор плазмы; 3 – аэродинамический пережим; 4 – нижняя камера; 5 – камера смешения; 6 – струя плазмы; 7 – устройство распределенного ввода метана; 8 – отверстие подачи метана; 9 – рубашка охлаждения;  $P$  – место измерения давления;  $T_1 \dots T_4$  – места измерения температуры;  $S$  – место отбора пробы газа для химического анализа состава

Процесс углекислотной конверсии совместно с другими окислительными конверсиями природного газа с применением плазменных технологий разработан в Институте электрофизики и электроэнергетики РАН, где проведены исследования<sup>7</sup> на экспериментальной установке (рис. 3.14).

Основным преимуществом плазменного процесса является возможность управления составом продуктов и получения синтез-газа, практически не содержащего балластных примесей, с различными соотношениями  $H_2:CO$ .

### ***3.1.4. Сопоставительный анализ окислительных конверсий природного газа***

На основании представленных окислительных конверсий природного газа разработано достаточно много технологий получения синтез-газа. Сопоставительный анализ окислительных конверсий природного газа представлен в табл. 3.4, а сравнение технологий получения синтез-газа из природного газа – в табл. 3.5.

Сравнительная экономическая оценка получена при учете следующих факторов: состав смеси, энергоемкость, полнота рекуперации энергии, капитальные затраты, эксплуатационные характеристики. Установлено, что различия не столь велики, в пределах 20...30%. По инвестициям процессы довольно близки. По эксплуатационным расходам процессы располагаются в порядке возрастания в следующей последовательности: паровая конверсия, автотермическая конверсия ( $CH_4+H_2O+O_2$ ), углекислотная конверсия, комбинированная конверсия ( $CH_4+H_2O+O_2+CO_2$ ), парциальное окисление.

---

<sup>7</sup> Рутберг, Ф.Г. Получение синтез-газа конверсией метана в плазме водяного пара и диоксида углерода / Ф.Г. Рутберг, А.Н. Братцев, В.А. Кузнецов и др. // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 17. – С. 1–10.

**Преимущества и недостатки окислительных конверсий  
природного газа**

<b>Вид конверсии</b>	<b>Преимущества</b>	<b>Недостатки</b>
<b>Паровая конверсия</b>	Хорошо изученный и испытанный способ	Образование значительных избыточных количеств CO <sub>2</sub> . Получаемый синтез-газ удобен для синтеза аммиака, но не подходит для синтеза метанола, уксусной кислоты и жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша
<b>Парциальное окисление</b>	Себестоимость получения синтез-газа может быть в 1,5 раза ниже, чем при паровой конверсии	Высокая стоимость кислорода (50% от общей стоимости получения синтез-газа). Взрывоопасность. Возможность разрушения катализатора за счет локальных перегревов. Возможность образования углерода за счет гетерогенных реакций
<b>Углекислотная конверсия</b>	Большое количество диоксида углерода в окружающей среде	Затруднительность реализации из-за склонности к образованию углерода (закоксовыванию)

### Сравнение технологий получения синтез-газа из природного газа

	Технология	Преимущества	Недостатки	Разработчики/ лицензиары
<b>A</b>	Парциальное окисление (POX – partial oxidation) или кислотная конверсия	Нет необходимости в очистке от сероводородных примесей	Очень высокая температура процесса. Требуется установка получения кислорода	Texaco Inc., Royal Dutch/Shell
<b>B</b>	Паровая конверсия метана (SMR – steam methane reforming)	Самый распространенный промышленный способ. Кислород не требуется. Самая низкая температура протекания процесса. Наилучшее соотношение $H_2:CO$ для получения жидкого топлива	Наибольшие выбросы в атмосферу. Большая стоимость установки, чем в вариантах A и C. Утилизация $CO$ и удаление избыточного водорода при помощи мембран	Haldor Topsoe AS, Foster Wheeler Corp., Lurgi AG, International BV, Kinetics Technology, Uhde GmbH
<b>C</b>	Автотермическая конверсия (A+B)	Температура протекания процесса ниже, чем в варианте A. Содержание метана в синтез-газе регулируется за счет температуры процесса	Небольшой опыт применения. Требуется установка получения кислорода	Lurgi, Haldor Topsoe
<b>D</b>	Углекислотная конверсия	Использование углекислого газа вместо выброса в атмосферу. Почти 100%-я конверсия углекислого газа	Образование отложений углерода на катализаторе и, как следствие, быстрая деградация катализатора	Carbon Sciences

Окончание табл. 3.5

	Технология	Преимущества	Недостатки	Разработчики/ лицензиары
<b>Е</b>	Совместное применение паровой и углекислотной конверсии (B+D)	Наилучшее соотношение H <sub>2</sub> :CO для получения жидкого топлива. Резкое сокращение образования свободного углерода	Требуется дополнительный подвод теплоты извне, реакция протекает при 600°С. Необходимо отделение непрореагировавшего метана. Высокая стоимость проекта (разработки) установки	
<b>Ф</b>	Конверсия уходящими газами (TRM – tri-reforming of methane)	Прямое использование уходящих газов (со всеми примесями), а не очищенного углекислого газа. Высокий процент конверсии метана (95%) и углекислого газа (80%)	Требуется установка получения кислорода. Низкое соотношение H <sub>2</sub> :CO в синтез-газе ограничивают крупномасштабное использование в промышленности	Haldor Topsoe AS

### 3.1.5. Расчеты процессов окислительной конверсии природного газа

Для проведения расчетных исследований по окислительным конверсиям природного газа разработана математическая модель реактора окислительной конверсии, позволяющая варьировать состав окислителя.

Расчетная схема реактора окислительной конверсии природного газа представлена на рис. 3.15.

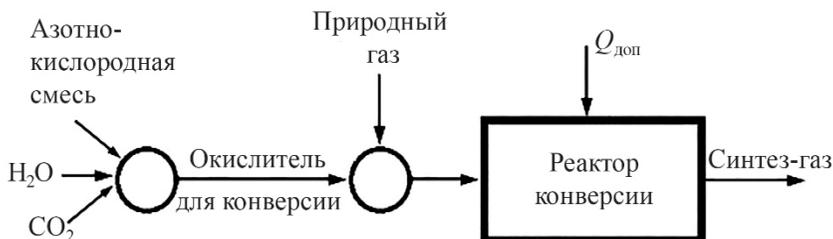


Рис. 3.15. Расчетная схема реактора окислительной конверсии

Окислитель для конверсии является смесью трех потоков: азотно-кислородной смеси с объемной долей кислорода  $K_{O_2}$ , водяного пара и углекислого газа. В реактор конверсии может подводиться дополнительный тепловой поток  $Q_{доп}$ , чтобы обеспечить заданную температуру синтез-газа.

Процесс разработки математической модели включает в себя следующие стадии:

- составление концептуальной модели, описывающей натурный образец на уровне качественных представлений;
- математическая формулировка задачи;
- выбор метода численного решения;
- программная реализация.

**Концептуальная модель реактора** включает в себя следующие условия и допущения:

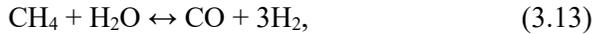
- реактор конверсии является газоплотным, теплопотери через ограждение реактора в окружающую среду отсутствуют;

– все компоненты окислителя для конверсии – азотно-кислородная смесь, водяной пар и углекислый газ, – а также природный газ и синтез-газ являются идеальными газами;

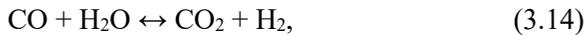
– синтез-газ на выходе из реактора конверсии находится в состоянии термодинамического равновесия;

– равновесный состав синтез-газа определяется равновесием двух химических реакций:

реакции (3.1) паровой конверсии метана



реакции (3.4) водяного газа (водяного сдвига)



в составе синтез-газа только газообразные компоненты:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ . В процессе конверсии свободный углерод не образуется.

**Математическая формулировка задачи** включает в себя систему уравнений:

– уравнения материальных балансов химических элементов;

– уравнения закона действующих масс для реакций (3.13) и (3.14);

– уравнение нормировки;

– уравнение теплового баланса реактора конверсии.

Уравнения составляются при следующих исходных данных: состав природного газа в виде процентного содержания компонентов  $\text{CH}_4^T$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^T$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8^T$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}^T$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}^T$ ,  $\text{N}_2^T$ ,  $\text{CO}_2^T$ ,  $\text{O}_2^T$ ,  $\text{CO}^T$ ,  $\text{H}_2^T$ ; влажосодержание природного газа  $d_T$ , г/(м<sup>3</sup> сухого топлива); удельные расходы компонентов окислителя для конверсии  $V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}$  – азотно-кислородной смеси (АКС), углекислого газа и водяного пара соответственно, м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> прир. газа); объемная доля кислорода в азотно-кислородной смеси  $K_{\text{O}_2}$ . Заданы также температуры компонентов окислителя для конверсии  $t_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $t_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}$ ,  $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}$ , температуры природного газа  $t_{\text{пр.г}}$ , синтез-газа  $t_{\text{сг}}$ , а также давление синтез-газа  $p_{\text{сг}}$ , Па.

Уравнения материальных балансов химических элементов (в размерности (м<sup>3</sup> химического элемента)/(м<sup>3</sup> прир. газа)):

– по углероду

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}}; \quad (3.15)$$

– по кислороду

$$2V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}}; \quad (3.16)$$

– по водороду

$$4V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}}; \quad (3.17)$$

– по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}}. \quad (3.18)$$

Здесь и далее  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}$  – удельные выходы компонентов синтез-газа, отнесенные к  $1 \text{ м}^3$  конвертируемого природного газа,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;  $V_{\text{C}}^{\text{исх}}, V_{\text{O}}^{\text{исх}}, V_{\text{H}}^{\text{исх}}, V_{\text{N}}^{\text{исх}}$  – удельные объемы химических элементов в исходной смеси, направляемой на конверсию (на входе в реактор конверсии),  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ :

$$V_{\text{C}}^{\text{исх}} = V_{\text{C}}^{\text{пр.газ}} + V_{\text{C}}^{\text{ок.конв}}; \quad V_{\text{H}}^{\text{исх}} = V_{\text{H}}^{\text{пр.газ}} + V_{\text{H}}^{\text{ок.конв}}; \quad (3.19)$$

$$V_{\text{O}}^{\text{исх}} = V_{\text{O}}^{\text{пр.газ}} + V_{\text{O}}^{\text{ок.конв}}; \quad V_{\text{N}}^{\text{исх}} = V_{\text{N}}^{\text{пр.газ}} + V_{\text{N}}^{\text{ок.конв}}.$$

Здесь  $V_j^{\text{пр.газ}}, V_j^{\text{ок.конв}}$  – удельный объем  $j$ -го химического элемента соответственно в природном газе и окислителе для конверсии,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;  $j$  – индекс химического элемента,  $j \in \{\text{C}, \text{H}, \text{O}, \text{N}\}$ .

Величины  $V_j^{\text{пр.газ}}$  вычисляются по следующим формулам:

$$V_{\text{C}}^{\text{пр.газ}} = 0,01 \left( \sum m C_m H_n^{\text{T}} + \text{CO}_2^{\text{T}} + \text{CO}^{\text{T}} \right);$$

$$V_{\text{H}}^{\text{пр.газ}} = 0,01 \left( \sum n C_m H_n^{\text{T}} + 2\text{H}_2^{\text{T}} \right) + 2 \frac{d_{\text{T}} \cdot 10^{-3}}{\rho_{\text{в.п}}}; \quad (3.20)$$

$$V_{\text{O}}^{\text{пр.газ}} = 0,01 \left( 2\text{O}_2^{\text{T}} + 2\text{CO}_2^{\text{T}} + \text{CO}^{\text{T}} \right) + \frac{d_{\text{T}} \cdot 10^{-3}}{\rho_{\text{в.п}}};$$

$$V_{\text{N}}^{\text{пр.газ}} = 0,02 \text{N}_2^{\text{T}}.$$

В уравнениях (3.20)  $\rho_{\text{в.п}} = 0,804 \text{ кг/м}^3$  – плотность водяного пара при нормальных условиях. Отметим, что в выражениях

$\sum m C_m H_n^T$  и  $\sum n C_m H_n^T$  суммирование выполняется по углеводородам топлива.

Вычисление величин  $V_j^{\text{ок.конв}}$ , входящих в уравнения (3.19), выполняется по формулам:

$$\begin{aligned} V_C^{\text{ок.конв}} &= V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}; \\ V_H^{\text{ок.конв}} &= 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}; \\ V_O^{\text{ок.конв}} &= 2K_{\text{O}_2} V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} + 2V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}; \\ V_N^{\text{ок.конв}} &= 2(1 - K_{\text{O}_2}) V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Уравнение закона действующих масс для реакции (3.13) паровой конверсии метана приводится к виду

$$\frac{V_{\text{CO}}^{\text{cr}} (V_{\text{H}_2}^{\text{cr}})^3 p_{\Sigma}^2}{V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} V_{\text{cr}}^2} = K_{p1}(T_{\text{cr}}). \quad (3.22)$$

Соответственно для реакции (3.14) водяного газа (водяного сдвига)

$$\frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} V_{\text{CO}}^{\text{cr}}} = K_{p2}(T_{\text{cr}}). \quad (3.23)$$

Уравнением нормировки служит уравнение, определяющее удельный выход синтез-газа,

$$V_{\text{cr}} = V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}. \quad (3.24)$$

В уравнениях (22), (23)  $p_{\Sigma} = p_{\text{cr}}/p_0$  – общее давление в системе, ата;  $p_{\text{cr}}$  – давление синтез-газа, Па;  $p_0 = 9,81 \cdot 10^4$  Па/ата – коэффициент пересчета давления из Па в ата;  $T_{\text{cr}} = t_{\text{cr}} + 273$  – температура синтез-газа, К;  $K_{p1}, K_{p2}$  – константы равновесия реакций (3.13) и (3.14) соответственно, которые могут быть вычислены через константы атомизации

$$K_{p1} = \frac{K_{\text{CH}_4}^{\text{дис}} K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}}}{K_{\text{CO}}^{\text{дис}} (K_{\text{H}_2}^{\text{дис}})^3}; \quad K_{p2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}} K_{\text{CO}}^{\text{дис}}}{K_{\text{CO}_2}^{\text{дис}} K_{\text{H}_2}^{\text{дис}}}. \quad (3.25)$$

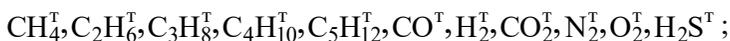
Здесь  $K_{\text{CH}_4}^{\text{дис}}, K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}}, K_{\text{CO}}^{\text{дис}}, K_{\text{CO}_2}^{\text{дис}}, K_{\text{H}_2}^{\text{дис}}$  – константы равновесия реакций диссоциации на атомы молекул (константы атомизации)  $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$  соответственно при заданной температуре  $T_{\text{ст}}$ . Температурные зависимости натуральных логарифмов констант атомизации приведены в Приложении 3.

В более общем виде формулы для вычисления удельных объемов и других величин, используемых в уравнениях материальных балансов для газообразных и конденсированных топлив, приведены в табл. 3.6.

Формулы представлены для следующих условий:

– окислителем является азотно-кислородная смесь с объемной долей кислорода  $K_{\text{O}_2}$ ;

– состав сухого газового топлива задан процентным содержанием компонентов:



– состав жидкого либо твердого топлива задан процентным содержанием некоторых компонентов его рабочей массы: углерода, водорода, кислорода, азота – соответственно  $C^r, H^r, O^r, N^r$ , серы органической и пиритной  $S_{\text{o+p}}^r$ , а также влажности  $W^r$ .

В таблице 3.6 использованы обозначения:  $\alpha$  – коэффициент расхода окислителя;  $V_{\text{O}_2}^0$  – теоретический удельный расход кислорода (минимально необходимое количество молекулярного кислорода, вводимого с окислителем для полного горения единицы топлива),  $\text{м}^3/(\text{ед. топл})$ ;  $V_{\text{ок}}^0, V_{\text{ок}}$  – теоретический и действительный удельный расход окислителя,  $\text{м}^3/(\text{ед. топл})$ ;  $d_{\text{т}}$  – влагосодержание газового топлива,  $\text{г}/(\text{м}^3 \text{сух. топл})$ ;  $d_{\text{ок}}$  – влагосодержание окислителя,  $\text{г}/(\text{м}^3 \text{сух. ок})$ ;  $\rho_{\text{в.п}} = 0,804 \text{ кг}/\text{м}^3$  – плотность водяного пара;  $V_{\text{C}}^{\text{T}}, V_{\text{H}}^{\text{T}}, V_{\text{O}}^{\text{T}}, V_{\text{N}}^{\text{T}}, V_{\text{S}}^{\text{T}}$  – удельные объемы соответствующего химического элемента в топливе,  $\text{м}^3/(\text{ед. топл})$ . Поясним физический смысл последних величин.

Таблица 3.6

**Компоненты уравнений материальных балансов  
химических элементов**

Величина	Формула для вычисления величины	
	Газообразное топливо	Жидкое либо твердое топливо
$V_C^T$	$0,01(\sum mC_m H_n^T + CO_2^T + CO^T)$	$\frac{22,4 C^r}{100 \cdot 12}$
$V_H^T$	$0,01(\sum nC_m H_n^T + 2H_2^T + 2H_2S^T) + 2\frac{d_T \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}}$	$\frac{22,4}{100} \left( H^r + 2 \frac{W^r}{18} \right)$
$V_O^T$	$0,01(2O_2^T + 2CO_2^T + CO^T) + \frac{d_T \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}}$	$\frac{22,4}{100} \left( \frac{O^r}{16} + \frac{W^r}{18} \right)$
$V_N^T$	$0,02 N_2^T$	$\frac{22,4 N^r}{100 \cdot 14}$
$V_S^T$	$0,01 H_2S^T$	$\frac{22,4 S_{o+p}^r}{100 \cdot 32}$
$V_{O_2}^0$	$V_C^T + 0,25 V_H^T - 0,5 V_O^T + V_S^T$	
$V_{ок}^0$	$V_{O_2}^0 / K_{O_2}$	
$V_{ок}$	$\alpha V_{ок}^0$	
$V_C^{исх}$	$V_C^T$	
$V_H^{исх}$	$V_H^T + 2\frac{d_{ок} \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}} V_{ок}$	
$V_O^{исх}$	$V_O^T + 2K_{O_2} V_{ок} + \frac{d_{ок} \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}} V_{ок}$	
$V_N^{исх}$	$V_N^T + 2(1 - K_{O_2}) V_{ок}$	
$V_S^{исх}$	$V_S^T$	

Примем, что топливо – идеальный газ. Представим, что компоненты топлива диссоциированы на атомы, также образующие идеальный газ. Например, при диссоциации 1 м<sup>3</sup> метана CH<sub>4</sub> получится газовая смесь, состоящая из 1 м<sup>3</sup> атомарного углерода и 4 м<sup>3</sup> атомарного водорода. Если топливо состоит только из метана, то

$$V_C^T = 1; V_H^T = 4; V_O^T = V_N^T = V_S^T = 0.$$

Коэффициент расхода окислителя  $\alpha$  – отношение действительного расхода окислителя  $V_{ок}$  (м<sup>3</sup>/с или м<sup>3</sup>/(ед. топл)) к теоретическому расходу окислителя  $V_{ок}^0$  (м<sup>3</sup>/с или м<sup>3</sup>/(ед. топл))

$$\alpha = \frac{V_{ок}}{V_{ок}^0}. \quad (3.26)$$

Теоретический расход окислителя – минимальный расход окислителя, обеспечивающий полное горение (окисление до высших оксидов) компонентов топлива. В реальных условиях для полного горения топлива поддерживается действительный расход окислителя, больший теоретического, т.е. поддерживается уровень коэффициента расхода окислителя  $\alpha > 1$ . Процессы кислородной конверсии газообразных и конденсированных топлив реализуются при  $\alpha < 1$ .

В рассматриваемой задаче (рис. 3.15) уравнение теплового баланса реактора конверсии совместно с узлами смешения компонентов окислителя и конвертируемого природного газа с окислителем в размерности кДж/(м<sup>3</sup> прир. газа) имеет вид

$$\begin{aligned} Q_{\Gamma}^{\text{хим}} + Q_{\Gamma}^{\text{физ}} + Q_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} + Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}} + Q_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} + Q_{\text{доп}} &= \\ = Q_{\text{сг}}^{\text{хим}} + Q_{\text{сг}}^{\text{физ}}(t_{\text{сг}}); & \\ Q_{\Gamma}^{\text{хим}} = Q_{\text{пр.г}}; Q_{\Gamma}^{\text{физ}} = c_{\text{пр.г}}(t_{\text{пр.г}})t_{\text{пр.г}}; & \\ Q_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} = V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} c_{\text{АКС}}(t_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}})t_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}; & \\ Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}} c_{\text{H}_2\text{O}}(t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}})t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}; & \\ Q_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} = V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} c_{\text{CO}_2}(t_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}})t_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}, & \end{aligned} \quad (3.27)$$

где  $Q_T^{\text{хим}}$  – химическая теплота топлива (природного газа), равная его теплоте сгорания  $Q_{\text{пр.г}}$ ;  $Q_T^{\text{физ}}$  – физическая теплота природного газа;  $c_{\text{пр.г}}(t_{\text{пр.г}})$  – удельная теплоемкость природного газа при его температуре  $t_{\text{пр.г}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С);  $Q_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $Q_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}$  – теплоты компонентов окислителя для конверсии: азотно-кислородной смеси, водяного пара и углекислого газа соответственно;  $c_{\text{АКС}}(t)$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ ,  $c_{\text{CO}_2}(t)$  – удельные теплоемкости компонентов окислителя для конверсии, кДж/(м<sup>3</sup>·°С);  $Q_{\text{сг}}^{\text{хим}} = V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}} Q_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}}^{\text{сг}} Q_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}^{\text{сг}} Q_{\text{H}_2}$  – химическая теплота синтез-газа;  $Q_{\text{CH}_4} = 35800$  кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{CO}} = 12640$  кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{H}_2} = 10800$  кДж/м<sup>3</sup> – теплоты сгорания CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> соответственно;  $Q_{\text{сг}}^{\text{физ}} = V_{\text{сг}} c_{\text{сг}}(t_{\text{сг}}) t_{\text{сг}}$  – физическая теплота синтез-газа;  $c_{\text{сг}}(t_{\text{сг}})$  – удельная теплоемкость синтез-газа при его температуре  $t_{\text{сг}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С). Удельные теплоемкости некоторых газов  $c_i(t)$ , средние в диапазоне от 0 до  $t$ , представлены как температурные функции в Приложении 4. Важной характеристикой синтез-газа как топлива является его теплота сгорания  $Q_{\text{сг}}$ , определяемая из уравнения

$$Q_{\text{сг}} = \frac{Q_{\text{сг}}^{\text{хим}}}{V_{\text{сг}}} = \frac{V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}} Q_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}}^{\text{сг}} Q_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}^{\text{сг}} Q_{\text{H}_2}}{V_{\text{сг}}}. \quad (3.28)$$

В результате решения системы уравнений (3.15–3.25, 3.27, 3.28) определяется состав синтез-газа  $V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}}, V_{\text{CO}}^{\text{сг}}, V_{\text{H}_2}^{\text{сг}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}}, V_{\text{N}_2}^{\text{сг}}$ , его теплота сгорания  $Q_{\text{сг}}$  и требуемый дополнительный теплоподвод  $Q_{\text{доп}}$ . Если  $Q_{\text{доп}} > 0$ , то требуется подвод теплоты в реактор конверсии; если  $Q_{\text{доп}} = 0$ , то режим конверсии – автотермический. Очевидно, что удельный расход природного газа на получение 1 м<sup>3</sup> водорода, м<sup>3</sup> природного газа/(м<sup>3</sup> водорода),

$$V_{\text{пр.г}} = \frac{1}{V_{\text{H}_2}^{\text{сг}}} = \frac{100}{\text{H}_2^{\text{сг}} V_{\text{сг}}}, \quad (3.29)$$

соотношение водорода и оксида углерода в синтез-газе

$$\text{H}_2:\text{CO} = V_{\text{H}_2}^{\text{сг}}/V_{\text{CO}}^{\text{сг}}.$$

Таблица 3.7

## Характеристики процесса окислительной конверсии

№	Удельный расход окислительных компонентов, м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> прир. газа)			Состав синтез-газа, %						V <sub>св</sub> , м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> прир. газа)	Q <sub>доп</sub> , МДж/(м <sup>3</sup> прир. газа)	V <sub>прир.</sub> , (м <sup>3</sup> прир. газа)/(м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> )	Н <sub>2</sub> :СО
	V <sub>ок.ков</sub> H <sub>2</sub> O	V <sub>ок.ков</sub> V <sub>АКС</sub>	V <sub>ок.ков</sub> V <sub>СО<sub>2</sub></sub>	СО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	СН <sub>4</sub>	СО	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	2	0	0	2,69	15,44	0,004	18,17	63,17	0,52	5,166	15,95	0,31	3,48
2	3	0	0	4,06	27,34	0,001	13,42	54,74	0,44	6,166	17,14	0,30	4,08
3	4	0	0	4,70	36,27	0	10,34	48,31	0,38	7,166	18,35	0,29	4,67
4	5	0	0	4,98	43,23	0	8,22	43,24	0,33	8,166	19,59	0,28	5,26
5	2	0,792	0	7,82	39,07	0	12,88	38,95	1,28	5,206	0*	0,49	3,02
6	2	1	0	9,37	45,01	0	11,30	32,85	1,48	5,216	-4,25	0,58	2,91
7	3	1	0	9,11	52,61	0	8,24	28,81	1,24	6,216	-3,02	0,56	3,50
8	2	0,926	1	17,4 5	42,04	0	16,00	23,30	1,18	6,213	0*	0,69	1,46
9	2	1	1	18,2 5	43,46	0	15,17	21,87	1,24	6,216	-1,53	0,74	1,44
10	1	1	1	19,0 4	35,33	0	20,79	23,36	1,48	5,216	-2,67	0,82	1,12
11	1	0,872	1	17,1 8	32,64	0	22,70	26,11	1,36	5,210	0*	0,74	1,15
12	0	0	2	9,03	9,09	0,002	50,54	30,80	0,52	5,166	20,09	0,63	0,61
13	0	0,947	2	28,5 0	23,98	0	30,54	15,56	1,43	5,214	0*	1,23	0,51

\* автотермический режим

**Программная реализация** математического описания реактора окислительной конверсии природного газа выполнена в среде Mathcad и доступна в интернете по адресу [porovsk.mpei.ru](http://porovsk.mpei.ru) в папке Hydrogenium /1.OKGASSCONVERS, содержащей три файла: основной OKGASSCONVERS.xmcd и два вспомогательных:

capacity.inf – табулированные температурные функции удельных теплоемкостей газов (Приложение 4);

disslog.inf – табулированные температурные функции натуральных логарифмов констант атомизации  $K_{\text{CO}_2}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{O}_2}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{N}_2}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{CO}}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{H}_2}^{\text{дис}}$ ,  $K_{\text{CH}_4}^{\text{дис}}$  (Приложение 3). Используя данные этого файла, можно рассчитать  $\ln K_{p1}$  и  $\ln K_{p2}$  по формулам

$$\ln K_{p1} = \ln K_{\text{CH}_4}^{\text{дис}} + \ln K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}} - \ln K_{\text{CO}}^{\text{дис}} - 3 \ln K_{\text{H}_2}^{\text{дис}};$$

$$\ln K_{p2} = \ln K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дис}} + \ln K_{\text{CO}}^{\text{дис}} - \ln K_{\text{CO}_2}^{\text{дис}} - \ln K_{\text{H}_2}^{\text{дис}},$$

следующим из (3.25).

Для использования программы необходимо, чтобы все три файла были размещены в одной папке.

### **Результаты расчетного исследования окислительной конверсии**

Расчетное исследование разработанной математической модели выполнено для природного газа следующего состава (об. %):  $\text{CH}_4^{\text{T}} = 89,7$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}} = 5,2$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}} = 1,7$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}} = 0,5$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}} = 0,1$ ;  $\text{CO}_2^{\text{T}} = 0,1$ ;  $\text{N}_2^{\text{T}} = 2,7$ . Низшая теплота сгорания природного газа  $Q_{\text{пр.г}} = 37740$  кДж/м<sup>3</sup>. Температура конвертируемого природного газа  $t_{\text{пр.г}} = 0^\circ\text{C}$ , температуры компонентов окислителя для конверсии (окислительных компонентов)  $t_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} = 0^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} = 0^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}} = 250^\circ\text{C}$ . Объемная доля кислорода в азотно-кислородной смеси  $K_{\text{O}_2} = 0,95$ . Параметры синтез-газа:  $t_{\text{сг}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{сг}} = 9,81 \cdot 10^4$  Па.

Варьируемыми параметрами являются удельные расходы окислительных компонентов  $V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}$ .

В таблице 3.7 приведены расчетные данные по составу и теплотехническим характеристикам синтез-газа для нескольких сочетаний  $V_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}}$ . Варианты 1–5 иллюстрируют паровую конверсию, вариант 12 – углекислотную конверсию. Из представленных данных следует, что в исследованной области возможно достижение автотермического режима конверсии (варианты 5, 8, 11, 13) и получение синтез-газа с соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  в диапазоне 0,51...3,02.

Разработанная программа OKGASSCONVERS.xmcd позволяет выполнить широкий круг исследований взаимосвязей режимных параметров процесса окислительной конверсии природного газа для получения синтез-газа с требуемым соотношением компонентов  $\text{H}_2:\text{CO}$ .

Далее приведены примеры решения задач, посвященных расчету вариантов окислительной конверсии природного газа.

### ***3.1.6. Примеры решения задач по окислительной конверсии природного газа***

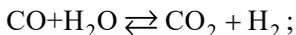
**Пример 1.** Получение синтез-газа кислородной конверсией (парциальным окислением) природного газа

Рассчитать равновесный состав синтез-газа, получающегося при парциальном окислении природного газа, и определить удельный расход природного газа на генерацию водорода.

Исходные данные:

- 1) состав топлива – сухого природного газа:  $\text{CH}_4^{\text{T}}=95\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}=2\%$ ,  $\text{CO}_2^{\text{T}}=0,5\%$ ,  $\text{N}_2^{\text{T}}=2,5\%$ ;
- 2) влагосодержание топлива:  $d_{\text{T}}=0,01 \text{ кг/м}^3$ ;
- 3) состав окислителя:  $\text{O}_2^{\text{ок}}=95\%$ ,  $\text{N}_2^{\text{ок}}=5\%$ ;
- 4) влагосодержание окислителя пренебрежимо мало;
- 5) коэффициент расхода окислителя  $\alpha = 0,5$ ;

б) химическая реакция, равновесием которой определяется равновесный состав синтез-газа, – реакция водяного газа



7) температура и давление синтез-газа:  $T_{\text{cr}} = 1000 \text{ K}$ ,  
 $p_{\text{cr}} = 0,1 \text{ МПа}$ .

При указанных параметрах процесса принимаем:

– в составе синтез-газа присутствуют только компоненты  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;

– все газообразные вещества – идеальные газы.

Искомые величины:

- 1) удельные расходы компонентов синтез-газа  $V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;
- 2) удельный расход синтез-газа  $V_{\text{cr}}$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;
- 3) удельный расход природного газа на генерацию водорода  $V_{\text{пр.г}}$ ,  $\text{м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2)$ .

**Решение.** Рассматривается упрощенная постановка задачи: полагаем, что в составе синтез-газа нет метана. Следовательно, равновесный состав синтез-газа определяется равновесием одной реакции: реакции водяного газа (3.14). Это позволяет получить решение без привлечения специальных программных средств.

Выполним подготовительные расчеты.

Согласно табл. 3.5, теоретический удельный расход окислителя

$$V_{\text{ок}}^0 = \frac{2\text{CH}_4^{\text{T}} + 3,5\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}}{\text{O}_2^{\text{ок}}} = \frac{2 \cdot 95 + 3,5 \cdot 2}{95} = 2,074 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}).$$

Действительный удельный расход окислителя согласно (3.26) вычисляется по формуле

$$V_{\text{ок}} = \alpha V_{\text{ок}}^0 = 0,5 \cdot 2,074 = 1,037 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}).$$

Удельные объемы химических элементов в исходных компонентах конверсии – природном газе и окислителе,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ,

$$V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 0,01(\text{CH}_4^{\text{T}} + 2\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}} + \text{CO}_2^{\text{T}}) = 0,01(95 + 2 \cdot 2 + 0,5) = 0,995;$$

$$V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 0,01(2\text{CO}_2^{\text{T}}) + \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} + 0,01(2V_{\text{ок}}\text{O}_2^{\text{ок}}) =$$

$$= 0,01(2 \cdot 0,5) + \frac{0,01}{0,804} + 0,01(2 \cdot 1,037 \cdot 95) = 1,992;$$

$$V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 0,01(4\text{CH}_4^{\text{T}} + 6\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}) + 2 \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} =$$

$$= 0,01(4 \cdot 95 + 6 \cdot 2) + 2 \frac{0,01}{0,804} = 3,945;$$

$$V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,02\text{N}_2^{\text{T}} + 2(1 - 0,01\text{O}_2^{\text{ок}}) V_{\text{ок}} =$$

$$= 0,02 \cdot 2,5 + 2(1 - 0,01 \cdot 95)1,037 = 0,154.$$

Математическая формулировка данной задачи содержит: уравнения материального баланса для С, О, Н, N; уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа; уравнение нормировки. Они записываются следующим образом.

Уравнение материального баланса по углероду

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 0,995. \quad (3.30)$$

Уравнение материального баланса по кислороду

$$2V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 1,992. \quad (3.31)$$

Уравнение материального баланса по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 3,945. \quad (3.32)$$

Уравнение материального баланса по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,154. \quad (3.33)$$

Уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа

$$\frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}}{V_{\text{CO}}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}} = K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433. \quad (3.34)$$

Уравнение нормировки

$$V_{\text{cr}} = V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}. \quad (3.35)$$

При  $T_{\text{cr}} = 1000 \text{ K}$  получаем  $\ln K_p(T_{\text{cr}}) = 0,360$  (см. Приложение 3.1), откуда  $K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433$ .

В итоге сформирована замкнутая система из шести уравнений (3.30)–(3.35) с шестью неизвестными.

В случае, если выбирается способ решения системы вручную, поступаем следующим образом.

Одно из неизвестных получаем из уравнения (3.33):

$$V_{N_2}^{cr} = 0,077.$$

Используя уравнения (3.30) – (3.32), выражаем  $V_{CO_2}^{cr}, V_{H_2O}^{cr}, V_{H_2}^{cr}$  через  $V_{CO}^{cr}$  и после подстановки этих выражений в (3.34) получаем уравнение

$$-0,433(V_{CO}^{cr})^2 - 2,969V_{CO}^{cr} + 1,960 = 0. \quad (3.36)$$

Квадратное уравнение (3.36) имеет два корня:  $V_{CO}^{cr}(1) = 0,607$  и  $V_{CO}^{cr}(2) = -7,457$ . Физическому смыслу задачи удовлетворяет положительный корень  $V_{CO}^{cr} = 0,607 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Используя найденное значение  $V_{CO}^{cr}$ , из уравнений (3.30)–(3.32) определяем значения удельных расходов прочих компонентов:

$$V_{H_2}^{cr} = 1,363; V_{H_2O}^{cr} = 0,609; V_{CO_2}^{cr} = 0,388 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}).$$

Удельный расход синтез-газа  $V_{cr} = 3,044 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Удельный расход природного газа на генерацию водорода

$$V_{пр.г} = 1/V_{H_2}^{cr} = 1/1,363 = 0,734 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

**Ответ.**  $V_{H_2}^{cr} = 1,363; V_{H_2O}^{cr} = 0,609; V_{CO}^{cr} = 0,607; V_{CO_2}^{cr} = 0,388; V_{N_2}^{cr} = 0,077; V_{cr} = 3,044 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}); V_{пр.г} = 0,734 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2)$ .

Отказ от предположения, что в составе синтез-газа нет метана, привел бы к необходимости добавления в систему уравнений уравнения (3.22) закона действующих масс для реакции паровой конверсии метана и учета дополнительной переменной –  $V_{CH_4}^{cr}$  – в уравнениях материального баланса по углероду и водороду. Решение семи уравнений с семью неизвестными в среде Mathcad дает следующие результаты:

$$V_{H_2}^{cr} = 1,337; V_{H_2O}^{cr} = 0,616; V_{CO}^{cr} = 0,593; V_{CO_2}^{cr} = 0,392;$$

$$V_{CH_4}^{cr} = 9,865 \cdot 10^{-3};$$

$$V_{N_2}^{cr} = 0,077; V_{cr} = 3,025 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

$$V_{пр.г} = 0,748 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ Н}_2).$$

По сравнению с исходным вариантом решения задачи расхождение значений  $V_{пр.г}$  составляет незначительную величину:

$$100 \cdot (0,748 - 0,734) / 0,734 = 1,9\%.$$

**Пример 2.** Получение синтез-газа паровой конверсией природного газа

Рассчитать равновесный состав синтез-газа, получающегося при паровой конверсии природного газа, и определить удельный расход природного газа на генерацию водорода.

Исходные данные:

1) состав топлива – сухого природного газа:

$$\text{CH}_4^T = 84,5\%, \text{C}_2\text{H}_6^T = 3,8\%, \text{C}_3\text{H}_8^T = 1,9\%, \text{C}_4\text{H}_{10}^T = 0,9\%,$$

$$\text{C}_5\text{H}_{12}^T = 0,3\%, \text{N}_2^T = 7,8\%, \text{CO}_2^T = 0,8\%;$$

2) влагосодержание топлива:  $d_T = 0,01 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;

3) удельный расход водяного пара на конверсию  $V_{пар} = 3 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;

4) химическая реакция, равновесием которой определяется равновесный состав синтез-газа, – реакция водяного газа



5) температура и давление синтез-газа:

$$T_{cr} = 1000 \text{ К}, p_{cr} = 0,1 \text{ МПа}.$$

При указанных параметрах процесса принимаем:

– в составе синтез-газа присутствуют только компоненты  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;

– все газообразные вещества – идеальные газы.

Искомые величины:

1) удельные расходы компонентов синтез-газа  $V_{\text{H}_2}^{cr}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{cr}, V_{\text{CO}}^{cr}, V_{\text{CO}_2}^{cr}, V_{\text{N}_2}^{cr}, \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;

2) удельный расход синтез-газа  $V_{cr}, \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;

3) удельный расход природного газа на генерацию водорода  $V_{пр.г}, \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ Н}_2)$ .

**Решение.** Список искомых величин сформирован с использованием допущения об отсутствии метана в составе синтез-газа:  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0$ . При этом равновесный состав синтез-газа определяется равновесием одной реакции: реакции водяного газа (3.14). Такая упрощенная постановка задачи позволяет решить ее без привлечения специальных программных средств.

Удельные объемы химических элементов в исходных компонентах конверсии – природном газе и окислителе (водяном паре),  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ,

$$V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( \text{CH}_4^{\text{T}} + 2\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}} + 3\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}} + 4\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}} + 5\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}} + \text{CO}_2^{\text{T}} \right) = \\ = 0,01(84,5 + 2 \cdot 3,8 + 3 \cdot 1,9 + 4 \cdot 0,9 + 5 \cdot 0,3 + 0,8) = 1,037;$$

$$V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( 2\text{CO}_2^{\text{T}} \right) + \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} + V_{\text{пар}} = 0,01(2 \cdot 0,8) + \frac{0,01}{0,804} + 3 = 3,028;$$

$$V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( 4\text{CH}_4^{\text{T}} + 6\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}} + 8\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}} + 10\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}} + 12\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}} \right) + \\ + 2 \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} + 2V_{\text{пар}} = 0,01(4 \cdot 84,5 + 6 \cdot 3,8 + 8 \cdot 1,9 + 10 \cdot 0,9 + 12 \cdot 0,3) + \\ + 2 \frac{0,01}{0,804} + 2 \cdot 3 = 9,911;$$

$$V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,02\text{N}_2^{\text{T}} = 0,02 \cdot 7,8 = 0,156.$$

Сформируем систему уравнений для расчета равновесного состава синтез-газа. В эту систему входят: уравнения материального баланса для С, О, Н, N; уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа; уравнение нормировки.

Уравнение материального баланса по углероду

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 1,037. \quad (3.37)$$

Уравнение материального баланса по кислороду

$$2V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 3,028. \quad (3.38)$$

Уравнение материального баланса по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 9,911. \quad (3.39)$$

Уравнение материального баланса по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,156. \quad (3.40)$$

Уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа

$$\frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}}{V_{\text{CO}}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}} = K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433. \quad (3.41)$$

Уравнение нормировки

$$V_{\text{cr}} = V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}. \quad (3.42)$$

При  $T_{\text{cr}} = 1000 \text{ K}$  получаем  $\ln K_p(T_{\text{cr}}) = 0,360$  (см. табл. ПЗ), откуда  $K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433$ .

Сформированная система из шести уравнений (3.37)–(3.42) является замкнутой, так как содержит шесть неизвестных. Она может быть решена вручную, что и далее реализовано.

Одно из неизвестных получаем из уравнения (3.40):  $V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078$ .

Применяя метод последовательного исключения неизвестных, выражаем  $V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}$  из уравнений (3.37)–(3.39) через  $V_{\text{CO}}^{\text{cr}}$  и подставляем эти выражения в (3.41). После преобразований получаем квадратное уравнение

$$-0,433(V_{\text{CO}}^{\text{cr}})^2 - 6,406V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + 4,149 = 0. \quad (3.43)$$

Корни этого уравнения –  $V_{\text{CO}}^{\text{cr}}(1) = 0,622$  и  $V_{\text{CO}}^{\text{cr}}(2) = -15,405$ . Физическому смыслу задачи удовлетворяет положительный корень  $V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 0,622 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Из уравнений (3.37)–(3.39) определяем значения удельных расходов прочих компонентов:

$$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 3,379; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 1,576; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 0,415 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}).$$

Удельный расход синтез-газа  $V_{\text{cr}} = 6,070 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Удельный расход природного газа на генерацию водорода

$$V_{\text{пр.г}} = 1/V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 1/3,379 = 0,296 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

**Ответ.**  $V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 3,379; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 1,576; V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 0,622; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 0,415;$

$V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078; V_{\text{cr}} = 6,070 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}); V_{\text{пр.г}} = 0,296 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$

Можно рассмотреть задачу в более строгой постановке, введя неизвестную  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} > 0$ , соответственно добавив в систему уравнений уравнение (3.22) закона действующих масс для реакции паровой конверсии метана и внося дополнения в уравнения материального баланса по углероду и водороду, которые примут вид

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 1,037;$$

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + 4V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 9,911.$$

Решение семи уравнений с семью неизвестными в среде Mathcad приводит к следующим результатам:

$$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 3,334; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 1,591; V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 0,607; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 0,415;$$

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0,015;$$

$$V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078; V_{\text{cr}} = 6,040 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

$$V_{\text{пр.г}} = 0,300 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

Расхождение значений  $V_{\text{пр.г}}$  составляет незначительную величину:  $100 \cdot (0,300 - 0,296) / 0,296 = 1,4\%$ .

Следует отметить, что решение задачи в более строгой постановке позволяет исследовать влияние давления синтез-газа на его состав. Например, при  $p_{\text{cr}} = 2$  МПа и прочих неизменных условиях получен следующий состав синтез-газа:

$$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 1,935; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 2,100; V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 0,226; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 0,351;$$

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0,460;$$

$$V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078; V_{\text{cr}} = 5,150 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

$$V_{\text{пр.г}} = 0,517 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

Читателю предлагается подумать над вопросом, почему с ростом давления синтез-газа уменьшается выход водорода.

**Пример 3.** Получение синтез-газа углекислотной конверсией природного газа

Рассчитать равновесный состав синтез-газа, получающегося при углекислотной конверсии природного газа, и определить удельный расход природного газа на генерацию водорода.

Исходные данные:

1) состав топлива – сухого природного газа:

$$\text{CH}_4^T = 84,5\%, \text{C}_2\text{H}_6^T = 3,8\%, \text{C}_3\text{H}_8^T = 1,9\%, \text{C}_4\text{H}_{10}^T = 0,9\%,$$

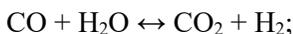
$$\text{C}_5\text{H}_{12}^T = 0,3\%, \text{N}_2^T = 7,8\%, \text{CO}_2^T = 0,8\%;$$

2) влагосодержание топлива:  $d_T = 0,01 \text{ кг/м}^3$ ;

3) удельный расход углекислого газа на конверсию

$$V_{\text{CO}_2} = 2 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

4) химическая реакция, равновесием которой определяется равновесный состав синтез-газа, – реакция водяного газа



5) температура и давление синтез-газа:

$$T_{\text{cr}} = 1000 \text{ К}, p_{\text{cr}} = 0,1 \text{ МПа.}$$

При указанных параметрах процесса принимаем:

– в составе синтез-газа присутствуют только компоненты  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;

– все газообразные вещества – идеальные газы.

Искомые величины:

1) удельные расходы компонентов синтез-газа  $V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}, \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$

2) удельный расход синтез-газа  $V_{\text{cr}}, \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$

3) удельный расход природного газа на генерацию водорода  $V_{\text{пр.г}}, \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$

**Решение.** При постановке задачи введено допущение об отсутствии метана в составе синтез-газа:  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0$ . На этой основе можно принять, что равновесный состав синтез-газа определяется равновесием только реакции водяного газа (3.14), и решить задачу без привлечения специальных программных средств.

Удельные объемы химических элементов в исходных компонентах конверсии – природном газе и окислителе, каковым является  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}),$

$$V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( \text{CH}_4^T + 2\text{C}_2\text{H}_6^T + 3\text{C}_3\text{H}_8^T + 4\text{C}_4\text{H}_{10}^T + 5\text{C}_5\text{H}_{12}^T + \text{CO}_2^T \right) + V_{\text{CO}_2} = 0,01(84,5 + 2 \cdot 3,8 + 3 \cdot 1,9 + 4 \cdot 0,9 + 5 \cdot 0,3 + 0,8) + 2 = 3,037;$$

$$V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( 2\text{CO}_2^{\text{T}} \right) + \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} + 2V_{\text{CO}_2} = 0,01(2 \cdot 0,8) +$$

$$+ \frac{0,01}{0,804} + 2 \cdot 2 = 4,028;$$

$$V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 0,01 \left( 4\text{CH}_4^{\text{T}} + 6\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}} + 8\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}} + 10\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}} + 12\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}} \right) + 2 \frac{d_{\text{T}}}{\rho_{\text{в.п}}} =$$

$$= 0,01(4 \cdot 84,5 + 6 \cdot 3,8 + 8 \cdot 1,9 + 10 \cdot 0,9 + 12 \cdot 0,3) + 2 \frac{0,01}{0,804} = 3,911;$$

$$V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,02\text{N}_2^{\text{T}} = 0,02 \cdot 7,8 = 0,156.$$

Система шести уравнений для расчета равновесного состава синтез-газа включает в себя: уравнения материального баланса для С, О, Н, N; уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа; уравнение нормировки.

Уравнение материального баланса по углероду

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}} = 3,037. \quad (3.44)$$

Уравнение материального баланса по кислороду

$$2V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}} = 4,028. \quad (3.45)$$

Уравнение материального баланса по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}} = 3,911. \quad (3.46)$$

Уравнение материального баланса по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}} = 0,156. \quad (3.47)$$

Уравнение закона действующих масс для реакции водяного газа

$$\frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}}{V_{\text{CO}}^{\text{cr}} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}} = K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433. \quad (3.48)$$

Уравнение нормировки

$$V_{\text{cr}} = V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} + V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}. \quad (3.49)$$

При  $T_{\text{cr}} = 1000$  К натуральный логарифм константы равновесия  $\ln K_p(T_{\text{cr}}) = 0,360$  (см. табл. ПЗ), откуда  $K_p(T_{\text{cr}}) = 1,433$ .

Система из шести уравнений (3.44)–(3.49) содержит шесть неизвестных. Она может быть решена вручную методом последовательного исключения неизвестных.

Из уравнения (3.47) получаем  $V_{N_2}^{cr} = 0,078$ .

Выражая  $V_{CO_2}^{cr}, V_{H_2O}^{cr}, V_{H_2}^{cr}$  из уравнений (3.44)–(3.46) через  $V_{CO}^{cr}$  и подставляя эти выражения в (3.48), получаем квадратное уравнение

$$-0,433(V_{CO}^{cr})^2 - 4,106V_{CO}^{cr} + 12,151 = 0. \quad (3.50)$$

Корни этого уравнения –  $V_{CO}^{cr}(1) = 2,368$  и  $V_{CO}^{cr}(2) = -11,843$ . Физическому смыслу задачи удовлетворяет положительный корень  $V_{CO}^{cr} = 2,368 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Из уравнений (3.44)–(3.46) определяем значения удельных расходов прочих компонентов:

$$V_{H_2}^{cr} = 1,633; V_{H_2O}^{cr} = 0,322; V_{CO_2}^{cr} = 0,669 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}).$$

Удельный расход синтез-газа  $V_{cr} = 5,070 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

Удельный расход природного газа на генерацию водорода

$$V_{пр.г} = 1/V_{H_2}^{cr} = 1/1,633 = 0,612 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

**Ответ.**  $V_{H_2}^{cr} = 1,633; V_{H_2O}^{cr} = 0,322; V_{CO}^{cr} = 2,368; V_{CO_2}^{cr} = 0,669;$

$V_{N_2}^{cr} = 0,078; V_{cr} = 5,070 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа}); V_{пр.г} = 0,612 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$

### Комментарий 1

При выборе более строгой постановки задачи, введя неизвестную  $V_{CH_4}^{cr} > 0$ , следует изменить систему уравнений: добавить в систему уравнение (3.22) закона действующих масс для реакции паровой конверсии метана и дополнить уравнения материального баланса по углероду и водороду, которые примут вид

$$V_{CO_2}^{cr} + V_{CO}^{cr} + V_{CH_4}^{cr} = V_C^{исх} = 3,037;$$

$$2V_{H_2}^{cr} + 2V_{H_2O}^{cr} + 4V_{CH_4}^{cr} = V_H^{исх} = 3,911.$$

Решение семи уравнений с семью неизвестными в среде Mathcad приводит к следующим результатам:

$$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 1,545; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 0,330; V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 2,295; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 0,702;$$

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0,040;$$

$$V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078; V_{\text{cr}} = 4,990 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

$$V_{\text{пр.г}} = 0,647 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

Расхождение значений  $V_{\text{пр.г}}$  составляет

$$100 \cdot (0,647 - 0,612) / 0,612 = 5,7\%.$$

При  $p_{\text{cr}} = 2$  МПа и прочих неизменных условиях получен состав синтез-газа, заметно отличающийся от предыдущего:

$$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} = 0,525; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}} = 0,339; V_{\text{CO}}^{\text{cr}} = 1,293; V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} = 1,198;$$

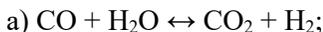
$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0,546;$$

$$V_{\text{N}_2}^{\text{cr}} = 0,078; V_{\text{cr}} = 3,979 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа});$$

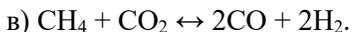
$$V_{\text{пр.г}} = 1,905 \text{ м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2).$$

## Комментарий 2

В рассмотренной выше более строгой постановке задачи (ввод седьмой неизвестной  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} > 0$ ) использованы два уравнения закона действующих масс: для реакции водяного газа (3.4) и для реакции паровой конверсии метана (3.1):



можно было бы сделать иной выбор: пополнить систему уравнением закона действующих масс не для реакции паровой конверсии метана, а для реакции уголекислотной конверсии (3.3)



Соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{\left(V_{\text{CO}}^{\text{cr}}\right)^2 \left(V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}\right)^2 p_{\Sigma}^2}{V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}} V_{\text{cr}}^2} = K_{p3}(T_{\text{cr}}), \quad K_{p3}(T_{\text{cr}}) = \frac{K_{\text{CH}_4}^{\text{дис}} K_{\text{CO}_2}^{\text{дис}}}{\left(K_{\text{CO}}^{\text{дис}}\right)^2 \left(K_{\text{H}_2}^{\text{дис}}\right)^2}. \quad (3.51)$$

Несмотря на различия альтернативных систем уравнений, результаты расчетов оказываются полностью идентичными. Это объясняется тем, что уравнение химической реакции (в) является линейной комбинацией уравнений (а) и (б): оно получается, если из (б) вычесть (а). Поэтому результаты расчетов с использованием реакций (а) и (б) идентичны таковым при использовании реакций (а) и (в).

Читателю предлагается поэкспериментировать самостоятельно, чтобы убедиться в справедливости изложенного.

В заключение рассмотрения процедур решения задач можно добавить следующее. В число показателей, по которым сравниваются варианты конверсии, целесообразно включить степень конверсии природного газа

$$\sigma_{\text{пр.г}} = 1 - V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}}. \quad (3.52)$$

Очевидно, что величину  $\sigma_{\text{пр.г}}$  можно определить при расчете конверсии природного газа в предположении, что  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} > 0$ .

В таблице 3.8 приведены характеристики рассмотренных видов окислительной конверсии при температуре синтез-газа 1000 К и давлении 0,1 МПа.

Таблица 3.8

### Характеристики процессов конверсии природного газа

Показатель	Вид окислительной конверсии		
	Кислородная конверсия	Паровая конверсия	Углекислотная конверсия
$V_{\text{пр.г}}$ , м <sup>3</sup> прир. газа/ (м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> )	0,748	0,300	0,647
$\sigma_{\text{пр.г}}$	0,990	0,985	0,960
$V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> прир. газа)	1,337	3,334	1,545
$V_{\text{CO}}^{\text{cr}}$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> прир. газа)	0,593	0,607	2,295
Н <sub>2</sub> :СО	2,255	5,493	0,673

### 3.1.7. Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Выполнить расчет окислительной конверсии природного газа, руководствуясь изложенным далее условием задачи и исходными данными (табл. 3.9). Расчет выполнить двумя способами:

– без привлечения специальных программных средств (введя допущение об отсутствии метана в составе синтез-газа:

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} = 0);$$

– при использовании среды Mathcad и материалов, предоставленных по интернет-адресу [popovsk.mpei.ru](http://popovsk.mpei.ru) в папке «Hydrogenium».

#### Условие задачи

Рассчитать равновесный состав синтез-газа, получающегося при конверсии природного газа с использованием смеси окислительных компонентов: азотно-кислородной смеси (АКС),  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ; определить удельный расход природного газа на генерацию водорода.

Исходные данные:

1) состав топлива – сухого природного газа, %:  $\text{CH}_4^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}}$ ;  $\text{N}_2^{\text{T}}$ ;  $\text{CO}_2^{\text{T}}$ . Влагосодержание топлива,  $\text{кг/м}^3$ :  $d_{\text{T}}$ ;

2) удельный расход окислителей на конверсию,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ :  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.}}$ ;  $V_{\text{АКС}}^{\text{ок.}}$ ;  $V_{\text{CO}_2}^{\text{ок.}}$ . Состав АКС:  $\text{O}_2^{\text{ок.}}=95\%$ ,  $\text{N}_2^{\text{ок.}}=5\%$ ;

3) химическая реакция, равновесием которой определяется равновесный состав синтез-газа, – реакция водяного газа



4) температура и давление синтез-газа:  $T_{\text{cr}}$ , К,  $p_{\text{cr}}$ , МПа.

При указанных параметрах процесса принимаем:

– в составе синтез-газа присутствуют только компоненты  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;

– все газообразные вещества – идеальные газы.

Таблица 3.9

## Исходные данные для решения задачи

№ варианта	Состав газового топлива, %										Влажность топлива $d_T$ , кг/М <sup>3</sup>	Уд. расход окислителей, М <sup>3</sup> /(М <sup>3</sup> прир. газа)				Состав окислителя АКС, %		$t_{cr}$ , °С
	CH <sub>4</sub> <sup>T</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>T</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>T</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>T</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> <sup>T</sup>	N <sub>2</sub> <sup>T</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>T</sup>	I <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>ок</sup>	I <sub>АКС</sub> <sup>ок</sup>	I <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>ок</sup>		O <sub>2</sub> <sup>ок</sup>	N <sub>2</sub> <sup>ок</sup>					
1	91	2	1	2	3	1	0	5	1	1,3	90	10	1000					
2	92	1,5	1	1,5	2	1	1	7	1,5	0,8	1	95	5	900				
3	93	1	2	1,5	1,5	1	0	9	2	0,5	0,8	98	2	1000				
4	95	1	1	0,5	0,5	1	1	10	2,5	0,8	0,6	99	1	900				
5	91	2	1	2	3	1	0	5	3	1	1,3	90	10	1000				
6	92	1,5	1	1,5	2	1	1	7	1	0,8	1	95	5	900				
7	93	1	2	1,5	1,5	1	0	9	1,5	0,5	0,8	98	2	1000				
8	95	1	1	0,5	0,5	1	1	10	2	1	0,6	99	1	900				
9	91	2	1	2	3	1	0	5	2,5	0,8	1,3	90	10	900				
10	92	1,5	1	1,5	2	1	1	7	3	0,5	1	95	5	1000				
11	93	1	2	1,5	1,5	1	0	9	1	1	0,8	98	2	900				
12	95	1	1	0,5	0,5	1	1	10	1,5	0,8	0,6	99	1	1000				
13	91	2	1	2	3	1	0	5	2	0,5	1,3	90	10	900				
14	92	1,5	1	1,5	2	1	1	7	2,5	1	1	95	5	1000				
15	93	1	2	1,5	1,5	1	0	9	3	0,8	0,8	98	2	900				
16	95	1	1	0,5	0,5	1	1	10	1	0,5	0,6	99	1	1000				
17	91	2	1	2	3	1	0	5	1,5	1	1,3	90	10	900				
18	92	1,5	1	1,5	2	1	1	7	2	0,8	1	95	5	900				
19	93	1	2	1,5	1,5	1	0	9	2,5	0,5	0,8	98	2	1000				
20	95	1	1	0,5	0,5	1	1	10	3	1	0,6	99	1	900				

Искомые величины:

- 1) удельные расходы компонентов синтез-газа  $V_{\text{H}_2}^{\text{сг}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}}, V_{\text{CO}}^{\text{сг}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}}, V_{\text{N}_2}^{\text{сг}}, V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}}$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;
- 2) удельный расход синтез-газа  $V_{\text{сг}}$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ ;
- 3) удельный расход природного газа на генерацию водорода  $V_{\text{пр.г}}$ ,  $\text{м}^3 \text{ прир. газа}/(\text{м}^3 \text{ H}_2)$ ;
- 4) При использовании среды Mathcad составить тепловой баланс процесса, дополнительно задавшись температурами исходных потоков: природного газа  $t_{\text{пр.г}} = 25^\circ\text{C}$ , окислительных компонентов  $t_{\text{АКС}}^{\text{ок.конв}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{CO}_2}^{\text{ок.конв}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок.конв}} = 250^\circ\text{C}$ .

**Задача 2.** Посредством среды Mathcad при исходных данных и условиях заданного варианта в задаче 1 выполнить исследование влияния  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок}}$  на степень конверсии природного газа  $\sigma_{\text{пр.г}}$  и удельный теплоподвод  $Q_{\text{доп}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \text{ прир. газа})$ .

## 3.2. Производство водорода термохимической переработкой конденсированного топлива

Производство водорода может быть основано на термохимической переработке конденсированного топлива. Термином «конденсированное топливо» объединяют твердые и жидкие топлива.

К процессам термохимической переработки конденсированных топлив относятся газификация и пиролиз. В качестве сырья для производства водорода также могут быть использованы различные виды промышленных и коммунальных отходов, биомасса, жидкие углеводороды и др.

**Газификация** конденсированных топлив – термохимический высокотемпературный процесс преобразования (конверсии) органической части конденсированных топлив в горючий газ с использованием газо- или парообразных реагентов, содержащих кислород.

На основании газификации получают генераторный газ, в т.ч. и синтез-газ, который может быть использован как топливо либо как сырье для переработки в товарные химические продукты, в том числе и в водород.

**Пиролиз** – это способ термохимической переработки конденсированного топлива в химические продукты различного агрегатного состояния (как твердого, так и газообразного), основанный на нагреве топлива без доступа окислителя до температуры 450–1800°C. При такой температуре в органических молекулах углерод-углеродные и углерод-водородные связи становятся лабильными (неустойчивыми), что и обеспечивает возможность переработки исходного топлива. Водород может выделен из газообразных продуктов пиролиза.

### **3.2.1. Газификация конденсированного топлива**

Газификация является чрезвычайно сложным гетерогенным физико-химическим процессом.

Можно выделить следующие *этапы процесса газификации*:

- 1 – нагрев и сушка топлива;
- 2 – пиролитическое разложение топлива на газообразные продукты и твердый угольный остаток;
- 3 – газификация угольного остатка;
- 4 – горение топлива.

Очередность этапов зависит от способа организации процесса в газогенераторе.

Стадии пиролиза и газификации могут идти последовательно (газификация после пиролиза) либо параллельно (газификация вместе с пиролизом). Важно отметить, что пиролиз является необходимой составной частью процесса газификации.

В таблице 3.10 представлены характеристики газообразных продуктов газификации в зависимости от вида газифицирующего агента. Наличие смол в составе продуктов газификации зависит от способа организации процесса (в плотном слое, кипящем слое, взвешенном слое и т.п.).

Современные теплотехнологии позволяют получить генераторный газ с заданным химическим составом либо теплотой сго-

рания, так как это определяется выбранной схемой газификации, температурой, давлением, составом применяемых газифицирующих агентов, соотношением исходных реагентов, продолжительностью реакций, наличием и свойствами катализаторов.

Таблица 3.10

### Характеристики продуктов газификации

Газифицирующий агент	Характеристики продуктов газификации
Воздух	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, смолы. Низшая теплота сгорания газа ~3,5–4,8 МДж/м <sup>3</sup>
Кислород	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, смолы. Низшая теплота сгорания газа ~10–15 МДж/м <sup>3</sup> . Стоимость производства и использования кислорода компенсируется лучшим качеством генераторного газа
Водяной пар	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, смолы. Низшая теплота сгорания газа ~12–20 МДж/м <sup>3</sup> . Достаточно высокая теплота сгорания связана с введением в процесс дополнительного водорода, содержащегося в водяном паре, но при этом необходимо затрачивать дополнительную энергию на поддержание необходимой температуры в зоне газификации

Технологическая схема процесса газификации и использования генераторного газа, в т.ч. и для производства водорода, представлена на рис. 3.16. Здесь RDF (refuse-derived fuel) – вторичное твердое топливо, полученное из различных видов отходов, таких как твердые коммунальные отходы, промышленные отходы или коммерческие отходы; SNG (synthetic natural gas, substitute natural gas) – горючий газ, получаемый из угля, биомассы либо синтезируемый с использованием возобновляемых источников энергии, по теплоте сгорания близкий к метану – основному компоненту природного газа.

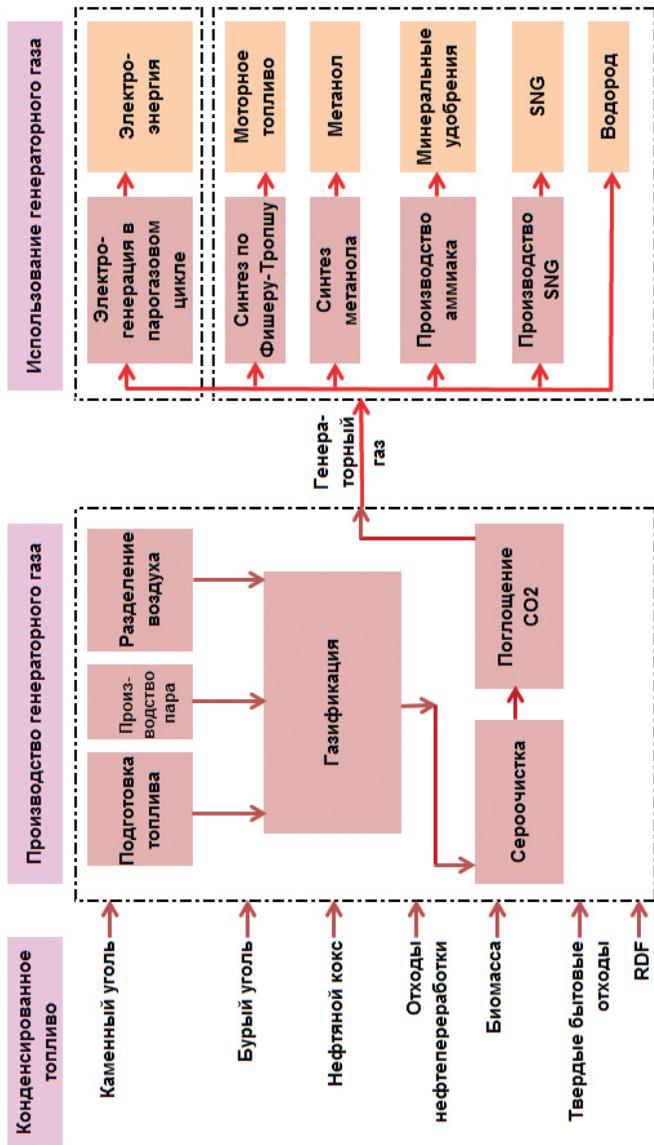
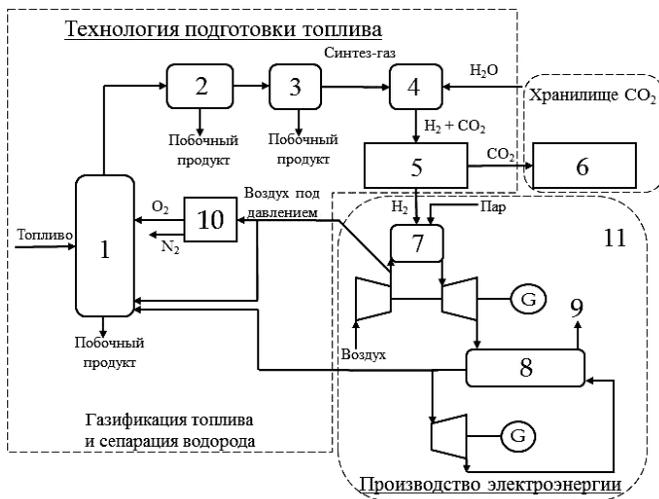


Рис. 3.16. Технологическая схема процесса газификации и использования генераторного газа



**Рис. 3.17. Схема производства электроэнергии из водорода, получаемого газификацией угля:**

1 – газификатор; 2 – блок удаления твердых частиц; 3 – блок очистки газа; 4 – реактор конверсии; 5 – сепарация водорода; 6 – хранение диоксида углерода; 7 – камера сгорания; 8 – котел утилизатор; 9 – дымовая труба; 10 – система разделения воздуха; 11 – водородный цикл ПГУ; G – генератор электроэнергии

Компанией Ene<sup>8</sup> предложена схема производства водорода для выработки электроэнергии на парогазовой станции, которая представлена на рис. 3.17. Для производства водорода по данной схеме в промышленных масштабах предусмотрено захоронение диоксида углерода с целью снижения выбросов парниковых газов в атмосферу. Перспективным направлением использования CO<sub>2</sub> является его захоронение в старых месторождениях нефти для повышения нефтеотдачи или в слоях железомagneйных минералов для образования карбонатов.

В схеме на рис. 3.17 исходное конденсированное топливо поступает в газификатор 1 вместе с кислородом, выделенным из воздуха. Далее образовавшийся синтез-газ проходит несколько

<sup>8</sup> Electricity from hydrogen with combined cycles – The Fusina Project [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.xing-events.com/eventResources/r/v/kfKncJZVrUe3Xh/Electricity\\_from\\_hydrogen\\_with\\_combined\\_cycles\\_-\\_The\\_Fusina\\_Project.pdf](https://www.xing-events.com/eventResources/r/v/kfKncJZVrUe3Xh/Electricity_from_hydrogen_with_combined_cycles_-_The_Fusina_Project.pdf)

ступеней очистки от примесей (блоки 2, 3) и поступает в реактор 4, где после процесса конверсии из газовой смеси  $H_2$  и  $CO_2$  в блоке 5 выделяется водород и направляется на сжигание в камеру сгорания 7 газовой турбины. Отсепарированный диоксид углерода поступает в хранилище 6 для дальнейшего захоронения или утилизации. В газификатор в качестве окислителя могут быть дополнительно введены водяной пар и углекислый газ.

Принципиальное отличие процессов газификации от процессов конверсии газообразного топлива связано с тем, что исходное сырье находится в твердой фазе, что затрудняет применение катализаторов. Для интенсификации химических реакций на поверхности твердой фазы идут на повышение температуры процесса. Процессы газификации требуют специальной подготовки сырья и выведения шлаков, в которых могут содержаться побочные ценные продукты.

Отношение количества углерода к количеству водорода (C/H) для твердых органических веществ (в отличие от газообразных) находится в диапазоне 15...20. Таким образом, синтез-газ, получаемый в процессе газификации, содержит повышенное количество оксида углерода, при этом основная часть получаемого водорода производится из воды на стадии конверсии CO. Соответственно, процесс газификации сопровождается повышенным выделением  $CO_2$  по отношению к получаемому водороду.

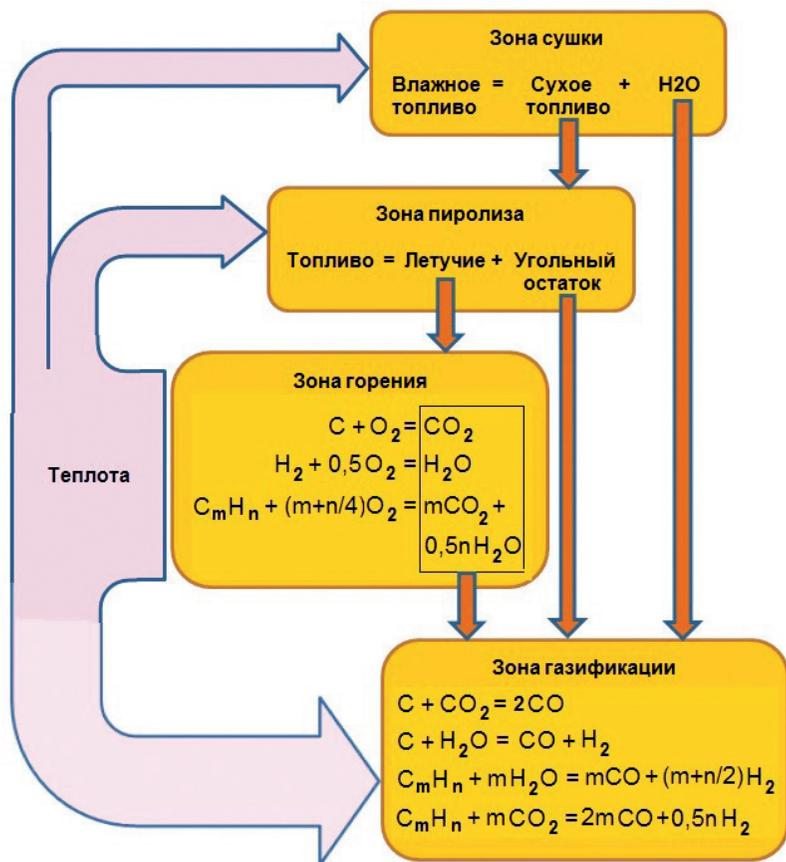
### ***Термохимические процессы в газогенераторе***

Схема термохимических процессов, протекающих в газогенераторе, представлена на рис. 3.18.

Теплота, выделяемая в зоне горения, поглощается в зонах сушки, пиролиза и газификации.

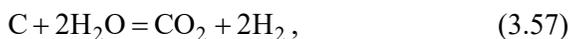
Из зоны сушки сухое топливо перемещается в зону пиролиза, где образуется угольный остаток и летучие. Летучие с частью топлива полностью окисляются в зоне горения называемой также «окислительная зона», «кислородная зона». Продукты горения, водяные пары из зоны сушки и угольный остаток из зоны пиролиза поступают в зону газификации (восстановительную зону), где и протекает основная стадия технологического процесса.

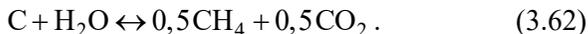
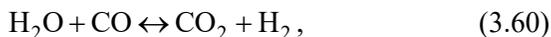
В зависимости от того, процесс газификации идет вместе с пиролизом или после него, углерод топлива реагирует с разными газообразными реагентами ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ) и образуются газ, пары смол и угольный остаток, в том числе кокс и зола.



**Рис. 3.18.** Схема термохимических процессов в газогенераторе

Реакции, идущие в газогенераторе, могут быть следующего вида:





Большая часть кислорода, подведенного в газогенератор, будь то чистый кислород или кислород воздуха, расходуется по реакциям (3.53)–(3.54), в результате чего выделяется теплота, необходимая для сушки твердого топлива, повышения температуры в зоне газификации, разрушения химических связей, а также для осуществления реакций (3.55)–(3.61).

Реакции (3.56) и (3.57) – основные реакции газификации, носят эндотермический характер, идут в зоне высоких температур и низких давлений.

Реакция (3.58) – первичная реакция при горении углерода – эндотермическая; протекает намного медленнее, чем реакция горения (3.52) при той же температуре.

Реакция (3.59) – взаимодействие углерода с водородом с образованием метана; идет очень медленно, за исключением условий высокого давления.

Реакция (3.60) – важна с точки зрения получения водорода. Давление не оказывает влияния на увеличение выхода  $\text{H}_2$ .

Реакция (3.61) – реакция получения метана, происходит очень медленно при низких температурах.

Реакция (3.62) происходит относительно нейтрально с точки зрения тепловыделения.

Если газифицирующим агентом служит воздух, то при получении генераторного газа (называемого воздушным газом) преимущественно протекают следующие реакции: (3.53), (3.54), (3.58) и (3.63)



Таким образом, в системе «углерод–кислород» могут получиться в результате горения углерода оксиды  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ : первый оксид – при избытке углерода, второй – при избытке кислорода. При наличии избыточного кислорода монооксид углерода может окислиться по реакции (3.63) до  $\text{CO}_2$ .

Реакции (3.53) и (3.54) практически необратимы, они идут до конца, а реакции (3.58) и (3.63) обратимы.

Реакция (3.53) при 982°C протекает практически мгновенно; при низких температурах ее относительная скорость выражается следующими величинами: при 350°C – 1, при 400°C – 10 и при 500°C – 200.

Реакция Будуара (3.58)  $C + CO_2 = 2CO$  (Boudouard reaction) имеет превалирующее значение для газогенераторного процесса. Взаимодействие  $CO_2$  с углеродом с получением  $CO$  идет с увеличением объема и с поглощением теплоты. В соответствии с принципом Ле-Шателье, в состоянии равновесия при повышении давления реакция должна идти в сторону образования  $CO_2$ , и наоборот, с уменьшением давления в равновесной смеси должно возрастать содержание  $CO$ . Аналогично повышение температуры должно вызывать смещение равновесия реакции в сторону образования  $CO$ , и наоборот.

В смеси, соответствующей по составу генераторному газу, выше 700°C реакция (3.58) пойдет в сторону образования  $CO$ , а ниже 700°C – в сторону разложения  $CO$ . Чем выше температура, тем полнее восстановление  $CO_2$ . При 1000°C возникают условия, благоприятствующие почти полному восстановлению  $CO_2$  до  $CO$ .

Представление о составе реального генераторного газа дает табл. 3.11, в которой представлены данные для ряда топлив.

Таблица 3.11

**Средний состав сухого генераторного газа  
при паровоздушном дутье**

Компонент	Процентное содержание компонента в генераторном газе в зависимости от газифицируемого топлива				
	Антрацит	Газовый уголь	Бурый уголь	Торф (кусковой)	Древесина (щепа)
CO	27,5	26,5	30,0	28,0	29,0
H <sub>2</sub>	13,5	13,5	13,0	15,0	14,0
CH <sub>4</sub>	0,5	2,3	2,0	3,0	3,0
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	0,0	0,3	0,2	0,4	0,4
CO <sub>2</sub>	5,5	5,0	5,0	8,0	6,5
H <sub>2</sub> S	0,17	0,3	0,2	0,06	0,0
O <sub>2</sub>	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
N <sub>2</sub>	52,6	51,9	49,4	45,3	46,9

### 3.2.2. Реакторы и установки газификации

Классификация газогенераторных реакторов и установок в зависимости от теплотехнического принципа организации тепло-технологического процесса представлена на рис. 3.19.



Рис. 3.19. Классификация газогенераторов

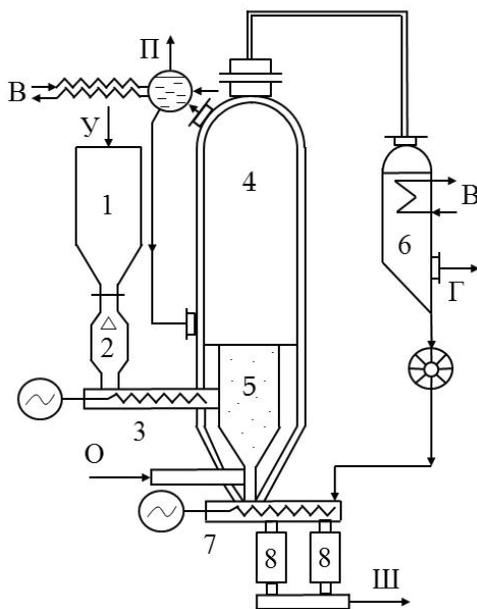
#### *Классические технологии газификации*

К классическим технологиям газификации, которые были разработаны в свое время в Германии, относятся:

- газификация мелкозернистого угля в кипящем слое при давлении, близком к атмосферному (процесс Винклера);
- газификация пылевидного угля без избыточного давления (процесс Копперс-Тотцека);
- газификация крупнокускового угля под давлением (процесс Лурги).

При газификации в кипящем слое дробленый уголь (фракции 3–8 мм) шнеком подается в конусообразную часть газификатора (рис. 3.20). Снизу подается окислитель, обычно в виде паро-

кислородной смеси. В результате окислительных реакций выделяется теплота, поддерживающая температуру в слое на уровне 800–1000°С в зависимости от свойств угля. Полученный газ охлаждается частично в радиационном котле-утилизаторе, составляющем верхнюю часть газификатора, а частично в конвективном газоохладителе и направляется на дальнейшую очистку от сернистых соединений. Гранулированная зола шнеком удаляется из нижней части газификатора.

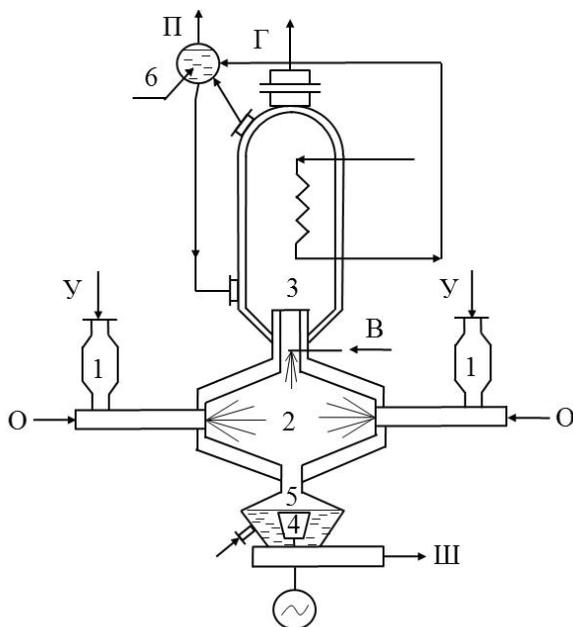


**Рис. 3.20. Газификация угля в кипящем слое (процесс Винклера):**

У – уголь; О – окислитель; Г – газ; Ш – шлак; В – вода; П – пар; 1 – угольный бункер; 2 – расходный шлюз-бункер; 3 – шнековый питатель; 4 – газификатор; 5 – котел-утилизатор; 6 – газоохладитель; 7 – шнековый шлакоудалитель; 8 – шлаковый бункер

При газификации в пылевидном состоянии (процесс Копперс-Тотцека) (рис. 3.21) тонко размолотый уголь подается шнеками из бункеров угольной пыли, смешивается с кислородом и паром и поступает в газификатор через две или четыре горелки, расположенные одна против другой так, что струи, истекающие из

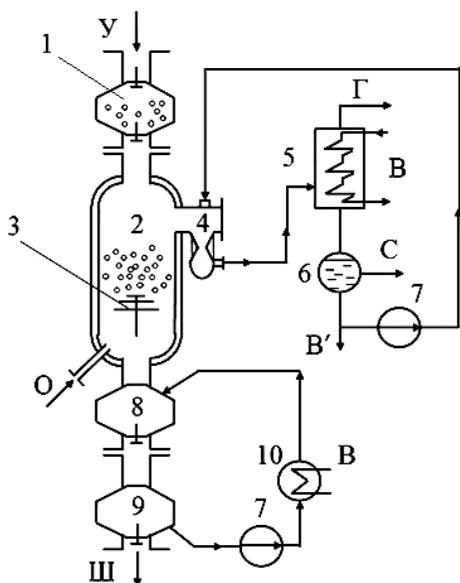
них, сталкиваются. Корпус газификатора изнутри выложен слоем огнеупорного материала. Температура пламени поддерживается на уровне  $1800^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающем расплавление золы. Более 50% золы удаляется в виде шлака из нижней части газификатора, остальная зола выводится из системы очистки охлажденного газа от механических примесей. Температура газа на выходе из газификатора  $1450\text{--}1500^{\circ}\text{C}$  поддерживается путем впрыска воды. Далее газ охлаждается в радиационной и конвективной частях газоохладителя и направляется в систему газоочистки. Благодаря высокой температуре в газификаторе достигается полное разложение органической части топлива: в газе отсутствуют смолы, масла, фенолы и прочие углеводородные соединения. Газ состоит главным образом из  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и водяных паров.



**Рис. 3.21. Газификация пылевидного угля  
(процесс Копперс-Тодтца):**

У – угольная пыль; О – окислитель; Г – газ; В – вода; Ш – шлак с водой;  
1 – бункер угольной пыли; 2 – газификатор; 3 – радиационный газоохладитель, котел-утилизатор; 4 – вращающийся скребок; 5 – шлаковая емкость с водой; 6 – барабан

При газификации крупнокускового угля по методу Лурги дробленый и отделенный от мелких фракций уголь загружается в питательный шлюз-бункер, расположенный над газификатором, работающим под давлением до 3,5 МПа (рис. 3.22). С помощью распределительного устройства уголь насыпается равномерным слоем на вращающуюся решетку газификатора, под которую вводится парокислородное (или воздушное) дутье. Схема движения угля и дутья противоточная. Зола охлаждается дутьем, затем поток окислителя попадает в сравнительно тонкую зону горения с температурой 1000–1300°С. Продукты сгорания проходят восстановительную зону газификации угля с температурой 700–900°С, а продукты газификации охлаждаются до 400–500°С. Они контактируют с сырым углем, отгоняя из него летучие и влагу. Полученный газ охлаждается в газоохладителях, отделяется от смол, фенолов, летучей золы и сернистых соединений.



**Рис. 3.22. Слоевая газификация угля (процесс Лурги):**

У – уголь; О – окислитель; Ш – шлак; Г – газ; В – вода; С – смола;  
 В' – вода на очистку; 1 – шлюз-бункер; 2 – газификатор; 3 – вращающаяся решетка; 4 – холодильник; 5 – котел-утилизатор; 6 – смолоотделитель;  
 7 – насос; 8 – шлаковая камера с водой; 9 – устройство для выгрузки шлака; 10 – холодильник

Технические данные процессов Лурги, Винклера и Копперс-Тотцека приведены в табл. 3.12, а основные технологические показатели промышленных агрегатов газификации угля представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.12

**Технические характеристики газификации угля**

Показатель	Процесс Лурги	Процесс Винклера	Процесс Копперс-Тотцека
Давление, МПа	3,5	0,1	0,1
Температура, °С	400 (пиролиз); 800–1000 (газификация); 1200 (сгорание)	1000	1600–1800
Тип угля	Лигнит битуминозный средне-кокующийся	Лигнит битуминозный слабо-кокующийся	Лигнит битуминозный
Размеры частиц, мм	8–40	3–8	Менее 0,1
Золоудаление	Сухое	Сухое	Жидкое
Потребление реагентов:			
– пара	Высокое	Среднее	Низкое
– кислорода	Низкое	Среднее	Высокое
Состав газа, %			
H <sub>2</sub>	75–42	35–40	30-35
CO	18–23	30–35	45-52
CH <sub>4</sub>	До 10	0,4–0,5	Менее 0,1
Наличие смолы в газе	Есть	Нет	Нет
Производительность процесса, тыс. нм <sup>3</sup> /ч	30–60	20	До 50 (при четырех горелках)

**Основные технологические показатели  
промышленных агрегатов газификации угля**

Показатель	Процесс Лурги	Процесс Винклера	Процесс Копперс- Тотцека
Внутренний диаметр реактора, м	3,7	2,5	–
Рабочее давление, МПа	2,5	0,12	0,12
Максимальная температура процесса, °С	1200	1000	1700
Температура на выходе из реактора, °С	550	–	–
<i>Показатели угля:</i>			
– зольность	35–36	18–20	14–16
– влажность, %	5–6	10–12	7–9
– выход летучих, %	19–20	33–34	–
– содержание серы, %	0,7	1,4	1,0
– теплота сгорания, МДж/кг	19,6	18,9	24,0
<i>Расход реагентов, т/ч:</i>			
– угля	45,5	17,8	2,2
– пара	55,8	9,8	1,19
– кислорода	14,5	6,4	1,21
<i>Удельная производительность:</i>			
– по углю, т/(м <sup>2</sup> ч)	2,4	3,4	3,0
– по газу, нм <sup>3</sup> /ч	5700	4000–5000	–

***Газогенераторы с неподвижным (плотным фильтруемым) слоем***

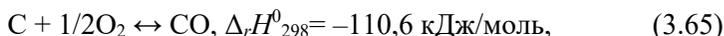
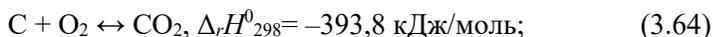
При газификации топлив в плотном фильтруемом слое исходное топливо в виде сравнительно крупных кусков подается сверху в шахту газогенератора и, перемещаясь вниз под действием силы тяжести, последовательно проходит стадии подсушки, пиролиза и, собственно газификации. Время сушки, пиролиза и газификации, определяющие размеры (высоту) соответствующих зон и общую высоту шахты газогенератора, зависят от вида топ-

лива, его состава и влажности. Время пребывания топлива в шахте газогенератора велико, а скорость движения газа низкая. Использование слоевых газогенераторов целесообразно в установках небольшой мощности (от 1 до 10 МВт).

Конструктивно газогенератор с плотным фильтруемым слоем обычно представляет собой шахту, внутренние стенки которой выложены огнеупорным материалом. Слой топлива поддерживается колосниковой решеткой.

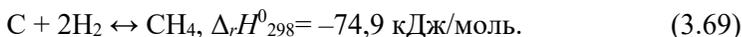
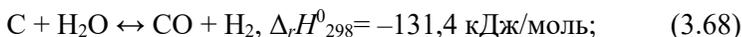
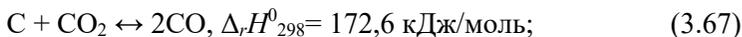
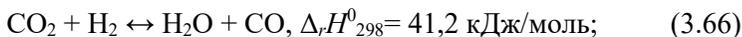
В зависимости от схемы движения газовых потоков различают несколько типов газогенераторов, приведенных на рис. 3.19.

*Газогенератор прямого процесса* представлен на рис. 3.23. Увлажненный окислитель (дутьевой воздух) подается под колосниковую решетку и поступает в зону горения. Именно в этой зоне благодаря протеканию экзотермических реакций

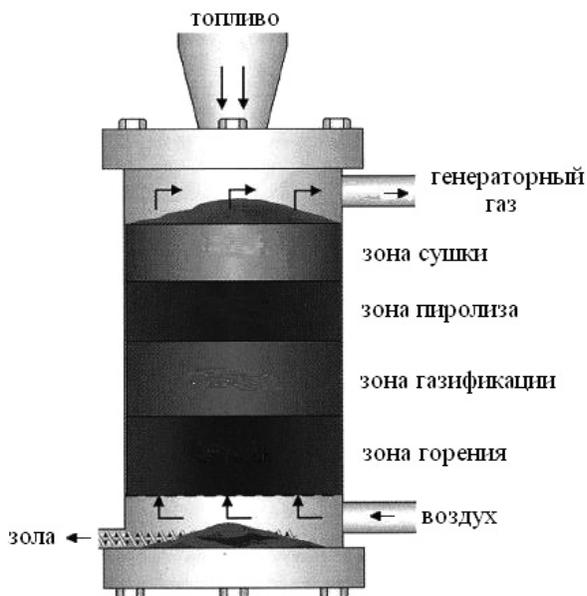


выделяется теплота, расходуемая на процессы, которые протекают в вышележащих зонах.

Из зоны горения газы (включая водяной пар) поступают в зону газификации, где они вступают в реакцию с углеродом топлива. В результате этого взаимодействия образуются горючие компоненты: CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Реакции, протекающие в зоне газификации, являются обратимыми и, за исключением реакции получения метана, эндотермическими. Наиболее важные реакции зоны газификации:



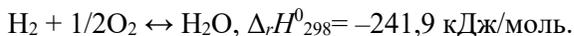
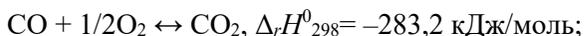
В зоне пиролиза не происходит реакций окисления, так как в этой зоне нет свободного кислорода воздуха и нет достаточного количества теплоты для термического распада топлива. В этой зоне выделяются летучие и смолы.



**Рис. 3.23. Газогенератор прямого процесса газификации**

Исходное топливо при загрузке в реактор сначала проходит зону сушки. Для начала термического разложения топлива необходимо, чтобы вся содержащаяся в нем влага была испарена.

Несмотря на недостаток кислорода в газогенераторе, часть образующихся оксида углерода ( $\text{CO}$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ) окисляются:



В результате этого дополнительно выделяется теплота, необходимая для процесса газификации.

При прямом процессе газификации генераторный газ выходит из верхней части шахты, а подача воздушного дутья производится в самой нижней части шахты газогенератора. Таким образом, по всей высоте реактора организован противоток.

Основные преимущества такого газогенератора – простота, высокая степень выгорания топлива, высокая эффективность, возможность использования топлива различной влажности и фракционного состава. Действительно, зола при выгрузке из газо-

генератора практически не имеет в своем составе несгоревшего углерода топлива. Содержание пыли в генераторном газе мало вследствие его низкой скорости на выходе из реактора, а также благодаря эффекту фильтрации газа в зонах сушки и пиролиза.

Главный недостаток связан с высоким содержанием смол в получаемом генераторном газе. Это объясняется тем, что отбор газов происходит над зоной сушки топлива, где концентрация смол наиболее высокая.

Так как производимый генераторный газ имеет в своем составе значительное количество смол, то этот газ не может напрямую использоваться в двигателях внутреннего сгорания, а также не подходит для транспортировки по трубопроводам на большие расстояния.

Остаточным продуктом газификации является зола, выгружаемая шлюзовыми питателями на транспортер. Для исключения процессов шлакообразования в зоне горения над колосниковой решеткой поддерживается температура 900–1200°C. Она регулируется в зависимости от температуры плавления золы топлива количеством пара, добавляемого к дутьевому воздуху.

Габаритные размеры газогенераторов: диаметр от 2,2 до 5,1 м; высота от 9,5 до 11 м; масса от 19 до 34 т.

*Газогенератор обращенного процесса* представлен на рис. 3.24.

При обращенном процессе газификации подача воздушного дутья осуществляется в средней части шахты газогенератора, где и образуется очаг горения, а генераторный газ отводится из шахты в нижней ее части.

Зоны пиролиза и сушки образуются в результате свободной конвекции горючих газообразных продуктов и эффективной теплопроводности слоя топлива. Газовая смесь под действием специально создаваемого перепада давления в шахте газогенератора проходит сверху вниз через высокотемпературный очаг горения топлива. В результате термического разложения газ очищается здесь от паров смол и активных пиролизных кислот, затем, обтекая частицы угольного остатка топлива, газифицирует их, обогащается продуктами газификации и далее выходит из нижней части шахты газогенератора. Следовательно, в реакторе рассматриваемого типа организован прямоток теплоносителей.

Главное преимущество газогенераторов обращенного процесса – низкое содержание смол в генераторном газе, поэтому такой газ после обычной фильтрации и охлаждения может быть использован в двигателях внутреннего сгорания.

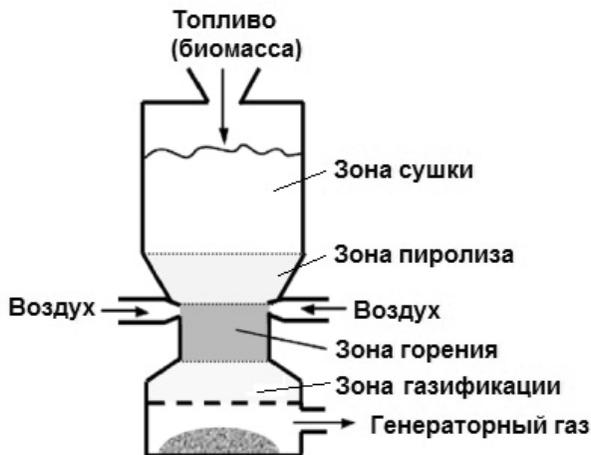


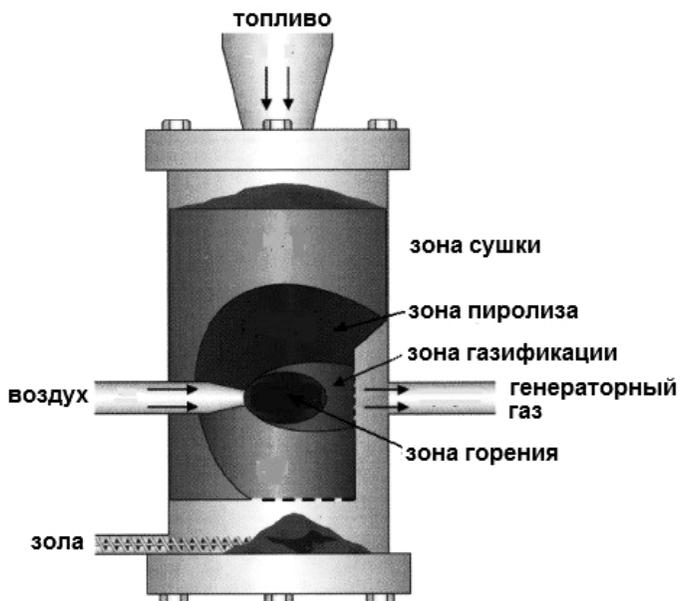
Рис. 3.24. Газогенератор обратного процесса газификации

Многочисленные сравнительные анализы составов генераторных газов прямых и обратных процессов газификации на древесном топливе и торфе показали, что содержание паров пиролизных смол, уксусной кислоты, фенола и других вредных и химически активных примесей в генераторном газе обратного процесса в десятки и сотни раз меньше, чем в газе прямого процесса. Преимущества обратного процесса в отношении чистоты генераторных газов особенно важны при газификации «молодых» твердых топлив, выделяющих при пиролизе смолы и кислоты в большом количестве.

*Газогенератор поперечного процесса* схематически представлен на рис. 3.25.

При поперечном процессе газификации воздушное дутье подается внизу шахты газогенератора с одной стороны, а образующаяся парогазовая смесь (генераторный газ) отводится через

отверстия на другой стороне шахты. Таким образом, в данном реакторе организован перекрестный ток.



**Рис. 3.25. Газогенератор поперечного процесса газификации**

Эти газогенераторы были разработаны для газификации древесного угля и щепы при температуре процесса около 1500°C. Главное преимущество – возможность работы при малых мощностях. Недостатки – низкая эффективность и высокое содержание смол в газе. Именно поэтому такие аппараты не получили широкого распространения.

Подобный газогенератор работает в составе установки для комбинированной выработки тепловой и электрической энергии в городе Тервола, Финляндия (The Tervola CHP plant). Газогенератор тепловой мощностью 2 МВт соединен с водогрейным котлом и двигателем. Отпуск тепловой энергии – 1,1 МВт, электрической – 450 кВт. В качестве топлива используются отходы предприятий деревообработки и лесозаготовки, а также торф.

Характеристики газогенераторов слоевого типа отражены в табл. 3.14.

### Характеристики газогенераторов с плотным фильтруемым слоем

Показатель	Газогенератор обращенного процесса	Газогенератор прямого процесса	Газогенератор поперечного процесса
Используемое топливо	древесина	древесина	бурый уголь, древесная ще- па
Влажность, %	12, макс. 25	43, макс. 60	10–20
Зольность, %	0,5; макс. 6	1,4; макс. 25	0,5–1,0
Размер кусков топлива, мм	20–100	5–100	2–20
Температура гене- раторного газа на выходе, °С	700	200–400	1250
Содержание смол, г/м <sup>3</sup>	0,015–0,5	30–150	0,01–0,1
Чувствительность к изменению нагрузки	чувств.	не чувств.	чувств.
КПД, %	65–76	70–85	40–60
Низшая теплота сгорания газа, МДж/м <sup>3</sup>	4,5–5,0	5,0–6,0	4,0–4,5

#### *Газогенераторы с кипящим (псевдоожигенным) слоем*

Особенность кипящего (псевдоожигенного) слоя заключается в подвижности частиц в нем и в интенсивном перемешивании частиц по всему слою, чем и отличается кипящий слой от взвешенного, где имеет место некоторая сепарация частиц по их крупности и плотности.

Кипящий слой имеет место при скоростях потока воздуха и газов, выходящих за пределы устойчивости плотного слоя. Вращательно-пульсирующее движение частиц топлива при этом напоминает движение кипящей жидкости, почему такой слой и называется кипящим. При этом газозвдушной поток не циркулирует в слое, а прямоточно продувает его.

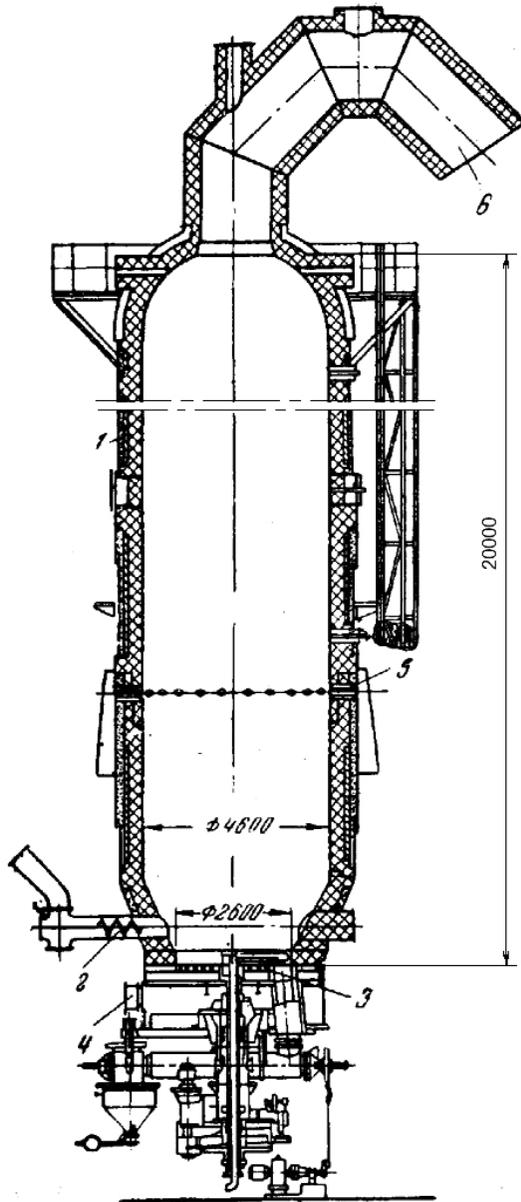
Процесс газификации в кипящем слое по исследованиям Х.И. Колодцева, Н.А. Семеновко и Л.Н. Сидельковского аналогичен газообразованию в плотном слое. Здесь также имеется кислородная и восстановительная зона. Но эти зоны имеют в данном случае большие по высоте размеры. Энергичное перемешивание частиц выравнивает температуру слоя, а так как эта температура значительна по величине, то происходит глубокое разложение продуктов сухой перегонки и в газе содержится мало смол, кислот и фенолов, что, с одной стороны, упрощает их очистку, но, с другой стороны, снижает теплоту сгорания газа.

Высокая удельная производительность газогенераторов объясняется тем, что частицы мелкозернистого топлива в кипящем слое находятся в разуплотненном состоянии и совершают вращательно-пульсирующее движение в потоке воздуха и газа. Большая удельная поверхность топлива, энергичное обтекание частиц воздухом и газом, вращательно-пульсирующее движение частиц и их соударение обеспечивают постоянное «обновление» поверхности топлива (благодаря удалению с нее образовавшейся золы) и интенсивное течение реакций газообразования.

На рисунке 3.26 показана конструкция **однокамерного газогенератора с кипящим слоем**, предназначенного для газификации низкосортного топлива (бурый уголь, отходы углей и кокса разных марок).

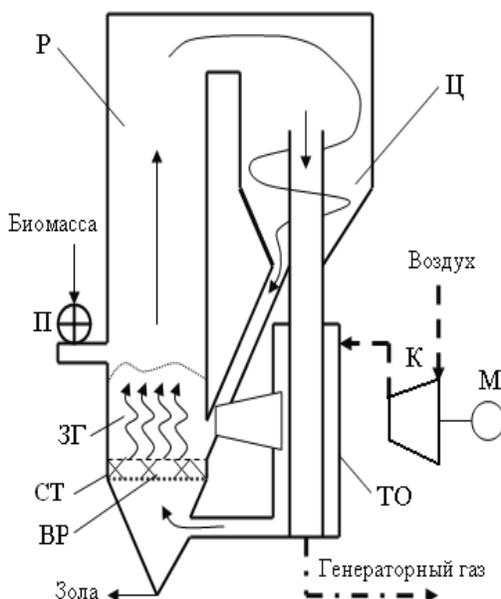
Топливо, поступающее в газогенератор, предварительно подсушивается до влажности  $W^r = 7-12\%$  и измельчается. Размер частиц топлива допускается 0,5–12 мм. Подготовленное топливо направляется в приемный бункер, откуда шнеками непрерывно подается на колосниковую решетку газогенератора.

Дутье подается через колосниковую решетку под таким давлением, что слой топлива приходит в движение, напоминая кипение жидкости. Омываемые газовой средой мелкие частицы угля бурно выделяют газы и могут легко перемешиваться. В плоскости колосниковой решетки имеется спиральная лопасть, выполняющая роль золоудалителя. Часть золы из генератора поступает в коробку и отсюда шнеком подается в сборник золы, откуда непрерывно удаляется. Другая часть золы выносятся потоком газа и улавливается в циклонных пылеуловителях.



**Рис. 3.26. Однокамерный газогенератор с кипящим слоем:**  
 1 – шахта; 2 – шнек топливоподачи; 3 – колосниковая решетка;  
 4 – дутьевая камера; 5 – фурмы вторичного дутья; 6 – штуцер выхода  
 генераторного газа

**Однокамерный газогенератор с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС)** (рис. 3.27) оснащен циклонным сепаратором, благодаря чему осуществляется улавливание уноса и его возврат в реактор. При введении в процесс газификации в кипящем слое инертного твердого теплоносителя осуществляется улавливание и возврат уносимого из верхней части шахты газогенератора твердого теплоносителя, оставшегося топлива и летучей золы в нижнюю часть шахты, то есть имеет место циркуляция твердого теплоносителя в газогенераторе. Такая схема организации процесса газификации в кипящем слое носит название «циркулирующего кипящего слоя» (ЦКС).



**Рис. 3.27. Газогенератор с циркулирующим кипящим слоем:**  
 Р – реактор; Ц – циклон; П – питатель; ТО – теплообменник;  
 ВР –воздухораспределительная решетка; СТ – слой топлива; ЗГ – зона  
 горения; К – компрессор; М – мотор (привод компрессора)

В схеме на рис. 3.27 предусмотрен регенеративный подогрев дутьевого воздуха за счет теплоты генераторного газа.

Температура внутри реактора обычно находится в диапазоне 800...1000°C, в зависимости от типа исходного топлива. Топливо подается в нижней части газогенератора на некоторой высоте над колосниковой решеткой. Процессы сушки и пиролиза происходят очень быстро, газообразные продукты, выделившиеся при этом, поднимаются вверх. Часть коксового остатка падает вниз, увеличивая плотность слоя, а часть уносится потоком газа вместе с циркулирующим агентом в совмещенный циклон. Большинство твердых частиц в циклоне отделяется от газа и возвращается в нижнюю часть газогенератора, где угольный остаток догорает.

Примером установки, разработанной на основе газогенераторов ЦКС, является станция, построенная в 1998 г. в городе Лахти, Финляндия (The Kymiärvi Power Plant).

Станция вырабатывает 167 МВт электрической и 240 МВт тепловой энергии для снабжения города. Газогенератор атмосферного давления с циркулирующим кипящим слоем присоединен к котлу паропроизводительностью 450 т/ч. Вырабатывается пар двух уровней давления: 540°C / 17 МПа, 540°C / 4 МПа.

Преимущество такого газогенератора, одновременно и главная отличительная особенность, заключается в том, что газогенератор перерабатывает топливо без сушки. Влажность загружаемого топлива может достигать 60%. Мощность таких газогенераторов находится в диапазоне 40...70 МВт в зависимости от влажности и теплоты сгорания исходного топлива. Потери теплоты с топливом, попавшим в золу, не превосходят 2% от подведенной химической теплоты топлива.

### **Многокамерный газогенератор с циркулирующим кипящим слоем**

К этому классу газогенераторов относится система, состоящая из двух реакторов кипящего слоя. В одном реакторе происходит процесс газификации топлива, а в другом – сжигание угольного остатка. Передача теплоты, полученной в зоне горения, в зону газификации осуществляется с песком, циркулирующим между этими двумя реакторами. Преимущество такого процесса заключается в том, что производится генераторный газ с низким содержанием азота.

Газогенераторная установка SilvaGas мощностью 44 МВт, разработанная в США, включает в себя два циклонных сепаратора и два реактора с кипящим слоем, один из которых – газогенератор, второй – камера сгорания угольного остатка. На рисунке 3.28 представлена схема установки для случая, когда газифицируемое топливо – RDF.

В установке используется промежуточный теплоноситель – песок, нагреваемый в камере сгорания и отдающий теплоту в газогенераторе, благодаря чему процесс газификации можно приблизить к аллотермическому режиму.

В газогенератор, работающий в режиме кипящего слоя, подается исходное газифицируемое топливо, окислитель и нагретый песок. Образующийся генераторный газ совместно с твердофазными потоками охлажденного песка и угольного остатка направляется в циклонный сепаратор, откуда генераторный газ направляется за пределы установки, а уловленные твердофазные потоки – в камеру сгорания.

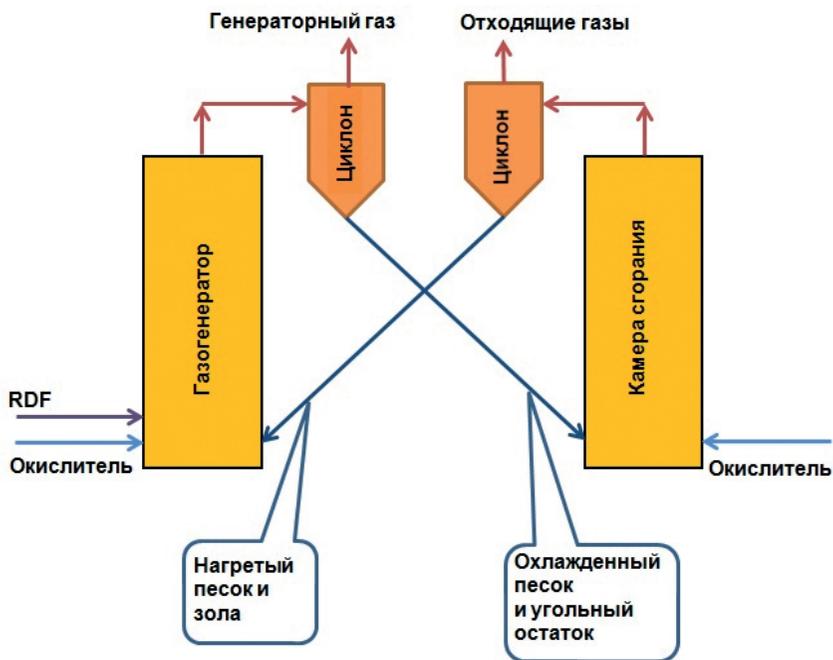


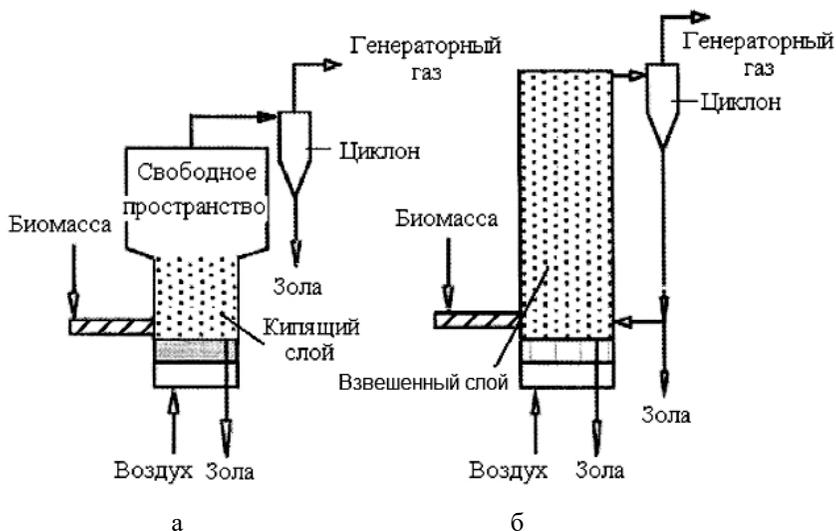
Рис. 3.28. Газогенераторная установка SilvaGas

В кипящем слое камеры сгорания организовано дожигание угольного остатка, при этом выделяющаяся теплота расходуется на нагрев промежуточного теплоносителя – песка. Циклонный сепаратор на выходе из камеры сгорания отделяет нагретый песок и золу от отходящих газов – продуктов полного сгорания угольного остатка – и направляет уловленные твердофазные потоки в газогенератор.

### Газогенераторы с взвешенным (псевдогазовым) слоем

Газификация во взвешенном (псевдогазовом) слое – это наиболее распространенный процесс для газификации пылевидного топлива.

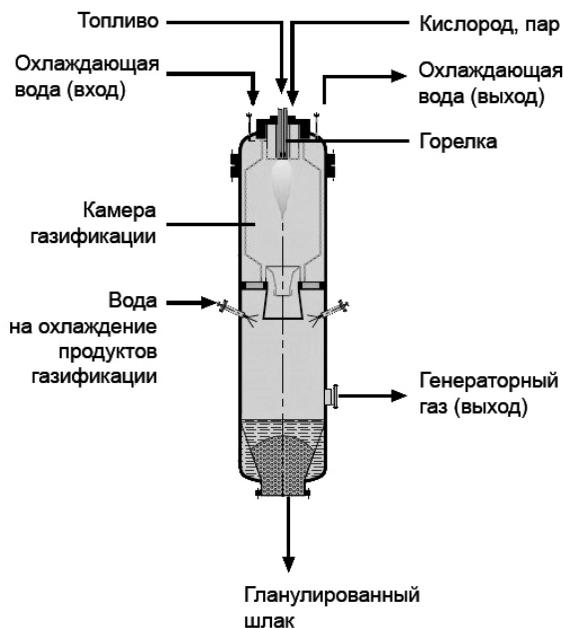
Разница между кипящим и взвешенным слоем состоит в разных скоростях дутья. Для создания взвешенного слоя выбирается скорость дутья, равная скорости витания, которой достаточно, чтобы поддерживать частицы топлива во взвешенном состоянии. При этом каждая частица взвешенного слоя будет иметь одинаковую температуру. При возрастании температуры на каком-то участке этого слоя будет происходить выравнивание температуры всего слоя.



**Рис. 3.29. Сопоставление кипящего и взвешенного слоев:**  
а – кипящий слой; б – взвешенный (псевдогазовый) слой

В кипящем слое граница между объемом, занятым материалом, и газовым объемом реактора четко просматривается, напоминая поверхность кипящей жидкости (рис. 3.29а). Во взвешенном слое такой границы нет, весь объем реактора заполнен запыленным газовым потоком. Частицы материала распределены по всему объему реактора, траектория их движения близка к траектории движения газового потока (рис. 3.29б), отсюда и название – «псевдогазовый слой».

Разработан ряд конструкций реакторов-газогенераторов со взвешенным слоем. На рисунке 3.30 представлена схема газификатора фирмы Siemens. Парокислородная конверсия пылеугольного топлива осуществляется в камере газификации, ограждение которой выполнено из водоохлаждаемых труб. В результате неполного сгорания топлива образуются продукты газификации: генераторный газ и жидкий шлак. Вода, вводимая в реактор через форсунки, обеспечивает грануляцию шлака, а также промывку и охлаждение генераторного газа.



**Рис. 3.30. Газификатор со взвешенным слоем фирмы Siemens**

Для обеспечения надежности процесса газификации во взвешенном (псевдогазовом) слое к топливу предъявляются строгие требования. Например, биомасса должна быть подсушена до влажности 10...15%.

Технологию взвешенного слоя целесообразно использовать с экономической точки зрения в установках мощностью 15...40 МВт, в то время как ЦКС – при мощностях 40...100 МВт. В этой технологии может быть использована такая же технология очистки газа, как и в схемах с газогенераторами ЦКС.

### ***3.2.3. Пиролиз конденсированного топлива***

Пиролиз твердого топлива, называемый также пирогенетическим или термическим разложением, осуществляется при нагревании топлива в безокислительной среде (без доступа воздуха) и представляет собой сложный физико-химический процесс, состоящий из идущих в значительной степени одновременно процессов сушки, химического разложения органической массы топлива и вторичных реакций взаимодействия паро- и газообразных продуктов разложения. Схема изменения состава твердого топлива при пирогенетическом разложении представлена на рис. 3.31.

При нагревании топлива происходит термическое разложение его органической массы с выделением в газовую фазу летучих веществ. Характеристики выхода летучих веществ из различных видов твердого топлива представлены в табл. 3.15.

При нагревании твердых топлив до 100–110°C происходит их сушка. В интервале 100–250°C начинается термическое разложение молодых видов топлив (торфа, древесины, бурых углей, горючих сланцев) с выделением пирогенной воды, диоксида и оксида углерода. При 270°C эти топлива начинают выделять в газовую фазу углеводороды, смоляные пары, уксусную кислоту, метиловый спирт и другие соединения. Основная масса летучих веществ выделяется из молодых топлив в интервале 270–450°C, а из старых – в интервале 350–500°C. Выделение смолы из топлива прекращается при 500–580°C, и при дальнейшем нагреве вплоть до 1100–1200°C продолжается только выделение газов.

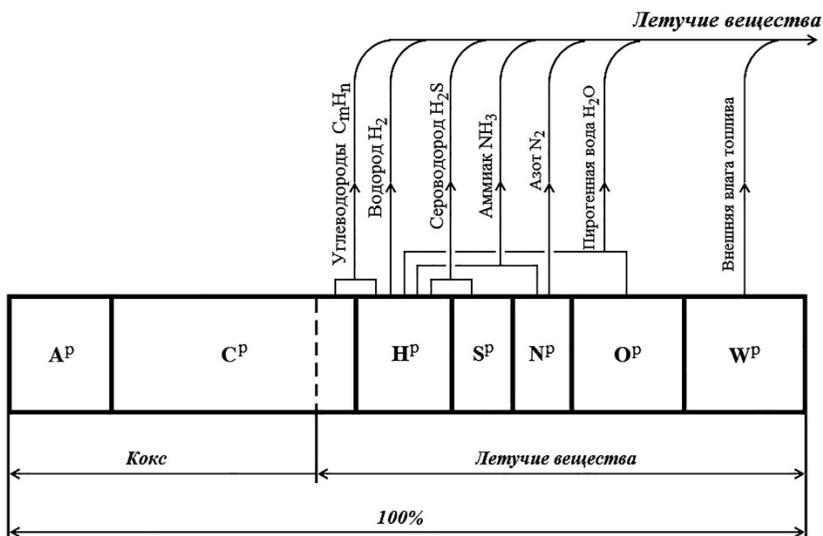


Рис. 3.31. Схема изменения состава твердого топлива при пирогенетическом разложении

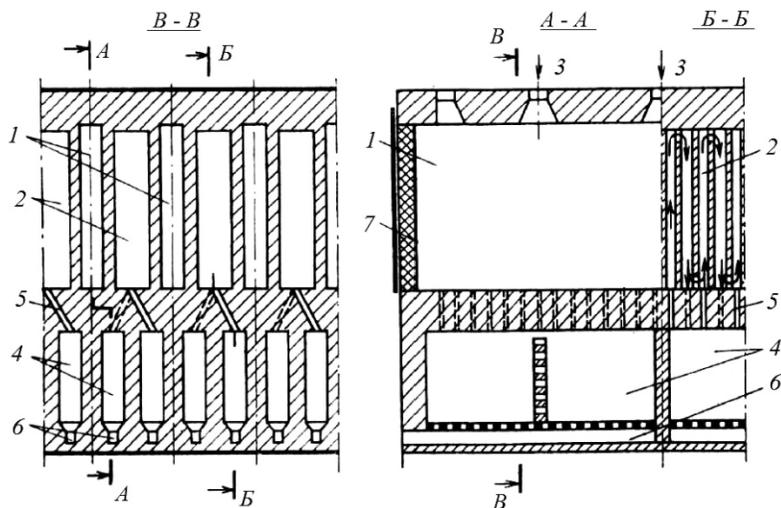
Таблица 3.15

**Выход летучих веществ из горючей массы и температура начала термического разложения при пиролизе твердых топлив**

Топливо	Выход летучих, %	Температура начала разложения, °C
Торф	70	100–110
Бурый уголь	34–63	130–170
Каменный уголь марки:		
Д	37–50	170
К	25–33	300
Т	11–17	390
Антрацит	4–9	380–400
Горючие сланцы	85–90	250

Наиболее масштабное промышленное применение процесс пиролиза твердого топлива нашел при получении металлургического кокса из коксующихся углей.

Коксование каменных углей осуществляется в камерных печах периодического действия, объединяемых в батареи (рис. 3.32). Коксовая батарея обычно состоит из 45–69 коксовых печей (камер коксования), количество камер коксования может достигать более 100. Каждая камера коксования, выполненная из огнеупорного кирпича, имеет (в среднем) ширину 0,4, высоту 4 и длину 12,3 м. Одновременно в камеру загружается до 15 т угля. Технологический процесс коксования состоит из операций подготовки и загрузки угольной шихты, нагрева шихты до температуры коксования и выдержки при этой температуре для завершения процессов пиролиза, выгрузки полученного кокса и его тушения (охлаждения). Тушение кокса может осуществляться мокрым способом (водой) или инертными газами (сухое тушение).



**Рис. 3.32. Конструктивная схема коксовой печи:**

1 – камера коксования; 2 – обогревательные простенки; 3 – каналы загрузки шихты; 4 – воздушные и газовые (топливные) регенераторы; 5 – каналы подвода газа и воздуха к горелкам и удаления продуктов сгорания из обогревательных простенков; 6 – подовые каналы подвода газа и воздуха в регенераторы; 7 – дверь для выгрузки кокса

В процессе коксования выделение коксового газа составляет примерно 20...25% от массы угольной шихты, при этом масса сухого кокса составляет 75...80% от массы угольной шихты, а выход су-

хого очищенного косового газа составляет 12...18%. Дополнительными продуктами при обработке и очистке коксового газа получают:

- смолу (3...4%) с последующей переработкой в масло, пек, высшие углеводороды;
- бензол (0,8...1,5%);
- аммиак (0,2...0,4%).

При более глубокой обработке возможно получение чистого водорода, сульфата аммиака, серной кислоты, пара и других побочных продуктов. Схема глубокой переработки коксового газа с получением разнообразных продуктов, в том числе и водорода, представлена на рис. 3.33.

Состав коксового газа в зависимости от используемого угля может быть разнообразным:  $H_2 = 51...63\%$ ;  $CH_4 = 21...34\%$ ;  $CO = 8...12\%$ ;  $CO_2 = 2...4\%$ ;  $N_2 = 4...6\%$ ;  $C_2H_4 = 3...5\%$ ;  $H_2S < 0,02\%$ .

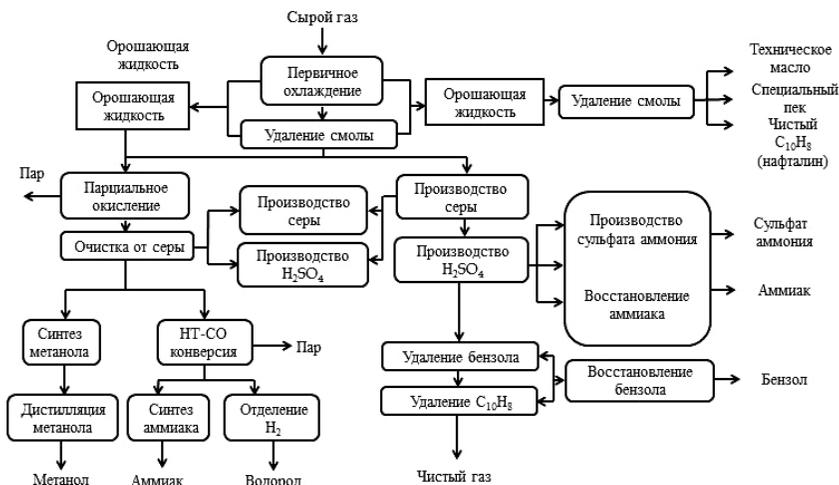


Рис. 3.33. Схема глубокой переработки коксового газа

### 3.2.4. Термическая переработка нефти и нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) являются как потребителями водорода, так и его производителями.

Потребление водорода на НПЗ связано с процессами гидрогенизации, а получение водорода связано с тем, что в процессе нефтепереработки идет образование газов с высокой долей водо-

рода. К таким газам относятся отдувочные газы процессов нефтепереработки: гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации, каталитического риформинга.

Обобщенная схема НПЗ представлена на рис. 3.34.

Процессы гидрогенизации при воздействии водорода в процессе нефтепереработки проводят с целью улучшения качества получаемого моторного топлива в результате насыщения его водородом.

Процессы гидроочистки применяются с целью обработки различных фракций нефтепродуктов в целях удаления загрязняющих веществ, в том числе сернистых соединений. В процессе гидроочистки также происходит процесс гидрогенизации, при котором непредельные углеводороды переходят в предельные.

Гидрокрекинг применяется для получения более ценных продуктов, таких как бензин, дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей и т.д., в то время как гидроочистка применяется, прежде всего, для удаления загрязняющих веществ из исходного сырья для гидрокрекинга.

В Италии организовано на НПЗ производство водорода с дальнейшим его использованием для производства электрической энергии<sup>9</sup>. При годовом объеме переработки нефти 3,5 млн т/год электрическая мощность электростанции, работающей на водороде от НПЗ, составляет 16 МВт, годовая выработка электроэнергии – 60 млн кВт·ч, электрический КПД станции – 41,6%, годовой расход водорода – около 48 млн  $\text{нм}^3 \text{H}_2$ .

Получение водорода на НПЗ осуществляют двумя способами:

1) с предварительным получением синтез-газа посредством парового риформинга и последующим отделением водорода методом короткоциклового адсорбции (КЦА);

2) непосредственной обработкой газовых потоков с выделением водорода посредством мембранных технологий.

На рисунке 3.35 представлена схема установки фирмы Uhde, которая специализируется на производстве водорода из газовых технологических потоков НПЗ и из веществ, получаемых при перегонке нефти (нафты или лигроина).

---

<sup>9</sup> Electricity from hydrogen with combined cycles – The Fusina Project [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.xing-events.com/eventResources/tr/v/kfKncJZVrUe3Xh/Electricity\\_from\\_hydrogen\\_with\\_combined\\_cycles\\_-\\_The\\_Fusina\\_Project.pdf](https://www.xing-events.com/eventResources/tr/v/kfKncJZVrUe3Xh/Electricity_from_hydrogen_with_combined_cycles_-_The_Fusina_Project.pdf)

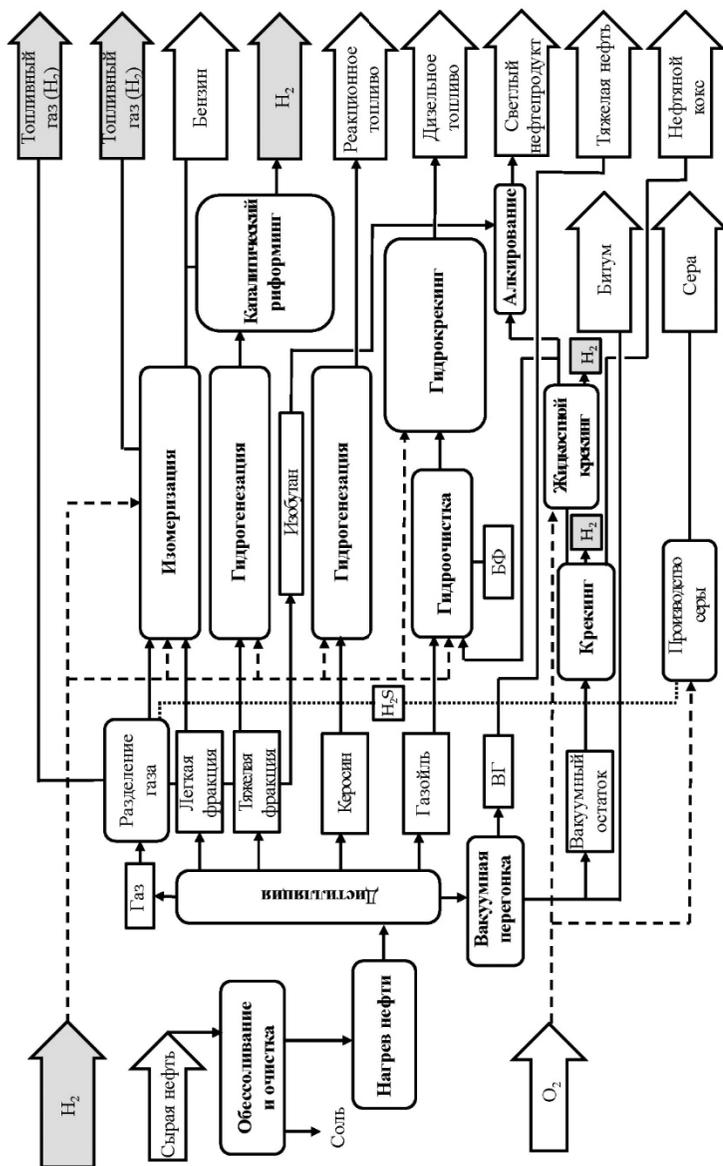
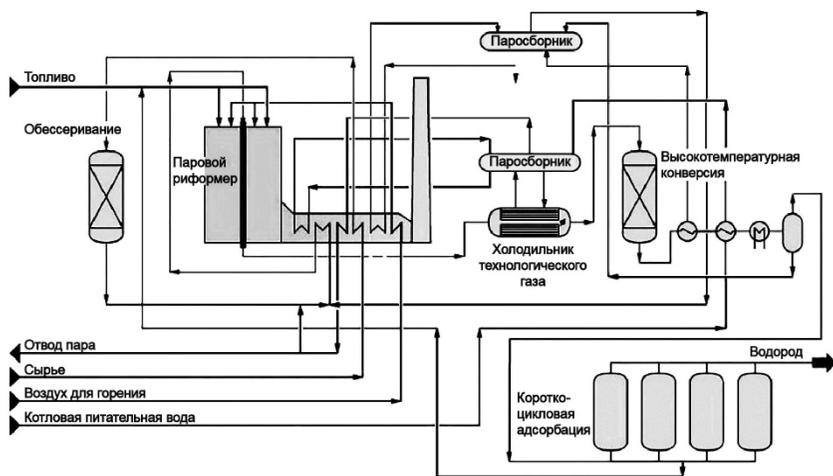


Рис. 3.34. Обобщенная схема НПЗ:

ВГ – вакуумный газойль; БФ – бензиновая фракция



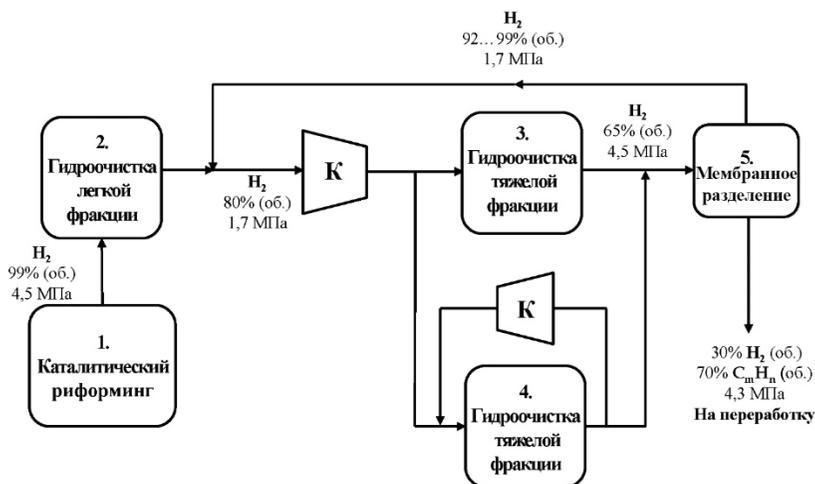
**Рис. 3.35. Схема производства водорода на основе парового риформинга**

Задачи извлечения и концентрирования водорода в циклах нефтеперерабатывающих производств решаются с помощью мембранных и адсорбционных водородных установок. Мембранные технологии эффективно используются при потоке водорода до 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч со степенью чистоты до 99,5%. Для больших потоков используют установки КЦА<sup>10</sup>.

Мембранные газоразделительные установки позволяют получать обогащенный до 92...99% (об.) по водороду газовый поток, который можно вернуть в производство. За счет повышения концентрации водорода расход рециркулирующего водородного газа значительно уменьшается, что обеспечивает существенную экономию ресурса технологических компрессоров. На рисунке 3.36 представлена одна из возможных схем использования мембранной установки для выделения водорода из отходящих газов от процессов гидроочистки легких и тяжелых фракций нефтепродуктов, в которых идет использование водорода. Мембранная технология обеспечивает использование отходящих газов процессов гидроочистки легкой фракции для процессов гидро-

<sup>10</sup> Установки по извлечению водорода из технологических потоков [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.grasys.ru/upload/iblock/8ed/hydrogen\\_rus.pdf](https://www.grasys.ru/upload/iblock/8ed/hydrogen_rus.pdf)

очистки тяжелых фракций, так как позволяет организовать поток газа в процессы гидроочистки тяжелой фракции с 80%  $H_2$  на входе, при этом на выходе доля  $H_2$  снижается до 65%.



**Рис. 3.36. Схема использования мембранной установки для выделения водорода из отходящих газов от процессов гидроочистки различных фракций нефтепродуктов:**  
К – компрессоры

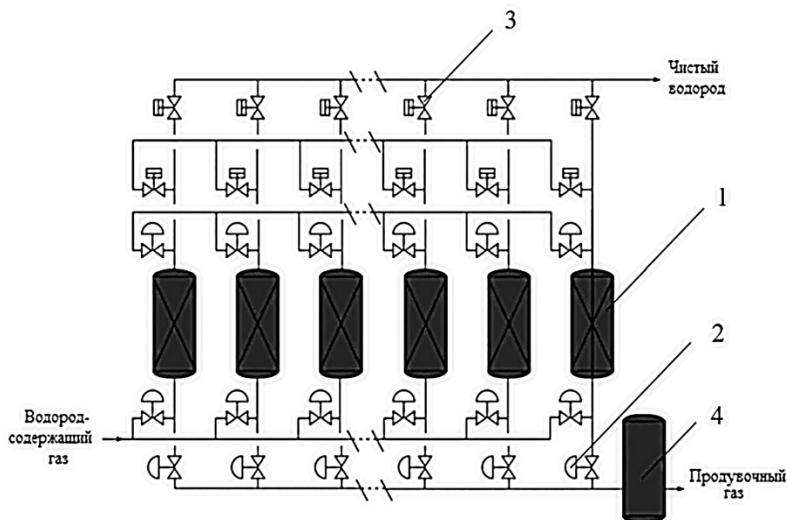
Потеря давления, связанная с обработкой потока на газоразделительной мембране, может быть нежелательным фактором. Кроме того, для некоторых процессов необходима более высокая чистота водорода, нежели та, которая достигается на мембране. В этом случае выбор системы производства водорода может быть сделан в пользу адсорбционной установки.

Область использования адсорбционных водородных установок в нефтепереработке весьма широка. Из отдувочных газов гидрокрекинга и гидроочистки выделяется водород с чистотой 99,0...99,99%, который может быть возвращен обратно в процесс или использован в других процессах переработки и нефтехимии, в частности, изомеризации, каталитическом гидрировании и т.д.

В ходе процесса короткоциклового адсорбции водород выделяется и очищается под давлением, близким к давлению сырья, а адсорбированные примеси удаляются за счет снижения давле-

ния. Содержащий примеси отходящий газ КЦА можно затем вернуть в топливную систему даже без компрессора отходящего газа. Процесс целиком автоматизирован.

В зависимости от потребности водородные системы КЦА осуществляются с 4–6 адсорберами. На рисунке 3.37 показана схема с шестью адсорберами.



**Рис. 3.37. Схема использования КЦА:**

- 1 – адсорбер; 2 – регулирующие клапаны; 3 – обратные клапаны;  
4 – ресивер продувочного газа

Технология КЦА использует принцип физической адсорбции (поглощения) примесей водородсодержащих газов поверхностью специально разработанных адсорбирующих материалов. Поглощение примесей зависит от давления, поэтому система КЦА работает на переменном цикле адсорбции при высоких давлениях и десорбции при низких давлениях. Для непрерывного потока водородного продукта всегда работает хотя бы один адсорбер, а остальные находятся на разных стадиях регенерации. Процесс КЦА включает в себя четыре основных этапа.

**Адсорбция** – сырьевой газ поступает в нижнюю часть адсорбера при высоком давлении, примеси адсорбируются (например, в молекулярных ситах), затем высокочистый водород выходит из верхней части адсорбера. При исчерпании адсорбционной

способности адсорбентов адсорбер переключается на процесс регенерации (десорбцию).

**Регенерация** (десорбция) проходит с понижением давления и осуществляется в несколько этапов, при этом водородсодержащий газ используется для восстановления давления и продувки адсорберов, которые находятся на разных стадиях регенерации. При дальнейшем понижении давления адсорбированные примеси высвобождаются и подаются в вентиляционную линию или в буферную емкость для использования в качестве топливного газа.

**Продувка** проводится при самом низком давлении, адсорбер продувается водородсодержащим газом из другого адсорбера. Продувочный газ выпускается в вентиляционную линию или отводится в буферную емкость.

**Восстановление** давления проводится после продувки адсорбера, при этом давление поэтапно повышается до требуемого для адсорбции уровня за счет нескольких выравниваний давления с другими адсорберами и, наконец, подачей переработанного чистого водорода.

### ***3.2.5. Расчеты процессов термохимической переработки конденсированного топлива***

Расчеты процессов термохимической переработки конденсированного топлива рассматриваются на примере схемы газогенератора, представленной на рис. 3.38.

Для выполнения расчетов принимаются следующие условия и допущения:

– газификатор работает непрерывно и находится в установившемся тепловом состоянии;

– известен состав газифицируемого топлива (на рабочую массу):  $C^r$ ,  $H^r$ ,  $N^r$ ,  $O^r$ ,  $S^r$ ,  $A^r$ ,  $W^r$ . Известны также низшая теплота сгорания топлива  $Q_i^r$  и температура топлива на входе в газификатор  $t_T$ ;

– углерод, водород, азот и кислород, содержащиеся в рабочей массе топлива, полностью участвуют в процессе образования генераторного газа;

– в газификаторе поддерживается давление  $p_{Г,Г}$ , атм;

– окислитель – азотно-кислородная смесь (АКС), для которой известны объемная доля кислорода  $K_{O_2}$ , коэффициент расхода окислителя  $\alpha$  либо удельный расход смеси  $V_{АКС}$ ,  $m^3/(кг \text{ топлива})$ . Также известна температура АКС на входе в газификатор  $t_{ок}$ ;

– окислитель – водяной пар с удельным расходом  $V_{H_2O}$ ,  $m^3/(кг \text{ топлива})$ , и температурой на входе в газификатор  $t_{пар}$ ,  $^{\circ}C$ ;

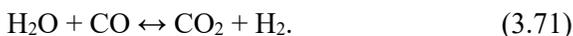
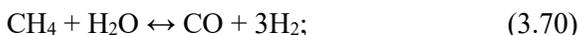
– генераторный газ и зола покидают газогенератор единым потоком, имеющим температуру  $t_{г.г}$ ;

– генераторный газ состоит из  $CO_2, CO, H_2O, H_2, SO_2, N_2, CH_4$ .



**Рис. 3.38. Расчетная схема газогенератора**

Компоненты генераторного газа на выходе из газогенератора находятся в состоянии термодинамического равновесия, определяемого равновесием двух химических реакций: реакции (3.70) паровой конверсии метана и реакции (3.71) водяного газа (водяного сдвига):



Требуется найти состав, удельный выход и температуру генераторного газа.

Для решения задачи средствами среды Mathcad формируется система уравнений, описывающих материальный баланс процесса, тепловой баланс реактора, а также закон действующих масс для реакций (3.70) и (3.71).

### Материальный баланс процесса газификации

Уравнения материальных балансов химических элементов:

– по углероду

$$V_{\text{CO}}^{\text{г.г}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{г.г}} + V_{\text{CH}_4}^{\text{г.г}} = V_{\text{C}}; \quad (3.72)$$

– по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{г.г}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.г}} + 4V_{\text{CH}_4}^{\text{г.г}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}}; \quad (3.73)$$

– по кислороду

$$V_{\text{CO}}^{\text{г.г}} + 2V_{\text{CO}_2}^{\text{г.г}} + 2V_{\text{SO}_2}^{\text{г.г}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.г}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}}; \quad (3.74)$$

– по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{г.г}} = V_{\text{N}}; \quad (3.75)$$

– по сере

$$V_{\text{SO}_2}^{\text{г.г}} = V_{\text{S}}^{\text{исх}}. \quad (3.76)$$

Единицы измерения величин, входящих в уравнения (3.72)–(3.76), – м<sup>3</sup>/(кг топлива). Величины  $V_{\text{CO}_2}^{\text{г.г}}, V_{\text{CO}}^{\text{г.г}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.г}}, V_{\text{H}_2}^{\text{г.г}}, V_{\text{SO}_2}^{\text{г.г}}, V_{\text{N}_2}^{\text{г.г}}, V_{\text{CH}_4}^{\text{г.г}}$  – удельные выходы компонентов генераторного газа, м<sup>3</sup>/(кг топлива);  $V_{\text{C}}^{\text{исх}}, V_{\text{H}}^{\text{исх}}, V_{\text{O}}^{\text{исх}}, V_{\text{N}}^{\text{исх}}, V_{\text{S}}^{\text{исх}}$  – удельные объемы соответствующего химического элемента в исходных реагентах – топливе и окислителе, м<sup>3</sup>/(кг топлива). Формулы для вычисления удельных объемов и других величин, используемых в уравнениях материальных балансов, приведены в табл. 3.16. В случае, когда задан коэффициент  $\alpha$ , удельный объем азотно-кислородной смеси, обозначенный в таблице как  $V_{\text{ок}}$ , неизвестен и подлежит расчету. Когда задан  $V_{\text{АКС}}$ , то  $V_{\text{ок}} = V_{\text{АКС}}$ .

В таблице 3.16 использованы обозначения:  $V_{O_2}^0$  – теоретический удельный расход кислорода (минимально необходимое количество молекулярного кислорода, вводимого с азотно-кислородной смесью для полного горения единицы топлива),  $m^3/(кг \text{ топлива})$ ;  $V_{ок}^0$ ,  $V_{ок}$  – теоретический и действительный удельный расход окислителя – азотно-кислородной смеси,  $m^3/(кг \text{ топлива})$ ;  $d$  – влагосодержание окислителя,  $г/(m^3 \text{ сухого окислителя})$ ;  $\rho_{в.п} = 0,804 \text{ кг}/m^3$  – плотность водяного пара;  $V_C^T$ ,  $V_H^T$ ,  $V_O^T$ ,  $V_N^T$ ,  $V_S^T$  – удельные объемы соответствующего химического элемента в топливе,  $m^3/(кг \text{ топлива})$ . Физический смысл последних величин пояснен в п. 3.1.5.

Искомыми величинами являются  $V_{CO_2}^{г.г}$ ,  $V_{CO}^{г.г}$ ,  $V_{H_2O}^{г.г}$ ,  $V_{H_2}^{г.г}$ ,  $V_{SO_2}^{г.г}$ ,  $V_{N_2}^{г.г}$ ,  $V_{CH_4}^{г.г}$  и удельный выход генераторного газа

$$V_{г.г} = V_{CO_2}^{г.г} + V_{CO}^{г.г} + V_{H_2O}^{г.г} + V_{H_2}^{г.г} + V_{N_2}^{г.г} + V_{CH_4}^{г.г} + V_{SO_2}^{г.г}. \quad (3.77)$$

В шести уравнениях (3.72)–(3.77) содержится восемь неизвестных. При заданной температуре генераторного газа  $t_{г.г}$  система замыкается двумя уравнениями закона действующих масс для реакций (3.70) и (3.71), которые приводятся к виду

$$\frac{V_{CO}^{г.г} (V_{H_2}^{г.г})^2}{V_{CH_4}^{г.г} V_{H_2O}^{г.г}} \left( \frac{p_{г.г}}{V_{г.г}} \right) = K_{p1}(T_{г.г}); \quad T_{г.г} = t_{г.г} + 273; \quad (3.78)$$

$$\frac{V_{CO_2}^{г.г} V_{H_2}^{г.г}}{V_{H_2O}^{г.г} V_{CO}^{г.г}} = K_{p2}(T_{г.г}).$$

Способ вычисления значений констант равновесия  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$  через константы атомизации изложен в п. 3.1.5.

В результате решения системы из восьми уравнений (3.72) – (3.78) получаем удельный выход и состав генераторного газа при заданной его температуре  $t_{г.г}$  и давлении  $p_{г.г}$ . Если в систему уравнений добавить уравнение теплового баланса газогенератора, то появляется возможность перевести температуру генераторного газа из числа параметров в число искомых неизвестных.

**Компоненты уравнений материальных балансов  
химических элементов**

Величина	Формула для вычисления величины	
$V_C^T$	$\frac{22,4 C^r}{100 \cdot 12}$	
$V_H^T$	$\frac{22,4}{100} \left( H^r + 2 \frac{W^r}{18} \right)$	
$V_O^T$	$\frac{22,4}{100} \left( \frac{O^r}{16} + 2 \frac{W^r}{18} \right)$	
$V_N^T$	$\frac{22,4 N^r}{100 \cdot 14}$	
$V_S^T$	$\frac{22,4 S^r}{100 \cdot 32}$	
$V_{O_2}^0$	$V_C^T + 0,25 V_H^T - 0,5 V_O^T + V_S^T$	
$V_{ок}^0$	$V_{O_2}^0 / K_{O_2}$	
	Задан $\alpha$	Задан $V_{АКС}$
$V_{ок}$	$\alpha V_{ок}^0$	$V_{АКС}$
$V_C^{исх}$	$V_C^T$	
$V_H^{исх}$	$V_H^T + 2 \frac{d \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}} V_{ок} + 2V_{H_2O}$	
$V_O^{исх}$	$V_O^T + 2K_{O_2} V_{ок} + \frac{d \cdot 10^{-3}}{\rho_{в.п}} V_{ок} + V_{H_2O}$	
$V_N^{исх}$	$V_N^T + 2(1 - K_{O_2}) V_{ок}$	
$V_S^{исх}$	$V_S^T$	

## Тепловой баланс газогенератора

Уравнение теплового баланса газогенератора, кДж/(кг топлива),

$$Q_{\Gamma}^{\text{хим}} + Q_{\Gamma}^{\text{физ}} + Q_{\text{ок}} = Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{хим}} + Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{физ}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{зола}} + Q_{\text{о.с.}} \quad (3.79)$$

В приходной (левой) части уравнения  $Q_{\Gamma}^{\text{хим}} = Q_i^r$ ,  $Q_{\Gamma}^{\text{физ}} = c_{\Gamma} t_{\Gamma}$  – химическая и физическая теплота газифицируемого конденсируемого топлива;  $Q_i^r$  – низшая теплота сгорания топлива, кДж/(кг топлива);  $c_{\Gamma}, t_{\Gamma}$  – удельная теплоемкость (кДж/(кг·°C)) и температура (°C) топлива на входе в газификатор;  $Q_{\text{ок}} = V_{\text{ок}} c_{\text{ок}}(t_{\text{ок}}) t_{\text{ок}} + V_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{пар}}(t_{\text{пар}}) t_{\text{пар}}$  – теплота двух потоков окислителя: азотно-кислородной смеси с температурой  $t_{\text{ок}}$  и водяного пара с температурой  $t_{\text{пар}}$ ;  $c_{\text{ок}}(t_{\text{ок}}), c_{\text{пар}}(t_{\text{пар}})$  – удельная теплоемкость азотно-кислородной смеси и водяного пара при соответствующей температуре, кДж/(м<sup>3</sup>·°C). Удельная теплоемкость топлива определяется по формуле

$$c_{\Gamma} = c_{\text{сух}} \left( 1 - \frac{W^r}{100} \right) + c_{\text{вода}} \frac{W^r}{100}, \quad (3.80)$$

где  $c_{\text{сух}}, c_{\text{вода}}$  – удельная теплоемкость сухой массы топлива и воды, кДж/(кг·°C).

В расходной (правой) части уравнения теплового баланса  $Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{хим}}, Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{физ}}$  – химическая и физическая теплота генераторного газа;  $Q_{\text{исп}}$  – теплота, расходуемая на испарение влаги, поступающей с топливом;  $Q_{\text{зола}}$  – теплота золы, удаляемой из реактора вместе с генераторным газом;  $Q_{\text{о.с.}}$  – потери теплоты через ограждение газификатора в окружающую среду:

$$\begin{aligned} Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{хим}} &= V_{\text{CH}_4}^{\Gamma,\Gamma} Q_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}}^{\Gamma,\Gamma} Q_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}^{\Gamma,\Gamma} Q_{\text{H}_2}; \\ Q_{\Gamma,\Gamma}^{\text{физ}} &= V_{\Gamma,\Gamma} c_{\Gamma,\Gamma}(t_{\Gamma,\Gamma}) t_{\Gamma,\Gamma}; \\ Q_{\text{исп}} &= r_{\text{исп}} \frac{W^r}{100}; \quad Q_{\text{зола}} = c_{\text{зола}} \frac{A^r}{100} t_{\Gamma,\Gamma}; \\ Q_{\text{о.с.}} &= k_{\text{о.с.}} Q_{\Gamma}^{\text{хим}}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Здесь и далее  $Q_{\text{CH}_4}$ ,  $Q_{\text{CO}}$ ,  $Q_{\text{H}_2}$  – теплоты сгорания соответствующих газов, кДж/м<sup>3</sup>;  $c_{\text{г.г}}(t_{\text{г.г}})$  – удельная теплоемкость генераторного газа при температуре  $t_{\text{г.г}}$ ;  $c_{\text{зола}}$  – удельная теплоемкость золы, кДж/(кг·°C);  $r_{\text{исп}} = 2258,2$  кДж/кг – скрытая теплота испарения воды;  $k_{\text{o.c}} = Q_{\text{o.c}}/Q_{\text{т}}^{\text{хим}}$  – коэффициент потерь теплоты через ограждение газификатора в окружающую среду.

Удельная теплоемкость генераторного газа  $c_{\text{г.г}}$  рассчитывается при температуре  $t_{\text{г.г}}$  по формуле аддитивности на основании данных, представленных в Приложении 4.

Система восьми уравнений (3.72)–(3.81) замкнута относительно восьми неизвестных  $V_{\text{CO}_2}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{CO}}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{H}_2}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{N}_2}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{CH}_4}^{\text{г.г}}$ ,  $V_{\text{г.г}}$  и  $t_{\text{г.г}}$ .

В интернете по адресу [ropovsk.mpei.ru](http://ropovsk.mpei.ru) в папке «Hydrogenium/2.Gasification» выложены две Mathcad-программы:

Gasification.xmcd – расчет процесса газификации с целью определения состава и удельного расхода генераторного газа при заданных температуре  $t_{\text{г.г}}$  и давлении  $p_{\text{г.г}}$  (решение системы восьми уравнений);

Gasifier.xmcd – расчет реактора газификации с целью определения перечисленных выше семи неизвестных, а также температуры  $t_{\text{г.г}}$  при заданном давлении  $p_{\text{г.г}}$  (решение системы девяти уравнений).

Для использования Mathcad-программа должна быть размещена в одной папке с файлами `disslog.inf` и `capacity.inf`.

Посредством данных программ можно исследовать зависимость характеристик газогенератора от различных параметров, включая влагосодержание газифицируемого материала, удельные расходы азотно-кислородной смеси, водяного пара, давление и температуру генераторного газа. Исследуемыми характеристиками могут быть удельный выход водорода  $V_{\text{H}_2}^{\text{г.г}}$ , м<sup>3</sup>/(кг топлива), а также коэффициент эффективности генерации водорода

$$\eta_{\text{H}} = \frac{2V_{\text{H}_2}^{\text{г.г}}}{V_{\text{H}}^{\text{исх}}}, \quad (3.82)$$

определенный как отношение количества водорода, перешедшего в газовую фазу, к располагаемому количеству водорода на входе в реактор.

### **3.2.6. Пример решения задачи по термохимической переработке конденсированного топлива**

Рассчитать равновесный состав генераторного газа (в объемных %), получаемого в процессе газификации конденсированного топлива заданного состава. Дополнительно определить, как меняется процент  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в генераторном газе, а также коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  при различных давлениях процесса газификации: 1; 2; 10; 20; 30 атм.

Решить задачу, используя Mathcad-программу Gasification.xmcd. Результаты представить в виде состава генераторного газа, а также графиков зависимостей  $\eta_{\text{H}}$ , процентного содержания  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  от давления.

#### **Исходные данные**

1. Состав конденсированного топлива:

$$C^r = 57\%; \text{H}^r = 2\%; \text{O}^r = 2\%; \text{N}^r = 0,5\%; W^r = 28\%; A^r = 10,5\%.$$

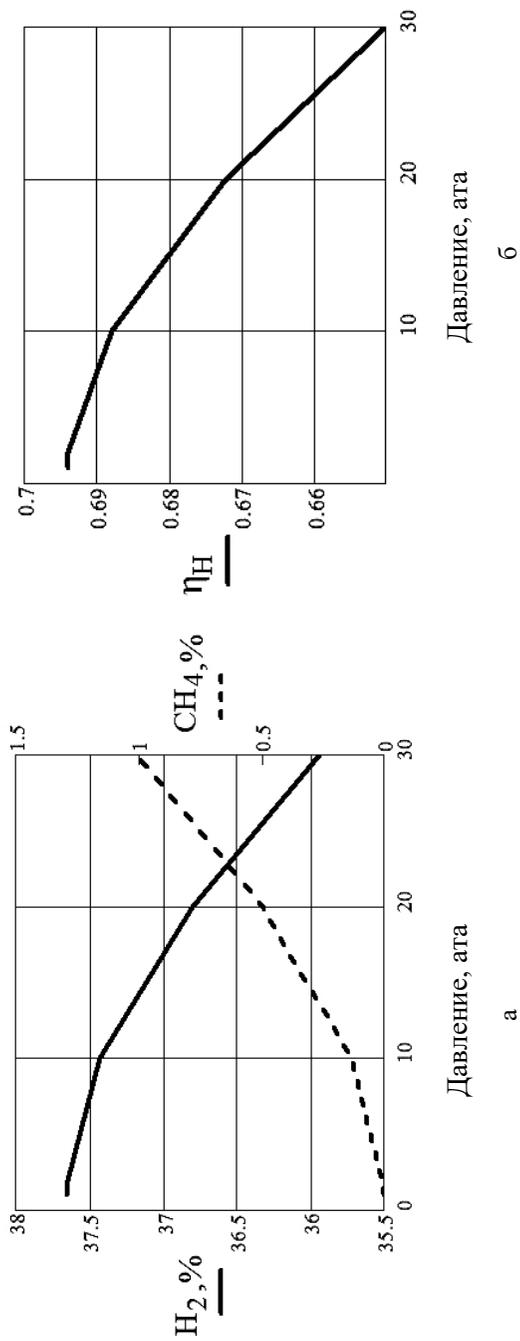
2. Температура генераторного газа  $t_{\text{г.г}} = 1000^\circ\text{C}$ .

3. Давление генераторного газа  $p_{\text{г.г}} = 1$  атм.

4. Удельный расход кислорода в составе азотно-кислородной смеси на процесс газификации  $V_{\text{O}_2} = 0,3 \text{ м}^3/(\text{кг топлива})$ ; объемная доля кислорода в смеси  $K_{\text{O}_2} = 0,98$ .

5. Удельный расход водяного пара  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 \text{ м}^3/(\text{кг топлива})$ .

**Решение** представлено в виде листинга Mathcad-программы (файл Gasification\_Listing.pdf в папке «Hydrogenium/2. Gasification»), а графические зависимости  $\eta_{\text{H}}$ , процентного содержания  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  от давления – на рис. 3.39.



**Рис. 3.39.** Зависимости процентного содержания H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (а), а также коэффициента эффективности генерации водорода η<sub>H</sub> (б) от давления

### 3.2.7. Задачи для самостоятельного решения

Используя среду Mathcad (программу Gasification.xmcd), определить равновесный состав генераторного газа (в объемных %), получаемого в процессе газификации конденсированного топлива заданного состава на рабочую массу ( $C^r$ ,  $H^r$ ,  $N^r$ ,  $O^r$ ,  $A^r$ ,  $W^r$ ), если известны температура  $t_{г.г}$ , °С, и давление  $p_{г.г}$ , атм, генераторного газа. Газифицирующий агент – смесь потоков водяного пара  $V_{H_2O}$ , м<sup>3</sup>/(кг топлива), и азотно-кислородной смеси с объемной долей кислорода  $K_{O_2}$  и удельным расходом кислорода  $V_{O_2}$ , м<sup>3</sup>/(кг топлива). Исходные данные приведены в табл. 3.17.

Дополнительно исследовать, как меняется процентное содержание  $H_2$  и  $CH_4$  в генераторном газе при варьировании его давления, задавшись следующими значениями  $p_{г.г}$ : 1; 2; 10; 20; 30 атм. Результаты исследования представить в виде графиков.

Таблица 3.17

#### Исходные данные для задачи по газификации

№	Состав конденсированного топлива, %						$t_{г.г}$ , °С	$p_{г.г}$ , атм	$V_{O_2}$ , м <sup>3</sup> /кг	$K_{O_2}$	$V_{H_2O}$ м <sup>3</sup> /кг
	$C^r$	$H^r$	$O^r$	$N^r$	$W^r$	$A^r$					
1	65	2	2	0,5	20	10,5	1000	1	0,30	0,98	0,7
2	65	2	2	0,5	20	10,5	950	2	0,28	0,95	0,75
3	65	2	2	0,5	20	10,5	900	3	0,26	0,9	0,77
4	65	2	2	0,5	20	10,5	850	4	0,25	0,85	0,78
5	65	2	2	0,5	20	10,5	800	5	0,24	0,8	0,8
6	50	4	2	1,5	22,5	20	1000	1	0,30	0,98	0,7
7	50	4	2	1,5	22,5	20	950	2	0,28	0,95	0,75
8	50	4	2	1,5	22,5	20	900	3	0,26	0,9	0,77
9	50	4	2	1,5	22,5	20	850	4	0,25	0,85	0,78
10	50	4	2	1,5	22,5	20	800	5	0,24	0,8	0,8

№	Состав конденсированного топлива, %						$t_{г.г.}$ , °С	$p_{г.г.}$ , атм	$V_{O_2}$ , м <sup>3</sup> /кг	$K_{O_2}$	$V_{H_2O}$ м <sup>3</sup> /кг
	$C^r$	$H^r$	$O^r$	$N^r$	$W^r$	$A^r$					
11	55	4	2	3,5	17,5	18	1000	1	0,30	0,98	0,7
12	55	4	2	3,5	17,5	18	950	2	0,28	0,95	0,75
13	55	4	2	3,5	17,5	18	900	3	0,26	0,9	0,77
14	55	4	2	3,5	17,5	18	850	4	0,25	0,85	0,78
15	55	4	2	3,5	17,5	18	800	5	0,24	0,8	0,8
16	45	4	2	3,5	22,5	23	1000	1	0,30	0,98	0,7
17	45	4	2	3,5	22,5	23	950	2	0,28	0,95	0,75
18	45	4	2	3,5	22,5	23	900	3	0,26	0,9	0,77
19	45	4	2	3,5	22,5	23	850	4	0,25	0,85	0,78
20	45	4	2	3,5	22,5	23	800	5	0,24	0,8	0,8

### 3.3. Производство водорода при использовании вторичных материальных и энергетических ресурсов

Снижение удельного расхода топлива на получение водорода является одной из важных задач при его производстве из органического топлива, так как снижение расхода топлива ведет к снижению себестоимости производства водорода и снижению выхода парниковых газов в атмосферу.

Удельный расход природного газа на производство водорода конверсионными способами составляет 0,43–0,66 (м<sup>3</sup>прир. газа)/(м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>), при этом стоимость водорода непосредственно у потребителя находится на уровне 1,2–3,1 долл./кг или 0,11–0,28 долл./(м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup> Синяк, Ю.В. Прогнозные оценки стоимости водорода в условиях его централизованного производства / Ю.В. Синяк, В.Ю. Петров // Проблемы прогнозирования. 2008. №3. С. 35–46.

В этом пункте рассматриваются способы повышения энергетической эффективности производства водорода из органического топлива за счет использования вторичных энергетических ресурсов, что позволит одновременно повысить экологическую и экономическую эффективность.

### ***3.3.1. Производство водорода при использовании вторичных ресурсов, составляющих отходы промышленных установок***

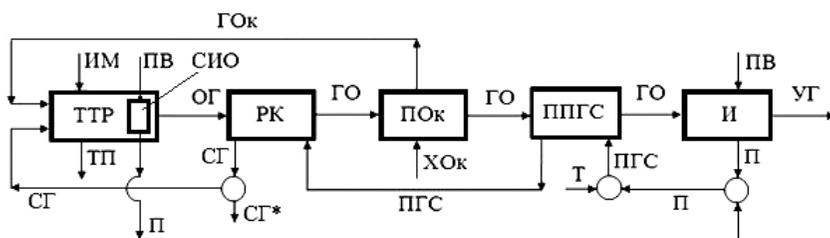
Производство водорода при использовании материальных и тепловых потоков, составляющих отходы промышленных установок, возможно организовать путем использования этих отходов для окислительной конверсии природного газа с последующим отделением водорода.

Способы энергосберегающей реализации окислительной конверсии природного газа с использованием материальных и тепловых потоков, составляющих отходы промышленных установок, называются термохимической рекуперацией (ТХР) указанных отходов.

Термохимическая рекуперация позволяет снизить расход топлива на промышленные установки и получить синтез-газ для внешнего использования, в том числе и для производства водорода.

Окислителями для конверсии природного газа могут быть водяной пар, газовые отходы установки – продукты горения топлива, содержащие  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , – а также смесь водяного пара и газовых отходов.

На рисунке 3.40 показана одна из схем установок с ТХР на основе паровой конверсии природного газа с получением синтез-газа для внешнего использования, в том числе для производства водорода. При этом утилизируются вторичные энергетические ресурсы – тепловой поток с газовыми отходами  $Q_{г.о}$  и тепловой поток в окружающую среду  $Q_{о.с}$ . В ванной стекловаренной установке тепловой поток  $Q_{о.с}$  может утилизироваться путем генерации водяного пара в системе испарительного охлаждения (СИО) стенок ванны расплава.



**Рис. 3.40. Установка с комплексной утилизацией тепловых отходов на основе паровой конверсии:**

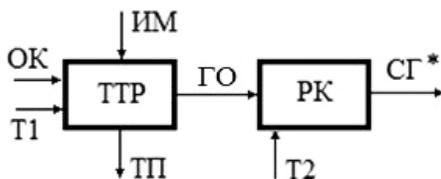
ТТР – теплотехнологический реактор; ПОк – подогреватель окислителя;  
 РК – реактор конверсии; ППГС – подогреватель парогазовой смеси;  
 И – испаритель; СИО – система испарительного охлаждения; ИМ – исходный материал; ТП – технологический продукт; ГО – газовые отходы;  
 ОГ – отходящие газы; УГ – уходящие газы; ПВ – питательная вода;  
 П – пар; ПГС – парогазовая смесь; ХОк – холодный окислитель;  
 ГОк – горячий окислитель; Т – топливо (природный газ); СГ – синтез-газ; СГ\* – синтез-газ, направляемый за пределы установки

Полученный в реакторе конверсии синтез-газ разделяется на два потока, один из которых направляется на отопление ТТР, а второй (поток СГ\*) – за пределы установки для внешнего энергетического либо технологического использования (например, в установку производства водорода)<sup>12</sup>.

Еще одним способом использования газовых отходов для производства синтез-газа является энергохимическая аккумуляция (ЭХА), которая является частным случаем ТХР. Под энергохимической аккумуляцией (ЭХА) газовых отходов понимается процесс физико-химического взаимодействия высокотемпературных газовых отходов с природным газом или другими углеводородсодержащими веществами с целью превращения их в топливный газ широкого применения. При этом теплопотребление процесса обеспечивается теплотой газовых отходов. Таким образом, в процессе превращения газовых отходов во вторичное топливо (синтез-газ) используется и тепловой, и материальный поток отходов.

<sup>12</sup> Попов, С.К. Патент на полезную модель №140760(РФ), МПК F 27 D 17/00. Устройство для утилизации тепловых отходов процесса конверсии природного газа / С.К. Попов, И.Н. Свистунов. – Заявлено 30.10.2013; опублик. 20.05.2014 г. Бюл. № 14.

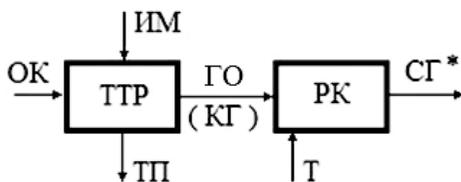
Газовые отходы могут быть подвергнуты ЭХА как от топливных, так и бестопливных высокотемпературных технологических установок (ВТУ). На рисунке 3.41 представлена схема топливной ВТУ с ЭХА, а на рис. 3.42 – схема бестопливной ВТУ с ЭХА.



**Рис. 3.41. Схема топливной ВТУ с энергохимической аккумуляцией**

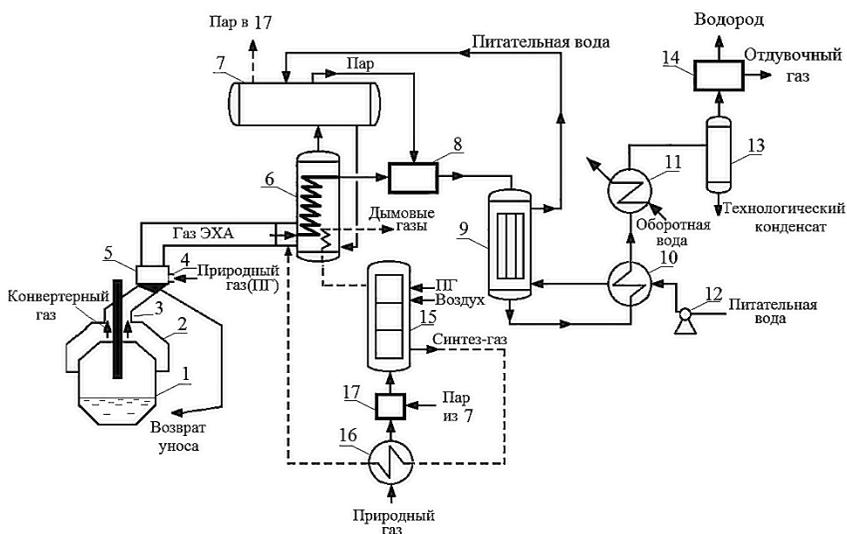
На отопление ТТР расходуется поток природного газа Т1, на проведение ЭХА – поток природного газа Т2, который смешивается в потоком газовых отходов (отходящих газов) ТТР. В реакторе конверсии происходит химическое взаимодействие компонентов смеси, в результате чего образуется синтез-газ СГ\*, направляемый за пределы установки. Примерами топливной ВТУ могут служить стекловаренные, металлонагревательные и другие печи. Чем ниже доля азота в газовых отходах, тем менее забалластированным получается синтез-газ.

Примером бестопливной установки может служить кислородный сталеплавильный конвертер. Отходящие конвертерные газы являются высокотемпературным потоком горючих газовых отходов, который может быть использован в процессе ЭХА одновременно и как окислитель, и как источник энергии для эндотермического процесса конверсии.



**Рис. 3.42. Схема бестопливной ВТУ с энергохимической аккумуляцией:**  
КГ – конвертерный газ

На рисунке 3.43 показана схема утилизации конвертерных газов на основе ЭХА для производства водорода. Охлаждение и очистка конвертерных газов осуществляются путем энергохимической аккумуляции природным газом с возвратом металлосодержащего уноса в конвертерный процесс. Газ после ЭХА смешивают с водяным паром, направляют в реактор пароводяной конверсии оксида углерода, повторно охлаждают, сепарируют технологический конденсат, выделяют водород и во время отсутствия выхода конвертерных газов используют водородсодержащий газ, полученный методом пароводяной конверсии природного газа.



**Рис. 3.43. Схема утилизации конвертерных газов для производства водорода:**

1 – конвертер; 2 – уплотнительное устройство; 3 – газоход отходящих конвертерных газов; 4 – трубопровод природного газа к реактору ЭХА; 5 – реактор ЭХА; 6 – котел-утилизатор; 7 – сепаратор пара; 8 – смеситель продуктов ЭХА и пара; 9 – реактор паровой конверсии оксида углерода; 10 – подогреватель питательной воды; 11 – холодильник; 12 – питательный насос; 13 – сепаратор; 14 – узел короткоцикловой адсорбции; 15 – реактор пароводяной конверсии природного газа; 16 – подогреватель природного газа; 17 – смеситель природного газа и пара

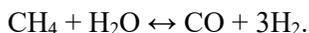
В рассматриваемой схеме используется три потока природного газа. Первый поток П1 – для осуществления ЭХА конвертерных газов в реакторе 5 по реакции углекислотной конверсии



с последующим добавлением водяного пара в смесителе 8 и осуществлением реакции водяного сдвига



для увеличения выхода водорода. Второй поток П2 – для получения водородсодержащего газа в реакторе 15 по реакции паровой конверсии



Третий поток П3 – для отопления реактора 15.

При использовании в конвертерном производстве двух и более кислородных конвертеров удельный расход природного газа на производство водорода может быть сведен к минимуму. Снижение суммарного удельного расхода природного газа П1+П2+П3 на производство водорода возможно за счет более полного использования конвертерного газа, при этом удельный поток П1 возрастет, а удельные потоки П2 и П3 уменьшатся.

При содержании СО в конвертерном газе 57,35% и последующем его росте в процессе ЭХА до 61,96% возможно получить 1 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> из 1,61 м<sup>3</sup> газа ЭХА, применяя водяной пар. Непрерывное использование конвертерного газа может быть достигнуто за счет увеличения числа работающих конвертеров.

В таблице 3.18 представлены удельные расходы природного и конвертерного газа на производство водорода при работе с кислородными сталеплавильными конвертерами.

Таблица 3.18

**Удельные расходы природного и конвертерного газов при различных схемах работы конвертеров**

Схемы работы кислородных конвертеров	Расход природного газа на производство H <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	Расход конвертерного газа на производство H <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )
Работа одного конвертера	0,354	0,46
Работа двух конвертеров	0,198	0,91
Работа трех конвертеров	0,148	1,37

Из представленных данных следует, что удельные расходы природного газа на производство водорода при использовании конвертерных газов сталеплавильного производства при работе двух и более конвертеров составляют  $0,148\dots 0,198 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ H}_2)$ . Это значительно ниже удельных расходов природного газа в действующем производстве водорода методом паровой конверсии природного газа ( $0,430\dots 0,664 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ H}_2)$ ).

### ***3.3.2. Производство водорода при использовании избыточных энергетических ресурсов тепловых электрических станций***

Производство водорода на базе окислительных конверсий природного газа возможно при утилизации избытков тепловой энергии на ТЭС. В данном случае речь идет об избытках тепловой энергии, связанных с неиспользованием теплоты в неотапительный период, а также при отказе от использования промышленных отборов турбин, что приводит к снижению общего КПД тепловых электрических станций.

Схема, иллюстрирующая данное направление производства водорода, представлена на рис. 3.44.

Основными элементами объекта генерации (ТЭЦ) являются котельные установки 3, паротурбинные установки 4 с промышленными и отопительными отборами и электрогенераторы 5. Основными элементами схемы установки производства водорода являются реактор 18 паровой конверсии природного газа, реактор 26 паровой конверсии оксида углерода, узел короткоциклового адсорбции 33 для выделения водорода.

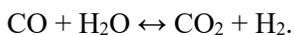
Принцип функционирования установки заключается в следующем.

Топливо на котельные установки подается по линии 1, воздух – по линии 2. Пар котельных установок 3 передается паротурбинным установкам 4. Электрическая мощность от генераторов 5 потребителю подается по линии 6. Пар от промышленного отбора 8 и пар от теплофикационных отборов 11 поступают в смеситель

16 для дальнейшего производства водорода, а пар от теплофикационных отборов по линии 9 поступает на теплофикационную установку 10 для нагрева обратной сетевой воды 7 до температуры прямой сетевой воды 12.

Природный газ по линии 13 поступает на установку производства водорода, где проходит очистку от примесей в 14, в подогреватель природного газа 15 и затем – в смеситель природного газа и пара 16. Парогазовая смесь по линии 17 поступает в реактор паровой конверсии (или парового риформинга – steam reforming) природного газа 18, где происходит эндотермическая реакция  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ .

Для покрытия эндотермического эффекта в 18 подается топливо 19 и воздух 20, предварительно подогреваемые за счет теплоты отходящих газов 20 в подогревателе воздуха 22 и подогревателе топлива 23. Полученный синтез-газ с температурой 900–1000°C по линии подачи синтез-газа 24 поступает от установки производства водорода в паросиловой цикл ТЭЦ для бесконтактного охлаждения. После охлаждения до температуры 250–400°C охлажденный синтез-газ возвращается в производство водорода по линии 25 и через подогреватель природного газа 15 поступает в реактор паровой конверсии оксида углерода 26, где происходит экзотермическая реакция водяного газа (или реакция водяного сдвига – water shift reaction):



Полученный водородный газ по линии подачи 27 поступает на охлаждение в холодильник 28, после чего по линии подачи 29 водородного газа идет в сепаратор 30 для отвода технологического конденсата 31. После сепаратора по линии подачи 32 водородный газ поступает на узел короткоциклового адсорбции 33, после которого по линии 34 полученный водород идет к потребителю.

Экономия топлива при совмещенном производстве водорода, тепловой и электрической энергии на ТЭС по указанной схеме составляет 2% по сравнению с отдельным производством.



1 – линия подачи топлива; 2 – линия подачи воздуха; 3 – котельные установки; 4 – паротурбинные установки; 5 – электрогенераторы; 6 – линия подачи электроэнергии потребителю; 7 – линия подачи обратной сетевой воды; 8 – линия подачи пара промышленного отбора на установку производства водорода; 9 – линия подачи пара теплофикационных отборов на теплофикационную установку; 10 – теплофикационная установка; 11 – линия подачи пара теплофикационных отборов на установку производства водорода; 12 – линия подачи прямой сетевой воды; 13 – линия подачи природного газа на установку производства водорода; 14 – узел очистки природного газа от примесей; 15 – подогреватель природного газа; 16 – смеситель природного газа и пара; 17 – линия подачи парогазовой смеси в реактор паровой конверсии природного газа; 18 – реактор паровой конверсии природного газа; 19 – линия подачи топлива в реактор паровой конверсии природного газа; 20 – линия подачи воздуха в реактор паровой конверсии природного газа; 21 – линия отвода отходящих газов из реактора паровой конверсии природного газа; 22 – подогреватель воздуха; 23 – подогреватель топлива; 24 – линия подачи синтез-газа от установки производства водорода в паросиловый цикл ТЭЦ для бесконтактного охлаждения; 25 – линия подачи охлажденного синтез-газа на производство водорода; 26 – реактор паровой конверсии оксида углерода; 27 – линия отвода водородного газа из реактора паровой конверсии оксида углерода; 28 – холодильник для охлаждения водородного газа; 29 – линия подачи водородного газа на сепарирование; 30 – сепаратор; 31 – линия отвода технологического конденсата; 32 – линия подачи водородного газа на узел короткоцикловой адсорбции; 33 – узел короткоцикловой адсорбции; 34 – линия подачи водорода потребителю

### 3.3.3. Расчеты процессов термохимической переработки газовых отходов

Расчёты процессов термохимической переработки газовых отходов для получения синтез-газа с последующим извлечением водорода рассматриваются на основе схемы ЭХА, представленной на рис. 3.45.

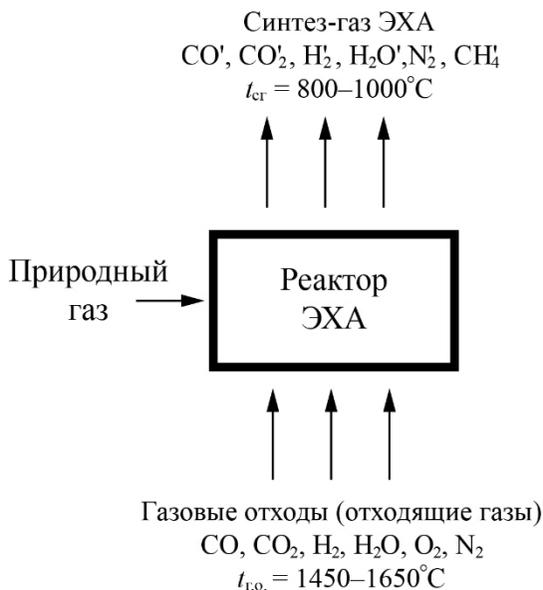
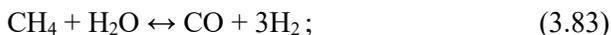


Рис. 3.45. Расчетная схема энергохимической аккумуляции

Для моделирования реактора ЭХА принимаются следующие допущения:

реактор ЭХА работает непрерывно и находится в установившемся тепловом состоянии. Ограждение реактора адиабатно, т.е. тепловые потери через ограждение в окружающую среду отсутствуют;

синтез-газ, получаемый в результате ЭХА, состоит из  $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$ . Компоненты синтез-газа на выходе из реактора находятся в состоянии термодинамического равновесия, определяемого равновесием двух химических реакций: реакции (3.83) паровой конверсии метана и реакции (3.84) водяного газа (водяного сдвига):



Исходные данные:

процентный состав газовых отходов, направляемых на ЭХА ( $\text{CO}^{\text{г.о}}$ ;  $\text{CO}_2^{\text{г.о}}$ ;  $\text{H}_2^{\text{г.о}}$ ;  $\text{H}_2\text{O}^{\text{г.о}}$ ;  $\text{O}_2^{\text{г.о}}$ ;  $\text{N}_2^{\text{г.о}}$ ), и их температура  $t_{\text{г.о}}$ , °С;

процентный состав природного газа, расходуемого на ЭХА ( $\text{CH}_4^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}}$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}}$ ;  $\text{CO}_2^{\text{T}}$ ;  $\text{N}_2^{\text{T}}$ ), и температура природного газа  $t_{\text{пр.г}}$ , °С;

удельный расход природного газа на ЭХА, отнесенный к 1 м<sup>3</sup> газовых отходов (г.о), –  $V_{\text{пр.г}}$ , (м<sup>3</sup> природ. газа)/(м<sup>3</sup> г.о);

термодинамические параметры синтез-газа – его давление  $p_{\text{сг}}$ , атм, и температура  $t_{\text{сг}}$ , °С. В зависимости от постановки задачи известны оба параметра либо один из них.

### Материальный баланс процесса ЭХА

Уравнения материальных балансов химических элементов (в размерности (м<sup>3</sup> химического элемента)/(м<sup>3</sup> г.о)):

– по углероду

$$V_{\text{CO}}^{\text{сг}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}} + V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}}; \quad (3.85)$$

– по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{сг}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}} + 4V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}}; \quad (3.86)$$

– по кислороду

$$V_{\text{CO}}^{\text{сг}} + 2V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}}; \quad (3.87)$$

– по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{сг}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}}. \quad (3.88)$$

Величины  $V_{\text{CH}_4}^{\text{сг}}$ ,  $V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}}$ ,  $V_{\text{CO}}^{\text{сг}}$ ,  $V_{\text{H}_2}^{\text{сг}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}}$ ,  $V_{\text{N}_2}^{\text{сг}}$  – удельные выходы компонентов синтез-газа, отнесенные к 1 м<sup>3</sup> газовых отходов, м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> г.о);  $V_{\text{C}}^{\text{исх}}$ ,  $V_{\text{O}}^{\text{исх}}$ ,  $V_{\text{H}}^{\text{исх}}$ ,  $V_{\text{N}}^{\text{исх}}$  – удельные объемы химических элементов в исходных потоках, направляемых на ЭХА в реактор конверсии, – газовых отходах и природном газе, м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> г.о):

$$\begin{aligned}
 V_C^{\text{исх}} &= V_C^{\text{г.о}} + V_C^{\text{пр.газ}} V_{\text{пр.г}}; \\
 V_H^{\text{исх}} &= V_H^{\text{г.о}} + V_H^{\text{пр.газ}} V_{\text{пр.г}}; \\
 V_O^{\text{исх}} &= V_O^{\text{г.о}} + V_O^{\text{пр.газ}} V_{\text{пр.г}}; \\
 V_N^{\text{исх}} &= V_N^{\text{г.о}} + V_N^{\text{пр.газ}} V_{\text{пр.г}}.
 \end{aligned}
 \tag{3.89}$$

Удельные объемы химических элементов в газовых отходах, ( $\text{м}^3$  химического элемента)/( $\text{м}^3$  г.о),

$$\begin{aligned}
 V_C^{\text{г.о}} &= 0,01 \left( \text{CO}_2^{\text{г.о}} + \text{CO}^{\text{г.о}} \right); \\
 V_H^{\text{г.о}} &= 0,01 \left( 2\text{H}_2\text{O}^{\text{г.г}} + 2\text{H}_2^{\text{г.г}} \right); \\
 V_O^{\text{г.о}} &= 0,01 \left( \text{CO}^{\text{г.г}} + 2\text{CO}_2^{\text{г.г}} + \text{H}_2\text{O}^{\text{г.г}} + 2\text{O}_2^{\text{г.г}} \right); \\
 V_N^{\text{г.о}} &= 0,02 \text{N}_2^{\text{г.г}}.
 \end{aligned}
 \tag{3.90}$$

Удельные объемы химических элементов в природном газе, ( $\text{м}^3$  химического элемента)/( $\text{м}^3$  прир. газа),

$$\begin{aligned}
 V_C^{\text{пр.газ}} &= 0,01 \left( \text{CH}_4^{\text{г}} + \text{C}_2\text{H}_6^{\text{г}} + \text{C}_3\text{H}_8^{\text{г}} + \text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{г}} + \text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{г}} + \text{CO}_2^{\text{г}} \right); \\
 V_H^{\text{пр.газ}} &= 0,01 \left( 4\text{CH}_4^{\text{г}} + 6\text{C}_2\text{H}_6^{\text{г}} + 8\text{C}_3\text{H}_8^{\text{г}} + 10\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{г}} + 12\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{г}} \right); \\
 V_O^{\text{пр.газ}} &= 0,02 \text{CO}_2^{\text{г}}; \quad V_N^{\text{пр.газ}} = 0,02 \text{N}_2^{\text{г}}.
 \end{aligned}
 \tag{3.91}$$

Уравнения закона действующих масс для химических реакций (3.83) и (3.84)

$$\frac{V_{\text{CO}}^{\text{гг}} \left( V_{\text{H}_2}^{\text{гг}} \right)^3 p_{\text{гг}}^2}{V_{\text{CH}_4}^{\text{гг}} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гг}} V_{\text{гг}}^2} = K_{p1}(T_{\text{гг}}); \quad \frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{гг}} V_{\text{H}_2}^{\text{гг}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гг}} V_{\text{CO}}^{\text{гг}}} = K_{p2}(T_{\text{гг}});
 \tag{3.92}$$

$$T_{\text{гг}} = t_{\text{гг}} + 273.$$

Уравнением нормировки служит уравнение, определяющее удельный выход синтез-газа,

$$V_{\text{гг}} = V_{\text{CH}_4}^{\text{гг}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{гг}} + V_{\text{CO}}^{\text{гг}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гг}} + V_{\text{H}_2}^{\text{гг}} + V_{\text{N}_2}^{\text{гг}}. \tag{3.93}$$

Способ вычисления значений констант равновесия  $K_{p1}, K_{p2}$  через константы атомизации представлен уравнениями (3.25) в п. 3.1.5.

Соотношения (3.85)–(3.88), (3.92), (3.93) содержат семь независимых уравнений с семью неизвестными  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{cr}}$  при заданном удельном расходе природного газа  $V_{\text{пр.г}}$  и заданных термодинамических параметрах синтез-газа: температуре  $t_{\text{cr}}$  и давлении  $p_{\text{cr}}$ . Если систему уравнений пополнить уравнением теплового баланса реактора ЭХА, то переходим к расширенной версии задачи: нахождению восьми неизвестных  $V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{CO}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cr}}, V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{N}_2}^{\text{cr}}, V_{\text{cr}}$  и  $t_{\text{cr}}$  при заданных значениях удельного расхода  $V_{\text{пр.г}}$  и давления  $p_{\text{cr}}$ .

### Тепловой баланс реактора ЭХА

Уравнение теплового баланса реактора ЭХА (размерность –  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \text{г.о})$ ):

$$\begin{aligned} Q_{\text{г.о}}^{\text{хим}} + Q_{\text{г.о}}^{\text{физ}} + Q_{\text{т}}^{\text{хим}} + Q_{\text{т}}^{\text{физ}} &= Q_{\text{cr}}^{\text{хим}} + Q_{\text{cr}}^{\text{физ}}; \\ Q_{\text{г.о}}^{\text{хим}} &= V_{\text{CO}}^{\text{г.о}} Q_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}^{\text{г.о}} Q_{\text{H}_2}; \\ Q_{\text{г.о}}^{\text{физ}} &= V_{\text{г.о}} c_{\text{г.о}}(t_{\text{г.о}}) t_{\text{г.о}}; \\ Q_{\text{т}}^{\text{хим}} &= V_{\text{пр.г}} Q_{\text{пр.г}}; \\ Q_{\text{т}}^{\text{физ}} &= V_{\text{пр.г}} c_{\text{пр.г}}(t_{\text{пр.г}}) t_{\text{пр.г}}; \\ Q_{\text{cr}}^{\text{хим}} &= V_{\text{CH}_4}^{\text{cr}} Q_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}}^{\text{cr}} Q_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}^{\text{cr}} Q_{\text{H}_2}; \\ Q_{\text{cr}}^{\text{физ}} &= V_{\text{cr}} c_{\text{cr}}(t_{\text{cr}}) t_{\text{cr}}, \end{aligned} \tag{3.94}$$

где  $Q_{\text{го}}^{\text{хим}}$  – химическая теплота газовых отходов;  $Q_{\text{го}}^{\text{физ}}$  – физическая теплота газовых отходов;  $c_{\text{го}}(t_{\text{го}})$  – удельная теплоемкость газовых отходов при температуре  $t_{\text{го}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $Q_{\text{т}}^{\text{хим}}$  – химическая теплота топлива (природного газа);  $Q_{\text{т}}^{\text{физ}}$  – физическая теплота природного газа;  $c_{\text{пр.г}}(t_{\text{пр.г}})$  – удельная теплоемкость природного газа при его температуре  $t_{\text{пр.г}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $Q_{\text{cr}}^{\text{хим}}$  – химическая теплота

синтез-газа;  $Q_{\text{CH}_4} = 35800$  кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{CO}} = 12640$  кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{H}_2} = 10800$  кДж/м<sup>3</sup> – теплоты сгорания  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  соответственно;  $Q_{\text{cr}}^{\text{физ}}$  – физическая теплота синтез-газа;  $c_{\text{cr}}(t_{\text{cr}})$  – удельная теплоемкость синтез-газа при его температуре  $t_{\text{cr}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°C). Удельные теплоемкости некоторых газов  $c_i(t)$ , средние в диапазоне от 0 до  $t$ , представлены как температурные функции в Приложении 4.

В интернете по адресу [popovsk.mpei.ru](http://popovsk.mpei.ru) в папке «Hydrogenium/3.EnergyChem» выложены две Mathcad-программы:

EnergyChem.xmcd – расчет процесса энергохимической аккумуляции с целью определения состава и удельного расхода синтез-газа при заданных удельном расходе природного газа  $V_{\text{пр.г}}$ , температуре  $t_{\text{cr}}$  и давлении синтез-газа  $p_{\text{cr}}$  (решение системы семи уравнений);

EnergyChemPro.xmcd – расчет реактора энергохимической аккумуляции с целью определения перечисленных выше семи неизвестных, а также температуры  $t_{\text{cr}}$  при заданном удельном расходе природного газа  $V_{\text{пр.г}}$  и давлении синтез-газа  $p_{\text{cr}}$  (решение системы восьми уравнений).

Для использования Mathcad-программа должна быть размещена в одной папке с файлами `disslog.inf` и `capacity.inf`.

Вместе с Mathcad-программами размещены листинги этих программ: `EnergyChem.pdf` и `EnergyChemPro.pdf`.

Данные Mathcad-программы обеспечивают возможность исследовать зависимость характеристик ЭХА от таких параметров, как  $V_{\text{пр.г}}$ ,  $t_{\text{cr}}$  и  $p_{\text{cr}}$ . Исследуемыми характеристиками могут быть удельный выход водорода  $V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}$ , м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> г.о), а также коэффициент эффективности генерации водорода

$$\eta_{\text{H}} = 2V_{\text{H}_2}^{\text{cr}}/V. \quad (3.95)$$

### **3.3.4. Пример решения задачи по термохимической переработке газовых отходов**

При известном составе и температуре газовых отходов определить состав и температуру получаемого синтез-газа в про-

цессе энергохимической аккумуляции, если заданы состав, удельный расход и температура природного газа, используемого для ЭХА, а также давление синтез-газа.

Дополнительно определить:

– коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  (3.95);  
– как изменяются температура синтез-газа, процентное содержание в нем  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  при варьировании давления синтез-газа: 1; 2; 10; 20; 30 атм;

– как изменяются температура синтез-газа, процентное содержание в нем  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  при варьировании удельного расхода природного газа на процесс ЭХА: 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2 от удельного расхода в базовом варианте.

Перед решением задачи представить принципиальную схему процесса ЭХА и определиться, какие компоненты входят в состав синтез-газа.

Решить задачу, используя Mathcad-программу EnergyChemPro.xmcd. Результаты представить в виде состава синтез-газа, а также графиков зависимостей  $\eta_{\text{H}}$ , процентного содержания  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  от варьируемого параметра.

### **Исходные данные (базовый вариант)**

1. Состав и температура газовых отходов:

$\text{CO}_2^{\text{r.o}} = 23,52\%$ ,  $\text{CO}^{\text{r.o}} = 57,35\%$ ,  $\text{H}_2^{\text{r.o}} = 0,29\%$ ,

$\text{O}_2^{\text{r.o}} = 4,22\%$ ,  $\text{N}_2^{\text{r.o}} = 14,62\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{\text{r.o}} = 0\%$ ;  $t_{\text{r.o}} = 1600^\circ\text{C}$ .

2. Состав и температура природного газа:

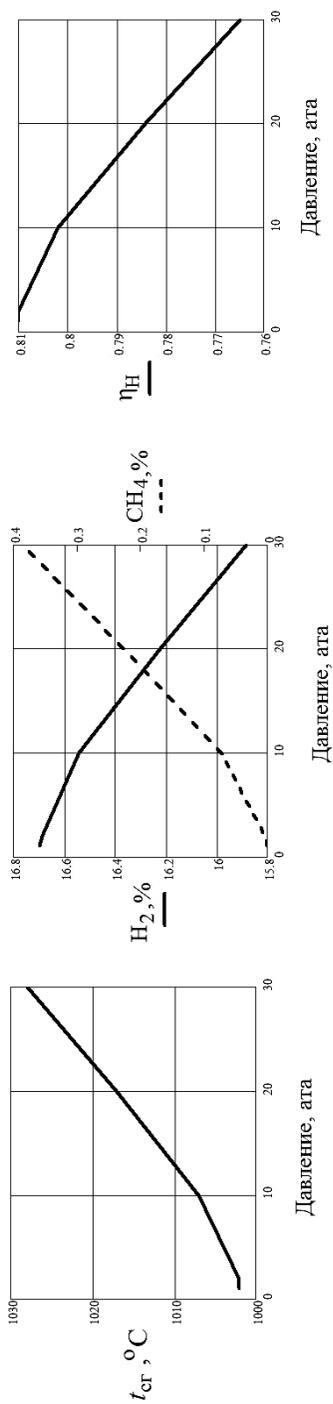
$\text{CH}_4^{\text{r}} = 89,7\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{r}} = 5,2\%$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8^{\text{r}} = 1,7\%$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{r}} = 0,5\%$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{r}} = 0,1\%$ ,

$\text{N}_2^{\text{r}} = 2,7\%$ ,  $\text{CO}_2^{\text{r}} = 0,1\%$ ;  $t_{\text{пр.г}} = 20^\circ\text{C}$ .

3. Удельный расход природного газа  $V_{\text{пр.г}} = 0,138 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ г.о.})$ .

4. Давление синтез-газа  $p_{\text{сг}} = 1 \text{ атм}$ .

**Решение** представлено в виде листинга Mathcad-программы (файл EnergyChemPro\_Listing.pdf в папке «Hydrogenium/3.EnergyChem»). Графические зависимости температуры синтез-газа, процентного содержания  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также коэффициента эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  в зависимости от давления синтез-газа и удельного расхода природного газа на процесс ЭХА представлены на рис. 3.46 и 3.47.

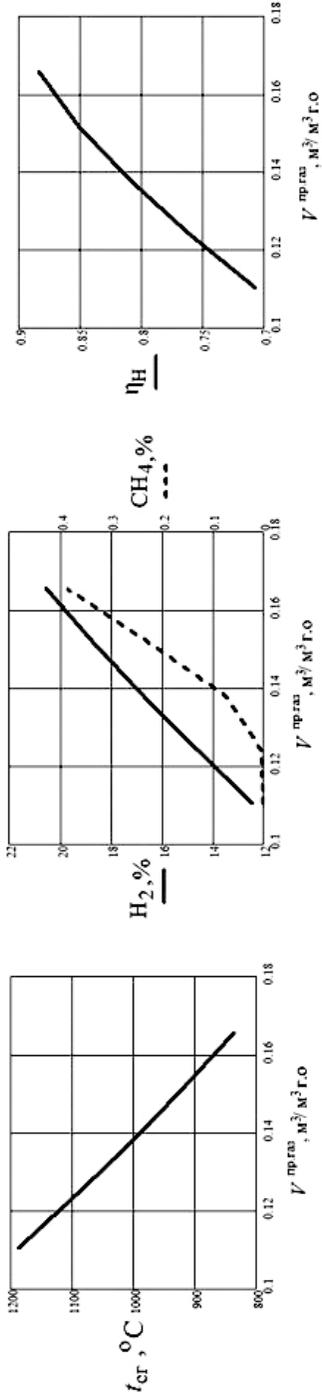


а

б

в

**Рис. 3.46.** Зависимости температуры синтеза газа (а), процентов  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  (б), а также коэффициента эффективно-сти генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  (в) в зависимости от давления синтеза синтез-газа



а

б

в

Рис. 3.47. Зависимости температуры синтез-газа (а), процентного содержания  $\text{H}_2$  и  $\text{СН}_4$  (б), а также коэффициента эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  (в) в зависимости от удельного расхода природного газа на процесс энергетической аккумуляции

### 3.3.5. Задачи для самостоятельного решения

При известном составе и температуре газовых отходов определить состав и температуру получаемого синтез-газа в процессе энергохимической аккумуляции, если заданы состав, удельный расход и температура природного газа, используемого для ЭХА, а также давление синтез-газа.

Дополнительно определить:

– коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  (3.95);

– как изменяются температура синтез-газа, процентное содержание в нем  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  при варьировании давления синтез-газа: 1; 2; 10; 20; 30 атм;

– как изменяются температура синтез-газа, процентное содержание в нем  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также коэффициент эффективности генерации водорода  $\eta_{\text{H}}$  при варьировании удельного расхода природного газа на процесс ЭХА: 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2 от удельного расхода в базовом варианте.

Перед решением задачи представить принципиальную схему процесса ЭХА и определить, какие компоненты входят в состав синтез-газа.

Для решения задачи использовать среду Mathcad (программу EnergyChemPro.xmcd).

Варианты исходных данных представлены в табл. 3.19. Во всех вариантах принять температуру природного газа  $t_{\text{пр.г}} = 20^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.19

## Исходные данные задачи

№	Состав газовых отходов, %						$t_{г.о.}, ^\circ\text{C}$	$V_{пр.г.}, \text{м}^3/\text{м}^3$	Состав природного газа, %						
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	25	5	55	0,5	4	10,5	1550	0,120	90	5	2	0,5	0,1	2	0,4
2	30	5	50	0,5	4	10,5	1550	0,125	92	3	2	0,5	0,1	2	0,4
3	35	5	45	0,5	4	10,5	1550	0,130	94	3	1	0,5	0,1	1	0,4
4	40	5	40	0,5	4	10,5	1550	0,135	96	2	0,5	0,4	0,1	1	0
5	45	5	35	0,5	4	10,5	1550	0,140	98	1	0	0,4	0,1	0,5	0
6	25	8	55	1,5	4	6,5	1600	0,125	90	5	2	0,5	0,1	2	0,4
7	30	8	50	1,5	4	6,5	1600	0,130	92	3	2	0,5	0,1	2	0,4
8	35	8	45	1,5	4	6,5	1600	0,135	94	3	1	0,5	0,1	1	0,4
9	40	8	40	1,5	4	6,5	1600	0,140	96	2	0,5	0,4	0,1	1	0
10	45	8	35	1,5	4	6,5	1600	0,145	98	1	0	0,4	0,1	0,5	0
11	25	5	55	0,5	4	10,5	1650	0,130	90	5	2	0,5	0,1	2	0,4
12	30	5	50	0,5	4	10,5	1650	0,135	92	3	2	0,5	0,1	2	0,4
13	35	5	45	0,5	4	10,5	1650	0,140	94	3	1	0,5	0,1	1	0,4
14	40	5	40	0,5	4	10,5	1650	0,145	96	2	0,5	0,4	0,1	1	0
15	45	5	35	0,5	4	10,5	1650	0,150	98	1	0	0,4	0,1	0,5	0
16	25	8	55	1,5	4	6,5	1700	0,135	90	5	2	0,5	0,1	2	0,4
17	30	8	50	1,5	4	6,5	1700	0,140	92	3	2	0,5	0,1	2	0,4
18	35	8	45	1,5	4	6,5	1700	0,145	94	3	1	0,5	0,1	1	0,4
19	40	8	40	1,5	4	6,5	1700	0,150	96	2	0,5	0,4	0,1	1	0
20	45	8	35	1,5	4	6,5	1700	0,155	98	1	0	0,4	0,1	0,5	0

## *Контрольные вопросы и задания*

1. Какое органическое сырье используется для производства водорода?
2. Представить обобщенную схему производства водорода из природного газа.
3. Какие существуют основные технологические стадии производства водорода на базе окислительных конверсий природного газа?
4. Какие удельные расходы природного газа на производство водорода при использовании зарубежного и отечественного оборудования? Чем обусловлено расхождение этих значений?
5. Какие окислительные конверсии природного газа используются для производства водорода?
6. Какие окислительные конверсии природного газа имеют эндотермический, а какие экзотермический эффект?
7. Представить константы равновесия для химических реакций окислительных конверсий природного газа на основании парциальных давлений и на основании удельных объемов.
8. Какие реакторы используются для проведения окислительных конверсий природного газа?
9. Какие металлы являются катализаторами для проведения окислительных конверсий природного газа?
10. Какие металлы наиболее часто применяется в качестве катализатора для окислительных конверсий природного газа?
11. Какие металлы являются катализаторами для окислительных конверсий природного газа, но не используются в промышленности, и почему?
12. Указать преимущества и недостатки окислительных конверсий природного газа.
13. Как составляется материальный баланс химических элементов для окислительных конверсий природного газа?
14. Какой состав синтез-газа принимается в расчетах для окислительных конверсий природного газа?
15. Как рассчитываются константы равновесия на основе констант атомизации?

16. Представить тепловой баланс реактора для окислительных конверсий природного газа.

17. Что называется автотермическим режимом при проведении окислительной конверсии природного газа?

18. Какие процессы производства водорода из конденсированного топлива существуют?

19. Что общее и в чем различия у процессов газификации и пиролиза?

20. Что такое газифицирующий агент? Какие вещества используются в качестве газифицирующих агентов?

21. Назовите этапы процесса газификации.

22. Перечислите продукты газификации. Что влияет на перечень продуктов газификации?

23. Назовите направления использования генераторного газа.

24. Представьте схему производства водорода на основе газификации угля.

25. Какие термохимические процессы происходят в зоне горения, в зоне газификации?

26. Какие этапы процесса газификации характеризуются выделением (поглощением) теплоты?

27. Какие классические технологии газификации вам известны? Поясните основные технические характеристики.

27. Какие виды газогенераторов с плотным фильтруемым слоем вам известны? Поясните их конструктивные схемы, принцип работы.

28. Какие виды газогенераторов с кипящим слоем вам известны? Поясните их конструктивные схемы, принцип работы.

29. Какова плотность кипящего слоя по сравнению с плотностью неподвижного (плотного фильтруемого) слоя?

30. В чем состоят различия между кипящим (псевдооживленным) и взвешенным (псевдогазовым) слоями в газогенераторах?

31. Какие тепловые потоки составляют приходную часть теплового баланса газификатора?

32. Какие тепловые потоки составляют расходную часть теплового баланса газификатора?

33. Как влияет давление в газогенераторе на выход водорода и метана в процессе газификации?

34. Каким образом возможно получение водорода в процессе пиролиза конденсированного топлива?

35. В какой отрасли промышленности наиболее развито применение процесса пиролиза?

36. Какие основные процессы происходят на нефтеперерабатывающем заводе?

37. Какие продукты получают на нефтеперерабатывающем заводе и какое сырье для этого используется?

38. Перечислите способы производства водорода на нефтеперерабатывающем заводе.

39. Какие способы производства водорода на основании вторичных ресурсов могут быть разработаны?

40. Что называется процессом термохимической рекуперации (ТХР)?

41. Что называется процессом энергохимической аккумуляции (ЭХА)?

42. На основании каких промышленных производств возможно производство водорода при использовании вторичных ресурсов?

43. Что называется коэффициентом эффективности генерации водорода?

## 4. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА

### 4.1. Хранение водорода

#### 4.1.1. Способы хранения водорода

Эффективность применения того или иного метода хранения водорода, строго говоря, не может быть проанализирована в отрыве от потребителя, т.е. без анализа режимов его работы, масштабов потребления, требований к чистоте водорода и многих других факторов. Только в результате анализа функционирования всей цепочки: производство-аккумулирование-транспорт и распределение-потребление может быть выбран наиболее эффективный для тех или иных целей способ хранения водорода. Хранить водород можно в газообразном, жидком и связанном состоянии в твердых или жидких носителях и в форме химических соединений, которые при разложении выделяют водород.

В настоящее время применяют и исследуют следующие методы хранения водорода:

- хранение сжатого газообразного водорода в резервуарах высокого давления,
- хранение газообразного водорода при обычном и повышенном давлении (в газгольдерах, подземное хранение),
- хранение жидкого водорода,
- хранение в виде гидридов,
- хранение водорода в носителях.

По количеству хранимого водорода различают *крупномасштабные* и *мелкомасштабные* системы хранения.

Существующие на данный момент способы хранения водорода имеют свои преимущества и недостатки, определяемые техническими и экономическими аспектами той области, в которой предполагается использование водорода.

Важнейшей характеристикой, определяющей эффективность хранения водорода, является его гравиметрическая (весовая) и объемная плотность.

Стоит отметить, что хранение водорода отличается от хранения других топлив, например, бензина, тем, что системы хранения должны работать в неблагоприятных условиях – или при криогенных температурах, или при очень высоком давлении, или же при использовании материала, активного на воздухе или в присутствии воды. При хранении водорода необходимо обеспечить надежность и высокую безопасность, а также возможность проверки системы хранения в течение всего срока службы.

#### 4.1.2. Хранение газообразного водорода

**Хранение водорода под давлением.** Это достаточно простой и недорогой способ, технология хорошо отработана, энергозатраты на выдачу газа отсутствуют, однако требуются высокопрочные баллоны большого объема. Поскольку объемная плотность газообразного водорода при нормальных условиях низка, для хранения он должен быть сжат. Чем больше давление газа  $p$ , тем меньше требуется объем  $V$ . В соответствии с законом идеального газа:

$$pV = nRT, \quad (4.1)$$

где  $n$  – количество водорода в молях;  $T$  – температура;  $R$  – газовая постоянная.

Для описания реального газа было предложено несколько моделей. В соответствии с моделью Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT, \quad (4.2)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, учитывающие собственные размеры молекул и силы их взаимодействия.

Для технических расчетов реального газа может быть использована одна из моделей, которая учитывает фактор (коэффициент) сжимаемости  $Z$ , определяемый экспериментально. Тогда уравнение (4.1) приобретает вид:

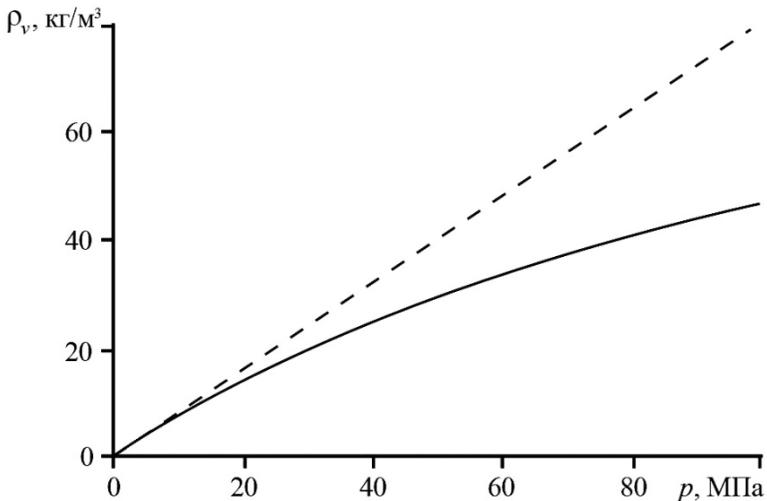
$$pV = nZRT. \quad (4.3)$$

Коэффициенты сжимаемости  $Z$  для водорода при  $20^\circ\text{C}$  представлены в табл. 4.1.

**Коэффициенты сжимаемости для водорода при 20°C**

$p$ , МПа	0,1013	5	10	20	30	35	40	50	70	100
$Z$	1	1,032	1,065	1,132	1,201	1,236	1,272	1,34	1,489	1,702

На рисунке 4.1 представлен график зависимости объемной плотности водорода, рассматриваемого как идеальный газ, и для водорода, находящегося в реальных условиях, от давления. Поскольку водород является неидеальным газом, его объемная плотность возрастает нелинейно с увеличением давления. Как видно из рис/ 4.1, при давлениях выше 70–80 МПа дальнейшее увеличение сжатия не приведет к существенному росту плотности водорода.



**Рис. 4.1.** Плотность водорода в зависимости от давления для идеального газа (пунктирная линия) и для «реального» газа (сплошная линия)

С целью получения газа высокого давления применяют, как правило, многоступенчатое сжатие. В современных поршневых компрессорах степень повышения давления одной ступени  $\varepsilon \leq 4$ . При более высоких давлениях применяют промежуточное охлаждение газа. Предельное значение степени повышения давления

определяют исходя из требований предупреждения воспламенения паров смазочного масла в цилиндре компрессора.

При суммарной степени повышения давления компрессора  $z$  степень повышения давления отдельной ступени определяется соотношением:

$$\varepsilon_i = z \sqrt[n]{\frac{p_k}{p_1}}, \quad (4.4)$$

где  $p_k$  – конечное давление газа на выходе из компрессора;  $p_1$  – давление газа на входе в первую ступень компрессора, МПа.

При рассмотрении идеального компрессора температура газа в конце сжатия в каждой ступени одинаковая и определяется уравнением:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}, \quad (4.5)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры, К, на входе в первую ступень компрессора и после сжатия в первой ступени соответственно.

Количество теплоты, отводимое от газа при политропном сжатии в компрессоре в первой ступени:

$$Q_1 = c_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1) G, \quad (4.6)$$

где  $c_v$  – удельная теплоемкость водорода;  $n$  – показатель политропы сжатия;  $k$  – показатель адиабаты;  $G$  – массовый расход газа, кг/с.

**Энергозатраты на компримирование.** Рассмотрим термодинамические процессы сжатия. При изотермическом сжатии идеального газа, когда температура  $T = \text{const}$ , затраченная работа на сжатие 1 моля газа определяется уравнением:

$$W_T^{\text{ид}} = p_0 \cdot V_0 \cdot \ln \left( \frac{p_1}{p_0} \right), \quad (4.7)$$

где  $p_0$  – начальное давление;  $p_1$  – конечное давление;  $V_0$  – начальный удельный объем.

Для реального газа по модели Ван-дер-Ваальса (уравнение 4.2) затраченная работа определяется уравнением:

$$W_T^P = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}. \quad (4.8)$$

Для реального газа с учетом фактора сжимаемости  $Z$  (уравнение 4.3) работа на сжатие 1 моля водорода может быть рассчитана по уравнению:

$$W_T^p = ZRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (4.9)$$

Термодинамический процесс адиабатического (изоэнтропического) сжатия совершается при постоянной энтропии  $S$  без теплообмена между компрессором и окружающей средой, когда отводимое тепло  $Q = 0$ . Обратимая работа на сжатие 1 моля идеального газа рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned} W &= \left[ \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \right] \cdot p_0 \cdot V_0 \cdot \left[ \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} - 1 \right] = \\ &= \left[ \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \right] \cdot Z \cdot R \cdot T \left[ \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} - 1 \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

где  $\gamma$  – адиабатический коэффициент, равный отношению удельных теплоемкостей  $\frac{c_p}{c_v}$ , для водорода  $\gamma = 1,41$ .

Для реальных газов необратимость адиабатического процесса учитывается с помощью соотношения:

$$W_{\text{реал}} = \frac{W}{\eta_{\text{ад}}}, \quad (4.11)$$

где  $\eta_{\text{ад}}$  – адиабатическая эффективность процесса сжатия, которая может составлять 75–85%.

На рисунке 4.2 представлены зависимости затраченных энергий на сжатие водорода от давления при адиабатическом и изотермическом сжатии. Энергия выражена в процентах от высшей теплоты сгорания водорода до образования жидкой воды (HHV –higher heating value). Затраченные на сжатие энергии различны. Водород рассматривается как идеальный газ. Изоэнтропическое и изотермическое сжатие дают теоретические верхний

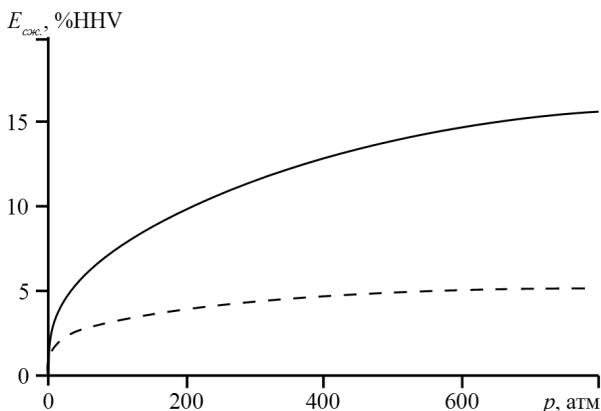
и нижний предел работы сжатия, соответственно. В реальном процессе величина работы сжатия находится между этими пределами.

Изотермическое сжатие может быть достигнуто только в случае непрерывного охлаждения, что на практике реализовать чрезвычайно трудно. Обычно используется многостадийное сжатие с промежуточным охлаждением. Предполагается, что водород быстро передает тепло через стенку к охладителю, и температура после каждой стадии сжатия в идеале снижается до исходной.

Как видно из рис. 4.2, независимо от используемой модели, работа сжатия не является линейной функцией давления. Следовательно, работа, требуемая на повышение давления на одну и ту же величину  $\Delta p = p_1 - p_0$ , зависит от начального давления. Так, гораздо меньше энергии требуется, чтобы увеличить давление водорода от 350 до 700 атм, чем от 1 до 350 атм. По данным производителей компрессоров, при 5-ти стадийном сжатии 1 000 кг  $H_2$  в час от 1 до 200 атм, потребляемая энергия, примерно, равна 7,2% от высшей теплоты сгорания водорода. Для конечного давления 800 атм, вероятно, потребуется около 10% от высшей теплоты сгорания. Заметим, что оценки, сделанные для идеального газа, при высоких давлениях могут привести к значительным погрешностям.

Перспективным направлением является использование электролизеров воды, рассчитанных на производство водорода (и кислорода) под давлением. Электролизеры обладают замечательным свойством – они не требуют для набора давления газов дополнительных энергозатрат. Под давлением насосами подается вода, что требует гораздо меньших энергозатрат.

В частности, использование электролизера, работающего под давлением 30 атм и более, позволяет исключить первую и наиболее энергоемкую ступень сжатия водорода (необходимо отметить, что для набора давления газов в электролизере дополнительные энергозатраты не требуются). В настоящее время разрабатываются электролизеры, позволяющие производить водород под давлением 200–350 атм и выше.



**Рис. 4.2. Энергия адиабатического (сплошная линия) и изотермического сжатия (пунктирная линия) идеального газа водорода в сравнении с высшей теплотой сгорания  $HNV$**

На практике технология хранения водорода под давлением в резервуарах используется уже много лет, она аналогична технологии хранения природного газа. Как правило, используются баллоны цилиндрического типа или контейнеры в виде труб большого объема. В относительно небольших количествах газообразный водород может храниться и транспортироваться в *стандартных баллонах под давлением* до 20 МПа или в *специальных баллонах различных типов* под давлением до 100 МПа. Эта техника хорошо освоена, однако такой способ хранения становится неэкономичным, при хранении больших количеств водорода, в связи с большими капитальными затратами, большими затратами энергии на сжатие водорода на единицу хранения, большой массой системы хранения.

Для хранения газообразного водорода при высоком давлении (до 100 МПа) применяются *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. Другой тип баллонов, применяемых для хранения водорода при высоком давлении – *бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей*. В таких сосудах водород может храниться при давлениях

до 40–70 МПа. Массовый показатель стальных баллонов для хранения водорода (отношение массы заправленного баллона к массе водорода в нем) составляет 75–125 для баллонов различных типов.

В последнее время для хранения газообразного водорода под давлением разработаны облегченные *армированные алюминиевые баллоны* с массовыми показателями 45–60 кг/кг H<sub>2</sub> и емкости из композитных материалов с массовыми показателями 20–30 кг/кг H<sub>2</sub>.

При использовании обычных стальных баллонов, заполненных водородом до 20 МПа, 4 кг водорода занимают объем, равный 225 литрам (или пять 45-литровых баков). Гравиметрическая плотность по разным данным при давлении равном 35 МПа составляет 6,7–8,7% масс. Использование специальных баллонов позволит увеличить это значение. В России созданы системы газобаллонного хранения водорода под давлением до 40 МПа, в том числе *криволинейные титановые баллоны*.

Для хранения водорода на борту транспортных средств наиболее перспективными являются *композитные баллоны*. Композитные баллоны имеют цилиндрическую форму и состоят из внутреннего лайнера с обмоткой из углеродного волокна. Для предотвращения взаимодействия водорода с композитом требуется инертное внутреннее покрытие. Лайнер может быть сделан из легкого металла (алюминиевого сплава) или полимера высокой плотности.

Однако даже для баллонов из новых композитных материалов плотность хранимой энергии при 20 МПа составляет 0,5–2 кВт ч/кг, что существенно меньше значения для жидкого водорода, равного 6 кВт ч/кг. Из композитных материалов, упрочненных углеродными волокнами, разработаны баллоны, выдерживающие до 70 МПа, продолжается работа по оптимизации материалов и снижению стоимости. Даже при таком высоком давлении энергетическая плотность низка по сравнению с бензином (4,4 МДж/л для баллона с водородом при 70 МПа, что составляет только 14% от 31,6 МДж/л для бензина).

Главный недостаток метода хранения водорода в баллонах заключается в его небезопасности, при этом жесткие требования предъявляются к системе контроля утечек водорода, особенно при использовании баллонов высокого.

Довольно распространено хранение газообразного водорода в *газгольдерах*. Газгольдер (англ. gasholder, от gas – газ и holder – держатель) – стационарное стальное сооружение для приема, хранения и выдачи газа в распределительные газопроводы или установки по его переработке и применению. Различают газгольдеры переменного и постоянного объема. Существуют мокрые газгольдеры (газгольдеры с водяным бассейном), сухие газгольдеры (поршневые газгольдеры постоянного давления), а также газгольдеры постоянного объема (емкости высокого давления). Мокрые газгольдеры обычно имеют емкость от 100 до 3 тыс. м<sup>3</sup>, сухие – от 10 тыс. м<sup>3</sup> и выше. Рабочее давление близко к атмосферному. Емкость газгольдеров постоянного объема обычно не превышает 2,5 тыс. м<sup>3</sup>. Они бывают цилиндрические и шаровые и предназначены для хранения водорода при более высоком давлении – как правило, до 1,8 МПа (теоретически до 5 МПа и более). Газгольдеры изготавливают из углеродистых сталей, рабочее давление в них обычно не превышает 10 МПа. Повышение давления сверх указанного, например, до сотен МПа вызывает, во-первых, водородную коррозию углеродистых сталей и, во-вторых, приводит к существенному удорожанию подобных емкостей.

Недостатком газгольдеров является невысокая герметичность. Согласно техническим условиям, допускается утечка водорода при нормальной эксплуатации мокрых газгольдеров вместимостью до 3000 м<sup>3</sup> – около 1,65%, а вместимостью от 3000 м<sup>3</sup> и более – 1,1% в сутки (считая на номинальный объем газгольдера).

*Крупномасштабное хранение водорода.* Для хранения очень больших количеств водорода на практике применяют естественные или искусственные подземные резервуары (истощенные водоносные пласты, выработанные месторождения нефти и газа, соляные каверны, горно-шахтные выработки и др.). Капиталовложения в газохранилища в соляных месторождениях и эксплуатационные расходы невелики. При этом создание подземной емкости с заданными требованиями, обеспечивающими высокий уровень безопасности, в пласте каменной соли возможно простым вымыванием соли водой. Потери водорода при его хранении под давлением в подземных хранилищах за год составляют примерно 5% от полного объема хранилищ.

**Пример. 4.1.** Рассчитать идеальный многоступенчатый поршневой водородный компрессор. Определить количество ступеней компрессора и степень повышения давления в каждой ступени, количество теплоты отведенной от водорода в цилиндрах компрессора и в промежуточном холодильнике, конечную температуру. Давление газа на входе в первую ступень компрессора  $p_1 = 0,1$  МПа и температура  $t_1 = 27^\circ\text{C}$ . Допустимое повышение температуры газа в каждой ступени  $\Delta t = 175^\circ\text{C}$ ; показатель адиабаты  $k = 1,4$ ; показатель политропы сжатия  $n = 1,25$ ; конечное давление газа  $p_k = 17$  МПа; массовый расход газа  $G = 0,04$  кг/с. Степени повышения давления в каждой ступени компрессора считать одинаковыми и привести в соответствие с допустимым повышением температуры. Рассчитать количество теплоты, отводимое от газа при политропном сжатии в первой ступени.

**Решение.** Определим суммарную степень сжатия многоступенчатого компрессора

$$\varepsilon = \frac{p_k}{p_1} = 170.$$

Степень сжатия двухступенчатого компрессора

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon^{1/2} = 13.$$

Абсолютная температура водорода на входе в первую ступень

$$T_1 = t_1 + 273 = 300 \text{ K}.$$

Давление водорода после сжатия в первой ступени составит:

$$p_2 = p_1 \varepsilon_2 = 1,3 \text{ МПа}.$$

Температура водорода после сжатия в первой ступени составит:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = 501 \text{ K}.$$

Определим на сколько повысится температура в первой ступени компрессора и сравним с допустимым повышением температуры газа:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 201 \text{ K} > \Delta T = 175 \text{ K},$$

следовательно, необходимо использовать большее число степеней сжатия.

Увеличим количество ступеней сжатия до трех и определим степень сжатия:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon^{1/3} = 5,5.$$

Тогда давление водорода после сжатия в первой ступени составит:

$$p_2 = p_1 \varepsilon_3 = 0,55 \text{ МПа.}$$

Температура водорода после сжатия

Определим значение повышения температуры в первой ступени компрессора и сравним с наложенными ограничениями:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 201 \text{ К} > \Delta T = 175 \text{ К},$$

следовательно, необходимо использовать большее число степеней сжатия.

Увеличим количество ступеней сжатия до трех и определим степень сжатия

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon^{1/3} = 5,5.$$

Тогда давление водорода после сжатия в первой ступени составит:

$$p_2 = p_1 \varepsilon_3 = 0,55 \text{ МПа.}$$

Температура водорода после сжатия:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = 422 \text{ К.}$$

Определим повышение температуры в первой ступени компрессора, и сравним с наложенными ограничениями:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 122 \text{ К} < \Delta T = 175 \text{ К},$$

следовательно, достаточно трех ступей компрессора.

Промежуточное охлаждение водорода после сжатия осуществляем до входной температуры  $T_1$ . Для соблюдения теплового режима работы компрессора должно выполняться условие:.

$$T_1 = T_2^{\text{np}} = T_3^{\text{np}} = 300 \text{ К.}$$

Тогда давление водорода после сжатия во второй и в третьей ступенях компрессора:

$$p_3 = p_2 \varepsilon_2 = 3,07 \text{ МПа,}$$

$$p_k = p_3 \varepsilon_3 = 17 \text{ МПа.}$$

Температуры воздуха после сжатия во второй и третьей ступенях:

$$T_3 = T_2^{\text{пр}} \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} = 422 \text{ К},$$

$$T_{\text{к}} = T_3^{\text{пр}} \left( \frac{p_{\text{к}}}{p_3} \right)^{\frac{n-1}{n}} = 422 \text{ К}.$$

Определим повышение температур во второй и третьей ступени:

$$\Delta T_2 = T_3 - T_2^{\text{пр}} = 122 \text{ К},$$

$$\Delta T_3 = T_{\text{к}} - T_3^{\text{пр}} = 122 \text{ К}.$$

По справочной литературе при  $T = 300 \text{ К}$  определим массовую теплоемкости водорода и газовую постоянную:

$$C_p = 14,34 \frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}; \quad C_v = C_p - R = 10,215 \frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}; \quad R = 4,125 \frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}.$$

Количество теплоты, отводимое от газа при политропном сжатии в первой ступени:

$$Q_1 = C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1) G = -29,9 \text{ кДж/с}.$$

### 4.1.3. Хранение жидкого водорода

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 примеси, которые (за исключением гелия) при температуре нормальной точки кипения водорода существуют в твердой фазе. Присутствие 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 ppm (части на миллион). В современных технологических схемах очистка осуществляется абсорбционными методами с растворением примесей в охлажденных жидких углеводородах или путем низко-

температурной адсорбции примесей твердыми адсорбентами, например силикагелем. В случае ожижения водорода, полученного электролизом воды, система его очистки оказывается менее сложной и капиталоемкой, чем для водорода, полученного другими методами.

Наличие двух модификаций молекулярного водорода – орто-водорода (о-Н<sub>2</sub>) и пара-водорода (п-Н<sub>2</sub>) вносит дополнительные особенности в схемы его ожижения (глава 1).

На рисунке 4.3 представлен график зависимости затрат энергии на сжижение от давления для различных стадий процесса. Рассмотрим один из вариантов процесса сжижения водорода.

На первой стадии водород сжимается до давления в 30 атм.

На второй стадии газ в сжатом состоянии охлаждается жидким азотом до температуры 80 К.

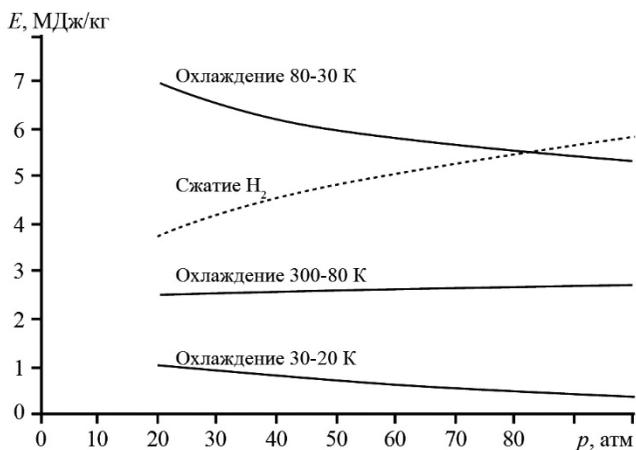
Водород, в отличие от других газов, имеет отрицательный дроссель-эффект, то есть нагревается при расширении. При температуре ниже 80 К наблюдается положительный дроссель-эффект, когда водород охлаждается при расширении.

На третьей стадии в промежутке температур от 80 до 30 К водород охлаждается в детандере (в расширительных турбинах). На этой стадии происходит переход от орто-водорода к пара-водороду, для этого должна быть затрачена дополнительная энергия. Теплота орто-пара конверсии равна 0,146 кВт·ч/кг Н<sub>2</sub>.

Последняя четвертая стадия процесса охлаждения от 30 до 20 К осуществляется дросселированием (процесс Джоуля–Томсона).

Из графика рис. 4.3 видно, что проведение третьей стадии охлаждения от 80 до температуры 30 К требует наибольших затрат энергии.

Несмотря на низкие температуры систем хранения жидкого водорода, давление в них может быть лишь незначительно выше атмосферного (критическое давление 1,3 МПа). Вследствие этого требования к прочности и материалоемкости стенок криогенных контейнеров для хранения жидкого водорода не такие жесткие, как для сосудов высокого давления с газообразным Н<sub>2</sub>. Это позволяет достичь высокой массовой плотности хранения, а предельная объемная плотность будет определяться плотностью жидкого водорода, которая составляет  $\rho = 70,8 \text{ кг/м}^3$ .



**Рис. 4.3.** Энергия, необходимая для различных стадий сжижения

Главная часть криогенной системы хранения водорода — теплоизолированные сосуды, масса которых на 1 кг хранимого H<sub>2</sub> примерно в 4–5 раз меньше, чем при баллонном хранении под высоким давлением.

Ожижитель водорода включает в себя компрессоры, турбины, теплообменники, конвертеры для орто-пара-конверсии водорода в присутствии катализатора, систему очистки водорода, ожижитель азота и другие агрегаты. Суммарные удельные затраты электроэнергии для наиболее совершенных крупных установок производительностью несколько тысяч тонн условного топлива в сутки составляет от 9,2 до 11,7 (кВт·ч)/кг H<sub>2</sub>.

Несмотря на преимущества метода, существует проблема потерь на испарение. Кроме того, это небезопасный способ. Испаряющийся водород должен каталитически дожигаться воздухом в специальном объеме или собираться в металлическом гидриде.

Жидкий водород, производство которого растет в мире ежегодно на 5%, является важным элементом инфраструктуры снабжения потребителей водородом.

К резервуарам для хранения жидкого водорода предъявляются, в первую очередь, требования надежности и прочности в процессе эксплуатации. Кроме того, технологические схемы жидководородных резервуаров должны обеспечивать быструю заправку жидким водородом и его выдачу, замещение в нём газо-

вой среды, обеспечивать минимальный расход жидкого водорода на предварительное охлаждение хранилища. Система предохранительных клапанов и разрывных мембран позволяет безопасно эксплуатировать резервуар. Используются высококачественные стали, предназначенные для требуемых температурных диапазонов. Резервуары оснащены фильтрами тонкой очистки жидкого водорода и пробоотборником специальной конструкции.

Резервуары обычно бывают сферическими или цилиндрическими. Хранилища большего объема обычно делают сферическими для уменьшения потерь на испарение.

Технические характеристики разработок оборудования для хранения жидкого водорода ОАО «Криогенмаш» представлены в табл. 4.2. Резервуар предназначен для сбора жидкого водорода после его ожижения, постоянного хранения и периодической выдачи. Испаряющийся в резервуаре за счёт теплопритоков из окружающей среды водород направляется на повторное ожижение.

Таблица 4.2

**Технические характеристики  
жидководородных криогенных резервуаров**

Основные характеристики	Резервуар РЦГВ 60/1,1	Резервуар РЦГВ 250/0,25
Вместимость, м <sup>3</sup>	60	248
Рабочее давление, МПа	1,1	0,25
Масса хранимого водорода, кг	3850	16680
Потери водорода от испарения, кг/ч (% в сутки)	0,95 (0,6)	1,39 (0,2)
Масса изделия, кг	35000	86300
Габаритные размеры, мм		
длина	14600	36642
ширина	3900	3806
высота	3610	3971

С целью снижения потерь на испарение, изоляционная система криогенных резервуаров выполняется многослойной и содержит вакуумное пространство. Однако при любой изоляции потери на испарение водорода существуют. Они особенно заметны

для небольших резервуаров с высоким отношением поверхности к объему. В таблице 4.3 представлены скорости испарения водорода из контейнеров разных объемов. Из таблицы 4.3 видно, что с увеличением объема резервуара, скорость испарения водорода уменьшается.

Таблица 4.3

### Скорости испарения водорода из резервуара разного объема

Скорости испарения из систем хранения жидкого водорода	
Объем контейнера (м <sup>3</sup> )	Скорость испарения в день, %
50	0,4
100	0,2
20 000	0,06

В таблице 4.4 приведено сравнение методов хранения газообразного и жидкого водорода с некоторыми горючими.

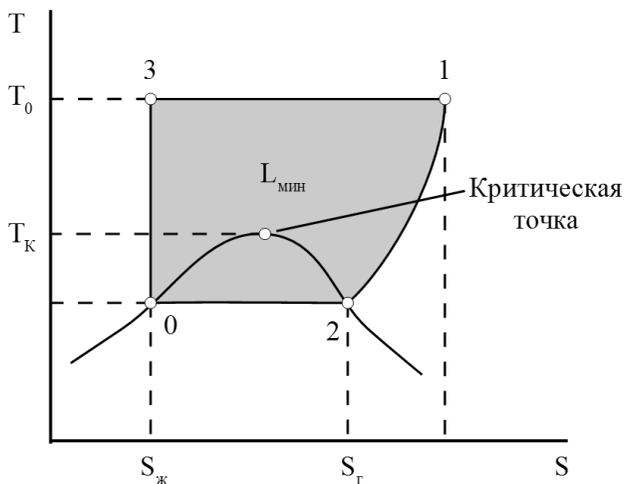
Таблица 4.4

### Сравнение методов хранения газообразного и жидкого водорода с некоторыми горючими

Наименование горючего	Чистое горючее		Горючее вместе с контейнером	
	кг	м <sup>3</sup>	кг	м <sup>3</sup>
Водород газ (1 т = 4,1 т у.т. 15 МПа, 300 К)	244	18,10	230800	25,60
Водород жидкий (0,1 МПа, 20, 4 К)	244	3,50	1860	12,20
Бензин (1 т = 1,64 т у.т.)	610	0,85	690	0,91
Метанол жидкий (1 т = 1,64 т у.т., 0,1 МПа)	1280	1,61	1360	1,67
Аммиак жидкий (1 т = 0,83 т у.т., 300 К)	1210	1,77	1930	3,30
Метан газ (1 т = 1,71 т у.т., 15 МПа, 300 К)	585	5,50	6400	7,80
Метан жидкий (0,1 МПа)	585	1,40	750	5,60

**Пример. 4.2.** Определить минимальную работу ожижения водорода, если в начале процесса водород находится при температуре окружающей среды 300 К и при давлении 0,1 МПа.

**Решение.** Рассмотрим процесс ожижения водорода в T-S координатах (рис. 4.4):



**Рис. 4.4.** Изобара 1–2 соответствует охлаждению газа до начала конденсации, изотерма 2–0 – конденсации газа.

Площадь ниже 1–2–0 эквивалентна количеству теплоты, которое необходимо отвести от газа при его сжижении, а площадь внутри контура 1–2–0–3 (1–3 – изотермическое сжатие газа, 3–0 – адиабатическое его расширение) характеризует термодинамически минимальную работу  $L_{\min}$ , необходимую для ожижения

Минимальная работа при ожижении при изобарном процессе определяется как:

$$L_{\min} = T_0 \Delta S - q_k = T_0 (S_g - S_{ж}) - (h_g - h_{ж}),$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды;  $S_g$  и  $S_{ж}$  – энтропии газа и жидкости;  $h_g$  и  $h_{ж}$  – энтальпии газа и жидкости соответственно.

При  $T_0 = 300$  К и давлении 0,1 МПа для газообразного водорода находим по T–S диаграмме:  $S_g = 70,13$  кДж/(кг·К);  $h_g = 4228,67$  кДж/кг.

Для жидкой фазы водорода при давлении 0,1 МПа:  
 $S_{\text{ж}} = 18,21 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;  $h_{\text{ж}} = 293,01 \text{ кДж}/\text{кг}$ .

Часто, в таблицах указаны значения энтальпии и энтропии в калл/г и калл/г·К, для перевода в кДж/кг и кДж/кг·К используем коэффициент перевода 1 калл = 4,1868 Дж.

Тогда,

$$L_{\text{min}} = 11640 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 3,2 \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{кг}}.$$

**Ответ:** 3,2 кВт·ч/кг.

#### 4.1.4. Хранение водорода в гидридах

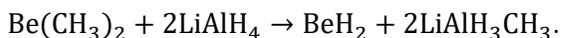
Наиболее компактным и безопасным химическим методом аккумулярования водорода, является хранение водорода в связанном состоянии в гидридах металлов, сплавов или интерметаллических соединений (ИМС). Метод отличается от представленных выше и предполагает создание устройств хранения водорода, удовлетворяющих конкретным техническим задачам за счет варьирования состава используемой металлической матрицы.

*Гидриды* – соединения водорода с металлами или имеющими меньшую электроотрицательность, чем водород, неметаллами. Различают простые (бинарные) гидриды, комплексные гидриды, гидриды интерметаллических соединений.

Металлы могут соединяться с водородом и образовывать гидриды металлов с помощью трех различных типов связей: (1) ионных, (2) ковалентных и (3) металлических.

*Ковалентные гидриды* – это соединения водорода и неметаллов. Здесь атомы с близкой электроотрицательностью имеют общие электронные пары. В общем случае ковалентные гидриды имеют низкие температуры плавления и кипения. Формально принято считать все соединения неметаллов с водородом ковалентными гидридами ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) Из-за слабых ван-дер-ваальсовых сил между молекулами большинство ковалентных гидридов являются жидкими или газообразными при комнатной температуре, а те, что являются твердыми, термически нестабильны. Примерами ковалентных гидридов являются вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), гидрид кремния (моносилан) ( $\text{SiH}_4$ ), борогидрид

алюминия  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , метан ( $\text{CH}_4$ ) и другие углеводороды. Ковалентные гидриды не могут быть образованы прямым взаимодействием газообразного водорода и элемента, для их синтеза необходимо использовать сложные химические реакции. Из-за этой трудности в синтезе ковалентные гидриды не являются хорошими кандидатами для хранения водорода. Также к ковалентным гидридам относят соединения водорода с металлами – Al, Be, Sn, Sb. Среди них интерес для хранения водорода, представляют гидриды Al и Be. Однако ковалентные гидриды не образуются при прямом взаимодействии водорода с металлом, для их синтеза используют методы препаративной («мокрой») химии. Например, гидрид бериллия получают взаимодействием диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира:



*Ионные гидриды* – это солеобразные соединения с ионным типом связи. К ним относятся бинарные гидриды всех щелочных металлов и щелочноземельных металлов от кальция до бария, кроме магния. Такие гидриды активно реагируют с кислородом и влагой воздуха; при взаимодействии с водой выделяют водород (реакция сопровождается выделением тепла).

В этих соединениях водород существует в виде отрицательно заряженного гидрид-аниона ( $\text{H}^-$ ) и может рассматриваться как член ряда галогенов, а металл существует в виде положительно заряженного катиона. Поэтому многие физические свойства, такие как твердость, хрупкость, оптические свойства и кристаллические структуры, аналогичны соответствующим галогенидам. Гидриды щелочных металлов имеют хлоридную структуру натрия, а гидриды щелочноземельных металлов-хлоридную структуру бария. Типичными бинарными ионными гидридами являются гидрид калия  $\text{KH}$ , гидрид натрия  $\text{NaN}$  и гидрид кальция  $\text{CaH}_2$ . Ионные гидриды обладают высокой проводимостью чуть ниже или в точке плавления. Комплексные ионные гидриды, такие как алюминиево-литиевый гидрид  $\text{LiAlH}_4$  и боргидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ , используются в промышленности в качестве восстановителей. В целом, бинарные ионные гидриды являются слишком стабильными для хранения водорода, за исключением магния. Однако гидрид

магния не является истинным ионным гидридом. В гидриде магния взаимодействие между водородом и магнием частично ионное и частично ковалентное. Таким образом, гидрид магния следует рассматривать как переходный гидрид между ионными и ковалентными гидридами. Он также представляет интерес для хранения водорода.

Большинство гидридов, которые могут быть использованы для хранения водорода, имеют металлическую природу. *К металлическим (металлоподобным) гидридам* относят гидриды переходных и редкоземельных металлов. В этих гидридах водород действует как металл и образует металлическую связь (водород отдает свой электрон в зону проводимости металла). В результате такого взаимодействия металлические гидриды сохраняют свойства металлов и обладают высокой тепло- и электропроводностью. Однако, в отличие от металлов, они довольно хрупкие. Гидриды металлов имеют большое разнообразие стехиометрических и нестехиометрических соединений и образуются в результате прямой реакции водорода с металлом или электрохимической реакции. Примерами гидридов металлов являются  $\text{PdH}_2$ ,  $\text{TiH}_2$  и  $\text{ThH}_2$ . Приведенная выше классификация отражает общие закономерности физико-химического взаимодействия водорода с металлами и ее не следует воспринимать слишком буквально. На самом деле большинство гидридов металлов имеют смешанный тип связей. Например, гидрид магния имеет ионно-ковалентный вид связи, а дигидриды и тригидриды редкоземельных металлов нестехиометрического состава имеют металлический вид связи, а при приближении к стехиометрии  $\text{MeH}_3$  связь обретает ионный характер.

*К комплексным гидридам* относятся известные алюмогидриды, борогидриды металлов, гидриды на базе амидов металлов и другие. Алюмогидриды, или аланаты, содержат ион  $[\text{AlH}_4]^-$ . Энергично взаимодействуют с водой, выделяя водород. Борогидриды, или боронаты, – это комплексные соединения, содержащие группу  $[\text{BH}_4]^-$ . Некоторые представители комплексных гидридов, перспективные для аккумулялирования водорода, будут подробно рассмотрены далее.

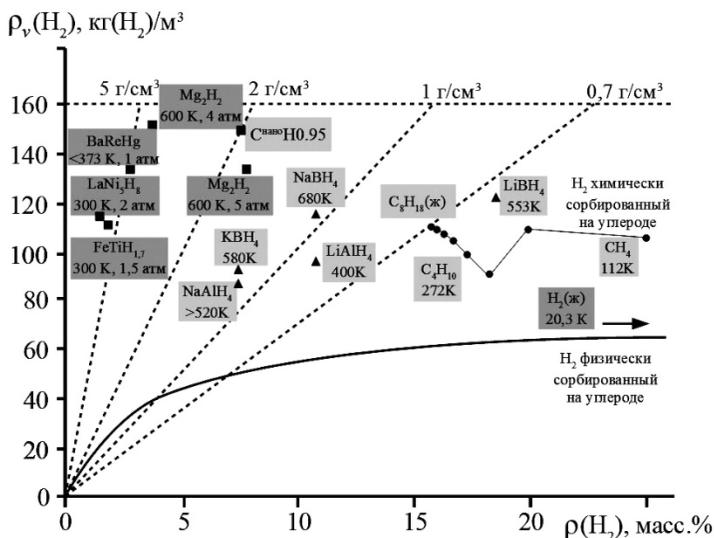


Рис. 4.5. Хранение водорода в массовых и объемных единицах. Сравнение гидридов металлов и углеводородов

**Гидриды металлов, сплавов, интерметаллидов.** Одним из важных групп гидридов для практического применения являются гидриды интерметаллических соединений (ИМС). Гидриды ИМС можно представить общей формулой:  $A_mB_nH_x$ , где  $A_mB_n$  – соединение двух и более металлов, по крайней мере, один из которых (А) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (В) в обычных условиях с водородом не взаимодействуют.

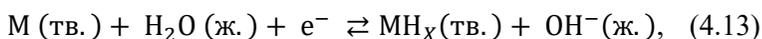
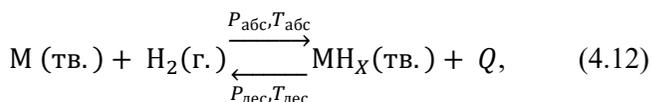
Гидридообразующие ИМС классифицируют по соотношению  $m/n$ . Наибольшее практическое значение представляют гидриды типов:  $AB_5$  (структурный тип  $CaCu_5$ ),  $AB_2$  (фазы Лавеса),  $AB$  ( $CsCl$ ),  $A_2B$  ( $B_2Al$ ). В соединениях  $AB_5$  элементом А является редко-земельный металл и Са, в  $AB_2$  и  $AB$  – элементы подгруппы титана, в соединениях  $A_2B$  – магний. Компонент В – преимущественно переходные металлы (Fe, Co, Ni, Mn, Cr...).

Исходя из прочности связей, гидриды металлов в широком смысле подразделяются на две категории: (1) *обратимые* и (2) *необратимые*. Примерами обратимых гидридов металлов являются следующие:

–  $AB_5$  (например, никель-металлогидридные аккумуляторы с обратимой емкостью 1–1,25 масс. %  $H_2$ );

- АВ<sub>2</sub> (1,3 обратимых масс. % емкости H<sub>2</sub>);
- АВ (например, TiFe с обратимой емкостью 1,5% масс. H<sub>2</sub>);
- А<sub>2</sub>В (например, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> с обратимой емкостью 3,3–7,0 масс. % H<sub>2</sub>);
- АВ<sub>3</sub>, А<sub>2</sub>В<sub>7</sub>.

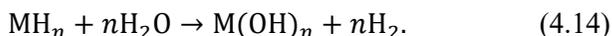
Хранение водорода в гидридах металлов и его выделение из них может быть осуществлено прямым взаимодействием металла или интерметаллида с газообразным водородом или электрохимически с использованием обратимой реакции:



где М – гидридообразующий сплав; где  $x = 1 \dots 5$ ; Q – теплота реакции.

Для большинства металлгидридных приложений (хранение и транспортировка водорода), реализуется газофазный процесс (4.12). Реакция (4.13) реализуется в электрохимических процессах в химических источниках тока с металлгидридными электродами.

Необратимая реакция выделения водорода может быть осуществлена, например, гидролизом:



Процесс по реакции (4.12) можно направлять в ту или другую сторону и менять его скорость, регулируя температуру или давление. При обратимом хранении водорода в гидридах металлов и интерметаллидов повышение давления газообразного водорода и понижение температуры смещают равновесие в сторону образования гидрида, при этом реакция протекает экзотермически с выделением тепла. Энтальпия реакции  $-\Delta_r H^0_{298}$ , в расчете на 1 моль H<sub>2</sub>, может изменяться от 25 до 75 кДж/моль. При понижении давления и повышении температуры происходит диссоциация молекул водорода (реакция дегидрирования, десорбция), реакция протекает эндотермически с поглощением тепла.

Рассмотрим процессы образования гидридов металлов и ИМС более подробно.

Основные стадии обратимого взаимодействия водорода с металлами (интерметаллидами):

- массоперенос водорода в газовой фазе;
- физическая сорбция водорода на поверхности;
- хемосорбция на активных центрах поверхности, приводящая к диссоциации молекул водорода;
- переход атомов с поверхности в объем;
- диффузия атомов водорода в объеме с образованием твердого раствора ( $\alpha$ -фаза);
- формирование гидрида ( $\beta$ -фаза).

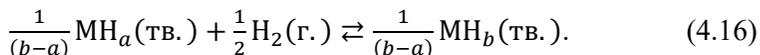
Типичные (идеализированные) изотермы реакции (давление – концентрация), а также кривые Вант Гоффа приведены на рис. 4.6.

На начальном участке давление как функция концентрации водорода в твердой фазе растет довольно быстро. Эта область соответствует растворению водорода в металле (интерметаллиде) с образованием твердого  $\alpha$  – раствора и обычно описывается законом Сивертса:

$$C = k\sqrt{P}, \quad (4.15)$$

где  $k$  – константа,  $C$  – концентрация водорода,  $P$  – его давление во внешней среде.

После достижения некоторого верхнего предела концентрации водорода  $a$  в насыщенном твердом растворе ( $\alpha$ -фазе) дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием гидрида ( $\beta$ -фазы) с концентрацией водорода  $b$  ( $b > a$  рис. 4.7), исходя из этого реакция имеет вид:



В соответствии с правилом фаз Гиббса процесс является равновесным при постоянном давлении десорбции водорода ( $P_d$ ), что соответствует появлению плато на изотерме «давление – концентрация» (рис. 4.6). После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода осуществляется путем образования твердого раствора гидрида в  $\beta$ -фазе, при этом равновесная концентрация водорода снова возрастает с ростом давления, асимптотически приближаясь к верхнему пределу  $C_{\max}$ , определяемому максимальной водородоемкостью материала.

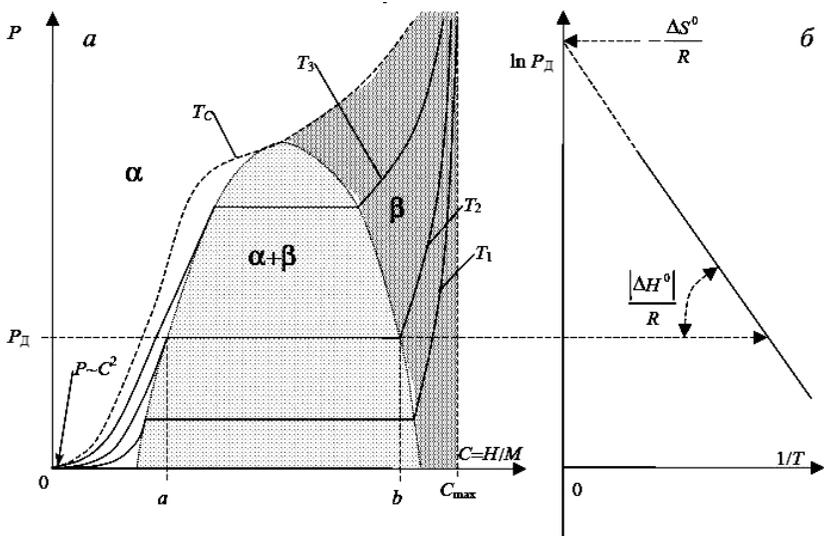
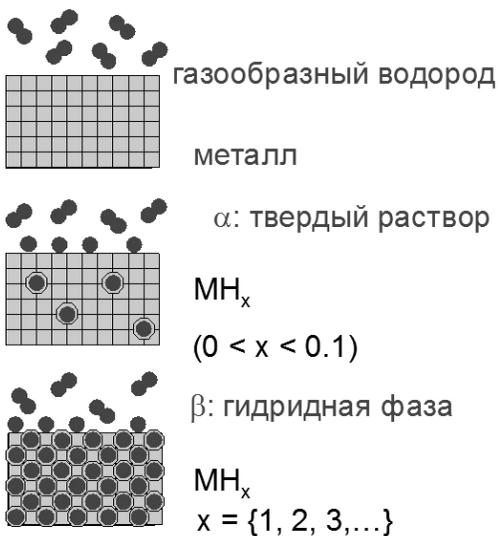


Рис. 4.6. Фазы металлгидридного хранения водорода и кривые Вант-Гоффа

Области образования гидрида соответствует «плато» давлений (в реальных системах наблюдается отклонение от горизонтальности); дальнейшее повышение давления с ростом концентрации соответствует растворению водорода в гидриде. С повышением температуры равновесное давление увеличивается. Концентрация водорода приближается к максимальной величине, определяемой водородоемкостью металла.

Исходя из условия равновесия в области плато (равенство химических потенциалов водорода в газовой и в двух твердых фазах) выведено известное соотношение Вант-Гоффа для температурной зависимости давления плато:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{д}}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (4.17)$$

где  $P_{\text{д}}$  – равновесное давление на «плато», атм;  $P_0$  – стандартное давление,  $P_0 = 1$  атм.,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  – соответственно стандартные энтропия и энтальпия гидридообразования, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода.

Зависимость от  $1/T \ln P_{\text{д}}$  представляет собой прямую с наклоном, пропорциональным  $\Delta H^0$ , отсекающую на оси давления (при  $1/T = 0$ ) отрезок, пропорциональный значению  $\Delta S^0$  (рис. 4.7).

Концентрационные пределы ( $a$ ,  $b$ ) существования двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области плато давления зависят от температуры. Они сближаются по мере роста температуры и стягиваются в одну точку, когда температура достигает некоторого критического значения  $T_{\text{кр}}$ . При этом плато вырождается в точку перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в виде  $\alpha$ -фазы.

С точки зрения практического применения наиболее важной характеристикой гидридообразующих металлов и интерметаллидов является зависимость между равновесным давлением, концентрацией водорода и температурой (P–C–T-диаграмма). В справочной литературе, как правило, приводятся основные характеристики P–C–T-диаграммы: водородоемкость гидрида, стандартные энтальпия и энтропия гидридообразования, определяющие температурную зависимость  $P_{\text{д}}$ . Энтальпия  $\Delta H^0$  принимается примерно равной тепловому эффекту  $Q$  реакции, взятому с обратным знаком.

Энтальпии (теплоты реакции) гидрирования и дегидрирования являются весьма важными параметрами с практической точки зрения при создании металлгидридных систем аккумулярования. Следует отметить, что из-за наличия гистерезиса для некоторых систем эти теплоты несколько различаются. Однако это различие для большинства систем не превышает 10%. Следует отметить, что для многих систем «плато» в координатах  $P_{H_2} - (H/M)$  не параллельно оси состава, т.е. процессы сорбции-десорбции на «плато» осуществляются при переменном давлении водорода. Наклон «плато» связан с наличием различного рода неоднородностей в системе: как мелкомасштабных — на расстояниях, сопоставимых с размерами частиц металлического порошка (сегрегация примесей, неоднородность микроструктуры, наличие окисных пленок и т.д.), так и крупномасштабных — на расстояниях порядка размеров всего устройства для аккумулярования (наличие градиентов температуры, неоднородностей размеров частиц и т.д.). Наклон участка «плато», определяемый мелкомасштабными неоднородностями, может быть снижен до некоторого минимального уровня путем проведения ряда дополнительных технологических операций при подготовке активированного порошка ИМС. Остаточный наклон, определяемый мелкомасштабными неоднородностями, неустранимыми при измельчении и активирования порошка сплава, является характерной для каждого конкретного сплава величиной и должен учитываться при проектировании соответствующих устройств. Этот наклон «плато» может быть измерен в квазистатических («равновесных») экспериментах при исследованиях свойств сплавов и характеризуется обычно параметрами:

$$\xi = \frac{d(\ln p_d)}{d(H/M)}$$

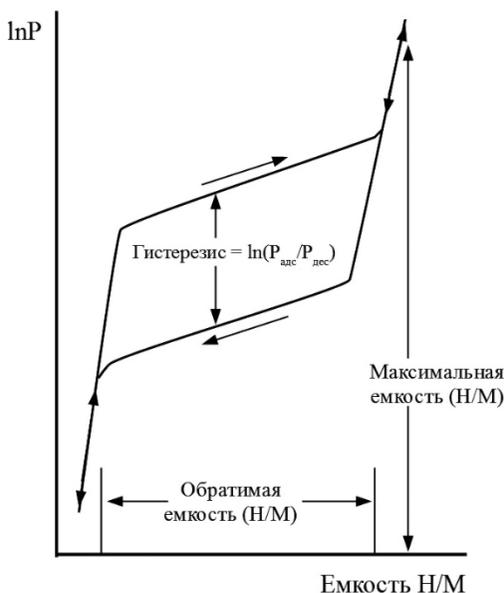
или

$$m = \frac{\ln(p_d)_A - \ln(p_d)_B}{(H/M)_B - (H/M)_A}. \quad (4.18)$$

Наклон участка «плато», связанный с крупномасштабными неоднородностями, определяется, главным образом, конструкцией аккумулирующего устройства, способом его нагрева и охлаждения, требуемой скоростью поглощения и выдачи водорода и т.д.

и может быть установлен только в результате испытаний элементов конкретных систем хранения.

Особенностью образования металлгидридов является наличие гистерезиса процессов сорбции и десорбции. Гистерезис – это сложное явление, при котором плато поглощения находится под более высоким давлением, чем плато десорбции, образуя, таким образом, петлю гистерезиса, как показано на рис. 4.7.



**Рис. 4.7. Гистерезис изотермического поглощения/десорбции**

Таким образом, существует два набора термодинамических параметров, которые соответствуют каждому плато.

Количественно гистерезис представлен разницей свободной энергии:

$$\Delta G_{\text{гист}} = RT \ln \left( \frac{P_{\text{абс}}}{P_{\text{дес}}} \right), \quad (4.19)$$

где  $P_{\text{абс}}$  и  $P_{\text{дес}}$  – давление поглощения и десорбции соответственно.

Для практического применения гистерезис является важной особенностью, поскольку он оказывает влияние на рабочее давле-

ние системы хранения водорода. Это может привести к опасным последствиям при эксплуатации системы хранения водорода из-за необратимой деформации материала системы при поглощении и десорбции водорода. В большинстве случаев гистерезис должен быть как можно меньше. Это может быть достигнуто путем замены компонентов составляющих ИМС и термообработки.

С прикладной точки зрения металлгидриды в зависимости от температуры, при которой равновесное давление разложения гидрида примерно 1 атм, подразделяются на *низкотемпературные* (250–370 К) и *высокотемпературные* (выше 370 К). Такое разделение достаточно условное и основано на требованиях потребителей к эксплуатационным параметрам систем хранения водорода. Вместе с тем целесообразно придерживаться этой классификации, поскольку особенности и технические характеристики металлгидридных систем хранения водорода, как правило зависят от типа гидрида.

К *низкотемпературным* относят металлгидриды с равновесным давлением водорода выше атмосферного при температурах до 100°C. Эта группа включает в себя несколько классов гидридов ИМС (AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub>, AB), а также псевдобинарные гидриды некоторых ОЦК-сплавов на основе ванадия и системы Ti–Cr. Особенности данных материалов — низкие (менее 45 кДж/моль H<sub>2</sub>) тепловые эффекты реакции и высокие скорости сорбции/десорбции водорода при умеренных давлениях и температурах. Данные материалы пригодны для создания систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами. Вместе с тем, низкотемпературные металлгидриды имеют низкую водородоемкость в пределах 1,5–2% (масс.), а потенциальный максимум (для новых ОЦК-сплавов на основе Ti–Cr) составляет 2,5–3% (масс.).

К *высокотемпературным* металлгидридам относятся прежде всего сплавы и ИМС на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлгидриды, водородоемкость — до 7,6% (масс.) для MgH<sub>2</sub> и небольшую скорость абсорбции/десорбции водорода. Абсорбция и десорбция водорода могут протекать только при повышенных (250–350°C) температурах,

поэтому данные материалы требуют высоких энергозатрат как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемпературных гидридов) теплового эффекта реакции (4.16), так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру.

Наиболее эффективными для аккумулялирования водорода оказались интерметаллические соединения и сплавы, в число компонентов которых входят металлы, способные к образованию устойчивых бинарных гидридов. Содержание водорода в бинарных гидридах, в первую очередь в гидридах легких металлов, таких как Be, Al, Mg, Ti, достаточно высоко (табл. 4.5). Однако они не могут быть использованы в качестве аккумуляторов водорода в связи с тем, что кинетика сорбции-десорбции для них очень чувствительна к наличию малых примесей в водороде и в металлах, а равновесие синтез-диссоциация устанавливается весьма медленно даже при высоких температурах и давлениях.

Таблица 4.5

#### Содержание водорода в бинарных гидридах

Гидрид	Массовое содержание, %	Плотность водорода, г/см <sup>3</sup>	$-\Delta H$ , кДж/моль H <sub>2</sub>
BeH <sub>2</sub>	18	0,151	2,09
AlH <sub>3</sub>	10	0,147	11,29
MgH <sub>2</sub>	7,6	0,112	85,27
CaH <sub>2</sub>	4,8	0,090	188,52
TiH <sub>2</sub>	4,0	0,152	144,21
VH <sub>1,5-1,9</sub>	3-4	0,15-0,20	50,16-62,70

Разработанные к настоящему времени сплавы – накопители водорода состоят из различных металлов, образующих стабильные гидриды (Mg, Ti, Zr, Nb, РЗМ и др.), и металлов, выполняющих роль катализаторов в химических реакциях (Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu и др.), но имеющих слабое сродство к водороду.

Наиболее изученным интерметаллическим сплавом и основой для сплавов, содержащих РЗМ, является сплав LaNi<sub>5</sub>. Однако лантан очень дорог и его часто заменяют мишметаллом (Mm), который содержит 25...35% La, 40...50% Ce, 4...15% Pr, 4...15% Nd, 1...7% Sm+Gd и неизбежных примесей (Fe, Si, Mg, Al). Для уве-

личения способности сплавов типа  $\text{LaNi}_5$  ( $\text{MmNi}_5$ ) к поглощению водорода, уменьшению числа циклов активации, повышению стабильности характеристик в процессе эксплуатации и снижения стоимости их легируют различными элементами (B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn). Сорбционную емкость времени сплавы – накопители водорода типа  $\text{RNi}_5$ , где R – РЗМ, удалось заметно повысить, заменив часть РЗМ на Ca (например,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ), а также путем замещения атомов никеля другими элементами (Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Si, Zn и Sn).

Интерметаллиды типа  $\text{AB}_5$  обычно образуют гидриды с равновесным давлением диссоциации в несколько атмосфер при температуре до  $100^\circ\text{C}$ . Типичным представителем  $\text{AB}_5$  является интерметаллид  $\text{LaNi}_5$ . Их достоинства – малый гистерезис, большая скорость взаимодействия, энергия активации  $\sim 15$  кДж/моль, малая чувствительность к примесям в водороде (кроме CO). Недостаток – высокая стоимость. Сплавы  $\text{AB}$  обычно содержат менее дорогие Fe, Ti, (например,  $\text{FeTi}$ ) абсорбируют до 1,8 масс. % водорода и имеют давление плато в несколько атмосфер при температурах до  $100^\circ\text{C}$ . Абсорбция и десорбция происходят в термодинамически благоприятных условиях, но требуется активация при высокой температуре. Сплавы  $\text{AB}_2$  – сплавы Лавеса – (например,  $\text{ZrV}_2$ ) имеют неплохую кинетику и дешевле, чем  $\text{AB}_5$ , но чувствительны к загрязнениям. В таблице 4.6 представлены характеристики типичных представителей гидридов разных типов.

Таблица 4.6

#### Хранение водорода в некоторых гидридах интерметаллидов

Интерметаллид	Гидрид	$\text{H}_2$ , масс. %	$p, T$
$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5\text{H}_6$	1,37	1,49 атм, 298 К
$\text{MmNi}_{4,7}\text{Fe}_{0,3}$	$\text{MmNi}_{4,7}\text{Fe}_{0,3}\text{H}_6$	1,4	1,29 атм, 293 К
$\text{ZrV}_2$	$\text{ZrV}_2\text{H}_{5,5}$	3,01	$10^{-8}$ атм, 323 К
$\text{FeTi}$	$\text{FeTiH}_2$	1,89	5 атм, 303 К
$\text{Mg}_2\text{Ni}$	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4$	3,59	1 атм, 555 К
$\text{TiV}_2$	$\text{TiV}_2\text{H}_4$	2,6	10 атм, 313 К

Главным фактором, лимитирующим скорость выделения и поглощения водорода аккумулятором, в большинстве практиче-

ски важных случаев является тепломассообмен в слоях частиц интерметаллида, а не кинетика сорбции-десорбции на отдельных частицах.

Главными трудностями, сдерживающими широкое внедрение металлгидридных аккумуляторов, в настоящее время являются: относительно большая масса среды хранения; пирофорность на воздухе некоторых сплавов, применяемых для аккумуляирования водорода, и возможность их «отравления» при относительно небольших концентрациях в водороде примесей  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$ , соединений серы, галогенов и некоторых других; необходимость в ряде случаев компримирования водорода до степеней сжатия 50/1 для обеспечения необходимых скоростей зарядки аккумулятора; относительно низкая эффективная теплопроводность среды аккумуляирования и сложность организации в ней эффективного тепломассообмена; достаточно высокая стоимость сплавов-аккумуляторов водорода. Многие выполняемые в настоящее время исследования и разработки направлены на преодоление этих трудностей.

Важнейшим фактором, определяющим благоприятные перспективы широкого внедрения металлгидридных аккумуляторов водорода, является возможность создания с их использованием систем многоцелевого назначения, выполняющих наряду с аккумуляированием водорода и другие функции: аккумуляирования и регенерации теплоты, очистки и компримирования водорода и т.д. В связи с этим технико-экономическая эффективность применения металлгидридных аккумуляторов определяется не только приведенными затратами на хранение водорода, но и экономическим эффектом, связанным с решением других задач, определяемых нуждами потребителя. В качестве многоцелевых агрегатов металлгидридные аккумуляторы удачно сочетаются с другими системами крупномасштабного хранения водорода. С их использованием могут быть созданы устройства для улавливания потерь и рекомпрессии или реожигения в комбинированных системах аккумуляирования водорода. Применение комбинированных криогенно-металлогидридных систем крупномасштабного аккумуляирования жидкого водорода позволит практически исключить потери при хранении и существенно повысить коэффициент использования жидкого водорода.

Процесс сорбции водорода интерметаллидами носит селективный характер, что дает возможность использовать металлгидриды для глубокой очистки водорода или для его извлечения из газовых смесей. Основное преимущество данной технологии по сравнению с традиционными методами является минимальное количество стадий очистки. Проведение цикла сорбции-десорбции водорода металлгидридом позволяет осуществить эти процессы в одну стадию, причем в зависимости от загрязненности исходного водорода и режима очистки объемная доля примесей в выдаваемом водороде будет составлять  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  об. %. Однако газовые примеси, присутствующие в водороде, могут оказывать существенное влияние на процесс сорбции, изменяя его емкостные и динамические характеристики.

Среди преимуществ хранения водорода в гидридах металлов можно также выделить высокую безопасность, поскольку водород хранится в твердофазном связанном состоянии, высокую объемную плотность хранения (выше, чем у жидкого водорода), возможность подбора равновесных температур и давлений реакции поглощения/выделения водорода в широком диапазоне. Среди минусов главный – низкая массовая плотность хранения (не превышающая на практике 1,5 масс. %), а также для некоторых интерметаллидов сложность в активации (необходимая процедура для первичного гидрирования материала и достижения максимальной емкости и кинетики гидрирования-дегидрирования) сплава и применение высоких температур.

Основными проблемами при конструировании гидридных систем настоящее время являются: относительно большая масса среды хранения; пирофорность на воздухе некоторых сплавов, применяемых для аккумуляирования водорода, и возможность их «отравления» при относительно небольших концентрациях в водороде примесей  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$ , соединений серы, галогенов и некоторых других; необходимость в ряде случаев компримирования водорода до степеней сжатия 50/1 для обеспечения необходимых скоростей зарядки аккумулятора; относительно низкая эффективная теплопроводность среды аккумуляирования и сложность организации в ней эффективного теплообмена (подвод и отвод тепла к/от системы хранения); достаточно высокая стоимость сплавов-аккумуляторов водорода.

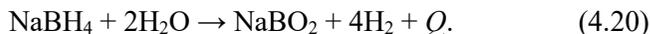
**Борогидриды.** Борогидриды имеют высокое расчетное содержание водорода, табл. 4.7.

Таблица 4.7

**Борогидриды, пригодные для хранения водорода**

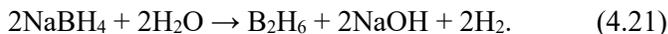
Гидрид	H <sub>2</sub> , масс. %	<i>t</i> десорбции, °С
LiBH <sub>4</sub>	18,5	300
NaBH <sub>4</sub>	10,6	350
KBH <sub>4</sub>	7,4	125
Ce(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20,8	125
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14,9	320
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16,8	44,5
LiAlH <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15,2	
Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11,6	260
Ti(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	13,0	70–90
Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,8	30
Fe(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	11,9	

Борогидрид NaBH<sub>4</sub> является одним из лучших источников водорода по схеме гидролиза. Образование водорода происходит при температуре около 300 К по реакции:



Побочным продуктом этой реакции является метаборат натрия – экологически чистое, растворимое в воде вещество. В присутствии катализатора реакция протекает очень быстро и не требует дополнительного подогрева. При этом тепло генерируется в количестве, достаточном для мгновенного испарения содержащейся в растворе воды, в результате чего водород выделяется в сопровождении водяного пара в таком объеме и под таким давлением, которого достаточно даже для работы двигателя внутреннего сгорания.

Недостатком борогидрида натрия как аккумулятора водорода является возможность образования токсичных летучих борогидридов, в частности, очень ядовитого вещества диборана по реакции:



**Пример. 4.3.** Рассчитайте объем водорода, находящийся в металлгидридном реакторе при температуре 25°C, если в реакторе находится сплав  $\text{LaNi}_5$  в количестве 3 кг. Известно, что реактор заполнен наполовину своей емкости.

**Решение.** Максимальная емкость для данного сплава составляет 1,37 % масс. (см. табл. 4.5).

Исходя из данных и определения массового содержания водорода в сплаве количество водорода, которое находится в реакторе, составляет

$$m_{\text{H}_2} = C_{\text{LaNi}_5} m_{\text{LaNi}_5} = 0,00685 \cdot 3 = 0,02055 = 20,5 \text{ г,}$$

где  $C_{\text{LaNi}_5}$  – максимальное массовое содержание водорода в сплаве.

При этом количество молей водорода:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{20,5}{2} = 10,25 \text{ молей.}$$

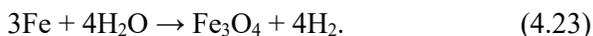
Тогда объем водорода:

$$V_{\text{H}_2} = 22,4n_{\text{H}_2} = 230 \text{ л.}$$

**Ответ.** 230 л  $\text{H}_2$ .

#### ***4.1.5. Энергоаккумулирующие вещества, при взаимодействии которых с водой образуется водород***

Классическим примером энергоаккумулирующих веществ, не содержащих водорода, но способствующих его образованию посредством гидролиза, является губчатое железо. Реакция взаимодействия губчатого железа с водяным паром при 550-600°C позволяет получить водород:



Как видно из этого уравнения, в данном случае губчатое железо косвенным образом может быть использовано для хранения и генерирования водорода, при этом необходима также вода. Молекулярная масса железа составляет 56 г, т.е. на получение 1 моля, что составляет 2 г водорода, расходуется 42 г железа и «содержание» водорода в пересчете на железо (без учета веса воды) 4,8% масс. Кроме железа, к веществам, не содержащим водо-

род, но выделяющим его при реакции с водой, относится алюминий, магний, кремний и др. элементы и их сплавы. Их гидролиз в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях. Общим недостатком этих способов получения водорода является большой расход энергии и, в частности, электроэнергии (алюминий) для регенерации исходных веществ.

В случае алюминия (молекулярная масса – 27 г) по стехиометрии



на один моль водорода требуется 18 г Al + и 36 г H<sub>2</sub>O. Таким образом Al является наиболее эффективным источником водорода («содержание» водорода в пересчете на Al составляет 11%). Реакция Al с H<sub>2</sub>O является экзотермической  $\Delta_r H^0_{298} = -418$  кДж/моль, т.е. подвода энергии извне не требуется. Транспортировка Al потребителю существенно более проста, чем транспортировка водорода.

Однако следует отметить, что выпускаемые промышленностью порошки Al взаимодействуют с H<sub>2</sub>O очень медленно, причем реагирует всего на 20...30% масс., после чего скорость процесса падает почти до нуля. Очевидно, что для переработки больших количеств Al в водород потребуется деионизованная вода, чтобы исключить пассивацию поверхности примесями. Это требует дополнительного использования электроэнергии или источника бесплатного тепла у потребителя, а так же дополнительного оборудования.

#### ***4.1.6. Носители на основе наноматериалов***

Заметная физическая сорбция водорода (после пересчета 5–10 масс. % при комнатной температуре) происходит в углеродных нанотрубках (УНТ). В настоящее время исследуют сорбцию водорода и возможности его хранения в этих и других наноструктурах (фуллеренах, одно- и многостенных углеродных нанотрубках, углеродных и графитовых нановолокнах, нанографите и композитах на его основе и др.).

Адсорбционные свойства и относительно небольшая масса делают их идеальными кандидатами для разработки эффективных транспортных средств с ТЭ, работающими на водороде. УНТ мо-

гут стать альтернативными материалами для бортового хранения водорода с потенциалом, достаточным для того, чтобы удовлетворить технические показатели по емкости хранения.

УНТ значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с углеродом. Более того, при получении однослойных УНТ образуются «связки», представляющие собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0,34 нм, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите (0,337 нм). Такая треугольная укладка НТ увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Основные отличия свойств УНТ от других углеграфитовых материалов с высокой удельной поверхностью связаны с кривизной графеновых слоев и наличием полостей внутри трубок.

В настоящее время для сорбции водорода используют и однослойные (ОСУНТ), и многослойные (МСУНТ) нанотрубки. Главным их преимуществом является то, что структура углерода практически известна, и этот аспект позволяет коррелировать экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями. Но существенным недостатком таких материалов является применение криогенных температур при адсорбции. В ОСУНТ емкость по водороду при атмосферном давлении достигает до 5% (мас.) при 77 К и менее 1% (масс.) при комнатной температуре и высоком давлении, а при использовании МСУНТ – 2,27% (масс.) при 77 К и 0,3% (масс.) при комнатной температуре.

Следует отметить, что на величину сорбционной емкости таких материалов значительное влияние оказывают способы их получения, чистота, длина, диаметр, величина удельной поверхности, предварительная термическая и химическая обработка, чистота используемого водорода, а также метод измерения емкости. Сорбционная емкость УНТ зависит не только от способа их приготовления и чистоты, но и их диаметра. Сорбция водорода в МСУНТ при 293 К и 13,5 МПа достигает максимального значения 4,6 масс. % и линейно изменяется с их диаметром.

К сожалению, многочисленные экспериментальные данные по сорбционной емкости (в отношении водорода) новых углеродных наноматериалов, полученные различными лабораториями, имеют очень большой разброс.

#### ***4.1.7. Хранение водорода в стеклянных микросферах и капиллярах***

Одним из таких методов является хранение водорода в микрокапсулированном виде. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35–65 МПа), где роль баллонов выполняют стеклянные микросферы диаметром 5–500 мкм с толщиной стенки ~1 мкм. При повышенных температурах (200–400°C) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет заправлять систему водородом.

Основная концепция использования стеклянных микросфер для бортового хранения газообразного водорода может быть описана как трехступенчатый процесс (накопление, заполнение, выделение). Вначале полые стеклянные сферы заполняются газообразным водородом при высоком давлении (35–75 МПа) и температурах от 200 до 400°C (при таких температурах стеклянные стенки становятся проницаемыми и газообразный водород заполняет сферы). Затем микросферы охлаждают до комнатной температуры и помещают в бак транспортного средства с низким давлением. И, наконец, микросферы нагревают до 200–300°C для контролируемого выделения водорода при передвижении транспортного средства.

Массовая плотность хранения водорода в стеклянных микросферах – до масс. 10%, а объемная – до 20 кг/м<sup>3</sup>, что соизмеримо с показателями для композитных газовых баллонов. Метод требует дополнительных затрат энергии на нагрев микросфер при их заправке и отборе водорода при температурах выше, чем в ТЭ с протонной мембраной (около 70–80°C). При хранении в холодном состоянии потери водорода диффузией через стенки микросфер невелики — половина содержащегося в них H<sub>2</sub> теряется через 100–110 суток.

Основной недостаток этого метода – слишком быстрое разрушение стеклянных микросфер при циклировании и транспорти-

ровке, что приводит к большим потерям водорода. Наряду с этим, скорость выделения водорода через стенки микросфер (с учетом времени нагрева) недостаточна для оперативной подачи водорода в систему.

Стекланные (и кварцевые) капилляры для хранения водорода имеют ряд преимуществ. Оптимальным является использование мультикапиллярных структур из стекла с полимерным покрытием. Такие структуры – это собранные в пучки капилляры с диаметром одного капилляра до нескольких сотен нанометров и субмикронной толщиной стенок. В этом случае прочность стекла приближается к теоретической, которая в несколько раз выше прочности стали. В таких капиллярных структурах может быть достигнуто давление водорода на уровне 100 МПа. Полимерная связка капилляров дополнительно увеличивает реальную прочность стекла за счёт нейтрализации нано-трещин на его поверхности. Капилляры могут иметь шестигранную форму, что делает их упаковку в мультикапилляре очень компактной и позволяет повысить содержание водорода до 11% масс. Геометрическая форма капилляров позволяет производить их весьма быстрое заполнение водородом («зарядку»), подавая его в мультикапилляры с одного незапаянного конца (с последующим запаиванием). При этом быстрое выделение водорода возможно, как за счет механического разрушения запаянных концов, так и путем использования специфического вентиля для заправки и подачи водорода из капилляров. К сожалению, тонкие стенки капилляров, обеспечивающие низкую массу системы хранения, проницаемы для водорода и, например, потери водорода в капиллярах из боросиликатного стекла Ругех может достигать 50% за 100 дней при исходном давлении 70 МПа. Таким образом эти высокоэффективные, с точки зрения массового содержания водорода, структуры пока не пригодны для его длительного хранения.

#### ***4.1.8. Цеолиты***

Хорошими материалами-адсорбентами водорода являются цеолиты – комплексные алюмосиликаты с высокой удельной поверхностью, известные как «молекулярные сита» и различающиеся

ся по структуре и составу (А, Rho, X, Y, в виде Ca-, K- и Na-форм). В их кристаллах при дегидратации освобождается регулярная система каналов и полостей, диаметр которых составляет примерно 0,3–1,0 нм.

Каркас цеолитов выстроен из почти правильных тетраэдров  $\text{TO}_4$ , первичных структурных единиц, где Т – атомы кремния или алюминия, О – атомы кислорода. Ионы  $\text{Si}^{+4}$  сбалансированы четырьмя ионами кислорода в вершинах тетраэдра, поэтому кремнийкислородные тетраэдры имеют электрически нейтральный заряд. При этом  $\text{Al}^{+3}$  имеет координационное число равное четырем и, по сути, алюмокислородному тетраэдру соответствует заряд  $-1$ . Электронейтральность обеспечивается благодаря катионам, расположенным возле тетраэдров. В качестве катиона выступают одно- и двухзарядные щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и органические катионы, которые входят в структуру цеолита в процессе приготовления.

Адсорбционную емкость цеолитов определяют два главных фактора: структура каркаса, а именно, доступное свободное пространство, и природа катионов, которые являются центрами связывания молекул водорода. При этом наиболее высокая адсорбционная емкость по водороду отмечается при 77 К у CaX– масс. 2,19%. У NaY ( $S_{\text{уд.}}=725 \text{ м}^2/\text{г}$ ) она немного ниже – масс. 1,8% (77 К, 1,5 МПа). Введение в ячейку ионов  $\text{Ca}^{2+}$  позволяет повысить массовую емкость по водороду, поскольку его содержание в цеолите в два раза ниже, чем однозарядных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . По-видимому, дальнейшее увеличение емкости по водороду для цеолитов весьма затруднительно, что связано с ограниченной возможностью введения внекаркасных катионов, служащих дополнительными центрами связывания водорода. Такая возможность, в свою очередь, определяется структурой цеолита. Например, в цеолитах А и Rho блокирование пор внекаркасными катионами является основным препятствием для адсорбции водорода. В цеолитах X и Y такого блокирования не происходит.

Повышение адсорбционной емкости цеолитов возможно, вероятно, лишь за счет введения в них металлов с высокой энергией связывания водорода, например, Pd(0). В этом случае водород адсорбируется в атомарном виде с образованием металл-гидридной

фазы и даже малые ячейки структуры содалита становятся проницаемыми для водорода.

Наибольший массовый показатель хранения водорода в цеолитах, например для NaX/ составляет 2,55% масс. При 77 К и 40 бар, что соответствует более чем 30 кг/м<sup>3</sup>. Потрети водорода при хранении его в инкасулированном виде в цеолитах при нормальных условиях, по оценкам, составляет около 0,1% в сутки.

По массовым и объемным показателям хранения водорода цеолиты уступают стеклянным микросферам, однако существуют и преимущества – они дешевые, имеют разработанную технологию массового производства, в них отсутствует разрушение элементов среды хранения при многократном использовании.

#### ***4.1.9. Металлоорганические каркасы***

Несколько лучшими показателями по адсорбции водорода обладают широко используемые в последнее время высокопористые металлоорганические каркасы (MoFs – metalorganicframework). Это класс микропористых полимерных материалов, структурообразующими элементами которых являются моно- или полиядерные координационные центры – ионы металлов, связанные органическими фрагментами. В качестве ионов металлов наиболее часто используются Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, а также лантаниды. В отличие от цеолитов, поры в MoFs не содержат стенок. Свободный внутренний объем MoFs определяется наличием связанных открытых каналов и полостей (менее 2 нм в диаметре) в местах пересечения этих каналов, что обеспечивает высокую удельную поверхность (S) и объем пор, который примерно вдвое превосходит объем цеолитов. Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого вещества, в частности водорода, после удаления молекул растворителя или реагента, захватываемых в процессе синтеза MoFs. Надлежащий подбор органического фрагмента позволяет регулировать размер пор MoFs. Например, все MOFs, содержащие ионы Zn<sup>2+</sup>, являются высокопористыми материалами с очень низкой плотностью. Свободное пространство в них варьируется от 55,8% в IRMOF–5 (органический фрагмент – R5–bdc) до 91,1% от общего объема у IRMOF–16 (органи-

ческий фрагмент –  $\text{tpdc}$ ), при этом плотность изменяется от 1,0 до  $0,21 \text{ г/см}^3$ . Следует отметить, что у наиболее открытых цеолитов свободное внутреннее пространство составляет не более 50% от общего объема.

Наиболее привлекательной особенностью MOFs является возможность контролировать связь структуры со свойствами. Структура металлоорганических каркасов обладает четкими геометрическими характеристиками и является гибридной: в ней сочетаются органические и неорганические составляющие (ион металла или его оксидный кластер). В связи с этим можно выделить два основных направления повышения физической сорбции водорода в MOFs: увеличение площади внутренней поверхности и/или объема пор и повышение энергии связывания водорода с металлоорганическим каркасом.

Для MOFs с высокой  $S$  ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) прямой корреляции между удельной поверхностью и поглощением водорода не существует, в отличие от большинства пористых углеродных материалов (за исключением нановолокон) и цеолитов, в которых поглощение  $\text{H}_2$  возрастает с увеличением  $S$  независимо от морфологии. Реальный вклад в адсорбцию вносит не формальная  $S$ , а общий объем микропор. Но объем микропор – не единственный фактор, определяющий их адсорбционную емкость по водороду, так как, согласно расчетам, только небольшая доля общего объема пор оказывается заполненной  $\text{H}_2$ . Следовательно, для увеличения водородоемкости следует оптимизировать геометрию пор с целью снижения незаполненного внутреннего пространства. Наиболее приемлемый материал должен иметь большой общий объем пор, диаметр которых максимально соответствует размеру молекул адсорбируемого газа. Для эффективной сорбции важно наличие не больших пор, а большое количество малых пор, по диаметру соответствующих молекуле водорода. Этого можно достичь за счет введения в полости MOFs органических или неорганических гостевых структур, которые будут формировать вторичную микропористую структуру и создавать дополнительные центры адсорбции водорода.

Большинство MOFs имеют свободное пространство между их органическими фрагментами, слишком большое для эффективной сорбции водорода и, таким образом, остается незаполненное

пространство в центре пор даже при многослойном заполнении. Уменьшить размер пор до оптимальной величины можно, изменив их форму, например, сферическую на эллипсоидную.

На сегодняшний день показатели адсорбционной емкости по водороду для MOFs более низкие, чем для современных углеродных материалов. Однако в присутствии металлов Pt-группы адсорбционные емкости по водороду MOFs и углеродных материалов становятся практически одинаковыми, что можно объяснить превалирующей ролью катализатора – нанесенного металла Pt-группы с большим сродством к водороду. Но по сравнению с углеродными материалами MOFs в качестве сорбентов водорода обладают рядом преимуществ: каналы в них абсолютно упорядочены, что обеспечивает более эффективный доступ водорода к их внутреннему пространству, поверхность внутри каналов MOFs может быть легко модифицирована для изменения их кривизны, что позволяет оптимизировать сорбционные свойства. MOFs получают в результате несложного воспроизводимого синтеза, в то время как экономически выгодное производство нанотрубок в больших количествах в настоящее время неосуществимо. Для MOFs не требуется жестких условий активации, как в случае нанотрубок, или отжига темплатта, как для цеолитов. Как правило, достаточно вакуумирования MOFs в интервале температур 25–190°C для освобождения каналов и полостей от молекул растворителя или избытка реагента.

Величины адсорбционной емкости по водороду для MOFs в среднем занимают промежуточное положение между наноуглеродными материалами и цеолитами. И хотя в настоящее время для MOFs отмечается более низкая адсорбционная емкость по водороду, чем для современных углеродных материалов, но разнообразие природы MOFs дает повод для оптимизма. Для цеолитов и углеродных материалов существует ограниченное число структурных параметров, которые можно изменять для повышения адсорбционной емкости по водороду. В случае MOFs возможно почти бесконечное варьирование их свойств за счет изменения объема и диаметра пор, поляризуемости органического фрагмента, подбора неорганических вторичных структурных единиц, стабилизации возможно большего числа координацион-

но ненасыщенных центров в металлоорганическом каркасе, изменения топологии и т.п. Именно это и позволяет надеяться на положительную динамику улучшения параметров физической сорбции водорода в кристаллических микропористых металлоорганических соединениях.

## 4.2. Транспортировка водорода

Доставка водорода является важнейшим фактором, влияющим на стоимость, потребление энергии, а также выбросы, зависящие от выбранного метода доставки. В случае централизованного производства водорода доставка к конечным потребителям включает в себя две основные фазы: *передачу водорода* (доставку от производственных установок в город, где находится конечные потребители), а также *распределение* (доставка из города к заправочным станциям или конечным потребителям). Существует три основных метода транспортировки, которые в значительной степени зависят от способа хранения:

- транспортировка газообразного водорода,
- транспортировка жидкого водорода,
- использование носителей водорода.

В последнем способе транспортировки носителем может выступать материал, который переносит водород в форме, отличной от свободных молекул  $H_2$ . Такими носителями могут быть гидриды металлов и интерметаллиды, различные наноструктуры, жидкие углеводороды или другие богатые водородом соединения (к ним обычно не относят природный газ, этанол, метанол и др., считающиеся сырьем для производства водорода).

Водород можно транспортировать по трубопроводам, а также при помощи автомобильного, железнодорожного и водного транспорта. Наиболее развита доставка на автотранспорте (криогенные автоцистерны, трейлеры со специальными трубами – контейнерами под давлением) и трубопроводная. Сжатый газообразный водород может транспортироваться к потребителю в небольших количествах и на короткие расстояния. Для больших расстояний и большого количества водорода использование трубопроводов может оказаться лучшим методом. Жидкий водород может

в значительной степени транспортироваться на большие расстояния по дороге или при помощи водного транспорта, в то время как водород, хранящийся в гидридах металлов, может транспортироваться только в небольшом количестве на короткие расстояния.

Выбор способа транспортировки водорода будет зависеть от конкретных географических и рыночных характеристик, таких как категория потребителя и потребительское поведение, плотность населения, количество заправок станций, автомобилей на топливных элементах и других водородопотребляющих агрегатов.

#### ***4.2.1. Транспортировка газообразного водорода***

##### ***Транспортировка газообразного водорода наземным транспортом в сжатом состоянии***

Газообразный водород можно транспортировать в стальных цилиндрических емкостях под давлением до 20 МПа, которые доставляют к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах. Эффективность транспортирования газообразного водорода колесным или железнодорожным транспортом в настоящее время определяется уровнем давления в транспортных емкостях и ситуацией с техническим регулированием. Так, например, в США активно используются так называемые трубные трейлеры (грузовики, перевозящие длинные цилиндрические емкости с сжатым газом с давлением в емкостях до 25 МПа с возможностью в отдельных случаях, при получении соответствующей лицензии, использовать давление до 50 МПа.

Такие грузовики в настоящее время используются промышленными газовыми компаниями для транспортирования сжатого водорода на короткие расстояния (200–300 км), а прицеп может перевозить от 2000 до 6200 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Таким образом, количество переносимого водорода находится в диапазоне 180–540 кг, в зависимости от количества трубчатых контейнеров. Обычно отношение веса такой цилиндрической емкости к водороду составляет 100–200:1. Это составляет 1–2% от общей массы грузовика ~40 тонн. Современные прицепы используют простые цилиндрические стальные или алюминиевые сосуды с возможностью хранения ~1 мас. % H<sub>2</sub>. Сосуды на основе композитных материалов

могут хранить ~550 кг  $H_2$  при 250 бар, таким образом, прицеп может перевозить до 720 кг  $H_2$  .

Несомненно, что повышение давления в данной технологии играет ключевую роль, как с точки зрения перевозимого количества водорода, так и затрат энергии на дополнительную компрессию при заправке транспорта на заправочных станциях, и перспективы данной технологии будут определяться успехами в создании композитных емкостей хранения высокого давления и водородной газовой арматуры. В условиях перспективного роста спроса на водород данная технология выглядит, как одна из оптимальных и разработана до уровня промышленных образцов.

### ***Транспортировка газообразного водорода по трубопроводам***

Транспортирование водорода по трубопроводам является наиболее эффективным и экономически оправданным методом при формировании достаточно высокого спроса на водород и распределения газообразного водорода в достаточно больших масштабах и с большими расходами (десятки тысяч  $m^3$  в час). В настоящее время трубопровод рассматривается, как наиболее дешевый способ доставки водорода на заправочные или распределительные станции с дневным потреблением выше 1000 кг внутри районов с общим потреблением 150 т в день.

Ряд трубопроводов с водородом в настоящее время используется в нефтеперерабатывающей и химической промышленности с большим количеством требований к качеству водорода для химической переработки. Протяженность трубопроводов колеблется от менее чем километра до нескольких сотен километров. Типичные рабочие давления составляют 10–30 бар при расходе 310–8900 кг/ч.

Рассматривая возможные варианты *транспортировки водорода по трубопроводам* можно выделить несколько способов:

- транспортировка по специальному трубопроводу;
- транспортировка по существующим трубопроводам природного газа или нефтепроводам;
- транспортировка по существующим трубопроводам природного газа методом подмешивания водорода в природный газ и выделение водорода у потребителя.

Водородные газовые сети также можно разделить на сети *магистрального (дальнего) и газораспределительные (ближнего) снабжения*. Сети магистрального снабжения используются для переноса значительных количеств водорода на большие расстояния, в то время как газораспределительные сети предназначены для локализованного распределения относительно небольших количеств водорода между потребителями.

Исходя из физико-химических свойств водорода (вязкость, плотность, теплота сгорания) оптимальное давление приемлемое для функционирования магистральных сетей транспорта водорода составляет 7–14 МПа. Однако из-за особенностей взаимодействия водорода с материалом трубопровода (водородное охрупчивание) рациональнее использовать давления в диапазоне 7–7,5 МПа. Для сети ближнего снабжения трубы имеют меньший диаметр и оптимальное давление водорода при транспорте водорода уже ниже и составляет 1,4–2,8 МПа. В газопроводах низкого давления ( $\leq 0,1$  МПа) скорость газа составляет 10 м/с, в то время как для магистральных сетей дальнего снабжения (при давлениях до 7 МПа) она вдвое.

Есть много примеров централизованного производства водорода для собственных нужд предприятия и транспортировки к дополнительным местам потребления. В таких случаях, как правило, используются трубопроводы относительно небольшой протяженности. Однако в мире существуют сравнительно протяженные водородопроводы.

Основным барьером расширения водородной трубопроводной инфраструктуры является высокая стоимость прокладки новых трубопроводов.

Транспортирование по трубам имеет смысл лишь тогда, когда потребление водорода велико и регулярно и за один-два года окупит строительство газопровода. Кроме этого, существуют несколько дополнительных технических барьеров, привлекающих внимание разработчиков:

- водородное охрупчивание сталей и сварных соединений;
- необходимость контроля утечек;
- необходимость снижения стоимости и повышения надежности водородных компрессоров.

Поскольку водород, как и метан не имеет запаха – необходимо также внесение одорантов. При правильном подборе одоранта возможно его отделение от смеси на месте потребления, например для предотвращения отравления катализаторов топливных элементов соединениями серы. Однако в силу того, что молекула водорода гораздо меньше молекулы любой присадки, при утечке водород будет выходить гораздо быстрее.

Одним из способов расширения транспортной трубопроводной водородной сети было бы *использование имеющейся сети трубопроводов природного газа.*

Трубопроводы для природного газа построены из стали и выдерживают максимум 30 бар для водорода. Однако остаются проблемы диффузии водорода через различные компоненты газораспределительной инфраструктуры (прокладки, фитинги и т.п.), используемые для трубопроводов природного газа.

Потенциальным решением ряда проблем, связанных с использованием водорода при транспортировке по металлическим трубам, является использование полимерных трубопроводов, прокладка которых на 20% дешевле главным образом из-за большей длины единичных несварных участков. Помимо этого, возможно также применение тонких полимерных покрытий, исключающих водородное охрупчивание. Однако при повышении давления в трубопроводе до 5–7 МПа возможно проявление эффекта диффузии водорода через структуру.

По техническим характеристикам и стоимости использование перспективных армированных пластиковых трубопроводов является альтернативной заменой стальным трубопроводам. Обычно такие трубопроводы состоят из внутренней непроницаемой барьерной трубы или лайнера, защитного и промежуточного покрытий, композитных слоев из стекло- или углеродных волокон, внешних барьерного слоя и защитного покрытия. Такие трубы обладают высокой прочностью на сжатие, выдерживают продольные деформации, что упрощает их доставку. В многослойную конструкцию могут быть установлены сенсоры с дистанционным управлением для мониторинга технического состояния в реальном времени. Для изготовления лайнеров могут применяться такие полимерные материалы как полиэтилен, полиамид, дифтористый-поливинилиден. Водородопроницаемость этих материалов определяет объем утечек водорода из трубопровода.

Следует отметить, что стоимость транспортирования водорода по трубопроводу во много раз ниже стоимости подземной передачи электроэнергии, в несколько раз ниже стоимости передачи по высоковольтным ЛЭП. Очень важно подчеркнуть малые потери газа при транспортировании водорода по сравнению с потерями электроэнергии (от 5 до 13 раз меньше). Для электроэнергии такие потери составляют примерно 6,8% от общей передаваемой энергии. При этом большая часть этих потерь, как известно, падает на распределительные сети со средним и низким напряжением. При всех обстоятельствах передача энергии по газопроводу в виде водорода на большие расстояния (2–3 тыс. км) в 2–4 раза экономичнее передачи энергии по линиям электропередач. Удельная стоимость передачи водорода снижается с увеличением дальности транспортировки. Так, при увеличении расстояния с 8 до 100 км, стоимость снижается на порядок. На рисунке 4.10 представлены соотношения между диаметрами трубопроводов, их пропускной способностью и дальности транспортировки водорода. Скорость потока водорода при одинаковых диаметрах трубопровода и одинаковом перепаде давления почти в 2,7 раза выше, чем у метана.

Теоретически необходимая мощность на транспортировку водорода  $N$  (Вт):

$$N = V_{\Pi} \Delta p = F v \Delta p = \frac{\pi}{4} D^2 v \Delta p = \frac{\pi}{4} D^2 v \frac{\rho v^2 \lambda L}{2D}, \quad (4.25)$$

где  $V_{\Pi}$  – объемный поток газа, м<sup>3</sup>/с;  $\Delta p$  – перепад давления, Па;  $F$  – сечение трубы, м<sup>2</sup>;  $v$  – скорость газа, м/с;  $D$  – диаметр трубопровода, м;  $\rho$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления,  $L$  – длина участка трубопровода, м.

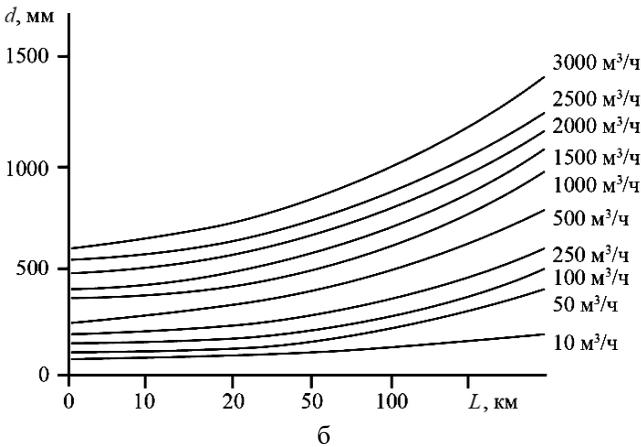
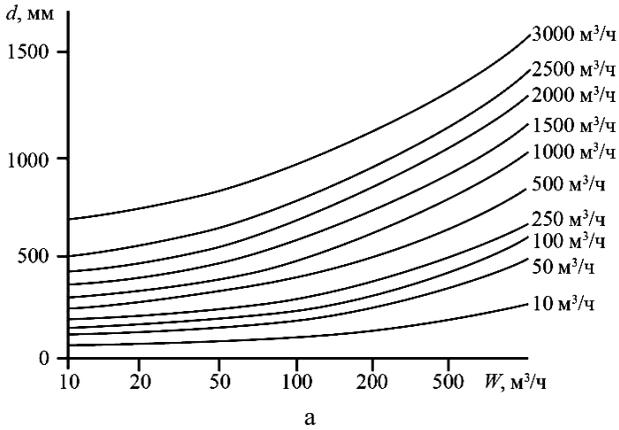
Для гладких каналов коэффициент гидравлического сопротивления  $\lambda$  можно рассчитать по эмпирической формуле Блазиуса:

$$\lambda = \frac{0,3164}{\text{Re}^n},$$

где  $\text{Re}$  число Рейнольдса,  $n = 0,25$  для турбулентного течения в трубе. Уравнение справедливо при  $\text{Re}$  менее 100 000

$$\text{Re} = \frac{vD\rho}{\eta},$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость, кг/(м·с).



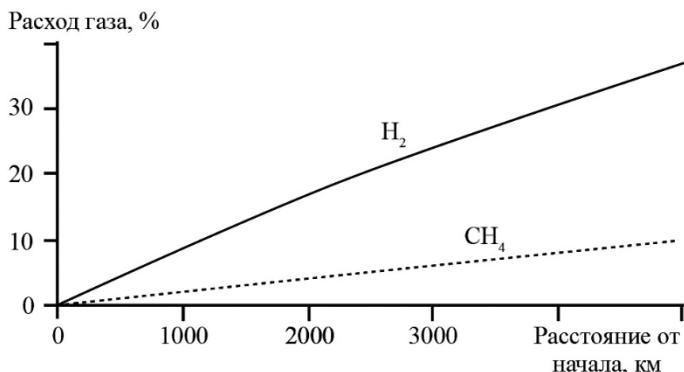
**Рис. 4.8. Соотношение между диаметром трубопроводов  $d$ , их производительностью  $W$  и дальностью транспортировки водорода  $L$  при двух соотношениях давлений:**  
 а –  $P_1/P_2=1,35$  ( $P_1=6,75, P_2=5,0$  МПа); б –  $P_1/P_2=2,67$  ( $P_1=6,75, P_2=2,5$  МПа)

Поток энергии, передаваемой по трубопроводу  $Q$ , Дж/с:

$$Q = V_{\text{п}} Q_{\text{в}}, \quad (4.26)$$

где  $Q_{\text{в}}$  – высшая теплота сгорания транспортируемого газа.

Используя формулы (4.25), (4.26), можно провести оценку энергозатрат на транспортировку водорода по трубопроводу в сравнении с природным газом при равных количествах энергии, поставляемой потребителю по одинаковым трубопроводам в форме природного газа или водорода. Расчеты показывают, что для передачи водорода по трубопроводу требуется примерно в 4,6 раз больше энергии, чем для природного газа (рис. 4.9).



**Рис. 4.9. Расход газа, требуемый для передачи по трубопроводу водорода и метана. На расстояние 2,5–4 тыс. км будет передано только 80–70% исходного водорода**

Проблему компримирования водорода нельзя рассматривать отдельно от типа конечного пользователя. Так, в случае если водород доставляется для заправки водородного транспорта, необходимо высокое давление 35–95 МПа, что потребует установки мощных многоступенчатых компрессоров водорода непосредственно на заправочной станции.

При снабжении водородом домовладений или других потребителей, использующих топливные элементы, которые не требуют высокого давления на входе, вполне возможно ограничиться давлением трубопровода на уровне до 7 МПа.

Таким образом, степень компримирования водорода и требования к надежности отличаются в зависимости от цепочки снабжения:

- трубопровод: большой расход, среднее давление (10 МПа), высокая надежность;

- газораспределительная станция: средний расход, высокое давление (35–50 МПа), высокая надежность;
- заправочная станция: средний расход, высокое давление (до 95 МПа), высокая надежность.

*Механические компрессоры* подразделяются на объемные – поршневые, диафрагменные и турбокомпрессоры. Проблемами поршневых компрессоров являются низкая надежность, загрязнители из-за применяемых смазок, высокий уровень шума и большие капзатраты. Решением могут быть безмасляные поршневые или диафрагменные компрессоры, однако, к настоящему времени эти типы компрессоров испытывают проблемы с надежностью.

Компрессоры турбинного типа успешно используются для перекачки природного газа, однако, перекачка водорода требует создания специальных типов компрессоров со скоростями вращения в три и более раз выше, чем для природного газа. Для достижения необходимых давлений компрессоры должны иметь несколько ступеней, специальные уплотнения и высокую механическую надежность.

Существуют также технологии компримирования водорода, не связанные с использованием механической энергии, а именно, электрохимические и металлгидридные компрессоры. Электрохимические компрессоры повышают давление водорода с использованием протонпроводящих мембран и электроэнергии для диссоциации молекул. Металлогидридные компрессоры используют разницу температуры сорбции и десорбции водорода для многоступенчатого сжатия в металлгидридных реакторах с разным составом гидридообразующих сплавов. Обе эти технологии в настоящее время находятся на стадии экспериментальных и опытных образцов.

Одной из возможностей резкого расширения инфраструктуры транспортировки водорода является адаптация под водород существующей трубопроводной сети природного газа. Подмешивание до 15% водорода в природный газ не потребует существенной модификации трубопроводов и всей инфраструктуры. Такие смеси с 15% водорода показали себя как весьма эффективное и более экологически чистое топливо для транспорта, чем чистый метан метан. Эта технология, известная как Power-to-gas (P2G)

сейчас активно разрабатывается для водорода, полученного электролизом с использованием избыточной энергии ветряных и солнечных электростанций, и скорее относится к технологиям аккумуляирования энергии с помощью водорода. Перевод трубопроводов природного газа на транспортировку чистого водорода потребует существенной перестройки и переоснащения всего газового хозяйства.

В настоящее время газовая промышленность в целом подготовлена к использованию водорода и его смесей с другими горючими газами. Причем технологии выделения водорода из таких смесей достаточно хорошо отработаны. Газовая сеть имеет намного больший потенциал передающей энергии, чем электросети. Несомненным преимуществом является то обстоятельство, что водород легко накапливать и хранить в наземных и подземных хранилищах под давлением, а также транспортировать по газопроводам потребителю по заданному графику потребления и в дозированных количествах.

**Пример 4.4.** По трубопроводу длиной  $L = 10$  км и диаметром  $D = 0,8$  м транспортируется водород со скоростью  $v = 10$  м/с. Рассчитать теоретически необходимую мощность на транспортировку водорода  $N$  (кВт).

**Решение.** Объемный поток водорода

$$V_{\text{п}} = \frac{\pi}{4} D^2 v = 0,785 \cdot 0,8^2 \cdot 10 = 5,02 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Число Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{vD\rho}{\eta} = \frac{10 \cdot 0,8 \cdot 0,09}{8,9 \cdot 10^{-6}} = 80900.$$

Коэффициент гидравлического сопротивления:

$$\lambda = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}} = \frac{0,3164}{16,9} = 0,0187.$$

Теоретический перепад давлений на длине трубопровода: 10 км:

$$\Delta p = \frac{\rho v^2 \lambda L}{2D} = \frac{0,09 \cdot 10^2 \cdot 0,0187 \cdot 10000}{2 \cdot 0,8} = 1050 \text{ Па}.$$

Теоретически необходимая мощность для перекачки водорода:

$$N = V_{\text{п}} \Delta p = 5,02 \cdot 1050 \cdot 10^{-3} = 5,3 \text{ кВт}.$$

#### 4.2.2. Транспортировка жидкого водорода

Транспортировку сжиженных газов в больших количествах осуществляют в специально оборудованных автомобильных и железнодорожных криоцистернах, танкерах и по криогенным трубопроводам.

Техника транспортирования водорода *автомобильным транспортом*, включая меры безопасности, в достаточной мере отработана. Технологические и конструктивные решения (в частности, высокоэффективная экранно-вакуумная изоляция) обеспечили возможность транспортировки жидкого водорода на расстояние более 1600 км.

В настоящее время для транспортировки жидкого водорода используют автоприцепы (трейлеры), приспособленные для перевозки одного длинного цилиндрического контейнера с охлажденным водородом и называются автоцистернами (или просто цистернами). Грузовики, перевозящие автоцистерны с жидким водородом, называются криогенными автоцистернами или наливными автоцистернами (автоцистерна с наливным грузом). Наливные автоцистерны, работающие при атмосферном давлении, имеют емкость около 50–60 м<sup>3</sup> и могут перевозить до 4000 кг H<sub>2</sub> с массой грузовика ~40 тонн, что составляет ~10 масс. % от общей массы грузовика.

Цистерны для жидкого водорода бывают цилиндрическими и сферическими. Обычно для снижения потерь на испарение площадь поверхности стараются уменьшить. Поэтому более крупные цистерны делают сферическими. Транспортировку жидкого водорода на расстояния более 1600 км обычно осуществляют в автомобильных цистернах.

В условиях нашей страны *железнодорожный транспорт* для перевозки жидкого водорода может играть более существенную роль, так как значительная часть РФ использует железные дороги для доставки нефтегазовых продуктов. В данном случае

можно транспортировать жидкий водород на достаточно большие расстояния. Однако на данный момент железнодорожный транспорт используют довольно ограничено. В целом, железнодорожные цистерны по конструкции мало отличаются от автоцистерн, но зато имеют большую емкость. Потери водорода примерно такие же, как и в автоцистернах.

Транспортировка жидкого водорода на большие расстояния (в том числе межконтинентальная транспортировка) может осуществляться *морским транспортом* с использованием судов, аналогичных тем, которые используются для транспортировки природного газа. Однако при транспортировке таким способом необходимы перевалочные базы для передачи водорода с водного транспорта на наземный, при этом жидкий водород из резервуаров сливают самотеком, передавливанием или при помощи насосов, что также вносит небольшие затраты энергии.

Транспортировку жидкого водорода можно осуществить также *по трубопроводу*. Для этого могут быть использованы три типа трубопроводов:

- не изолированные трубопроводы, укладываемые непосредственно в грунт.
- трубопроводы, изолированные от внешней среды различными теплоизоляционными материалами,
- трубопроводы с вакуумной изоляцией.

Наиболее распространен третий вариант. Однако использование вакуумной изоляции при транспортировке жидкого водорода на большие расстояния сопряжено с очень большими капитальными затратами и применение данного метода становится убыточным. Поэтому как правило такой метод используются при транспортировке водорода внутри предприятия.

#### ***4.2.3. Транспортировка водорода с помощью носителей***

Для транспортировки водорода могут быть использованы различные носители, такие как: жидкие углеводороды, различные адсорбенты, гидриды металлов и интерметаллидов и другие богатые водородом соединения. В данном случае, к носителям не относятся природный газ, этанол и метанол, так как они являются сырьём для производства водорода.

При выборе носителей для транспортировки водорода, они должны удовлетворять следующим требованиям:

- обеспечивать сохранность фазового состояния в заданном диапазоне температур и давлений;
- обеспечивать высокую объемную и массовую плотность по водороду;
- обеспечивать простоту и безопасность при эксплуатации.

Носители водорода можно разделить на носители многократного использования («перезаряжаемые») и однократного использования. «Перезаряжаемые» носители, содержащие водород, транспортируются на топливную станцию, где происходит выделение водорода, а затем носитель возвращают для новой заправки. К таким носителям можно отнести, например, гидриды металлов. В качестве носителей однократного применения рассматриваются такие химические соединения как аммиак и некоторые другие.

***Жидкие органические носители водорода*** (Liquidorganic hydrogen carriers, LOHCs) – это жидкости или легкоплавкие твердые вещества, которые могут быть обратимо гидрированы и дегидрированы при повышенных температурах в присутствии катализатора, табл. 4.8. Исходная структура соединений LOHC остается неизменной после высвобождения перезаряжаемого водорода. Поскольку основная структура таких соединений остается нетронутой, исключается производство нового носителя в каждом цикле. Очевидными преимуществами LOHCs являются их совместимость с существующей топливной инфраструктурой и способность хранить водород без потерь даже в долгосрочной перспективе в стандартных условиях. Чистота водорода, выделяемого из LOHCs довольно высока. Структура катализатора ориентирована на высокую селективность при достаточно мягких условиях реакции, чтобы избежать распада ковалентной углерод-углеродной связи (или связей с гетероатомами) и последующего крекинга и коксования. Некоторые химические структуры более восприимчивы к гидрированию или дегидрированию, чем другие.

В качестве LOHCs можно использовать многие циклические углеводороды, например, бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)/циклогексан (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), толуол (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) /метилциклогексан (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>), нафталин (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)/декалин (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>), дифенил(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>)/ бициклогексил (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>).

Таблица 4.8

## Жидкие органические носители водорода

Жидкий органический носитель	Водородная емкость, масс. %	Теплота десорбции, кДж/моль H <sub>2</sub>	Гидрирование			Дегидрирование											
			Катализатор	t, °C	p, атм	Катализатор	t, °C	p, атм									
Гидрированное состояние	Дегидрированное состояние	Бензол	Толуол	Нафталин	Индол	4-Аминопиридин	Пиперидин-4-карбонксамид	Пергидродибензофуран	Пергидроиндол	N-метилпергидроиндол	2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин	Катализатор	t, °C	p, атм	Катализатор	t, °C	p, атм
		68,6															
		68,3															
		63,9															
		51,9															
		56,7															
		4,7															
		6,7															
		1,8															
		5,8															
		2,7															

## Жидкие органические носители водорода

Жидкий органический носитель		Водородная емкость, масс. %	Теплота десорбции, кДж/моль H <sub>2</sub>	Гидрирование			Дегидрирование		
Гидрированное состояние	Дегидрированное состояние			Катализатор	t, °C	p, атм	Катализатор	t, °C	p, атм
2,6-диметилдекагидро-1,5-нафтиридин	Карбазол	6		Катализаторы, состоящие из металлов платиновой группы на окисленных носителях (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO и т.п.)	Широкий диапазон температур, зависит от используемого катализатора	20–70 бар, в зависимости от катализатора	на основе Ir	138	1–5
		6,7	51,1	Pd/CTF (covalent triazine framework)		5% Pd/C	170		
Додекагидро-N-этилкарбазол	N-этилкарбазол	5,8	50,6				5% Pd/C Li 4% Pd/алюминат 5% Pd/SiO <sub>2</sub> IrH <sub>3</sub> [2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(OPBu') <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	170–200	
Пергидрид N-этилкарбазол	N-этилкарбазол			Ni/C/SiO <sub>2</sub> Ni/Peneя Ru/AlO <sub>x</sub> Ru/C Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> Pt/C	120–180	50–70	Катализаторы, состоящие из металлов платиновой группы на носителях (C, AlO <sub>x</sub> , SiO <sub>2</sub> )	130–270	1

Многие из этих соединений широко используются в качестве промышленных химикатов. Однако некоторые ароматические соединения являются токсичными и легковоспламеняющимися (например, бензол и метилциклогексан), а некоторые твердыми при нормальных температурах (например, нафталин и дифенил). Емкость хранения водорода в виде циклических углеводородов находится в диапазоне 6–8 масс. %, а теплота гидрирования и дегидрирования является приемлемой и находится в диапазоне 62–71 кДж/моль  $H_2$ . В таблице 4.10 представлены наиболее перспективные жидкие органические носители водорода и условия гидрирования – дегидрирования (заправки – извлечения водорода).

Дибензилтолуол (ДБТ) и бензилтолуол (БТ) ( $C_{21}H_{20}$  и  $C_{14}H_{14}$  соответственно) – распространенные теплоносители, известные под торговыми названиями Marlotherm® SH и Marlotherm® LH соответственно. Емкость ДБТ по водороду составляет 6,2 масс.%. Один кубический метр гидрированного ДБТ содержит 57 кг ( $624\text{ м}^3$ ) водорода. Рабочая температура ДБТ находится в диапазоне от 70 до 380°C.

Толуол и метилциклогексан поддерживаются в жидком состоянии при температуре окружающей среды и давлении. Для получения газообразного водорода проводится каталитическое извлечение из метилциклогексана с образованием толуола. Толуол как побочный продукт процесса извлечения водорода многократно рециркулируется в качестве сырья для получения метилциклогексана. Гидрирование ароматических соединений является отработанным промышленным процессом, в то время как соответствующие процессы дегидрирования не так распространены, поскольку ароматические соединения легко извлекаются из сырой нефти. Дегидрирование проводят в реакторах с неподвижным слоем и при температурах свыше 400°C катализаторы подвергаются осаждению кокса, что приводит к дезактивации катализатора. Поэтому для проведения дегидрирования необходима разработка стабильных катализаторов с достаточной активностью.

Для гидрирования ароматических углеводородов используются *гетерогенные катализаторы*, например, катализаторы на основе Rh, Ru, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Mo, Mn, Nb и Ta. Из них особенно эффективны катализаторы из благородных металлов.

Бензол гидрируют до циклогексана в промышленных масштабах с использованием никеля Ренея – твёрдого микрокристаллического пористого никелевого катализатора. Бензол и монозамещенные алкилбензолы гидрированы с использованием коммерческого Ni-катализатора при 95–125°C и 20–40 атм. Толуол гидрируют при температуре 50–100°C и давлении 10–50 атм. Нафталин и толуол гидрируются с использованием Ni и Pd-Ni катализаторов, нанесенных на Si-Al подложку. Повышенная устойчивость к коксованию наблюдалась при гидрировании толуола с более высоким содержанием Ni и включением Pd в катализатор. Мягкие условия гидрирования достигнуты с помощью шламовой системы, состоящей из металлических сплавов (LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni и никеля Ренея).

*Гомогенное гидрирование* ароматических углеводородов не так распространено, как гетерогенное гидрирование из-за низкой эффективности и стабильности катализатора. Наиболее эффективными гомогенными катализаторами гидрирования ароматических углеводородов являются комплексы, содержащие Ru, Rh или Ir. Некоторые гомогенные Ru-катализаторы гидрируют бензол и его производные при температуре 90°C и давлении 60 атм с использованием растворителей в двухфазных или водных системах с частотой оборотов от 20 до 2000.

Катализаторы, используемые для дегидрирования чаще всего основаны на Pt или более дешевых Ni и Mo. Коксование может быть облегчено путем добавления второго металла, например W, Ir, Re, Rh, Pd и/или промотора, например Ca, а также путем выбора подходящего носителя, например углеродного нановолокна или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дегидрирование циклических углеводородов обычно требует относительно высокой температуры и на поверхности катализатора может образовываться углеродистый осадок за счет расщепления связи C-C ароматического кольца.

**Аммиак и его производные.** При нормальной температуре аммиак сжижается при давлении 1,0 МПа (температура сжижения аммиака составляет  $T_{сж} = 239,76$  К, критическая температура 405 К). Водород из аммиака получают посредством термокаталитической диссоциации при атмосферном давлении и температурах 600–900°C:



Эта реакция характеризуется достаточно высоким выходом водорода (примерно 17,6%) на один килограмм аммиака. Для получения 1 кг водорода необходимо 5,65 кг аммиака. Разложение аммиака начинается при температуре 270°C, а при температуре 900°C он практически полностью диссоциирует. В установках для получения водорода диссоциацией аммиака применяют катализаторы на основе окислов железа. В результате диссоциации получается газовая смесь с объемным содержанием 75% H<sub>2</sub> и 25% N<sub>2</sub> при атмосферном давлении. Энергозатраты на реакцию составляют 25–27% от низшей теплоты сгорания получаемого водорода. Массовое содержание водорода в единице объема жидкого аммиака в 1,5 раза превышает плотность жидкого водорода. При этом аммиак удобно хранить в емкостях в жидком состоянии под небольшим давлением порядка 1,5 МПа.

Технология транспортировки, разделения, хранения и утилизации жидкого аммиака доступна, но его токсичность (предельно допустимая концентрация в воздухе всего 20 мг/м<sup>3</sup>), воспламеняемость и взрывоопасность, коррозионная активность и резкий запах вызывают существенное беспокойство по вопросам безопасности. Типичный промышленный аммиак содержит ~ 27 масс. % аммиака и 73 масс. % воды, поэтому его можно безопасно транспортировать. Токсичность аммиака и неблагоприятные последствия для здоровья могут быть снижены путем его конверсии в твердый карбамид (мочевина), формиат аммония, *карбаматы* и *аммиакаты*.

Содержание водорода в безводном аммиаке достаточно высокое ~17,8 масс. %. Около 16% энергии, накопленной в аммиаке, необходимо для разложения аммиака на азот и водород. Диссоциация аммиака с Ni-катализатором требует температур выше 1000° С. При применении азотированных катализаторов MoN<sub>x</sub> и NiMoN<sub>x</sub> на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разделение аммиака может происходить уже при меньших температурах (650°C) с конверсией более 99%.

Преимущества при транспортировке водорода в форме аммиака и углеводородов на дальние расстояния по трубопроводам состоят в высокой плотности объемного содержания водорода (до 100 кг/м<sup>3</sup>). Однако в этих формах хранения водорода среда хранения используется, в основном, однократно. При этом при выделе-

нии водорода также выделяется экологически безопасный продукт (например, азот, как в случае аммиака).

**Комплексные соединения аммиака.** Аммиак может обратимо храниться в металлических комплексах солей аммония. При нагревании выделяется аммиак, связанный с центральным катионом металла. Поглощение аммиака в металлокомплексах происходит экзотермически, а его десорбция-эндотермически.

Металлокомплексы дигалогенида аммония имеют структуру  $M(NH_3)_nX_2$ , где  $M = Li, Na, Mg, Ca$  или переходный металл,  $X =$  галогенид и  $n=1-8$ . Комплексное соединение  $Mg(NH_3)_6Cl_2$  может хранить 9,7 масс. % водорода, в то время как  $Ca(NH_3)_8Cl_2$  может хранить 8,5 масс. % водорода. Для  $Mg(NH_3)_6Cl_2$  четыре молекулы аммиака высвобождаются при температуре ниже  $100^\circ C$ , а последние две молекулы аммиака ниже  $300^\circ C$ . Аммиачные комплексы с  $Ca$  и  $Sr$  начинают высвобождать аммиак уже при комнатной температуре.

Аммиак может быть поглощен в порошке  $MgCl_2$  (99%) при 6,7 барах и  $171^\circ C$  за 9 ч, но время поглощения может быть сокращено до нескольких минут при повышении давления. Хлориды аммония  $Ca$  и  $Sr$  имеют давление паров в несколько бар при температуре ниже  $80^\circ C$  и почти 0,5 бар при комнатной температуре. Стоит отметить, что при использовании хлоридов следует учитывать риск образования  $HCl$  при контакте с водой.

**Карбаматы и карбонаты аммония.** Карбамат аммония ( $H_2NCOONH_4$ ) и карбонат аммония ( $(NH_4)_2CO_3$ ) полностью разлагаются на  $NH_3$  и  $CO_2$  при температурах от  $30^\circ C$  до  $85^\circ C$ . Карбамат полностью разлагается при  $60^\circ C$ , и он обеспечивает значительно более высокий гравиметрический выход аммиака, чем карбонат. Карбонат образует бикарбонат аммония ( $NH_4HCO_3$ ) в качестве стабильного промежуточного продукта и воду в качестве побочного продукта. Карбамат аммония может образовывать карбаминую кислоту ( $H_2NCOOH$ ) в качестве нестабильного промежуточного продукта и мочевины ( $(NH_2)_2CO$ ) в качестве побочного продукта. При нагревании и охлаждении смесь карбамата аммония, карбоната аммония, промежуточных продуктов и побочных продуктов может быть получена независимо от первоначально используемой соли. После охлаждения процесс возвращается

к исходной соли аммония. Минимальная температура от 70 до 80°C необходима для предотвращения образования твердого карбамата аммония. Карбамат аммония является лучшим образцом аммиака, чем карбонат аммония, поскольку он легко разлагается, образует более высокое давление аммиака и не образует воды.

**Формиат мочевины и аммония.** Мочевина ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) производится из карбамата аммония, и она в основном используется в качестве сельскохозяйственного удобрения, а также в пищевой промышленности. Использование мочевины в системах SCR (selective catalytic reduction) в дизельных двигателях составляет несколько процентов от ее потребления. Раствор мочевины, обычно используемый в качестве источника аммиака в SCR, состоит из 32,5% мочевины и 67,5% деионизованной воды. 1 кг 32,5% раствора мочевины эквивалентен 0,184 кг аммиака. При концентрации 32,5 масс. % мочевины образует эвтектический раствор с температурой замерзания  $-11^\circ\text{C}$  (растворимость в воде составляет 50%). Растворы мочевины более высоких концентраций использовались для судовых и стационарных двигателей. Раствор мочевины прозрачен, нетоксичен и безопасен в обращении, хотя он может вызвать коррозию некоторых металлов и нанести вред морской акватории. Мочевина разлагается до  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  при температуре 160–290°C, но его гидролиз может быть завершен лишь частично даже при более высокой температуре. Разложение мочевины протекает через две стадии реакции, включающие промежуточный продукт изоциановой кислоты ( $\text{HNCO}$ ) и возможные нежелательные побочные продукты.

40%-ный водный раствор формиата аммония имеет температуру замерзания  $-35^\circ\text{C}$ . Формиат аммония при нагревании разлагается на аммиак и побочные продукты. Содержание аммиака в формиате аммония ниже, чем в мочеvine.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие основные способы хранения газообразного водорода вы знаете? В чем их особенности?

2. В чем заключается главный недостаток хранения газообразного водорода под давлением?
3. Какие сосуды используются при хранении газообразного водорода под давлением?
4. В чем преимущества и недостатки хранения водорода в жидком состоянии?
5. Что такое орто-пара-конверсия водорода? Каким образом она влияет на эксплуатацию систем хранения жидкого водорода?
6. Каким основным требованиям должны удовлетворять носители водорода?
7. На какие виды делят простые гидриды? В чем их отличия?
8. Какими преимуществами и недостатками как носитель водорода обладают амиды?
9. Назовите жидкие носители водорода. Какими преимуществами и недостатками они обладают?
10. В чем преимущества и недостатки таких носителей, как наноматериалы, полимерные материалы?
11. Какие преимущества и недостатки существуют при использовании энергоаккумулирующих веществ (Al и Fe) в качестве источника водорода?
12. Какие преимущества и недостатки существуют при использовании углеродных наноструктур для хранения водорода?
13. Какие недостатки имеются у метода хранения водорода в стеклянных микросферах?
14. Что такое молекулярные сита? Чем определяется адсорбционная емкость цеолитов?
15. Что такое металлоорганические каркасы? Какие преимущества и недостатки можно выделить для хранения водорода в MOFs?
16. Какие методы транспортировки водорода вы знаете?
17. В чем достоинства и недостатки транспортировки жидкого водорода? Как выглядит схема доставки жидкого водорода?
18. В чем различие между адиабатическим и изотермическим сжатием водорода?
19. В чем достоинства и недостатки транспортировки газообразного водорода с помощью наземного транспорта?

20. В чем достоинства и недостатки транспортировки газообразного водорода по трубопроводам?

21. Приведите пример энергоаккумулирующих веществ, при взаимодействии которых с водой образуется водород.

22. В чем заключается привлекательность транспортировки газообразного водорода по трубопроводам с точки зрения водородной экономики?

23. В чем достоинства и недостатки транспортировки водорода в носителях?

24. Какие преимущества имеют жидкие органические носители водорода перед другими носителями.

25. Какие носители водорода можно отнести к носителям многократного использования («перезаряжаемые») и однократного использования?

## 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭНЕРГИИ

### 5.1. Энергоустановки

#### на водородно-воздушных топливных элементах

##### 5.1.1. Топливные элементы. Основные положения

**Топливный элемент, ТЭ (Fuel Cell)** – электрохимическое устройство для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию за счет электрохимических реакций на электродах и непрерывно поступающих к ним извне топлива и окислителя. В отличие от тепловых электростанций, тепловая и механическая энергия здесь не является необходимой промежуточной формой для получения электрической энергии (рис. 5.1). Таким образом химическая энергия топлива не теряется при переходе от одной формы энергии в другую. В результате в энергоустановке на основе топливного элемента может быть реализован более высокий коэффициент полезного действия

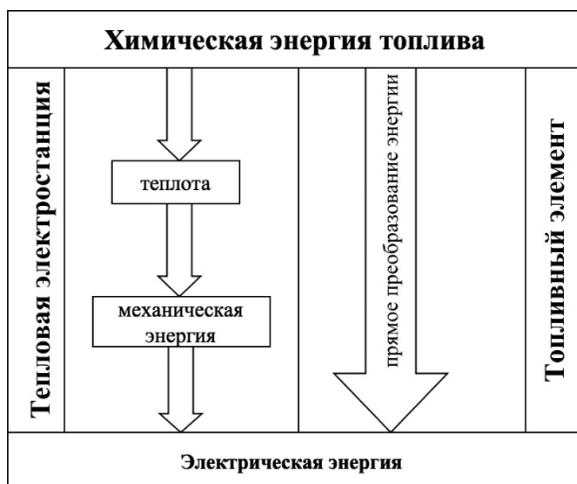
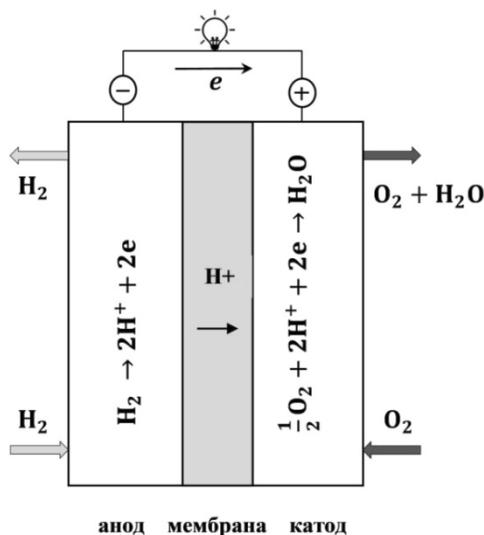


Рис. 5.1. Схема преобразования химической энергии топлива в тепловых электростанциях и энергоустановках на ТЭ

Так как топливо не сжигается при работе топливного элемента, то более правильно использовать термин восстановитель. Приведем схему (рис. 5.2) и основные уравнения электрохимических реакций на примере водородно-воздушного топливного элемента с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ).

Восстановитель (водород) окисляется на аноде с образованием электронов ( $e$ ) и протонов ( $H^+$ ). Электроны совершают полезную работу во внешней цепи, а протоны по ионному проводнику переходят на катод, где соединятся с кислородом воздуха и электронами из внешней цепи. Продукт суммарной токообразующей реакции – вода. Также выделяется теплота.



**Рис. 5.2. Основные процессы в водородно-воздушном топливном элементе с полимерной протонообменной мембраной**

Таким образом прямого контакта восстановителя и окислителя при работе топливного элемента не происходит, поэтому иногда процессы генерации электрического тока в ТЭ называют «холодным горением».

Хотя только в последнее время применение топливных элементов приобрело промышленные масштабы, они были известны достаточно давно.

Открытие и введение понятия топливного элемента относят к периоду в 1838–1842 гг. и связывают с теоретическими и экспе-

риментальными работами Гроува. Однако практической реализации эти работы еще долго не находили.

Первая, представляющая практический интерес батарея водно-щелочных водородно-кислородных топливных элементов мощностью 5 кВт была создана только в 1959 г. англичанином Ф.Т. Бэконом и позднее была принята для космической программы «Apollo». В Советском Союзе важную роль в развитии к ТЭ сыграли работы О.К. Давтяна в период 1940–1950 гг. Поздней в 1967 г. по инициативе профессора Ю.Л. Голина на Уральском электрохимическом комбинате (УЭХК) началась разработка электрохимического генератора (ЭХГ) на водно-щелочных водородно-кислородных ТЭ для Лунной программы. В 1973 г. ЭХГ «Волна» мощностью 1,5 кВт прошел полный цикл испытаний. Он мог обеспечивать орбитальный корабль электрической энергией в течение 1000 часов. Впоследствии предприятие УЭХК совместно с РКК «Энергия» наладила выпуск ЭХГ «Фотон» мощностью 10 кВт с рекордными характеристиками, созданного для космического челнока «Буран».

В дальнейшем развитию технологии ТЭ в значительной степени способствовали успехи в области теоретической и прикладной электрохимии, особенно в области электродной кинетики, электрокатализа, массопереноса в электролитах и пористых средах, разработки новых материалов и полимеров. Принята международная терминология, которая позволяет различать структурные единицы энергоустановок на топливных элементах.

**Топливный элемент единичный, ТЭ** (The Single Fuel Cell) или Мембранно-электродный блок, МЭБ (membrane electrode assembly, MEA) состоит из разделенных электролитом анода и катода. Содержит каналы для подвода-отвода реагентов, а также выделяющейся теплоты.

**Батарея топливных элементов, БТЭ** (Fuel Cell Stack) содержит два или более электрически соединенных единичных ТЭ с целью увеличения мощности. Коммутация ТЭ в фильтпрессной конструкции между концевыми плитами осуществляется через биполярные пластины (Bipolar Plate), которые обеспечивают подвод к ним реагентов и отвод продуктов реакции, также их электрическое соединение, отвод теплоты.

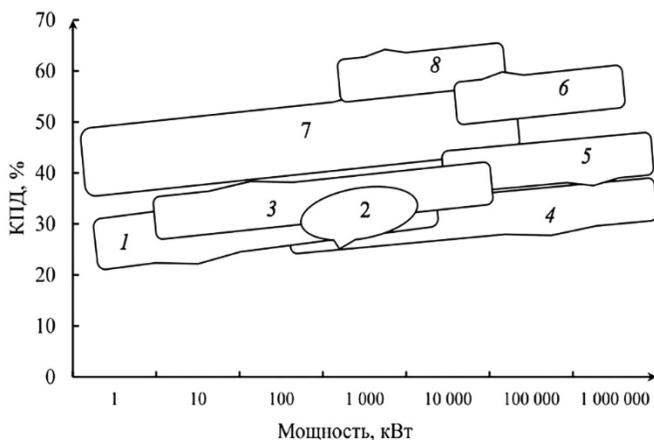
**Энергетический модуль топливных элементов, ЭМ ТЭ** (Fuel Cell Power Module) или Электрохимический генератор с топливными элементами, ЭХГ: содержит одну или несколько батарей топливных элементов в комплексе с системами, обеспечивающими его (их) функционирование (системы автоматики, термостабилизации, увлажнения газов, другие устройства).

**Энергетическая установка (энергоустановка) с топливными элементами, ЭУ ТЭ** (Fuel Cell Power System) включает в себя энергетический модуль на топливных элементах, также системы и оборудование, обеспечивающие энергоснабжение потребителя.

Сегодня основой крупномасштабной генерации электроэнергии для массового потребителя являются тепловые электростанции (на основе паровых и газовых турбин), а также атомные электростанции и гидроэлектростанции.

Для автономных потребителей средней мощности также используются электростанции на основе дизельных установок (ДУ), газопоршневых агрегатов (ГПА) и паровых турбин (ПТУ). В последнее время на рынок активно продвигаются и микротурбинные агрегаты (МТА). Использование углеводородных топлив на тепловых электростанциях сопровождается выбросом токсичных продуктов сгорания. Вместе с тем, для целей энергоснабжения потребителей малой и средней мощности (10–100 кВт) с высоким коэффициентом полезного действия (КПД) и жесткими экологическими требованиями перспективными являются энергоустановки на базе водородно-воздушных топливных элементов. Такие энергоустановки в качестве восстановителя, как правило, используют водород высокой чистоты, что определяет хорошие потребительские качества. Это более высокий КПД, отсутствие выброса токсичных веществ (единственный продукт реакции вода), они могут работать при температурах до 100°C при отсутствии вибраций и минимальном шумовом воздействии, также обладают высокой приемистостью.

При сравнении различных видов энергоустановок основным показателем является значение электрического КПД процесса преобразования химической энергии топлива в электрическую. Как видно из рис. 5.3 для мощности потребления до 1000 кВт наиболее эффективными с точки зрения электрического КПД (50–60%) являются топливные элементы.



**Рис. 5.3. КПД электростанций на базе различных силовых установок:**

1 – бензиновые ДВС; 2 – микротурбины; 3 – дизельные ДВС; 4 – паровые турбины; 5 – ГТУ; 6 – ПГТУ; 7 – ТЭ; 8 – ТЭ+ГТУ (ГибЭС)

Принята классификация топливных элементов:

**по типу электролита как среды для внутреннего переноса ионов:**

- топливный элемент с полимерной протонообменной мембраной, **ПОМ ТЭ** (PEMFC);
- фосфорнокислотный топливный элемент, **ФКТЭ** (PAFC);
- расплавкарбонатный топливный элемент, **РКТЭ** (MCFC);
- твердооксидный топливный элемент, **ТОТЭ** (SOFC);

**по уровню рабочих температур:**

**низкотемпературные (50–150°C):**

- ТЭ с щелочным топливным элементом, **ЩТЭ** (AFC);
- щелочной топливный элемент, **ЩТЭ** (AFC);
- ТЭ с полимерной протонообменной мембраной:
  - водород-воздушные, **ПОМ ТЭ** (PEMFC),
  - метанол-воздушные, **МТЭ** (DMFC),

– другие топливные элементы с жидкими реагентами;

**среднетемпературные (150–200°C):**

- фосфорнокислотный ТЭ, **ФКТЭ** (PAFC);
- высокотемпературный полимерный ТЭ, **ВПТЭ** (HTPEM);

**высокотемпературные (600–1000 °С):**

- расплавкарбонатный ТЭ, РКТЭ (MCFC)
- твердооксидный ТЭ, ТОТЭ (SOFC)

В таблице 5.1 представлены основные характеристики различных типов топливных элементов, а более полно они будут рассмотрены ниже. Выделим основные отличия энергоустановок на ТЭ от тепловых электростанций.

– Выработка электроэнергии постоянного тока здесь осуществляется не за счет сжигания гомогенной смеси топлива и окислителя, а за счет отдельного электрохимического окисления восстановителя (водорода) на аноде и электрохимического восстановления окислителя (кислорода воздуха) на катоде ТЭ.

– В качестве электродных материалов используют дисперсные углеродные материалы, нано размерные катализаторы, биполярные пластины из тонких листов стали, титана, композитов углерода (в отличие от тепловых двигателей, и энергоустановок, изготовленных в основном из литья металлов).

– Увеличение мощности энергоустановки достигается за счет увеличения площади электродов ТЭ и их коммутации в фильтпрессных конструкциях батареи топливных элементов.

– Удельной мощности (до 2 кВт/кг и до 5 кВт/л) сравнимой с удельной мощностью ДВС можно достичь при температурах до 80°С при условии использования активных катализаторов.

– Значения КПД около 50% достигается в режиме номинальной мощности, а при снижении нагрузки КПД увеличивается и может достигать 90%. Как видно из рисунка 5.4., в ДВС и ГТУ–электростанциях напротив, максимальный КПД равный 30 ... 35% достигается при номинальной нагрузке, а при частичной нагрузке заметно снижается; Это является важным преимуществом энергоустановок на ТЭ, так как например на транспортных средствах и при автономном энергоснабжении жилых объектов они в основном работают на режимах частичной мощности.

– ТЭ имеют высокую маневренность в интервале нагрузок 0 ... 100% (тепловые электростанции плохо поддаются регулированию при нагрузках до 25%).

«Нулевой» выброс токсичных веществ, продукт электрохимической реакции – вода в виде жидкости или пара.

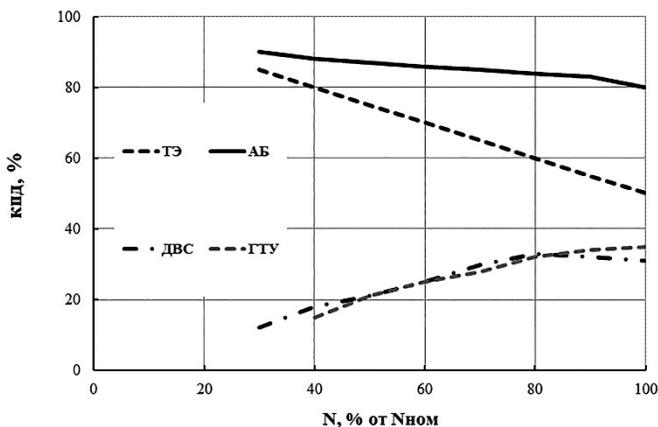
Таблица 5.1

## Типы топливных элементов [1–3]

Тип ТЭ, рус. название (англ. назв.)	ТЭ с полимерной протообменной мембраной <b>ПОМ ТЭ</b> (PEM FC)	Щелочной ТЭ <b>ЩТЭ</b> (AFC) <b>АОМ ТЭ</b> (AMFC)	Фосфорнокислотный ТЭ <b>ФКТЭ</b> (PAFC) <b>ВПТЭ</b> (HTPEM)	Расплавленнокарбонатный ТЭ <b>РКТЭ</b> (MCFC)	Твердоокисдный ТЭ <b>ТОТЭ</b> (SOFC)
топливо	водород 99,995% (PEM FC) метанол (DM FC)	Водород (чистый)	Водород (<CO 2ppm)	Водород/синтез газ	Водород/синтез газ
окислитель	воздух, кислород	кислород, воздух (без CO <sub>2</sub> )	воздух	воздух+CO <sub>2</sub>	воздух
ионный проводник	H <sup>+</sup>	ОН <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Электролит	протопроводящая полимерная мембрана (типа «Nafion»)	30% KOH в пористой матрице; полимерная анионо- обменная мембрана (АМТЭ)	– 85% фосфорная кисло- та (жидкая) в пористой матрице (PAFC); – в полимерной матрице (HTPEM)	Расплавленные кар- бонаты лития, натрия и / или калия, в по- ристой или полимер- ной матрице	<b>HT – SOFC</b> YSZ; (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub> 800 –1000°C <b>HT – SOFC</b> LSCM: LaSrGaMgO <sub>3</sub> 600 –700°C
Суммарная реакция	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ метанол: $CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
Реакции на аноде	водород: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ метанол $CH_3OH + H_2O \rightarrow$ $6H^+ + CO_2 + 6e$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow$ $2H_2O + 2e$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow$ $H_2O + CO_2 + 2e$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$	$2H_2 + O^{2-} = 2H_2O +$ $2e$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow$ $2H_2O + CO_2 + 8e$

Окончание табл. 5.1

Тип ТЭ, рус. название (англ. назв.)	ТЭ с полимерной протоннообменной мембраной <b>ПОМ ТЭ</b> (PEM FC)	Щелочной ТЭ <b>ЩТЭ</b> (AFC) <b>АОМ ТЭ</b> (AMFC)	Фосфорноокислотный ТЭ <b>ФКТЭ</b> (PAFC) <b>ВНТЭ</b> (HTPEM)	Расплавленноуглеродный ТЭ <b>РКТЭ</b> (MCFC)	Твердоокисленный ТЭ <b>ТОТЭ</b> (SOFC)
Реакции на катоде	водород: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ метанол: $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$
Рабочие температуры, °С	40–100	<100	150–200	600–700	500–1000
Диапазон мощности	<1 кВт–100 кВт	1 кВт–100 кВт	РАFC: 5–400 кВт 300 кВт (модули) жидкая кислота НТРЕМ: <100 кВт	300 кВт–3 мВт, 300 кВт (модули)	1 кВт–2 МВт
КПД	60% (окисление H <sub>2</sub> ) 40% риформинг CH <sub>4</sub>	60% (H <sub>2</sub> )	40–50%(H <sub>2</sub> )	60%(H <sub>2</sub> )	60%(H <sub>2</sub> ) 40% риформинг CH <sub>4</sub>
Применение Источники питания (ИП)	портативные ИП резервные ИП автомобили роботы, БПЛА, распределённая генерация	спец. цели космос транспорт резервные ИП	распределенная генерация стационарные установки	распределенная генерация стационарные установки новые	стационарные установки распределенная генерация гибридные схемы
достоинства	низкие рабочие температуры быстрый старт простота	низкие рабочие температуры быстрый старт	автономный высокий ресурс когенерация	подходит для ТЭЦ когенерация гибрид с ГТУ	когенерация допускает СО в H <sub>2</sub> подходит для ТЭЦ гибрид с ГТУ
проблемы	дорогие катализаторы чувствителен к примесям в H <sub>2</sub> , неэффективная когенерация	дорогие катализаторы чувствителен к примесям в H <sub>2</sub> , требуется очистка воздуха от CO <sub>2</sub>	дорогие катализаторы длительный запуск чувствителен к сере коррозия	дорогие катализаторы длительное время запуска чувствителен к сере	коррозия длительный запуск – ограниченное число отключений чувствителен к сере



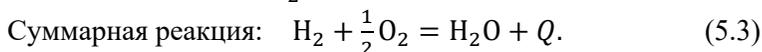
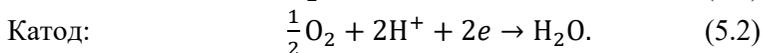
**Рис. 5.4. Зависимость электрического КПД различных энергоустановок от нагрузки**

Эксплуатационные характеристики и потребительские качества энергоустановок на водородно-воздушных ТЭ делают их конкурентоспособными для использования в сфере транспорта, робототехники, портативных источников питания, энергоустановок средней мощности для резервных и автономных источников питания, а также для стационарных электростанций большой мощности.

### **5.1.2. Термодинамические показатели водородно-кислородных топливных элементов**

Основные положения термодинамики топливного элемента как электрохимической системы изложены в разделе 2.1.

Принцип действия ТЭ на примере водородно-воздушного топливного ПОМ ТЭ основан на протекании электрохимических реакций на электродах – реакции окисления водорода (РОВ) на аноде и реакции восстановления кислорода воздуха (РВК) на катоде с образованием в качестве продукта реакции – воды:



Прямое преобразование энергии в топливном элементе дает возможность сравнивать химическую энергию и электрическую энергию для расчета термодинамических параметров. Химическая термодинамика для условий равновесия позволяет рассчитывать электродвижущую силу (ЭДС) токообразующей реакции ТЭ, теплоту (энтальпию) и термодинамический КПД, а также теоретическую потребность в реагентах.

### Электродвижущая сила топливного элемента

Электродвижущая сила (ЭДС) топливного элемента  $E_{\text{Э}}$ ,  $E_{\text{ТНЭ}}$  является важнейшей термодинамической характеристикой водородно-воздушного топливного элемента, которая определяет потенциальные возможности данной электрохимической системы для получения электрической энергии. ЭДС определяется выражением (2–31).

В таблице 5.2 представлены термодинамические характеристики водород-воздушного топливного элемента в результате токообразующей реакции (5.3) для стандартных условий.

Таблица 5.2

### Термодинамические характеристики водород-воздушного ТЭ (при стандартных условиях: $T = 298\text{К}$ , $P = 10^5\text{ Па}$ )

Токообразующая реакция	$E_{\text{Э}}^0$ В	$E_{\text{ТНЭ}}^0$ В	$\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0$ кДж/ моль	$\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0$ кДж/ моль	$\Delta_r S_{\text{ТОР}}^0$ Дж/ (моль К)	$Q_T$ кДж/ моль	$\eta_T^{\text{ТЭ}}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,229	1,48	-237,2	-285,84	-163,5	48,6	0,83

Для токообразующей реакции в  $\text{H}_2\text{--O}_2$  топливном элементе (5.3) при стандартных условиях ( $T = 298\text{ К}$ ,  $P = 10^5\text{ Па}$ ) равновесная электродвижущая сила  $E_{\text{Э}}^0$  составляет (см. пример 2.4):

$$E_{\text{Э}}^0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0}{nF} = -237,2 \text{ кДж/моль} / (96485 \text{ Кл/моль}) \cdot 2 = 1,229 \text{ В}, \quad (5.4)$$

где  $\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0$  – изменение свободной энергии (энергии Гиббса) в результате токообразующей реакции (для стандартных условий  $\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0 = -237,2 \text{ кДж/моль}$ );  $n$  – число моль-эквивалентов на 1 моль

превращенного вещества;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль.

Величину  $\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0$  можно представить как

$$\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0 = \Delta_r H_{\text{ТОР}}^0 - T \Delta_r S_{\text{ТОР}}^0, \quad (5.5)$$

тогда

$$E_{\text{Э}}^0 = -\frac{\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}}^0}{n \cdot F}, \quad (5.6)$$

где  $\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0$  – изменение энтальпии в результате токообразующей реакции, кДж/моль;  $\Delta_r S_{\text{ТОР}}^0$  – изменение энтропии в результате токообразующей реакции, Дж/(моль К).

В соответствии со вторым принципом термодинамики произведение ( $T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}}^0$ ) в уравнении (5.5) выражает ту часть полной энергии реакции (5.3), которая может быть превращена только в теплоту  $Q_T$ . Соответственно, теоретическое значение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой топливным элементом в равновесных условиях (при разряде бесконечно малым током, теплота Пельтье), выражается уравнением

$$Q_T = -T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}}^0 = -(\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0 - \Delta_r G_{\text{ТОР}}^0) \quad (5.7)$$

или

$$Q_T = n \cdot F \cdot (E_{\text{ТНЭ}} - E_{\text{Э}}), \quad (5.8)$$

где

$$E_{\text{ТНЭ}} = -\frac{\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0}{n \cdot F} \quad (5.9)$$

$E_{\text{ТНЭ}}$  – термонеутральная ЭДС топливного элемента как электрохимической системы в результате токообразующей реакции (5.3) (для стандартных условий  $E_{\text{ТНЭ}}=1,48$  В).

Термодинамические параметры ТЭ для реакции (5.3) при различных температурах приедены в табл. 5.3. Следует отметить, что они зависят не только от температуры, но фазового состояния, при котором образуется продукт реакции вода: пар или жидкость.

Таблица 5.3

**Термодинамические параметры  $H_2-O_2$  ТЭ  
при различных температурах**

Реакция	Параметры	Температура, К					
		298	400	500	700	900	1300
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(ж)}$	$E_3^0, В$	1,229	1,14	1,05	–	–	–
	$E_{тнз}^0, В$	1,48	1,47	1,46	–	–	–
	$Q_T^0, кДж/моль$	48,6	62,9	81,1	–	–	–
	$\eta_T^{ТЭ}$	0,83	–	–	–	–	–
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(г)}$	$E_3^0, В$	1,19	1,16	1,14	1,08	1,00	0,92
	$E_{тнз}^0, В$	1,25	1,26	1,26	1,27	1,28	1,29
	$Q_T^0, кДж/моль$	13,1	18,9	24,7	36,8	49,1	73,2
	$\eta_T^{ТЭ}$	0,94	0,74	0,72	0,68	0,64	0,62

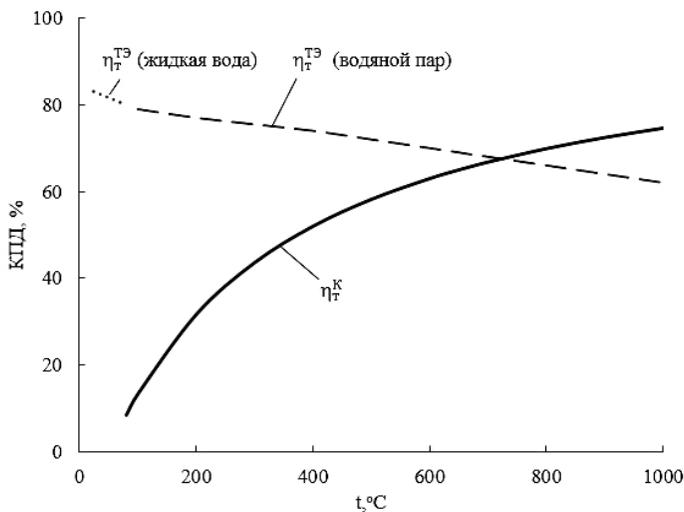
**Термодинамический идеальный КПД** топливного элемента ( $\eta_T^{ТЭ}$ ) в результате токообразующей реакции (5.3) рассчитывают по уравнению:

$$\eta_T^{ТЭ} = \frac{-\Delta_r G_{ТОР}}{-\Delta_r H_{ТОР}} = -\frac{n \cdot F \cdot E_3}{\Delta_r H_{ТОР}} \quad (5.10)$$

Например, для стандартных условий ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 10^5 \text{ Па}$ ), если вся произведенная свободная энергия Гиббса преобразуется в электричество, то **термодинамический КПД** топливного элемента  $\eta_T^{ТЭ} = 0,83$ .

Поскольку термодинамические величины  $\Delta_r H_{ТОР}$  и  $\Delta_r G_{ТОР}$  зависят от температуры, значение термодинамической эффективности топливного элемента  $\eta_T^{ТЭ}$  (при заданном давлении) также зависит от температуры (рис. 5.5). Для сравнения здесь приведена температурная зависимость термодинамической эффективности теплового двигателя  $\eta_T^K$  (КПД цикла Карно  $\eta_T^K = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$  для  $T_2 = 323 \text{ К} = 50^\circ\text{C}$ ), где  $T_1$  – температура нагревателя,  $T_2$  – температура холодильника.

Как видно из рис. 5.5. термодинамическая эффективность теплового двигателя  $\eta_T^K$  (цикл Карно) никогда не достигает термодинамического предела, но увеличивается с ростом максимальной температуры нагревателя ( $T_1$ ), при которой возможен процесс.



**Рис. 5.5. Термодинамическая эффективность топливного элемента  $\eta_T^{TЭ}$  и теплового двигателя  $\eta_T^K$  при различных температурах**

Для  $\eta_T^{TЭ}$  топливного элемента эта зависимость имеет противоположную направленность и максимальные значения  $\eta_T^{TЭ}$  находятся в области низких температур. Это показывает еще одно существенное отличие энергоустановок на базе ТЭ от тепловых электростанций. Лишь при температуре  $T_1 \sim 930\text{K}$  ( $t_1 \sim 657^\circ\text{C}$ ) значения  $\eta_T^{TЭ}$  и  $\eta_T^K$  сравниваются.

### ***Теоретический расход реагентов***

При работе топливного элемента важно, чтобы расход реагентов на единицу выработанной электрической энергии был минимальным. Расход в значительной мере зависит от природы реагентов, участвующих в токообразующей реакции. Этот параметр особенно важен для восстановителей, так как в качестве окислителя, как правило, используется более доступный воздух, точнее кислород, входящий в его состав. Удельный теоретический расход реагента  $m_q \left( \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right)$  на единицу количества электричества ( $q = n \cdot F$ ) для токообразующей реакции 5.3:

$$m_q = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (5.11)$$

Удельный теоретический расход реагента  $m_w \left( \frac{\text{г}}{\text{Вт} \cdot \text{ч}} \right)$  на единицу электрической энергии ( $W = E_{\text{Э}}^0 \cdot F$ ) для токообразующей реакции 5.3:

$$m_w = \frac{M}{n \cdot F \cdot E_{\text{Э}}^0}, \quad (5.12)$$

где  $M$  – мольная масса вещества (г/моль).

В таблице 5.4 показаны расход реагентов для электрохимических процессов, которые могут быть реализованы в  $\text{H}_2\text{--O}_2$  топливных элементах в результате токообразующей реакции (5.3) (для стандартных состояний реагентов).

Таблица 5.4

**Удельные теоретические параметры восстановителей  
и окислителей для стандартных состояний**

Токообразующая реакция	$E_{\text{Э}}^0$ , В	Реагент	$m_q$ г/А·ч	$V_q$ дм <sup>3</sup> /А·ч	$m_w$ г/Вт·ч
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 =$ $= \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,229	водород	0,0373	0,419	0,0303
		кислород	0,298	0,229	0,242
		воздух	1,42	1,191	1,154
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 =$ $= \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	1,19	водород	0,0373	0,585	0,03135
		кислород	0,298	0,144	0,251
		воздух	1,42	1,481	1,193

**5.1.3. Топливные элементы  
с полимерной протонообменной мембраной**

На сегодняшний день в технологии топливных элементов выявился лидер – это энергоустановки на основе водородно-воздушных топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (**ПОМ ТЭ**). Энергоустановки на базе таких систем уже находят применение на транспорте, а также в качестве источников автономного и бесперебойного питания потребителей. Пер-

вые ПОМ ТЭ были созданы корпорацией «General Electric» в рамках американской космической программы «Gemini» в конце 1960-х гг.

Заметный прогресс технологии ПОМ ТЭ наметился после разработки фирмой «Duro» полимерной протонопроводящей мембраны «Nafion». Замена жидкого агрессивного электролита на полимерную мембрану упростила герметизацию элемента, снизила коррозию и омические потери, обеспечила долгий срок службы ПОМ ТЭ.

Принцип действия водородно-воздушного ПОМ ТЭ основан на протекании электрохимических реакций окисления водорода на аноде (5.1) и восстановления кислорода воздуха на катоде ТЭ (5.2), переносе протонов по ионному проводнику (рис. 5.2).

### ***Компоненты топливного элемента***

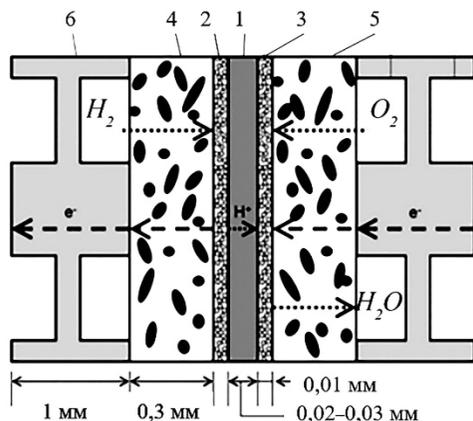
В полной мере реализовать высокие теоретические характеристики водорода как энергоемкого и экологически чистого восстановителя (табл. 5.3), а также кислорода воздуха как активного и доступного окислителя можно только за счет правильной организации процессов в самом топливном элементе, выборе его конструкции и использовании эффективных компонентов.

На рисунке 5.6 представлено схематическое изображение водородно-воздушного ПОМ ТЭ с характерными размерами основных компонентов.

Основными компонентами ПОМ ТЭ являются протонопроводящая мембрана (1), газодиффузионный электрод анода (4) с каталитическим слоем анода (2), газодиффузионный электрод катода (5) с каталитическим слоем катода (3), которые вместе составляют мембрано-электродный блок (МЭБ) ТЭ. Биполярная пластина ТЭ (6) играет роль электрического коммутатора соседних топливных элементов и, кроме того, имеет каналы для подвода газообразных реагентов к электродам и отвода продуктов реакции (воды). Реакционные газы (водород и воздух) подаются через каналы биполярной пластины 6 с тыльной стороны пористых газодиффузионных электродов (4) и (5).

Газодиффузионный электрод состоит из двух пористых углеродных слоев. Крупнопористый слой толщиной 100–200 мкм на основе гидрофобизированных фторопластом прессованных угле-

родных волокон выполняет роль конструкционного материала и пористой среды, по которой идет подвод и отвод реагентов, в том числе продукта – катодной воды. Микропористый слой толщиной 10–50 мкм выполняется на основе сажи с размерами частиц 50–80 нм и служит основой для нанесения каталитического слоя.



**Рис. 5.6. Схематическое изображение водородно-воздушного ПОМ ТЭ с характерными размерами основных элементов:**

- 1 – протонопроводящая мембрана; 2 – каталитический слой анода;
- 3 – каталитический слой катода ; 4 – газодиффузионный электрод анода;
- 5 – газодиффузионный электрод катода; 6 – биполярная пластина

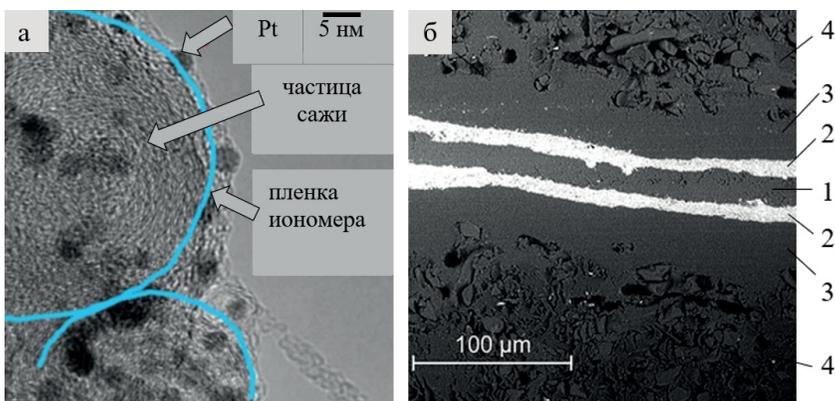
Как видно из рисунка 5.6, единичный топливный элемент имеет толщину не более 1 мм, хотя может генерировать удельную электрическую мощность до 1 Вт с 1 см<sup>2</sup> с активной поверхности электродов. Оптимизация состава и структуры каталитического слоя и газодиффузионных электродов, снижение закладки платины в электроды были сложной научной и технологической задачей и заняли несколько десятилетий интенсивных исследований. Фактически технология ТЭ является примером реализации целого набора нанотехнологий. Например, за счет использования синтеза катализатора на основе нано частиц платины и правильного формирования каталитического слоя удалось расширить зону электрохимического процесса на границе каталитического слоя и полимерной протонопроводящей мембраны, прежде всего на катоде.

Действительно, как видно из реакции (5.2), для восстановления кислорода на катоде ПОМ ТЭ ( $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ ) в каждой реакционной точке на поверхности частицы Pt катализатора одновременно должны реализоваться процессы переноса:

- по газовой поре подойти кислород  $O_2$ ;
- по ионному проводнику (иономеру) подойти протон ( $H^+$ );
- по электронному проводнику (сажа) отводится электрон ( $e$ );
- по гидрофобизированному крупнопористому слою ГДС

в каналы биполярной пластины переходит жидкий продукт реакции (вода).

Как реально выглядят увеличенные изображения каталитического центра и мембрано-электродного блока ТЭ ТПЭ показано на рис. 5.7.



**Рис. 5.7. Увеличенные изображения компонентов ПОМ ТЭ:**

а – каталитический кластер - частица углеродного носителя с Pt катализатором и иономера в каталитическом слое ТЭ; б – мембрано-электродный блок (разрез).

1 – протонообменная мембрана; 2 – каталитический слой; 3 – микропористый на основе частиц сажи; 4 – крупнопористый слой на основе углеродных волокон

Наночастицы Pt катализатора размером 3–4 нм закреплены на частице сажи, которая является не только носителем для частиц катализатора, но и электронным проводником (рис. 5.7а).

Важную роль играет пленка иономера, по которой подходит протон и благодаря которой значительно расширяется зона электрохимической реакции. Такие кластеры (20–80 нм) формируют каталитический слой, причем поровое пространство прилегающее к каталитическому слою не должно ограничивать подвод газообразных реагентов к частице катализатора и отвод жидкой реакционной воды.

### ***Формирование мембрано-электродного блока***

Катализатор в виде каталитических чернил наносится на поверхность микропористого сажевого слоя или мембраны. Для этого используются различные методы, например метод ультразвукового напыления. Кроме катализатора на основе наночастиц платины (3–5 нм) в состав каталитических чернил входят частицы сажи (например, «Vulcan XC72R»), раствор иономера (например, «Nafion»), а также растворитель (например, ацетон). В результате нанесения чернил на микропористый сажевый слой ГДС и после испарения растворителя на поверхности сажевого слоя образуется каталитический слой с пленкой иономера. Таким образом при работе ТЭ реализуется расширенная граница электрохимической реакции, выходящая за поверхность прямого контакта мембранного и платинового катализатора на поверхности микропористого слоя (рис. 5.7б). Удельная поверхность активного платинового катализатора, приготовленного таким образом имеет значения активной поверхности 50 м<sup>2</sup>/г Pt и более.

В результате горячего прессования мембрано-электродного блока (анод-мембрана-катод) (при  $P_{МЭБ} \sim 80$  кг/см<sup>2</sup>,  $t_{МЭБ} \sim 130^\circ\text{C}$ ) формируются тонкие функциональные слои с различной пористостью в нано размерном диапазоне, которые и составляют мембрано-электродный блок, т.е. топливный элемент ПОМ ТЭ (рис. 5.7б).

Развитие технологии создания мембрано-электродного блока ПОМ ТЭ идет в направлении снижения толщины мембраны, формирования мембраны из иономера непосредственно на поверхности электрода, снижения содержания платины в электроде (менее 0,05 мг/см<sup>2</sup>) и разработки не платиновых катализаторов.

Рассмотрим основные характеристики топливного элемента на примере топливного элемента с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ).

### ***Напряжение топливного элемента и его составляющие***

При работе ТЭ при плотности тока  $i$  реализуется напряжение  $U_{ТЭ}$ , которое меньше ЭДС токообразующей реакции  $E_{Э}$  на величину поляризации анода  $\Delta E_a$ , поляризации катода  $\Delta E_k$  и омического падения напряжения на мембране  $\Delta U_{ом}$  :

$$U_{ТЭ} = E_{ТЭ} - \Delta E_a - \Delta E_k - \Delta U_{ом}; \quad (5.13)$$

$$\Delta U_{ом} = \frac{i_{ТЭ} \cdot \delta_m}{\sigma_m}, \quad (5.14)$$

где  $i_{ТЭ}$  – плотность тока ТЭ ( $A/cm^2$ );  $\sigma_m$  – удельная проводимость мембраны ( $Cm \cdot cm^{-1}$ );  $\delta_m$  – толщина мембраны (см).

Основные положения кинетики электрохимических процессов на электродах и описание закономерностей различных видов поляризации напряжения приведены в разделе 2.1.

### ***Электроды и катализаторы***

Основной возможностью для снижения поляризации на электродах ТЭ и повышение его напряжения является увеличение температуры и давления реагентов, а также использование эффективных электрокатализаторов. Предпринимались многочисленные попытки поиска связи каталитической активности электрокатализаторов на основе металлов с другими их свойствами. В частности, была найдена зависимость плотности тока обмена водородной реакции от энергии кристаллической решетки металла и подтверждено, что максимальную активность имеют металлы группы платины.

Процесс восстановления кислорода на катоде ПОМ ТЭ (5.2) является наиболее сложным и дает максимальную поляризацию. В качестве катализаторов здесь используется нанодисперсная платина с размерами частиц 2–5 нм на углеродном носителе, например саже. Плотность тока обмена на платиновом катализаторе составляет  $(0,1-0,5)10^{-3} mA/cm^2$ . Высокую активность имеют смешанные каталитические композиции, например Pt–Ni/C, Pt<sub>3</sub>Co/C при содержании платины 0,05–0,2 мг/см<sup>2</sup>. Традиционные углеродные носители катализатора (Vulcan XC72R, Black Pearls BP 2000, Ketjen, Shavingan) заменяется на более устойчивые к коррозии дисперсный носитель, например HSC.

Анодный процесс окисления чистого водорода проходит более легко и с меньшими поляризациями. Нанодисперсная платина на углеродном носителе также является лучшим катализатором этого процесса, причем ее содержание может быть ниже, чем на катоде и составлять 0,02–0,1 мг/см<sup>2</sup>. Плотность тока обмена на платиновом катализаторе составляет (0,3–1) мА/см<sup>2</sup>.

Наметился новый подход в электрокатализе ПОМ ТЭ – это поиск новых тонких наноструктурированных каталитических структур, содержащих платину и высокодисперсный устойчивый носитель, который в виде каталитического слоя формируется на границе пористого электрода (ГДС) и полимерного электролита. Здесь в качестве дополнительного функционального компонента к дисперсной платине могут выступать новые формы углерода, переходные металлы, а для их формирования могут быть использованы вакуумные физические методы нанесения, например магнетронный метод. Магнетронный метод позволяет в одном технологическом процессе формировать каталитический слой ТЭ минуя многочисленные стадии синтеза Pt/C катализатора, получения из него каталитических чернил и их нанесения на ГДС. Примером может служить синтез ультратонких дисперсионных слоев платины и оксида церия (CeO<sub>2</sub>), сформированных методом магнетронного напыления на микропористом слое ГДЭ и дисперсном подслое (CN<sub>x</sub>). Такой каталитический слой катода ПОМ ТЭ проявляет высокую активность, хотя имеет толщину до 1 мкм, не содержит иономер, при этом закладка платины снижена до 0,01–0,1 мг/см<sup>2</sup>.

Современные ПОМ ТЭ продемонстрировали чрезвычайно высокую плотность мощности и десятки тысяч часов непрерывного срока службы. Например водородно-воздушный ПОМ ТЭ с удельной закладкой платины в катализаторе Pt-Co на катоде 0,1 мг/см<sup>2</sup> и в катализаторе Pt-C на аноде 0,025 мг/см<sup>2</sup> с тонкой полимерной протонопроводящей мембраной (толщина 14 мкм) имеет следующие характеристики при температуре  $t=60^{\circ}\text{C}$  и давлении газов  $P_{\text{H}_2}=0,25$  МПа:  $P_S = 1,1$  Вт/см<sup>2</sup>,  $U_{\text{ТЭ}}=0,663$  В,  $i_{\text{ТЭ}}=1,65$  А/см<sup>2</sup>. Таким образом в технологии ПОМ ТЭ даже при низком уровне рабочих температур можно реализовать высокую плотность мощности электрохимических процессов на супертонких нанострукту-

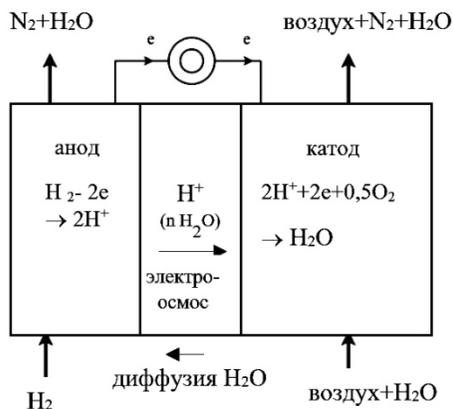
рированных каталитических слоях с оптимальными структурными и каталитическими характеристиками платиновых катализаторов без ограничений в процессах массопереноса веществ и ионов.

Содержание СО в водороде снижает активность платинового катализатора, так как СО является каталитическим ядом для анода. Установлено, что каталитические системы Pt-Sb, Pt-Ru, Pt-Sn допускают использование водорода с содержанием до 10 ppm СО без снижения активности.

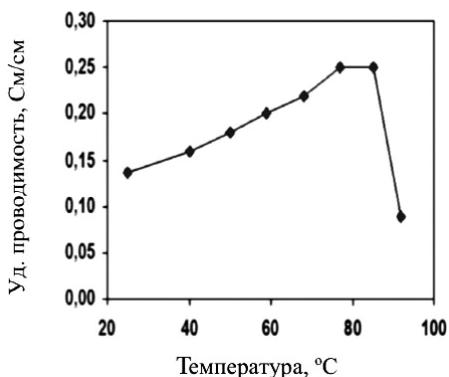
Стоимость платинового катализатора в энергоустановке ПОМ ТЭ составляет около 25%, поэтому и стоит задача снижения закладки платины в электроды при сохранении высокой удельной мощности топливного элемента и его ресурса. В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования по поиску возможности полной замены платины в катализаторах ПОМ ТЭ. В частности, обнадеживающие ВАХ ПОМ ТЭ получены при использовании катализаторов на основе синтезированных соединений Co-N-C, а также Fe-N-C.

Полимерная протонообменная мембрана (ПОМ) является важным компонентом ПОМ ТЭ. Она должна иметь высокую ионную проводимость и при этом надежно разделять анодное и катодное пространство и не допускать прямого взаимодействия водорода и кислорода. Первая коммерчески доступная ПОМ «Nafion» была разработана фирмой «Duro» в 1960–1970 гг. для процесса электролиза воды (см. раздел 2.4), но также успешно применяется до сих пор в ПОМ ТЭ.

Как видно из рис. 5.8а, процесс в ПОМ ТЭ сопровождается электроосмотическим процессом переноса воды от анода к катоду, ( $0,5-1$  молекул  $H_2O/H^+$ ), при этом реакционная вода также образуется на катоде. Таким образом возможно осушение анодной стороны мембраны, особенно при повышении температуры, когда поток горячего воздуха может уносить влагу из мембраны. Как видно из рис. 5.8б, при температуре  $t \geq 80^\circ C$  мембрана теряет проводимость за счет потери воды иономером, при этом мощность ТЭ резко снижается. Поэтому при работе ПОМ ТЭ обычно проводят принудительное увлажнение реакционных газов, а если увлажнение не применяется, то снижают рабочую температуру до  $40^\circ C$ .



а



б

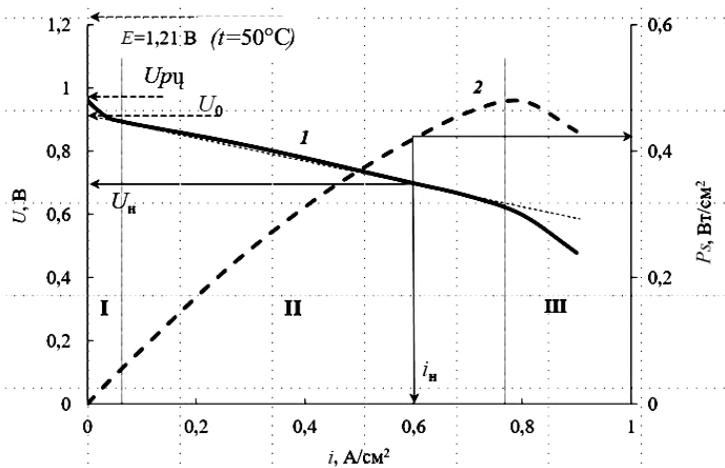
**Рис. 5.8. Процессы переноса в ПОМ ТЭ:**

а – механизмы переноса воды; б – зависимость проводимости мембраны «Nafion»117 от температуры

### ***Вольтамперная и мощностная характеристика ТЭ***

Для энергоустановки или батареи топливных элементов важнейшей является **вольтамперная характеристика (ВАХ)**. ВАХ – это зависимость напряжения  $U_{\text{БТЭ}}$  от тока  $I_{\text{БТЭ}}$ . Для единичного топливного элемента, такой характеристикой, определяющей эффективность его работы является зависимость напряжения ТЭ  $U_{\text{ТЭ}}$  от плотности тока  $i_{\text{ТЭ}}$  (ток на единицу геометрической поверхности электрода). Рассмотрим типичную ВАХ единичного топливного элемента ПОМ ТЭ (рис. 5.9 (1)).

Чем более пологая ВАХ, тем выше электрический КПД ТЭ и меньше попутно выделяется теплоты при его работе. ВАХ имеет характерные зоны, в которых преобладают определенные виды поляризации:



**Рис. 5.9. Типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) водородно-воздушного ПОМ ТЭ (1) и зависимость удельной электрической мощности  $P_s$  (2) от плотности тока при  $t = 50^\circ\text{C}$**

I – зона электрохимической поляризации

II – зона электрохимической и омической поляризации

III – зона электрохимической и омической поляризации,

также концентрационных ограничений при подаче реагентов в зону реакции

Напряжение разомкнутой цепи ТЭ  $U_{\text{рц}}$  обычно меньше, чем ЭДС ТЭ  $E_{\text{ТЭ}}$ , рассчитанной для данной температуры по термодинамическим функциям (формула 5.7). Это связано с тем, что ЭДС ТЭ определяется равновесными потенциалами анода и катода для чистых реагентов – водорода на катоде и кислорода на катоде. В реальности за счет процессов взаимной диффузии кислорода и водорода через мембрану устанавливаются смешанные потенциалы анода и катода, которые в отсутствии тока определяют значение  $U_{\text{рц}}$ .

Как видно из рис. 5.9 (2), плотность мощности ТЭ  $P_s$  имеет экстремальную зависимость от плотности тока  $i_{\text{ТЭ}}$

$$P_s = i_{\text{ТЭ}} \cdot U_{\text{ТЭ}}, \quad (5.15)$$

$P_S$  – мощность ТЭ, приходящаяся на единицу геометрической поверхности электрода, Вт/см<sup>2</sup>.

Плотность мощности единичного ТЭ можно определить как:

$$P_{TЭ} = U_{TЭ} \cdot i_{TЭ} \cdot S_{TЭ}, \quad (5.16)$$

где  $S_{TЭ}$  – геометрическая поверхность электрода ТЭ, см<sup>2</sup>.

Как видно ВАХ в широком диапазоне токов имеет линейный характер. Поэтому ВАХ можно представить в виде уравнения:

$$U_{TЭ} = U_0 - (i_{TЭ} \cdot S_{TЭ} \cdot r_L), \quad (5.17)$$

где  $r_L$  – внутреннее сопротивление ТЭ в области линейного участка ВАХ, Ом;

$U_0$  – напряжение ТЭ при экстраполяции линейного отрезка ВАХ ТЭ на ось ординат, В;

С учетом того, что ВАХ ТЭ можно представить линейной функцией и учитывая, что  $U_0 \sim U_{pц}$  определим, напряжение ТЭ, при котором реализуется максимум  $P_{TЭ}$ :

$$P_S^{\max} = \frac{U_{pц}^2}{4 \cdot r_L} \text{ при } U^{\max} = \frac{1}{2} \cdot U_{pц}. \quad (5.18)$$

То есть на более эффективном топливном элементе, максимум  $P_S$  достигается при больших значениях токов. Номинальный режим работы ТЭ ( $U_{TЭ}^H, i_{TЭ}^H$ ) определяется на стадии проектирования батареи топливных элементов и не всегда совпадает с режимом максимальной мощности  $P_S^{\max}$ . Как правило,  $U_{TЭ}^H \sim \frac{E_Э}{2}$ , т.е.  $U_{TЭ}^H = 0,6-0,7$  В.

Для примера ВАХ ТЭ на рис 5.9, параметры номинальной мощности составляют:

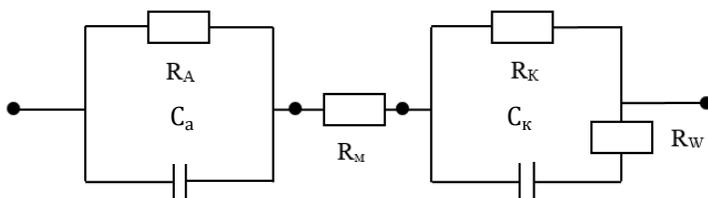
$$U_{TЭ}^H = 0,7 \text{ В}, i_{TЭ}^H = 0,6 \text{ А/см}^2, P_S^H = 0,42 \text{ Вт/см}^2,$$

а параметры максимальной мощности составляют:

$$U_{TЭ}^{\max} = 0,6 \text{ В}, i_{TЭ}^{\max} = 0,8 \text{ А/см}^2, P_{TЭ}^{\max} = 0,48 \text{ Вт/см}^2.$$

Для анализа составляющих напряжения топливного элемента эффективным методом является электрохимическая спектроскопия, которая позволяет определить импеданс ТЭ под током. Перенос тока через границу электрод/электролит может протекать

двумя способами: за счет фарадеевского процесса восстановления (окисления) и за счет заряжения двойного электрического слоя на электроде. Таким образом, на эквивалентной схеме замещения ТЭ будет присутствовать параллельная RC-цепь из резистора  $R$ , соответствующего активному сопротивлению окислительно-восстановительной реакции на аноде  $R_a$  и катоде  $R_k$  и емкости  $C$ , которая эквивалентна емкости двойного электрического слоя на аноде  $C_a$  и на катоде  $C_k$ , а также сопротивления мембраны  $R_M$ . Импеданс Варбурга  $R_W$  дополнительно моделирует диффузионные ограничения при подаче воздуха (рис. 5.10).



**Рис. 5.10.** Эквивалентная схема водородно-воздушного топливного элемента с прямой подачей воздуха на катод

На рисунке 5.11а показан идеальный годограф импеданса ТЭ для RC цепочки ( $R_W = 0$ ). Он имеет вид полуокружности, диаметр которой равен сопротивлению электрохимической поляризации  $R_{ЭХ}$  ( $R_a + R_k$ ), а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс – сопротивлению мембраны  $R_M$ . На рисунке 3.11б показан реальный годограф импеданса ПОМ ТЭ, измеренный при плотности тока  $i_{ТЭ} = 0,54 \text{ A/cm}^2$  и различных значениях коэффициента избытка воздуха  $\lambda$  над необходимым по стехиометрической реакции (рис. 5.3).

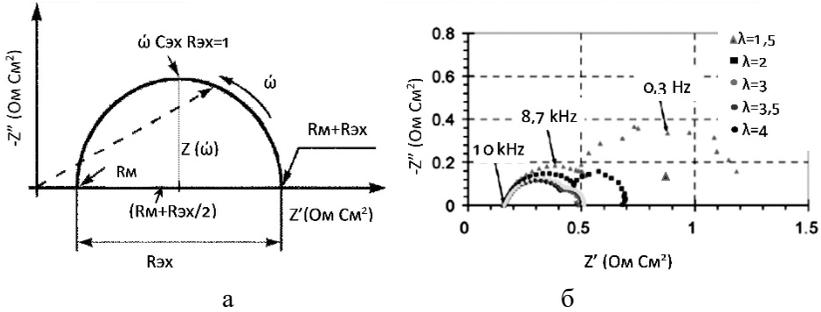
Как видно из рис. 3.1.11б поляризационные сопротивления на мембране  $R_M$  и сопротивление электрохимических реакций  $R_{ЭХ}$  проявляется в области высоких частот (левая часть годографа). При низких частотах появляется дополнительная дуга, которая описывает процессы массопереноса (сопротивление Варбурга). Диффузионные ограничения в виде сопротивления  $R_W$  снижаются с увеличением коэффициента избытка воздуха  $\lambda$  над стехиометрически необходимым на катоде (реакция 5.1.2) и только при превышении  $\lambda > 3$   $R_W$  перестает оказывать влияние на напряжение ТЭ.

Используя реальные годографы для плотности тока  $i_{TЭ}=0,54 \text{ A/cm}^2$  можно оценить и разделить поляризационные потери напряжения, например для  $\lambda = 2$ :

$$\Delta E_{\text{Ом}} = 0,54 \text{ A/cm}^2 \cdot 0,15 \text{ Ом см}^2 = 0,081 \text{ В};$$

$$\Delta E_{\text{ЭХ}} = 0,54 \text{ A/cm}^2 \cdot 0,29 \text{ Ом см}^2 = 0,172 \text{ В};$$

$$\Delta E_{\text{конц}} = 0,54 \text{ A/cm}^2 \cdot 0,26 \text{ Ом см}^2 = 0,140 \text{ В}.$$



**Рис. 5.11.** Годограф импеданса R-C цепочки (а) и (б) ПОМ ТЭ при плотности тока  $i=0,54 \text{ A/cm}^2$  при различных значениях коэффициента избытка воздуха на катоде  $\lambda$

### *Эффективный электрический КПД топливного элемента*

Эффективный электрический КПД топливного элемента  $\eta_{эф}$  под током определяется отношением работы, полученной в ТЭ, к количеству подведенной к нему энергии и равен произведению термического КПД  $\eta_T$ , КПД по напряжению  $\eta_u$  и фарадеевского КПД  $\eta_F$ .

$$\eta_{эф} = \eta_T^{\text{ТЭ}} \cdot \eta_U^{\text{ТЭ}} \cdot \eta_F, \quad (5.19)$$

где  $\eta_T^{\text{ТЭ}}$  – термический (термодинамический) КПД ТЭ;

$\eta_T^{\text{ТЭ}}$  – определяется по формуле (5.10). При  $t=25^\circ\text{C}$   $\eta_T^{\text{ТЭ}} = 0,83$ ;

$\eta_U^{\text{ТЭ}}$  – КПД по напряжению топливного элемента.

КПД по напряжению является самым важным параметром ТЭ и определяет ВАХ. Он рассчитывается по формуле:

$$\eta_u = \frac{U_{TЭ}}{E_{TЭ}}, \quad (5.20)$$

$\eta_F$  – фарадеевский КПД, равный отношению теоретического расхода реагента на единицу количества электричества, рассчитанному по закону Фарадея ( $m_q = \frac{M}{n \cdot F}$ ) к реальному расходу для выработки такого же количества электричества:

$$\eta_F = \frac{m_q}{m_q^p} \quad (5.21)$$

Из ВАХ на рисунке 5.9. видно, что при номинальном режиме работы ТЭ ( $i_{ТЭ} = 0,6 \text{ А/см}^2$ ,  $t = 50^\circ\text{С}$ ) реализуется напряжение  $U_{ТЭ} = 0,7 \text{ В}$ , при этом  $\eta_U^{ТЭ} = 0,7/1,21 = 0,578$ .

### ***Батарея топливных элементов***

Для увеличения мощности энергоустановки на ТЭ отдельные элементы соединяют последовательно с помощью биполярных пластин в батарею топливных элементов (БТЭ) фильпрессной конструкции, которые стягивают концевыми плитами. Подвод водорода и воздуха к каждому топливному элементу батареи, а также отвод продуктов реакции осуществляют через штуцера в концевых плитах с помощью специальных коллекторов и каналов.

Проектирование и расчёт параметров БТЭ начинают с анализа и сбора данных о ВАХ единичного ТЭ (например, рис. 5.9). Исходными являются данные о номинальных значениях БТЭ: мощности  $P_{БТЭ}$ , напряжения  $U_{БТЭ}$  и тока  $I_{БТЭ}$ .

Расчет БТЭ заключается в определении необходимого количества единичных ТЭ в БТЭ  $n_{БТЭ}$ , площади электродов  $S_{ТЭ}$ .

Необходимое количество топливных элементов  $n_{БТЭ}$  в БТЭ рассчитывают, как:

$$n_{БТЭ} = \frac{U_{БТЭ}}{U_{ТЭ}} \quad (5.22)$$

Площадь активной поверхности одного ТЭ  $S_{ТЭ}$ :

$$S_{ТЭ} = \frac{P_{БТЭ}}{(P_s \cdot n_{БТЭ})} \quad (5.23)$$

Например, для БТЭ  $P_{БТЭ} = 1 \text{ кВт}$  и значения напряжения, которое задается потребителем  $U_{БТЭ} = 28 \text{ В}$  с учетом ВАХ (рис. 5.9.) проведем расчет единичного ТЭ:

- выберем номинальное значение плотности тока  $i_{ТЭ} = 0,6 \text{ А/см}^2$ ;
- определим номинальное значение напряжения  $U_{ТЭ} = 0,7 \text{ В}$ ;

– рассчитаем номинальное значение плотности мощности  $P_s=0,42$  Вт/см<sup>2</sup>;

– рассчитаем  $n_{\text{БТЭ}} = \frac{U_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = 28/0,7 = 40$  шт.;

– рассчитаем  $S_{\text{ТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{(P_s \cdot n)} = 1000 / (0,42 \cdot 40) = 60$  см<sup>2</sup>;

– рассчитаем  $I_{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = 500/28 = 17,85$  А.

Электрическая мощность, вырабатываемая БТЭ определяют следующим образом:

$$P_{\text{БТЭ}} = I_{\text{БТЭ}} \cdot U_{\text{БТЭ}}. \quad (5.24)$$

ВАХ БТЭ представляется в координатах напряжения  $U_{\text{БТЭ}}$  (В) и тока  $I_{\text{БТЭ}}$  (А).

БТЭ может работать не только на режимах номинальной мощности (номинальной нагрузки)  $P_{\text{БТЭ}}^{\text{нн}}$ , но и на режимах частичной нагрузки  $P_{\text{БТЭ}}^{\text{чн}}$ , а также перегрузках по мощности, т.е. в режиме повышенной нагрузки  $P_{\text{БТЭ}}^{\text{пн}}$

В номинальном режиме БТЭ сбалансированы энергетические, массогабаритные и тепло массообменные параметры. В БТЭ ПОМ ТЭ переход на режим частичной мощности осуществляется без задержек с высокой приемистостью. Важно, что при этом КПД ТЭ растет, т.е. расход водорода на единицу вырабатываемой электрической энергии снижается.

Переход к режимам повышенной мощности в пределах 20–30% также является быстрым, а временные ограничения при пиковых режимах могут быть связаны только с отводом теплоты и скоростью подачи реагентов.

Важной характеристикой, особенно для мобильных приложений является величина удельной мощности БТЭ на единицу ее массы  $P_m^{\text{БТЭ}}$ :

$$P_m^{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{m_{\text{БТЭ}}}. \quad (5.25)$$

### ***Тепловая мощность топливного элемента***

Суммарное количество теплоты  $Q_{\text{ТЭ}}$ , выделяемое при работе топливного элемента, складывается из обратимой теплоты (энтропийной)  $Q_{\text{т}}$ , и необратимой теплоты (перенапряжение)  $Q_i$ .

$$Q_{\text{ТЭ}} = Q_{\text{т}} + Q_i. \quad (5.26)$$

Количество необратимой теплоты  $Q_i$  не является термодинамической характеристикой, а определяется реальным напряжением топливного элемента  $U_{ТЭ}$ , которое зависит от перенапряжения электрохимических реакций на электродах и тепловыделений на ионном проводнике, и выражается уравнением:

$$Q_i = n \cdot F \cdot (E_{ТНЭ} - U_{ТЭ}). \quad (5.27)$$

Суммарный тепловой поток (удельная тепловая мощность)  $Q_s^{ТЭ}$ , выделяемый топливным элементом ( $\frac{dQ_{ТЭ}}{dt}$  [Вт · см<sup>-2</sup>]), работающим при напряжении  $U_{ТЭ}$  и плотности тока  $i$ , может быть рассчитан как

$$Q_s^{ТЭ} = \frac{dQ_{ТЭ}}{dt} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТНЭ} - U_{ТЭ}). \quad (5.28)$$

Суммарная тепловая мощность, выделяемая батареей топливных элементов:

$$Q_{БТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТНЭ} - U_{ТЭ}) \cdot n_{БТЭ} \cdot S_{ТЭ}. \quad (5.29)$$

Для приведенного примера  $P_{БТЭ}=1$  кВт рассчитаем:

$$Q_s^{ТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТНЭ} - U_{ТЭ}) = 0,7 \cdot (1,48 - 0,7) = 0,54 \text{ Вт/см}^2;$$

$$Q_{БТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТНЭ} - U_{ТЭ}) \cdot n_{ТЭ} \cdot S_{ТЭ} = 0,6 \cdot (1,48 - 0,7) \cdot 40 \cdot \frac{60}{1000} = 1,12 \text{ кВт}.$$

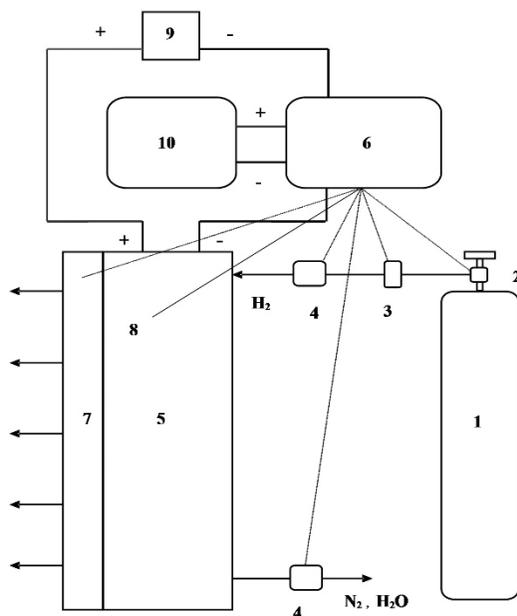
Соотношение электрической ( $P$ ) и тепловой ( $Q$ ) мощности, генерируемой при работе топливного элемента ( $P/Q$ ) определяется только реализуемым напряжением  $U_{ТЭ}$  и растет при увеличении нагрузки. Теплота является побочным энергетическим продуктом при работе ТЭ. Реально соотношение вырабатываемого электричества и теплоты в ТЭ составляет примерно 1:1 (в энергоустановке на базе дизель-генератора это соотношение составляет примерно 1:2). Теплота, вырабатываемая попутно при работе ТЭ, может быть полезно использована, особенно в средне- и высокотемпературных установках. И эта возможность используется в энергоустановках на базе топливных элементах высокой мощности, а также в когенерационных схемах электрогенерации.

### ***Конструкции и схемы энергоустановок на ПОМ ТЭ***

Для удаления избытка теплоты от энергоустановки ПОМ ТЭ мощностью до 5 кВт обычно используют конструкцию БТЭ с от-

крытым катодом, которые для увеличения мощности объединяются в энергетические модули.

Принципиальная схема энергетической системы на основе ПОМ ТЭ с прямой подачей воздуха (открытым катодом) показаны на рис. 5.12 [6]. Нагнетатель через каналы биполярных пластин подает воздух с тыльной стороны катодов, который идет не только на электрохимическую реакцию, но также отводит от ТЭ избыточную теплоту и реакционную воду с увлажненным воздухом.



**Рис. 5.12. Схема энергоустановки на водород-воздушных ТЭ ТПЭ с прямой подачей воздуха без внешнего увлажнения (для БПЛА):**

1 – водородный баллон; 2 – клапан регулятора давления; 3 – датчик давления; 4 – электромагнитный клапан; 5 – БТЭ; 6 – система управления; 7 – нагнетатель воздуха; 8 – датчик температуры; 9 – буферная батарея; 10 – нагрузка

Для более мощных энергоустановок способ охлаждения только воздухом является недостаточным. Поэтому используется конструкции ТЭ, использующее жидкостное охлаждение, включающие контуры подачи топлива (водорода), окислителя (воздуха) в которых, кроме того, происходит увлажнение газов. Биполярные

платины в таких энергоустановках имеют более сложную конструкцию и содержат специальные полости для рециркуляции жидкого теплоносителя (например воды или гликоля) в контуре термостабилизации БТЭ.

Как видно, схема с прямой подачей воздуха через биполярные гофрированные элементы в катодное пространство ТЭ является простой и содержит относительно небольшое количество компонентов. Рассмотрим работу такой энергосистемы.

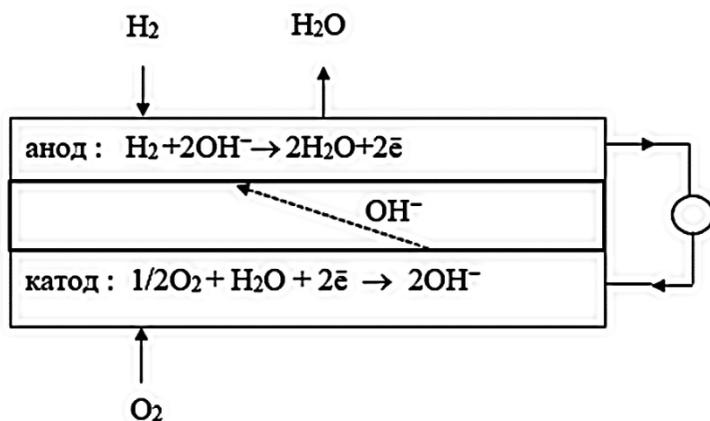
Энергосистема запускается от буферного аккумулятора. Включается контроллер, который открывает электромагнитный клапан для подачи водорода, включает моноventильатор, который нагнетает воздух через гофры биполярного элемента к тыльной стороне ГДС катода. Система начинает работать от БТЭ. Подаваемый воздух идет на реакцию на катоде, а также отводит теплоту от БТЭ. Его скорость регулируется с помощью системы управления производительностью моноventильатора для поддержания заданной рабочей температуры. Водород хранится в композитном облегченном баллоне объемом 7 л ( $P=35$  МПа) и через редуктор под избыточным давлением 0,5 бар порциями подается в анодную полость БТЭ. Каждые 14 секунд отработанные газы и пары воды сбрасывались путем открывания электромагнитного клапана (продувка анодного контура). Рабочая температура энергосистемы  $t\sim 40^{\circ}\text{C}$ . Энергосистема имеет КПД 50% при номинальном режиме мощности, низкие уровни шума, ИК-излучения, вибраций, нулевой выброс токсичных веществ.

Энергосистема на ТЭ с жидкостным охлаждением, увлажнением и отводом теплоты во внешнем контуре более сложная, содержит больше узлов и компонентов. Однако позволяет реализовывать более высокую удельную мощность единичного топливного элемента за счет работы ТЭ при повышенных температурах и давлениях. В итоге для энергосистемы в целом удельная мощность на единицу массы получается ниже, так как в этой схеме используются больше элементов.

### ***5.1.4. Щелочные топливные элементы***

Высокими удельными характеристиками, возможностью работать при отрицательных температурах обладают низкотемпературные водородно-воздушные топливные элементы со щелоч-

ным раствором электролита (ЩТЭ, *alkaline fuel cell – AFC*). Они имеют рабочие температуры до 100°C, рабочие давления обычно близки к 0,1 Мпа. Реакции на аноде и катоде при работе ЩТЭ приведены на рис. 5.13.



**Рис. 5.13. Основные электрохимические процессы в  $H_2$ – $O_2$  топливном элементе со щелочным раствором электролита**

Водородно-кислородный щелочной топливный элемент Ф.Т. Бэкона был первым, который показал потенциальные возможности энергоустановок на топливных элементах. Поздней он был принят за основу энергоустановки для космического корабля «Apollo». Такая энергоустановка мощностью  $P = 1,5$  кВт имела вес 109 кг и состояла из 32 ТЭ диаметром 20 см ( $S = 465$  см<sup>2</sup>) при  $U_{ТЭ} = 0,86$  В,  $i_{ТЭ} = 0,47$  А/см<sup>2</sup>,  $P_s = 0,4$  Вт/см<sup>2</sup>. Кроме электроэнергии энергоустановка вырабатывала воду, которая использовалась на космическом корабле. Использование в качестве окислителя чистого кислорода повышало характеристики ЭХГ и не создавало проблем с карбонизацией щелочного раствора электролита.

Энергоустановки (ЭХГ) для отечественных космических программ также были на основе  $H_2$ – $O_2$  ЩТЭ. Первая такая энергоустановки «Волна» мощностью  $P = 1,5$  кВт использовала циркулирующий раствор электролита. Следующим шагом был ЭХГ «Фотон» мощностью  $P = 10$  кВт, созданный также на Уральском электрохимическом комбинате (УЭХК) для космического челнока «Буран». ЭХГ «Фотон» работает при давлении газов 4 бар и тем-

пературе 85°C. Щелочной раствор электролита здесь не циркулирует, а находится в пористой матрице на основе хризотилового асбеста толщиной 0,4 мм. Переход к матричному электролиту позволил существенно улучшить, как электрохимические, так и массогабаритные характеристики ЭХГ на ТЭ. ВАХ  $H_2-O_2$  ЭХГ «Фотон» существенно превосходили ВАХ ЭХГ «Волна». Так при плотности тока  $i_{TЭ}=0,8$  А/см<sup>2</sup> напряжение ТЭ  $U_{TЭ}=0,83$  В и снижалось до  $U_{TЭ}=0,80$  В после 1500 часов работы. Сравнительные характеристики ЭХГ «Волна» ЭХГ «Фотон» приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

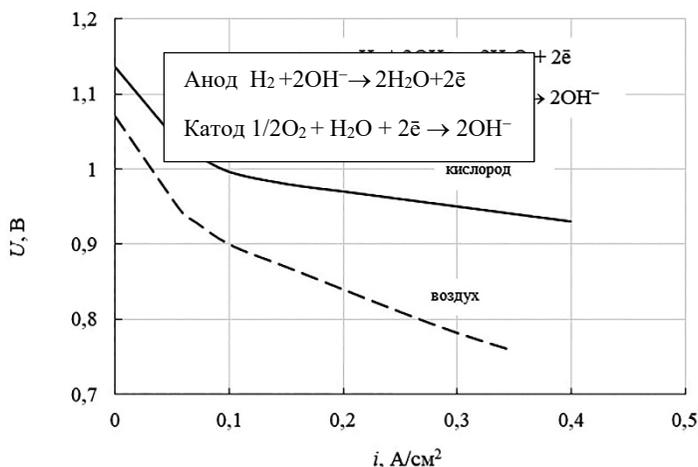
### Сравнительные характеристики ЭХГ $H_2-O_2$ ЩТЭ для космического применения

параметры	ЭХГ «Волна»	ЭХГ «Фотон»
мощность, Вт номинальная /пиковая	1,5/2	10/15
напряжение	27	29,2
масса, кг	70	160
ресурс, час	500	2000
КПД, % (в расчете на водород)	58–65	65–70
уд. мощность, Вт/кг	20	68
габаритные размеры, см	–	97x71x38

Энергетическая система для корабля «Буран» кроме четырех ЭХГ «Фотон» и четырех баков для хранения жидкого водорода и жидкого кислорода (криостатов) имела систему автоматики, систему отбора и накопления реакционной воды, которая передавалась в систему жизнеобеспечения космонавтов. Каждый из 4 криостатов вмещал 425 кг жидкого кислорода и 54 кг жидкого водорода. Таким образом запасенная энергия на борту корабля  $P_m^{BTЭ}$  «Буран» составляла 2 МВт час при удельной энергии 750–1000 Вт час/кг. Срок службы до замены ЭХГ составлял 20 тыс. часов.

В дальнейшем базе ТЭ площадью электродов 700 см<sup>2</sup> (в ЭХГ для Бурана  $S=176$  см<sup>2</sup>) были разработаны более мощные БТЭ (рис. 5.9). При работе на кислороде номинальная мощность такой БТЭ составила 110 кВт с КПД = 62,6% ( $i_{TЭ} = 429$  мА/см<sup>2</sup>,

$U_{ТЭ} = 920$  мВ), при использовании воздуха – 75 кВт с КПД = 51% ( $i_{ТЭ} = 357$  мА/см<sup>2</sup>,  $U_{ТЭ} = 750$  мВ). На рисунке 5.14 показаны ВАХ ЦТЭ, разработанного на УЭХК.



**Рис. 5.14.** Вольтамперные характеристики ЦТЭ УЭХК: на воздухе и кислороде

### **Конструкция и компоненты. Электроды и катализаторы**

Приведенных выше БТЭ с электродами площадью 700 см<sup>2</sup> состоит из топливных ячеек, которые через биполярные рамы стягиваются в фильпрессных конструкциях. Биполярная рама изготовлена из никелевой ленты толщиной 70 мкм и заключена в рамку с контуром герметизации и каналами для перемещения газов и раствора электролита. Сама топливная ячейка состоит из электролитодержателя на основе матричного электролита, заключенного между электродами на основе карбонильного никеля с нанесенным катализатором. Толщина единичной топливной ячейки БТЭ 700 составила всего 1,65 мм. В качестве матричного электролита для концентрированной щелочи (6М КОН) используется асбест толщиной 400 мкм, а в качестве катализаторов платина и родий. Новым конструкторским решением БТЭ700 является применение среднего фланца, через который осуществляется раздача реагентов и теплоносителя и на котором располагаются силовые выводы. Таким образом последовательно коммутируются топливные элементы до напряжения 450 В.

Первые ЩТЭ элементы Ф.Т. Бэкона также состояли из би-пористых электродов на основе никеля, спеченных из порошков. В качестве катализаторов в таких электродах часто никель Реня выбирали в качестве анода, а серебро – в качестве катода. Содержание благородных металлов в электродах-катализаторах в рассмотренных устройствах сегодня велико (до 10 мг/см<sup>2</sup> платины и родия), однако их применение обеспечивают высокий ресурс и сохранение активности. Однако, это делает их чрезмерно дорогими для массового использования. Никель Реня в виде поверхностно-скелетного катализатора (ПСК) имеет высокую площадь поверхности и можно использовать в качестве катализатора на катоде вместо платины. Однако на аноде ЩТЭ никелевый катализатор в отличие от платинового катализатора может подвергаться постоянному окислению, если допускается слишком высокая плотность тока. Чтобы избежать таких проблем, предлагаются другие катализаторы, в частности, шпинели и перовскиты.

Катодный катализатор ЩТЭ представляет особый интерес, поскольку перенапряжение на этом электроде вносит основной вклад в потерю напряжения в топливном элементе. Серебро имеет самую высокую электропроводность среди всех элементов и примерно в пятьдесят раз дешевле платины. Кроме того, серебро является одним из наиболее активных катализаторов для РВК – металл конкурентоспособен с платиной в высококонцентрированных щелочных средах, а также по соотношению цена/качество. Высокую активность имеет дисперсный серебряный катализатор, полученный восстановлением нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) на углеродном носителе. Каталитическая активность серебряного электрода для реакции восстановления кислорода может быть улучшена путем включения катализатора на основе платины или диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ). В современных электродах доступ газа в зону электрохимической реакции обеспечивается включением фторопласта в микропористую структуру катода.

При наземном использовании энергоустановок ЩТЭ в качестве окислителя используется воздух, из которого необходимо удалить углекислый газ, так как его взаимодействие со щелочью приводит к образованию нерастворимых карбонатов на катоде. Таким образом, в ЩТЭ необходимо использование дополнительного модуля очистки воздуха.

По мнению большинства аналитиков, появление топливного элемента с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) снизило интерес к наземному использованию ЩТЭ. Вместе с тем следует отметить, что перенапряжение электрохимической реакции на катоде ЩТЭ, как правило, ниже, чем в кислотных топливных элементах и электродные реакции протекают быстрее. В итоге реализуется более высокий КПД энергоустановки. Кроме того, ЩТЭ лучше работают при низких температурах.

Дополнительное развитие технологии ЩТЭ может иметь место в технологии АОМ ТЭ (AMFC), если удастся разработать анионообменную полимерную мембрану с эксплуатационными характеристиками (проводимость, газоплотность, механическая и химическая устойчивость), близкими к характеристикам полимерной протоно-обменной мембраны «Nafion» (табл. 5.1.)

### **5.1.5. Фосфорнокислотные топливные элементы**

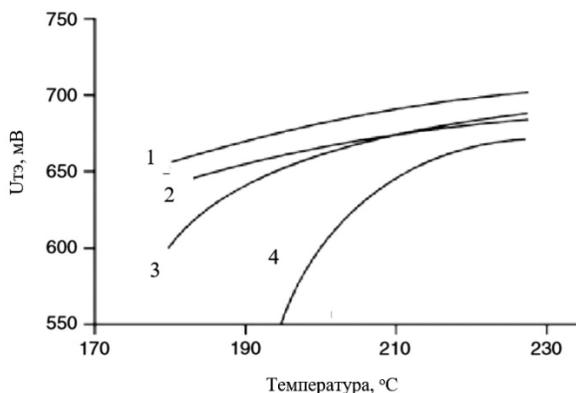
Энергоустановки на основе **фосфорнокислотных топливных элементов** (ФКТЭ, *Phosphoric-acid fuel cells-PAFC*), со середины 1960-х гг. активно продвигались на рынок американской фирмой United Technology Corp (UTC) [1, 3]. Топливные элементы с фосфорнокислотным электролитом работают при температуре 180–200°C. ЭДС ТЭ при переходе к таким температурам снижается на 0,27 мВ по отношению к стандартным условиям (при которых продуктом окисления водорода является водяной пар). Однако, повышение температуры оказывает положительное влияние на кинетику электрохимических реакций на электродах и массоперенос, омические потери также снижаются. В качестве электролита ФКТЭ используется 98–100% – ная фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ) в матрице из карбида кремния. При этих температурах  $H_3PO_4$  имеет низкое парциальное давление и ее взаимодействие с реакционной водой, находящейся в виде пара, является минимальным. Высокие температуры и использование платины в катализаторах позволяет реализовывать стабильные ВАХ, однако  $P_S$  здесь ниже, чем в ПОМ ТЭ и ЩТЭ. Топливные элементы имеют напряжение  $U_{ТЭ} = (0,6–0,8)$  В при плотности тока  $i_{ТЭ} 0,15–0,4$  А/см<sup>2</sup>,  $P_S = (0,12–0,24)$  Вт/см<sup>2</sup>. Проблемы при эксплуатации таких установок могут возникать в режиме остановки и охлаждения, когда

кислота может растворяться в жидкой воде и вымываться из системы. В ФКТЭ повышенные требования к коррозионной стойкости биполярных элементов и носителей. Разработанные фирмой UTC энергоустановки мощностью 200 кВт получили название РС™ 200.

В ЭЭУ входят ЭХГ с батареями ТЭ, системы подготовки топлива (установка сероочистки, конвертор природного газа, шифт-реактор, теплообменник), водоочистки, подачи воздуха, инвертор, водонагреватель и паровой котел для теплофикации. Топливный процессор преобразует топливо (природный газ или другое топливо) в водород для подачи в батарею ТЭ. Электростанция мощностью 200 кВт может поставлять дополнительно 264 кВт высокопотенциальной тепловой мощности в виде горячей воды при температуре 70–85°C и пара при температуре 135°C). Напряжение 230/400 В, электрический КПД – 40%, суммарный КПД 80–85%. Размеры 45x2,5x2,2 м. Площадь, занимаемая ЭЭУ, составляет 0,1–0,2 м<sup>2</sup>/кВт. Масса 16 тонн. Расход природного газа – 51 м<sup>3</sup>/час. Время запуска из холодного состояния – более 10 часов, маневренность в рабочем состоянии – 11% мощности за минуту. Коммерческие ЭЭУ мощностью 200 кВт продавались по цене 3000–4000 US\$/кВт. К настоящему времени установлено более 300 ЭЭУ на ФКТЭ в США, Канаде, Европе, Японии и России.

Важно, что энергоустановки ФКТЭ могут работать на более дешевом конверсионном водороде. При этом как видно из рис. 5.15, состав подаваемого на анод газа влияет на напряжение топливного элемента. Однако как видно из рисунка это влияние уже не является существенным при рабочих температурах ФКТЭ  $t > 200$  °C.

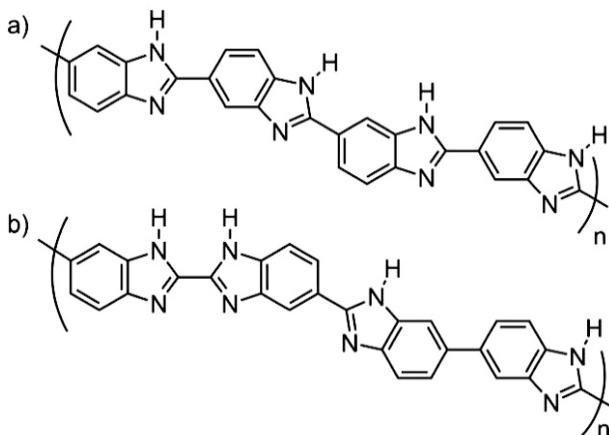
Разработка катализаторов остается важным аспектом развития технологии ФКТЭ. Было исследовано несколько катализаторов из неблагородных металлов для катодов, которые аналогичны катализаторам для катализаторов ПОМ ТЭ, так как оба типа ТЭ используют кислотный раствор электролита. Катализаторы из сплава платины с никелем показали увеличение удельной активности на 49% по сравнению с чистой платиной. Другими достижениями в технологии ФКТЭ являются улучшенная конструкция газодиффузионного электрода и материалы, обеспечивающие большую защиту от коррозии углерода.



**Рис. 5.15. Влияние состава анодного газа на напряжение ФКТЭ:**  
 1 – чистый водород; 2 –  $\text{H}_2 + 20 \text{ ppm H}_2\text{S}$ ; 3 –  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ; 4 – угольный газ (simulated coal gas, SCG)

### *Электроды и катализаторы*

Перспективным направлением развития технологии ФКТЭ можно назвать высокотемпературные полимерные топливные элементы (ВПТЭ, НТРЕМ). Здесь используется полимерная мембрана, в которой заключена фосфорная кислота, обеспечивающая протонную проводимость. Наиболее распространенной мембраной для ВПТЭ является полибензимидазол (ПБИ, РВИ), который может быть представлен в следующих вариантах структурной формулы:



Рабочая температура ТЭ с ПБИ мембраной ограничивается только термомеханической устойчивостью полимерной матрицы в допированном состоянии и составляет 160–180°C. При этой температуре частицы платины обладают повышенной толерантностью к отравлению СО, а значит в качестве топлива в таких устройствах допускается использование водорода с примесями СО. Например, в ПОМ ТЭ с использованием ПОМ «Nafion» снижение активности каталитического материала имеет место даже при очень низких концентрациях СО (10 ppm). Для ВПТЭ допустимая концентрация СО может быть повышена на 3 порядка и составлять несколько процентов. Это позволяет использовать риформеры для получения топлива, в которых осуществляется только реакция водяного сдвига, без использования сложных процедур очистки, например таких как диффузионная очистка, селективное окисление СО.

Преимущества топливных элементов ВПТЭ по сравнению с низкотемпературными ПОМ ТЭ:

- нет проблемы осушения мембраны, так как вода находится в паровой фазе и оказывает влияние на перенос протонов в полимерной мембране;

- уровень рабочих температур (150–160°C) позволяет более эффективно отводить теплоту с использованием воздуха в качестве теплоносителя;

- можно использовать водород со содержанием СО (до 30 000 ppm) и серы (до 20 000 ppm).

Основные характеристики одной из коммерческих энергоустановок на ТЭ с высокотемпературной полимерной мембраной (ВПТЭ) приведены в табл. 5.6. Энергоустановка использует водород, полученный в риформере метанола и воздушное охлаждение.

Таблица 5.6

### Характеристики метанольных энергоустановок ПОМ ТЭ

Тип ЭУ	$P$	$U_{DC}/U_{AC}$		Топливо	Расход	КПД	$t_{\text{раб.}}$	вес
	кВт	В		CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub>	л/кВт ч	%	°С	кг
НЗ 5000	5	36–60	230	% об.	0,7–0,8	40–45	–20... +50	65
НЗ 2500	2,5			60/40				57

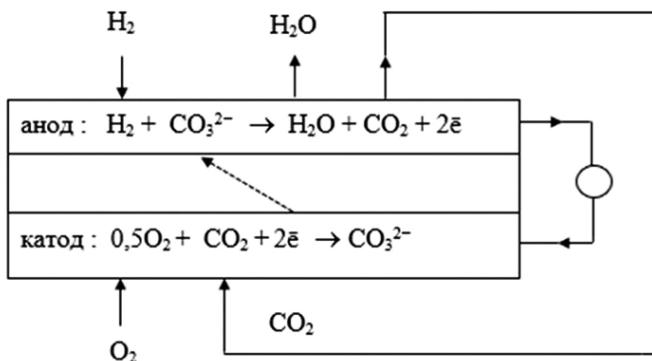
### 5.1.6. Расплавкарбонатные топливные элементы

Топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом (**РКТЭ**) (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) в качестве электролита использует расплавленный карбонат. **РКТЭ** имеет свои достоинства: высокий КПД (более 50%), используемые материалы электродов и электролит не содержат металлов группы платины. Вместе с тем в связи с проблемами сохранения ресурса из-за коррозии катода, испарения и перетекания электролита, создание установок и электростанций на основе РКТЭ представляет весьма сложную задачу. Кроме того, в воздух, подаваемый на катод, необходимо добавлять диоксид углерода, который может быть выделен из продуктов анодной реакции или реакции дожигания этих продуктов. Электролит топливного элемента с расплавленным карбонатом (MCFC) представляет собой расплавленную смесь карбонатов щелочных металлов (обычно бинарную смесь лития и калия или из карбонатов лития и натрия) которая удерживается в керамической матрице алюмината лития ( $\text{LiAlO}_2$ ). При высоких рабочих температурах (600–700°C) карбонаты щелочных металлов образуют высоко проводящую расплавленную соль с ионами карбоната  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые обеспечивают ионную проводимость.

При использовании водорода в качестве восстановителя реакции на аноде и катоде схематически показаны на рис. 5.17.

Электродные реакции на катоде сопровождаются не только восстановлением карбонат иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), но потреблением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , которые являются молекулярными продуктами электрохимической реакции на аноде. В системе **РКТЭ** обычной практикой является рециркуляция извне  $\text{CO}_2$ , генерируемого на аноде элемента, в пространство катода, где он расходуется.

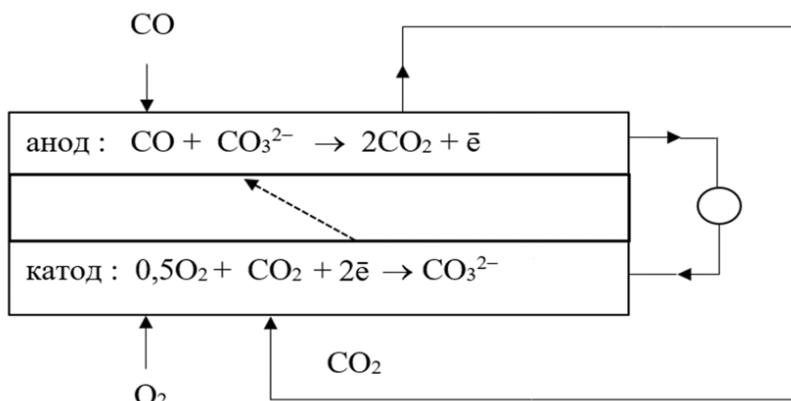
Такая рециркуляция кажется дополнительным осложнением и может ставить **РКТЭ** в невыгодное положение по сравнению с другими типами топливных элементов. Однако это решается путем подачи отработанного газа из анода в камеру сгорания (горелку), которая преобразует любой неиспользованный водород или топливный газ (например, метан,  $\text{CH}_4$ ) в воду и  $\text{CO}_2$ . Отработавший газ из камеры сгорания затем смешивается со свежим воздухом и подается на вход катода, как показано на рис. 5.16.



**Рис. 5.16. Основные электрохимические процессы в РКТЭ (восстановитель-водород)**

Этот подход не является более сложным, чем для других типов высокотемпературных топливных элементов, и, кроме того, он также служит для предварительного нагрева воздуха, для сжигания неиспользованного топлива и отвода отработанного тепла. Другой возможный способ подачи  $\text{CO}_2$  на вход катода заключается в использовании устройства на основе мембраны, которая отделяет  $\text{CO}_2$  от газа на выходе анода и позволяет переносить его на вход катода. Преимущество использования такого «передающего устройства» состоит в том, что любой неиспользованный топливный газ может быть возвращен на вход анода или использован для других операций, например подогрева топлива. Альтернативой может быть также подача  $\text{CO}_2$  из внешнего источника, где он является побочным продуктом технологии.

При рабочих температурах **РКТЭ** никель (на аноде) и оксид никеля (на катоде) являются катализаторами электрохимических реакций. В отличие от топливного элемента с фосфорной кислотой (ФКТЭ) или топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ), использование благородных металлов здесь не является необходимым. Другими важными различиями между **РКТЭ** и **РАФС** или **РЕМФС** являются его способность выполнять прямое электрохимическое преобразование окиси углерода ( $\text{CO}$ ) и проводить внутренний риформинг углеводородного топлива. При использовании монооксида углерода в качестве восстановителя в **РКТЭ** реакции на аноде и катоде схематически показаны на рис. 5.17.



**Рис. 5.17. Основные электрохимические процессы в РКТЭ (восстановитель-моноксид углерода)**

При рабочей РКТЭ температуре  $t=650^\circ\text{C}$  ЭДС токообразующей реакции при использовании водорода  $E_{\text{ТНЭ}}=1,04\text{ В}$ , а при  $E_3$  использовании  $\text{CO}$   $E_{\text{ТНЭ}}=1,04\text{ В}$ .

Следующим логическим шагом в развитии технологии РКТЭ стал внутренний риформинг углеводородного топлива, например паровая конверсия метана и подача синтез-газа непосредственно в анодную камеру РКТЭ. Рабочая температура РКТЭ (около  $650^\circ\text{C}$ ) и использование теплоты самого топливного элемента для поддержания эндотермической реакции паровой конверсии  $\text{CH}_4$  в риформере делают этот процесс энергетически эффективным. Некоторые из биполярных пластин, разработанных для внутреннего риформинга, содержат катализатор риформинга, встроенный в профиль потока анодного газа. Следует отметить, что более высокая температура предъявляет жесткие требования к коррозионной стойкости и сроку службы элементов ячейки в агрессивной среде расплавленного карбонатного электролита.

### ***Компоненты. Электроды и катализаторы РКТЭ***

Электролит РКТЭ (МСFC), как правило, представляет собой смесь карбонатов щелочных металлов. Литий обладает лучшей ионной проводимостью благодаря низкому атомному весу, и, как правило, используется в эвтектической смеси  $\text{Li-Na}$  карбоната

( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ ). Расплавленный электролит удерживается в керамической пористой матрице из субмикронного алюмината лития с большой площадью поверхности ( $\text{LiAlO}_2$ ). Матрица электролита изготавливается с использованием методов литья пасты. Керамические материалы диспергируются в растворителе, а затем на гладкой поверхности «ракельным ножом» раскатываются в листы (толщиной 0,25–0,5 мм), которые затем, сушат на воздухе при 250–300°C. Органическое связующее при этом сгорает и образует пористую структуру. По сравнению с большинством других топливных элементов омическое сопротивление электролита MCFC, и особенно керамической матрицы, оказывает существенное влияние на рабочее напряжение (на электролит приходится до 70% омических потерь в MCFC).

**Аноды РКТЭ** изготавливаются из пористого спеченного никеля, легированного небольшим количеством хрома и или алюминия (обычно 10–20 мас.%) и достигли приемлемой стабильности для коммерческого применения. Плоский анод обычно имеет толщину 0,4–0,8 мм, пористость от 55 до 75% и средний диаметр пор 4–6 мкм. Используется также технология изготовления, что и матриц электролита. Поскольку реакция анода является относительно быстрой при температурах 650°C, большая площадь поверхности не требуется по сравнению с катодом. Частичное затопление анода расплавленным карбонатом является приемлемым и позволяет улучшить его характеристики. Однако при этом возможна и потеря электролита, которая является недопустимой. В настоящее время используются структуры с градиентной пористостью, в которых мелкие поры находятся ближе всего к электролиту, а крупные поры ближе к газовым каналам. Долгосрочная потеря электролита, тем не менее, все еще является серьезной проблемой РКТЭ.

**Катоды РКТЭ** изготавливают из чистого оксида никеля ( $\text{NiO}$ ), который является полупроводником *n*-типа. В среде расплавленного карбоната оксид становится легированным ионами  $\text{Li}^+$  из электролита с одновременным созданием дополнительных электронно-дырочных пар для проводимости путем замены  $\text{Ni}^{2+}$  на  $\text{Ni}^{3+}$ , что, в свою очередь, увеличивает электропроводность. Одна из основных трудностей при использовании  $\text{NiO}$  для катода MCFC,

однако, заключается в том, что он имеет растворимость в расплавленных карбонатах. Следовательно, некоторые ионы никеля образуются в электролите и имеют тенденцию диффундировать к аноду. Когда ионы приближаются к аноду (водород присутствует в топливном газе), они могут восстанавливаться до никеля в электролите и вызывать внутренние короткие замыкания. Самые низкие скорости растворения оксида никеля были обнаружены для эвтектических смесей: 62 масс. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 38 масс. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 52 масс. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 48 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Было показано, что добавление некоторых щелочноземельных оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) к карбонатам снижает растворимость  $\text{NiO}$  до 50%.

Из всех типов топливных элементов электростанции на РКТЭ являются самыми крупными и производятся в США, Японии, Корее и Европе. Сегодня лидером и единственным производителем систем MCFC в США является компания «FuelCell Energy», которая поставила более 80 установок DFC® по всему миру. Они работают на различных видах топлива, таких как природный газ, пропан, биогаз, полученный из промышленных или городских сточных вод. Срок службы электростанции 20 лет при сроке службы БТЭ от 5 до 7 лет. Системы теперь демонстрируют КПД более 50% (LHV), низкий уровень шума (ниже 65 дБА) и очень низкий уровень выбросов. Единичный блок топливных элементов DFC300® этой стационарной электростанции на РКТЭ обычно состоит из 300–400 ячеек, имеет размеры  $6 \times 4,5 \times 6$  м, вес 19 тонн и вырабатывает мощность  $P = 300$  кВт при  $U = 480$  В. Расход выходящих газов составляет 1800 кг/ч при  $t \sim 370^\circ\text{C}$ . Система дополнительно дает тепловую когенерационную мощность от 140 до 235 кВт. Компания «FuelCell Energy» продает и более мощные установки, в частности DFC1500® (номинальной мощностью 1,4 МВт), DFC3000® (номинальной мощностью 2,8 МВт), DFC4000® (номинальной мощностью 3,7 МВт). Например, самая мощная из продуктов «FuelCell Energy», электростанция DFC 4000® в режиме номинальной мощности имеет КПД 60% и низкий уровень выбросов токсичных веществ:  $\text{NO}_x - 0,045$  мг/МВт ч;  $\text{SO}_x - 0,045$ ; мг/МВт ч;  $\text{CO}_2 - 326$  г /МВт·ч.

Следует отметить, что электростанции на РКТЭ хотя и имеют самые низкие затраты на единицу введенной мощности,

для более широкой коммерциализации еще требуется их совершенствование. Например, плотность мощности по сравнению с другими типами топливных элементов является самой низкой. Для ячейки с внутренним риформингом плотность мощности обычно составляет  $P_s = 0,16$  Вт /см<sup>2</sup>.

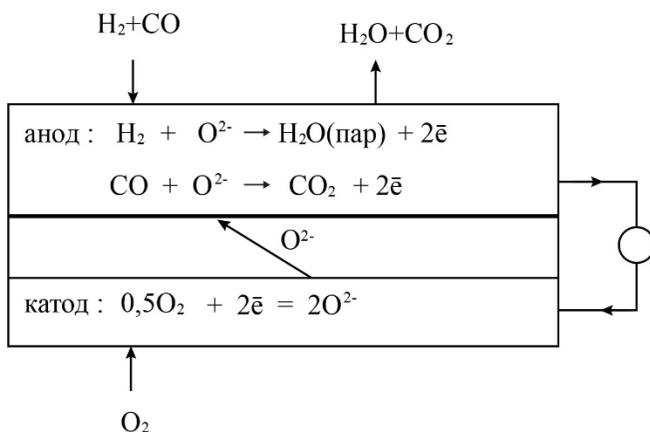
### **5.1.7. Высокотемпературные топливные элементы**

Перспективными источниками электрической и тепловой энергии для потребителей энергии малой и средней мощности являются энергоустановки на *твердоокисных топливных элементах* (ТОТЭ, Solid-oxide fuel cells – SOFC).

Мировые лидеры в области ТОТЭ фирмы Delphi Corporation, Siemens Energy, FuelCell Energy Inc., Rolls-Royce, Bloomenergy и др. концептуально разными путями вплотную подошли к созданию коммерческих энергоустановок на ТОТЭ с высокими эксплуатационными характеристиками. Достигнуты высокие значения удельной мощности ЭЭУ на ТОТЭ (до 0,8 Вт/см<sup>2</sup>) и КПД (до 60% электрической и до 80–85% общей), деградация напряжения – менее 1,5%/1000 часов (от 0,1 до менее 1%). Отсутствие драгметаллов при массовом производстве энергоустановок на ТОТЭ позволяет достичь стоимости единицы мощности менее 400 US\$/кВт.

В РФ на Урале в 1990–2000 гг. впервые в России разработаны, изготовлены и успешно испытаны энергосистемы мощностью 1–2,5 кВт на ТОТЭ трубчатой конструкции. Такие ТОТЭ имеют область рабочих температур 800–1000°C, при которых скорость протекания электродных реакций достаточно высока, нивелировано влияние каталитических ядов, и возможно избежать применения дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы. В качестве топлива, кроме водорода, в них могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H<sub>2</sub>–CO), а также отходы ЖКХ, сельского хозяйства и лесопереработки, преобразованные в биогаз. Отсутствуют также климатические ограничения при работе в области отрицательных температур.

Основные электрохимические процессы ТОТЭ при использовании синтез-газа в качестве топлива показаны на рис. 5.18.



**Рис. 5.18. Основные электрохимические процессы в ТОТЭ (восстановитель-синтез-газ ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ))**

Основным компонентом **ТОТЭ** является твердый электролит, который проводит ток благодаря переносу анионов кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ). Еще в 1899 г. Нернст показал, что при температуре выше  $700^\circ\text{C}$  диоксид циркония становится проводником ионов кислорода. До недавнего времени все **ТОТЭ** использовали электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного небольшой добавкой оксида иттрия ( $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ). Твердооксидный топливный элемент (**ТОТЭ**) – это полностью твердотельное устройство, в котором задействованы только две фазы. Газовая фаза включает газообразные реагенты и продукты реакции, а твердая – электроды, электролит и токоотводы. Поэтому здесь не возникает проблем с фазовыми переходами, которые имеют место в других типах ТЭ, где присутствует жидкая вода (**ПОТТЭ**, **ЩТЭ**). С другой стороны, высокие температуры накладывают повышенные требования к совместимости керамических и металлических компонент **ТОТЭ** прежде всего по коэффициенту термического расширения (**КТР**). Режимы нагрева – охлаждения **ТОТЭ**, которые неизбежно присутствуют при эксплуатации таких энергоустановок приводят к механическим нагрузкам, образованию микротрещин и в итоге снижению ресурса. Поэтому основная область использования энергоустановок на базе **ТОТЭ** – это стационарные установки с непрерывным режимом эксплуатации. Следует отметить, что для создания полноценной энергосистемы на **ТОТЭ** необходимо большое количество дополнительного оборудования, например, подогреватели

и нагнетатели воздуха и топлива, теплообменники и насосы. Система охлаждения в таких энергоустановках также более сложная, чем для низкотемпературных топливных элементов.

### ***Высокотемпературные ТОТЭ (HT-SOFC)***

Наиболее распространенные типы ТОТЭ HT-SOFC работают в области 800–1000°C. Эти высокие температуры позволяют достигать высоких скоростей реакции без необходимости использования дорогих платиновых катализаторов. Вместе с тем компоненты ТОТЭ это тонкие многослойные наноструктурированные композиции на основе керамических материалов и металлических токоотводов, их формирование является сложным и дорогостоящим технологическим процессом.

### ***Компоненты высокотемпературных ТОТЭ (HT – SOFC)***

Материалом электролита, как правило, служит диоксид циркония с добавкой триоксида иттрия  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ . Оксид цирконий чрезвычайно стабилен как в восстановительной, так и в окислительной среде. Его способность проводить ионы  $\text{O}^{2-}$  при температурах выше 700°C обусловлена замещением части ионов  $\text{Zr}^{4+}$  ионами  $\text{Y}^{3+}$  в структуре флюорита.

Ионная проводимость YSZ (0,02 См см<sup>-1</sup> при 800°C и 0,1 См см<sup>-1</sup> при 1000°C) сопоставима с проводимостью жидких растворов электролита.

Кислородно-ионную проводимость диоксида циркония можно увеличить легированием скандием (ионный радиус  $\text{Sc}^{3+}$  в оксиде скандия составляет 0,87 Å и близок к радиусу катиона  $\text{Zr}^{4+}$  в кубической решетке циркония (0,84 Å).

**Анод**, работающий в восстановительной среде  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , изготавливают из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), и никеля. Никель выбирают в основном потому, что он обладает хорошей электронной проводимостью и эластичен в условиях химического восстановления. Более того, он также намного более устойчив к сере, чем катализаторы из драгоценных металлов. Никель и YSZ не реагируют в широком диапазоне температур не смешиваются друг с другом. Это упрощают синтез керметов YSZ и позволяет получать путем обычного спекания порошки NiO и YSZ. Восстанов-

ление NiO до Ni приводит к получению высокопористой (20–40%) структуры YSZ, содержащей связанные частицы Ni на поверхности YSZ поры. Такая структура обеспечивает широкую трехфазную границу для окисления топлива.

Поиск подходящего материала для **катода** оказался сложной задачей. В начале разработки ТОТЭ использовались благородные металлы, но затем от них отказались, так как удалось найти более дешевые катодные материалы. В настоящее время катод ТОТЭ изготавливают из оксидов с электронной проводимостью или керамического материала, который обладает как ионной, так и электронной проводимостью. Наиболее распространенными катодными материалами являются полупроводниковые соединения (перовскиты) – манганит лантана или кобальтит лантана, допированные стронцием,  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) или  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , где  $x - 0,15 - 0,25$ . Его выбирают, потому что коэффициент термического расширения (КТР) такого катода максимально близок к КТР твердого электролита.

Высокие температуры ТОТЭ снижают ЭДС ТЭ, например до  $E_{\text{ТНЭ}} \sim 1$  В при  $900^\circ\text{C}$ . Это, с одной стороны, почти на 230 мВ ниже, чем  $E_{\text{ТНЭ}}$  для рабочих температур ПОМ ТЭ (5.22). Однако на практике оказалось, что это снижение напряжения компенсируется низким внутренним сопротивлением ТОТЭ и возможностью использовать более тонкие электролиты. ТОТЭ может работать при относительно высоких плотностях тока ( $>1$  А /  $\text{см}^2$ ) и в итоге показывать высокие значения плотности мощности ( $>1$  Вт/ $\text{см}^2$ ).

Развитие ТОТЭ активизировалось в 1960-х гг. с введением трубчатой конструкции корпорацией Westinghouse Electric Corporation. По сравнению с плоскими аналогами трубчатая форма ТЭ более устойчива к термическим напряжениям, связанным с высокой рабочей температурой.

Высокотемпературный ТОТЭ (HT-SOFC) продвигался такими компаниями как Westinghouse Electric, Siemens AG и Rolls-Roуse для применения на крупномасштабных (базовых) объектах производства электроэнергии, работающих на природном газе. Возможность проведения внутреннего риформинга потенциально упрощает конструкцию системы, кроме того, выделяющуюся теп-

лоту ТОТЭ при работе можно использовать для самого риформинга, а также для крупномасштабной когенерации в комбинированных схемах энергоснабжения.

Исследования НТ-SOFC в 1980–1990-х гг. выявили несколько проблем, особенно в планарных конструкциях ТОТЭ. Это отслоение электродов от электролита из-за несоответствия КТР, также проблема уплотнения между соседними ячейками и металлическими биполярными пластинами, необходимость использования дорогих сталей. Дальнейшие исследования велись в направлении поиска эффективных компонентов ТОТЭ для более низкого уровня рабочих температур.

### ***Низкотемпературные ТОТЭ (IT-SOFC)***

Снижение рабочих температур до 600–800°C в IT-SOFC позволило использовать более дешевые аустенитные стали, а проблемы с отслаиванием и герметизацией стали менее значительны. С другой стороны, проводимость электролита и активность электродов быстро уменьшается по мере снижения температуры почти на 200°C. Альтернативой традиционным ТОТЭ с несущим электролитом стала конструкция с несущим анодом на основе дешевого кермета. В этом случае твердый электролит наносится на пористый анод (толщиной ~500 мкм) в виде тонкой пленки (10–50 мкм), а затем наносится катод (толщиной ~40–50 мкм). Таким образом снижаются омические потери. Тонкие пленки могут быть получены различными методами. Например, метод электрохимического осаждения тонких пленок из паровой фазы (EVD) был впервые разработан Westinghouse Electric Corporation.

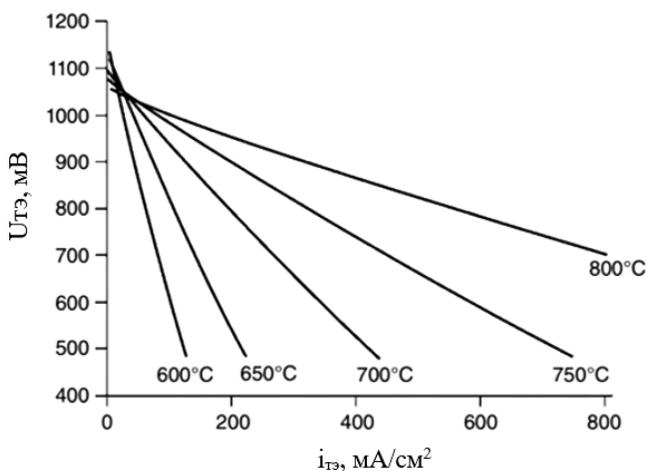
### ***Компоненты низкотемпературных ТОТЭ (IT-SOFC)***

**Электролиты** на основе диоксида циркония подходят для ТОТЭ, поскольку они обладают чистой анионной проводимостью. Для повышения проводимости в области температур 600–800°C можно использовать другие оксиды, в частности оксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) и оксид висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), которые также имеют кристаллическую структуру флюорита. Ионную проводимость оксида церия ( $\text{CeO}_2$ ), можно увеличить за счет легирования гадолинием (GDC) и при  $t \sim 600^\circ\text{C}$ . она может достигать уровня проводимости, сопо-

ставимого с уровнем YSZ. Оксид самария ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), также может использоваться как легирующая добавка оксида церия (SDC).

Для оксида висмута некоторые легирующие примеси, например, лантан, ванадий, медь и цинк, могут улучшить химическую стабильность и повысить ионную проводимость.

Перовскиты, в частности структура галлата лантана  $\text{LaGaO}_3$ , являются перспективными материалами в качестве электролитов ТОТЭ (ИТ – SOFC). Этот материал, легированный стронцием  $\text{LaSrGaMgO}_3$  (LSGM), впервые был обнаружен в 1994 г. При  $t \sim 800^\circ\text{C}$  он обеспечивает проводимость, сопоставимую с YSZ при  $t \sim 1000^\circ\text{C}$ . Тем не менее, проводимость LSGM резко падает при более низких температурах, как показано на рис. 5.19.

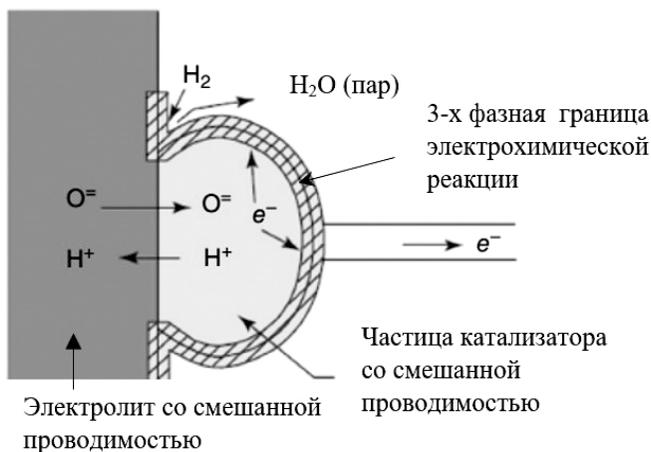


**Рис. 5.19** Типичная ВАХ низкотемпературных (ИТ-SOFC) ТОТЭ на основе LSGM электролита (500 мкм) при различных температурах

С другой стороны, LSGM совместим с различными активными катодными материалами. Проблемы с использованием LSGM состоят в том, что галлий является летучим при повышенных температурах, а лантан может реагировать с никелем.

При разработке электролитических материалов для (ИТ – SOFC) ТОТЭ особое внимание уделялось материалам анода, альтернативным обычным керметам. Некоторые перовскиты обладают как электронной, так и ионной проводимостью. Ванадиевые комплексы и ферриты показали некоторые перспективы

в качестве анодов, например, лантан, легированный стронцием ванадат  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (обозначается как LSV), а также ферриты, такие как лантан стронций кобальтитовый феррит (LSCF). Помимо удаления металла из материала анода (например, никеля) в данном случае, уменьшая вероятность отложения углерода. Важно, что такие материалы обеспечивают расширение трехфазной границы между анодом и электролитом, как показано на рис. 5.20.



**Рис. 5.20.** Схема расширенной трехфазной границы на аноде ТОТЭ при использовании материалов со смешанной проводимостью

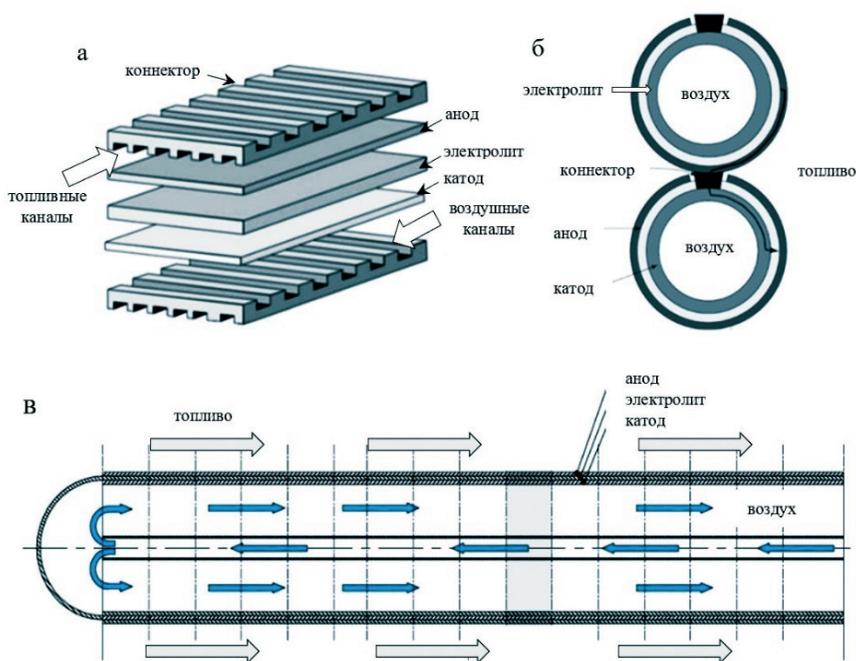
Хотя лантан-стронций-манганит (LSM) хорошо зарекомендовал себя как материал для **катода** НТ-SOFC, другие материалы, которые демонстрируют смешанную ионную и электронную проводимость, представляют интерес. За счет расширения трехфазной электрохимической границы повышается активность катода, что позволяет ТОТЭ работать при  $t \sim 650^\circ\text{C}$ . Феррит лантана-стронция и кобальтит лантана-стронция как полупроводники  $n$ -типа, являются лучшими электрокатализаторами для рабочих температур ИТ-SOFC.

Для соединения отдельных ТЭ, предназначенных для работы при более низких температурах ( $t \sim 800^\circ\text{C}$ ), можно использовать стойкие к окислению ферритные стали. По сравнению с ке-

раминой из хромита лантана, они более дешевы и технологичны, также имеют высокую электро- и теплопроводность. Материал Cr-5Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Plansee и Crofer22 APU (высокотемпературная ферритная нержавеющая сталь, имели КТР близкий к КТР керамических компонентов ТОТЭ. К сожалению, при высоком парциальном давлении кислорода на катоде хром в таких сплавах имеет склонность к испарению и отложению на трехфазной границе LSM – YSZ. Тем самым это вызывает необратимое отравление катода, которое усиливается при снижении температуры.

### Конструкция ТОТЭ

Твердооксидные топливные элементы реализуются в основном в планарной и трубчатой конструкции единичных элементов (рис. 5.21).



**Рис. 5.21. Конструкции ТОТЭ:**  
а – планарная; б, в – трубчатая

**Трубчатый ТОТЭ** впервые был разработан в США компанией Westinghouse Electric (ныне Siemens Westinghouse Power Corporation). Сегодня трубки ТОТЭ их производства имеют 150 см в длину и 2,2 см в диаметре. Как видно из рисунка, единичная трубчатая ячейка ТОТЭ конструктивно представляет собой пористую керамическую трубку Фильда. Подвод окислителя (кислорода воздуха) осуществляется через центральную трубку в дальнюю часть пробирки Фильда, поток воздуха нагревается и после разворота подводится к катоду через тыльную часть пористого коллектора катода. Топливо поступает к аноду с внешней стороны. Конструкция трубчатого ТОТЭ с несущим анодом определяет большее сопротивление диффузионному транспорту газов в пористой среде толстого анода, что, в результате, приводит к высокой концентрационной поляризации. Однако при этом электролит и катод можно сделать тонкими и эффективными. Соединение трубок осуществляют с помощью коннектора (рис. 5.22б).

Одновременно с трубчатыми ТОТЭ разрабатывались конструкции **планарной** конфигурации. Планарная конструкция дает несколько преимуществ, в частности более простую и дешевую технологию изготовления, при этом могут быть реализованы более высокие удельные мощности по сравнению с трубчатыми ТОТЭ. Однако, высокотемпературные уплотнения остаются наиболее серьезными препятствиями на пути коммерциализации планарных ТОТЭ. В режиме циклического термического воздействия планарные элементы менее надежны, чем трубчатые. В течение многих лет максимальная площадь одиночных планарных ТОТЭ составляла 25–40 см<sup>2</sup>. В дальнейшем такие ячейки для увеличения общей площади и мощности стали собирать и коммутировать в одной плоскости, но несколькими окнами.

### **5.1.8. Пример решения задачи по расчету энергоустановки на топливных элементах.**

#### ***Задача для самостоятельного решения***

**Пример 5.1.** При известной вольтамперной характеристике (ВАХ) единичного водород-воздушного топливного элемента (рис. 5.9) определить количество топливных элементов  $n_{\text{БТЭ}}$  в ба-

тарее топливных элементов (БТЭ) и площадь электродов  $S_{ТЭ}$ , если заданы мощность  $P_{БТЭ}$  и рабочая температура  $t_{БТЭ}$ .

### Дополнительно

Представить принципиальную схему энергетической системы на ПОМ ТЭ для легкого транспортного средства (ТС) и объяснить назначение ее компонентов.

Определить пробег ТС  $L_{ТС}$  до дозаправки при хранении водорода в баллоне емкостью  $V_{H_2}^0$  при давлении  $P_{H_2}^0$ .

### Исходные данные (базовый вариант):

номинальная мощность БТЭ энергоустановки:  $P_{БТЭ} = 500$  Вт;

напряжение энергоустановки:  $U_{БТЭ} = 36$  В;

рабочая температура:  $t_{БТЭ} = 50^\circ\text{C}$ ;

объем баллона:  $V_{H_2}^0 = 7$  л;

давление водорода в баллоне:  $P_{H_2}^0 = 350$  бар;

скорость ТС:  $v_{ТС} = 30$  км/час.

**Решение.** Из вольт-амперной характеристики единичного топливного элемента (рис. 5.9) находим, что при номинальном режиме работы ТЭ ( $i_{ТЭ} = 0,6$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{БТЭ} = 50^\circ\text{C}$ ) реализуется напряжение  $U_{ТЭ} = 0,7$  В, т.е. плотность генерируемой электрической мощности составляет  $P_S = U_{ТЭ} \cdot i_{ТЭ} = 0,42$  Вт/см<sup>2</sup>. Для рабочей температуры  $t_{БТЭ} = 50^\circ\text{C}$  проводим расчет ЭДС токообразующей реакции (5.3) и термического КПД  $\eta_T$  (5.19). Для этого по справочным данным (табл. П1) для данной температуры находим термодинамические функции для токообразующей реакции (5.3):

$$\text{Для } T = 298 \text{ K } (t_{БТЭ} = 50^\circ\text{C}); \Delta H_{323}^0 = -285,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$S_{323}^0 = -163,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}; \Delta G_{323}^0 = -285,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тогда используя (5.6) рассчитаем ЭДС  $E_{ТЭ}$  при  $t_{БТЭ} = 50^\circ\text{C}$ .

$$E_{323} = -\frac{\Delta G_{323}}{n \cdot F} = 1,21 \text{ В}.$$

Рассчитаем термодинамический КПД (5.10)

$$\eta_T = \frac{\Delta G_{323}}{\Delta H_{323}} = 0,83.$$

Рассчитаем КПД по напряжению топливного элемента (5.20):

$$\eta_u = 0,7/1,21 = 0,58,$$

$\eta_F$  – фарадеевский КПД ТЭ рассчитывается по формуле 5.20.

Примем  $\eta_F = 0,95$ .

Рассчитаем в итоге эффективный КПД топливного элемента  $\eta_{эф}$  (5.19):

$$\eta_{эф} = \eta_T^{ТЭ} \cdot \eta_U^{ТЭ} \cdot \eta_F = \frac{n \cdot F \cdot \eta_F}{(-\Delta H)} = 0,83 \cdot 0,58 \cdot 0,95 = 0,46.$$

Рассчитаем необходимый стехиометрический объемный расход кислорода при работе БТЭ в режиме номинальной мощности ( $P_{БТЭ} = 500$  Вт).

$$V_{O_2} = \frac{22,4 \cdot P_{БТЭ}}{U_{ТЭ} \cdot 4 \cdot F \cdot \gamma_{O_2}} = \frac{22,4 \cdot 500}{0,7 \cdot 4 \cdot 96500 \cdot 0,25} = 165,8 \frac{\text{мл}}{\text{с}},$$

где 22,4 л/моль – объем одного моля газа.

Примем степень использования окислителя  $\gamma_{O_2} = 0,25$ .

Рассчитаем необходимый стехиометрический объемный воздуха при работе БТЭ:

$$V_B = \frac{V_{O_2}}{0,21} = \frac{165,8}{0,21} = 789,5 \frac{\text{мл}}{\text{с}} = 2193 \frac{\text{л}}{\text{час}},$$

где 0,21 – мольная доля кислорода в атмосферном воздухе.

Рассчитаем объемный расход водорода при работе батареи ТЭ  $P_{БТЭ} = 500$  Вт.

$$\begin{aligned} W_{H_2} &= \frac{22,4 \cdot P_{БТЭ}}{U_{ТЭ} \cdot 2 \cdot F \cdot \gamma_{H_2}} = \frac{22,4 \cdot 500}{0,7 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 0,95} = 87,2 \frac{\text{мл}}{\text{с}} \\ &= 242,4 \frac{\text{л}}{\text{ч}}. \end{aligned}$$

В этом случае, если пренебречь побочными реакциями, примем степень использования водорода  $\gamma_{H_2} = \eta_F = 0,95$ ;

Для увеличения мощности энергоустановки ТЭ единичные элементы соединяют последовательно с помощью биполярных пластин в фильтпрессные конструкции, которые стягивают концевыми плитами. Подвод воздуха к катоду единичного топливного элемента батареи осуществляют нагнетателем через каналы гофрированного биполярного элемента (рис. 5.12). Для энергоустановки электрической мощностью  $P_{БТЭ} = 500$  Вт и напряжением  $U_{БТЭ} = 36$  В для номинального режима работы ТЭ ( $i_{ТЭ} = 0,6 \text{ А/см}^2$ ,  $U_{ТЭ} = 0,7$  В) рассчитаем необходимое количество топливных элементов в батарее (формула 5.22):

$$n_{БТЭ} = \frac{U_{БТЭ}}{U_{ТЭ}} = \frac{28}{0,7} = 51 \text{ шт.}$$

Ток батареи топливных элементов

$$I_{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = \frac{500}{28} = 13,9 \text{ А.}$$

Площадь одного электрода (формула 5.23)

$$S_{\text{ТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{(P_s \cdot n)} = \frac{500}{(0,42 \cdot 51)} = 24 \text{ см}^2.$$

Примем геометрические размеры одного топливного элемента площадью  $S_{\text{ТЭ}} = 24 \text{ см}^2 = 2,4 \cdot 10 \text{ см}$ , причем воздух будем подавать нагнетателем по коротким каналам (2,4 см). Учитывая, что толщина одной топливной ячейки (мембрано-электродный блок и биполярный элемент) составляет  $\delta_{\text{ТЯ}} = 0,2 \text{ см}$  с учетом концевых плит определим габаритные размеры батареи топливных элементов (ширина  $\times$  высота  $\times$  длина)  $12 \times 10 \times 2,4 \text{ см}$  и объем  $V_{\text{БТЭ}} = 26 \text{ см}^3$ . Используем нагнетатель воздуха размером  $10 \times 10 \text{ см}$  (диаметр винта 9 см) и расположим его по сечению на выходе батареи (втягивание воздуха). Для отвода теплоты подачу воздуха будем контролировать через контроллер энергоустановки по разнице температур на выходе и входе воздуха. Принципиальная схема энергетической системы питания ТС и ее компоненты представлены на рис. 5.12.

Определим запасенное количество водорода (в литрах) в баллоне объемом  $V = 7 \text{ л}$  и давлением  $P_{\text{H}_2}^0 = 35 \text{ МПа}$ .

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}^0 \cdot P_{\text{H}_2}^0}{Z},$$

где  $Z$  – коэффициент сжимаемости водорода при  $t = 25^\circ\text{C}$  (см. табл. П1)

$$V_{\text{H}_2} = \frac{7 \cdot 350}{1,2} = 2041 \text{ л H}_2.$$

С учетом расхода водорода при  $U_{\text{БТЭ}} = 0,7 \text{ В}$ ;  $w_{\text{H}_2} = 242,4 \text{ л/ч}$  определим время движения ТС  $T_{\text{ТС}}$  до его дозаправки при мощности  $P_{\text{БТЭ}} = 500 \text{ Вт}$ :

$$T_{\text{ТС}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{w_{\text{H}_2}} = \frac{2041}{242,4} = 8,4 \text{ часа.}$$

За это время средний пробег транспортного средства до дозаправки составит:

$$L_{\text{ТС}} = T_{\text{ТС}} \cdot v_{\text{ТС}} = 8,4 \cdot 30 = 253 \text{ км.}$$

### Задача для самостоятельного решения

При известной вольтамперной характеристике (ВАХ) единичного водород-воздушного топливного элемента (рис. 5.9) определить количество топливных ячеек  $n_{ТЭ}$  и их площадь  $S_{БТЭ}$  в БТЭ с прямой подачей воздуха, если заданы мощность  $P_{БТЭ}$ , и рабочая температура  $t_{БТЭ}$ . Определить пробег ТС на ТЭ.

Исходные данные ( $P_{БТЭ}$ ,  $U_{БТЭ}$ ,  $t_{БТЭ}$ ,  $V_{H_2}^b$ ,  $P_{H_2}^b$ ,  $v_{ТС}$ ) взять из табл. 5.7.

Таблица 5.7

#### Исходные данные задачи

параметр/вариант	$P_{БТЭ}$ , Вт	$U_{БТЭ}$ , В	$t_{БТЭ}$ , °С	$V_{H_2}^b$ , л	$P_{H_2}^b$ , бар	$v_{ТС}$ , км/час
базовый	500	36	50	7	350	30
2	500	36	50	5	350	30
3	500	28	50	7	700	30
4	500	28	50	5	350	30
5	500	28	50	5	700	30
6	400	36	40	7	350	30
7	400	36	40	5	700	30
8	400	28	40	7	350	30
9	400	28	40	5	700	30
10	400	28	40	7	500	30
11	300	28	30	5	700	25
12	300	28	30	5	350	25
13	300	24	30	5	700	25
14	300	24	30	5	350	25
15	300	24	30	5	700	25
16	250	24	30	4	350	25
17	250	24	30	4	700	25
18	250	21	30	4	350	25
19	250	21	30	3	700	25
20	250	21	30	3	350	25

## 5.2. РОЛЬ ВОДОРОДА В РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

### 5.2.1. Накопители энергии для распределенной энергетики

В *распределенной энергетике* водород может использоваться как энергоноситель для накопления (аккумулирования) энергии, а также как заменитель органического топлива для автономных энергетических систем.

Возможность накапливать электрическую энергию является важнейшей проблемой распределенной энергетики. Если потребитель находится вблизи электрических сетей и имеет генерирующие мощности, то он может регулировать недостаток или избыток электрической энергии, используя внешнюю сеть.

В случае, когда автономный потребитель имеет генерирующие мощности, но не имеет доступа к электрическим сетям, избыток электрической энергии должен быть обязательно накоплен (аккумулирован) для дальнейшего использования.

К наиболее распространённым источникам автономного энергоснабжения относятся: дизель-генераторные установки (ДГУ), газопоршневые установки (ГПУ), двигатель Стирлинга, газотурбинные установки (ГТУ), включая микротурбинные и другие. Однако для их бесперебойной работы в установленном режиме необходим постоянный подвоз топлива, который может быть затруднён из-за удаленности потребителя от основных путей сообщения. Для вышеперечисленных установок требуется топливо органического происхождения, в основном это дизельное топливо. Однако его использование оказывает негативное влияние на окружающую среду, также возникает проблема с утилизацией пустых транспортных ёмкостей горюче-смазочных материалов. Одним из возможных путей решения данной проблемы может служить использование местных, а не привозных видов топлива, но это не может полностью убрать экологическую нагрузку на близлежащую местность.

Наличие возобновляемых ресурсов может решить проблему обеспечения автономного потребителя чистой энергией.

*К возобновляемым источникам энергии* (ВИЭ) относят солнечную, ветровую, геотермальную энергию, энергию биомассы, энергию больших и малых рек, энергию приливов и отливов, волновую энергию, а также некоторые другие виды возобновляемой энергии.

Основными преимуществами ВИЭ является их неисчерпаемость или возобновляемость и экологическая чистота при повсеместной доступности того или иного ВИЭ.

К недостаткам ВИЭ, ограничивающим их более широкое применение, следует отнести малую плотность энергетических потоков и непостоянство их во времени. Решить проблему возможно, используя накопители электрической энергии.

По принципу действия накопители электрической энергии можно разделить на три основные группы: механические (гидроаккумуляторы, пневмоаккумуляторы, супермаховики), электромагнитные накопители электроэнергии (индуктивные сверхпроводящие накопители) и электрохимические (аккумуляторные батареи, проточные редокс-батареи, электрохимические суперконденсаторы, водородные накопители)

Различные типы накопителей энергии позволяют хранить и высвобождать электрическую энергию в период длительностью от нескольких секунд до многих часов и дней. По этому принципу их различные типы могут быть классифицированы как накопители краткосрочного и длительного действия.

Накопители краткосрочного действия используются в случае, когда нужно быстро аккумулировать и передать энергию. К ним относятся суперконденсаторы, супермаховики и индуктивные сверхпроводящие накопители.

При длительном хранении энергии используют гидроаккумуляторное, пневмоаккумуляторное, аккумуляторные батареи.

Наибольшее распространение получили аккумуляторные батареи. Они позволяют сразу накапливать электрическую энергию, вырабатываемую энергоустановкой, минуя промежуточные стадии преобразования энергии. К недостаткам аккумуляторных батарей стоит отнести сильную зависимость их ресурса от количества циклов заряда-разряда, а также глубины разряда. В основном для этих целей применяют аккумуляторы следующих типов:

свинцово-кислотные аккумуляторы, никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Если требуется высокие показатели удельной энергии, то целесообразно применять литий-ионные аккумуляторы.

Перспективными являются проточные редокс-аккумуляторы и водородные накопители.

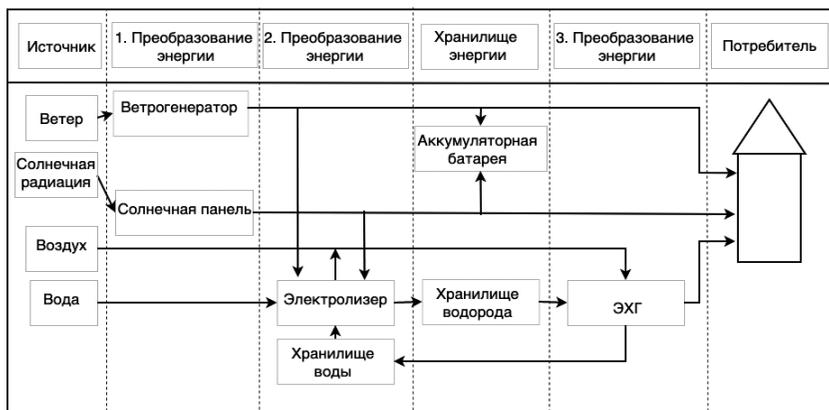
### ***5.2.2. Водородный цикл накопления энергии ВИЭ***

Основной проблемой при использовании ВИЭ является несогласованность графиков производства и потребления энергии. Эта несогласованность может носить как суточный, так и сезонный характер. Для гарантированного снабжения потребителя электроэнергией и теплом вместе с ВИЭ может быть использован водородный цикл накопления энергии. В нем генерируемая электрическая энергия, сверх потребляемой, расходуется на производство водорода и его накопление. В последующем произведённый вторичный энергоноситель - водород может быть использован для нужд потребителя, как на получение электрической энергии, тепла, так и для технологических нужд.

Основным элементом водородного накопителя энергии (ВНЭ) является водород, как правило, получаемый электролизом воды с использованием электроэнергии, произведенной на ВИЭ. В таком водороде отсутствуют следы углерода, а водород называют «зеленым». Если накопленный каким – либо способом водород (см. разд. 5.1) будет направляться в электрохимический генератор (ЭХГ) на основе топливных элементов (ТЭ) для производства электроэнергии, то и весь цикл производства и накопления энергии можно назвать «зеленым».

Кроме решения проблемы декарбонизации, при использовании электрохимических систем накопления энергии электрическая энергия запасается путём перехода ее в химическую энергию и, наоборот, то есть конвертация энергии идёт без дополнительных промежуточных стадий, что обеспечивает высокий КПД всего цикла.

В качестве примера на рис. 5.22 представлена схема автономного энергокомплекса на основе ВЭУ с водородным циклом накопления энергии.



**Рис. 5.22. Автономный энергетический комплекс на основе ВИЭ и водородного накопителя энергии**

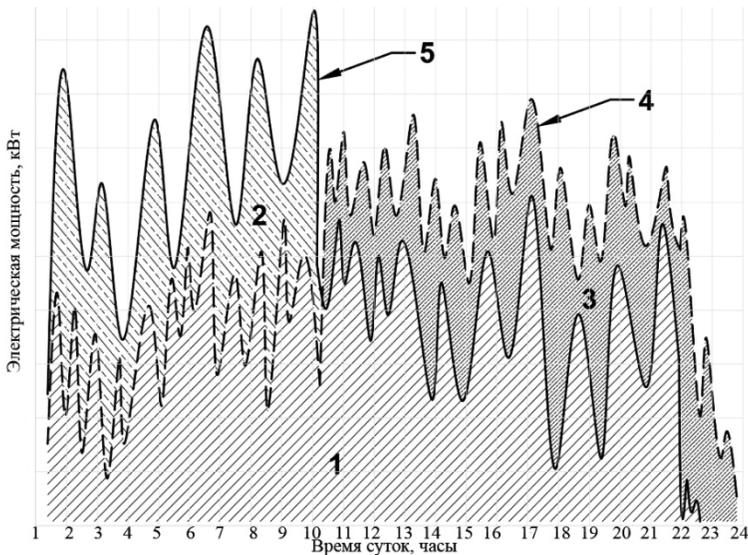
Ветрогенератор автономного такого комплекса вырабатывает переменный ток, который поступает в шину переменного тока. Параллельно с ним через инвертор в шину переменного тока подключена группа модулей солнечных панелей.

Как правило, мощность потребителя непостоянна и изменяется согласно графику нагрузки в течение суток. Особенно сильные колебания могут происходить от сезона к сезону в течение года.

Генерируемая мощность рассматриваемых ВИЭ также переменна и полностью зависит от природно-климатических условий данного региона. На рисунке 5.23 в качестве примера представлен суточный график потребления и выработки электроэнергии некоторым абстрактным автономным энергетическим комплексом.

При расчете хранилища водорода следует учитывать замечательную особенность электролиза воды – затраты электроэнергии слабо зависят от давления генерируемых водорода и кислорода, что в диапазоне давлений 10–40 атм позволяет обойтись без использования газовых компрессоров. При более высоких давлениях во избежание увеличения стоимости электролизной установки становится целесообразным использование водородных компрессоров.

Группа аккумуляторных батарей вступает в действие при аварийном или кратковременном отключении электроэнергии.



**Рис. 5.23. Суточный график нагрузки и выработки электроэнергии автономным энергетическим комплексом:**

1 – электрическая энергия, вырабатываемая различными видами возобновляемых источников энергии; 2 – область использования избытка генерируемой электрической энергии для производства  $H_2$ ; 3 – область включения в генерацию автономных источников энергии за счёт запасённой энергии топлива; 4 – электрическая нагрузка потребителя; 5 – электрическая энергия, вырабатываемая за счёт ВИЭ

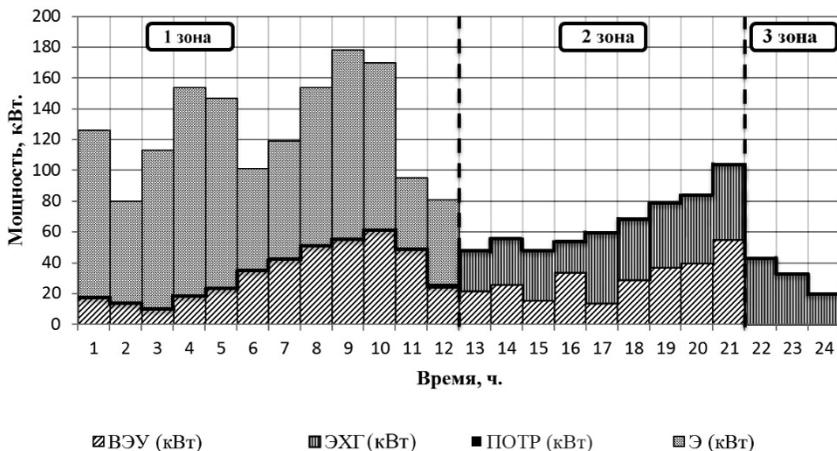
### ***5.2.3. Расчет количества запасенного водорода при наличии свободной электрической мощности***

Для удобства суточный график нагрузки энергетического комплекса (рис. 5.23) разделен на 3 зоны и представлен на рис. 5.24.

В первой зоне вся электроэнергия вырабатывается только с помощью ветроэнергетической установки (ВЭУ). Выбор ВЭУ должен обеспечивать некоторый запас электрической мощности для включения в работу электролизёра воды и начала процесса накопления чистого водорода и кислорода.

Во второй зоне потребность в электрической энергии покрывается за счёт совместной работы ЭХГ и ВЭУ, начинает расходоваться запасённый водород в первой зоне.

В третьей зоне в работе задействован только электрохимический генератор (ЭХГ), выполненный на основе водородно-кислородных топливных элементов. Предложенный диапазон нагрузки потребителя позволяет охватить практически все режимы работы ЭХГ, ВЭУ и электролизёра.



**Рис. 5.24. Графики режимов работы компонентов комплекса:**  
 ВЭУ — ветроэнергетическая установка; ЭХГ — электрохимический генератор; ПОТР — электрическая нагрузка потребителя; Э — электрическая нагрузка электролизёра

При расчете электрической мощности, которую принимает на себя электролизная установка  $N_3$ , принимается соотношение:

$$N_3 = N_{\text{взу}} - N_{\text{потр}}, \quad (5.30)$$

где  $N_{\text{взу}}$  — мощность ветроэнергетической установки (кВт);  $N_{\text{потр}}$  — нагрузка потребителя (кВт).

Для расчета параметров электролизной батареи, ее мощность рассчитывается по формуле (см. главу 2):

$$N_3 = U \cdot n \cdot F, \quad (5.31)$$

где  $U$  — напряжение на электролизной ячейке (В);  $n=2$  — число электронов в суммарной электрохимической реакции разложения воды;  $F = 2,39 \text{ кА} \cdot \text{ч} / \text{н} \cdot \text{м}^3$  — число Фарадея.

В формуле (5.31) учитываются затраты электроэнергии на производство компримированных газов непосредственно на выходе из электролизёра.

Рассмотрим на примере совместную работу ВНЭ и ВЭУ.

**Пример 5.2.** Провести расчет элементов водородного накопителя энергии, если автономный потребитель на базе ВИЭ имеет график потребления энергии в суточном разрезе, представленный кривой 4, рис. 5.23 и графиком рис. 5.24. Оценить работоспособность автономного энергокомплекса в течение суток.

**Решение.** 1. Рассмотрим режим работы автономного энергокомплекса в 1 зоне.

Как видно из рис. 5.24 ветроэнергетическая установка в течение длительного промежутка времени генерирует избыточную электрическую мощность, поэтому вся электрическая энергия, которую в данный момент не может использовать потребитель, пойдет на выработку электрической энергии. Для более точных расчётов примем, что в качестве исходных данных будет рассматриваться генерируемая и потребляемая средняя электрическая мощность за час.

Во всех трёх зонах составим матрицы, в которые включим значения генерируемой мощности ветроэнергетической установкой и средним значением энергопотребления за целые сутки.

$$N_{\text{вэу}}^1 = \begin{pmatrix} 128,0 \\ 83,0 \\ 115,0 \\ 157,0 \\ 149,0 \\ 105,0 \\ 123,0 \\ 158,0 \\ 179,0 \\ 170,0 \\ 95,0 \\ 81,0 \end{pmatrix}, \text{кВт} \cdot \text{ч}; N_{\text{вэу}}^2 = \begin{pmatrix} 28,0 \\ 31,0 \\ 34,0 \\ 23,0 \\ 48,0 \\ 43,0 \\ 45,0 \\ 46,0 \\ 51,0 \end{pmatrix}, \text{кВт} \cdot \text{ч}.$$

$$N_{\text{потр}}^1 = \begin{pmatrix} 16,0 \\ 12,0 \\ 10,0 \\ 17,0 \\ 21,0 \\ 32,0 \\ 40,0 \\ 49,0 \\ 51,0 \\ 58,0 \\ 47,0 \\ 22,0 \end{pmatrix}, \text{ кВт} \cdot \text{ч}; N_{\text{потр}}^2 = \begin{pmatrix} 46,0 \\ 54,0 \\ 45,0 \\ 51,0 \\ 58,0 \\ 67,0 \\ 77,0 \\ 81,0 \\ 101,0 \end{pmatrix}, \text{ кВт} \cdot \text{ч}; N_{\text{потр}}^3 = \begin{pmatrix} 43,0 \\ 33,0 \\ 20,0 \end{pmatrix}, \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Вычислим избыточную мощность, которая пойдёт на производство водорода с помощью электролизёра воды по следующей формуле:

$$N_3^1 = N_{\text{вз}}^1 - N_{\text{потр}}^1, \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Для расчета количества запасённого водорода  $V_{\text{H}_2}^{\text{зап}^1}$  разделим матрицу  $N_3^1$  на величину удельного энергопотребления всей электролизной установки  $W_{\text{уст}} = 5,0 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{н} \cdot \text{м}^3}$ , которая кроме энергопотребления батареи учитывает системы автоматики, термостатирования и циркуляции электролита, осушки и очистки газов; полученные результаты сложим. В результате получим  $V_{\text{H}_2}^{\text{зап}^1} = 233,6 \text{ нм}^3$  водорода запасено за 12 часов.

Из матрицы  $N_3^1$  максимальная электрическая нагрузка, генерируемая ВИЭ для получения электролизного водорода, составляет  $N_{\text{уст}}^{\text{max}} = 140 \text{ кВт}$ . Следовательно, максимальная производительность электролизёра составит:  $V_{\text{H}_2}^{\text{max}} = \frac{140 \text{ кВт}}{5 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{н} \cdot \text{м}^3}} = 28 \text{ н} \cdot \text{м}^3 / \text{ч}$ . Для расчета

водного баланса энергокомплекса учитываем энергопотребление только электролизной батареи. Принимаем напряжение на ячейках щелочной электролизной батареи равной 1,8 В. Тогда:

$$W_6 = 2F \cdot U = 2,39 \cdot 1,8 = 4,3 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{нм}^3}. \text{ При таких удельных затратах}$$

электрической энергии электрическая мощность электролизной батареи составит:  $N_{\text{бат}} = V(\text{H}_2) \cdot W_6 = 28 \cdot 4,3 = 120,4 \text{ кВт}.$

Дополнительно рассчитаем количество воды, необходимое для производства водорода при переменной электрической нагрузке. Для этого рассчитаем потребляемую почасовую электрическую мощность батареи:  $N_{\text{бат}} = V(\text{H}_2) \cdot W_6, \text{ кВт}.$  Затем вы-

числим эффективный ток батареи как:  $I_6 = \frac{N_{\text{бат}}}{U}, \text{ А}.$  Воспользовавшись формулой 2.24, найдём почасовую потребность воды для производства водорода:

$$G_{\text{бат}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{I_6 \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O})}{26,8}, \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Сложим все получившиеся величины в матрице  $G_{\text{бат}}(\text{H}_2\text{O})$  и получим расход воды равный 187,4 кг в час.

2. Рассмотрим режим работы автономного энергокомплекса в 2 зоне.

Данная зона характеризуется тем, что в течение 9 часов энергоснабжение потребителя будет обеспечиваться совместной работой ВЭУ и ЭХГ. Из представленных выше матриц вычислим почасовую электрическую мощность, которую необходимо вырабатывать электрохимическому генератору (ЭХГ):

$$N_{\text{ЭХГ}}^2 = N_{\text{потр}}^2 - N_{\text{ВЭУ}}^2 = 231,0 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Всего электрохимическому генератору необходимо выработать 231 кВт·ч. Из представленных значений матрицы  $N_{\text{ЭХГ}}^2$  видно, что максимально требуемая мощность ЭХГ должна составить 50 кВт, тогда удобно будет разбить весь электрохимический гене-

ратор на 3 отдельных батареи по 18 кВт каждая. Допустим, что топливный элемент будет иметь прямоугольное сечение размером 25×20 см. В качестве рабочей точки выберем значения:  $i = 0,6 \text{ А/см}^2$  и  $U = 0,6 \text{ В}$ . Тогда с площади  $1 \text{ см}^2$  будет получена мощность в  $1 \cdot 0,6 \cdot 0,6 = 0,36 \text{ Вт}$ . А с площади  $500 \text{ см}^2$  эта мощность составит 180 Вт. Вычислим количество топливных элементов:  $18000/180 = 100$  топливных элементов. Таким образом на выходе из одной батареи ТЭ будет напряжение составит 60 В, а силу тока можно рассчитать, как:  $I = \frac{N}{U} = \frac{18000}{60} = 300 \text{ А}$ . Модульная конструкция ЭХГ позволяет поочерёдно включать в работу батареи топливных элементов.

По формуле 2.24 (см. раздел 2.1) вычислим массу водорода, который требуется для работы топливных элементов в составе батарей ЭХГ.

$$m_{\text{H}_2 \text{ уд}} = \frac{M}{n \cdot F \cdot U} = \frac{2}{2 \cdot 26,8 \cdot 0,6} = 0,0622 \frac{\text{г}}{\text{Вт} \cdot \text{ч}}$$

Полученный удельный расход водорода для выработки 1 Вт·ч умножим на матрицу  $N_{\text{ЭХГ}}^2$ :

$$m_{\text{H}_2}^2 = m_{\text{H}_2 \text{ уд}} \cdot N_{\text{ЭХГ}}^2 = 14,4 \text{ кг}$$

$$\text{или } V_{\text{H}_2}^2 = \frac{m_{\text{H}_2}^2}{\rho_{\text{H}_2}} = \frac{14,4}{0,0898} = 160,3 \text{ н} \cdot \text{м}^3.$$

Вычислим объём генерируемой воды в ЭХГ, для этого считаем эффективный ток ЭХГ:  $I_{\text{ЭХГ}}^2 = \frac{N_{\text{ЭХГ}}^2}{U}$ , А. Воспользовавшись формулой 2.24, найдём почасовую выработку воды в результате протекания электрохимической реакции:

$$G_{\text{ЭХГ}}^2 (\text{H}_2\text{O}) = \frac{I_{\text{ЭХГ}}^2 \cdot M_{\text{Э}} (\text{H}_2\text{O})}{26,8}, \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Сложим все получившиеся величины в матрице  $G_{\text{ЭХГ}}^2 (\text{H}_2\text{O})$  и получим количество выделившийся воды, равную 129,3 кг.

3. Рассмотрим режим работы автономного энергокомплекса в 3 зоне.

Как видно из приведённого рисунка в третьей зоне бесперебойное снабжение потребителя обеспечивается только за счёт работы ЭХГ, следовательно  $N_{\text{потр}}^3 = N_{\text{ЭХГ}}^3$ , кВт.

По формуле 2.24 (см. раздел 2.1) вычислим массу водорода, который требуется для работы топливных элементов в составе батарей ЭХГ. Удельный расход водорода умножим на матрицу  $N_{\text{ЭХГ}}^3$

$$m_{\text{H}_2}^3 = m_{\text{H}_2 \text{ уд}} \cdot N_{\text{ЭХГ}}^3 = 5,9 \text{ кг}$$

или 
$$V_{\text{H}_2}^3 = \frac{m_{\text{H}_2}^2}{\rho_{\text{H}_2}} = \frac{5,9}{0,0898} = 65,7 \text{ нм}^3.$$

Вычислим объём генерируемой воды в ЭХГ, для этого рассчитаем эффективный ток ЭХГ:  $I_{\text{ЭХГ}}^3 = \frac{N_{\text{ЭХГ}}^3}{U}$ , А. Воспользовавшись формулой 2.24, найдём почасовую выработку воды в результате протекания электрохимической реакции:

$$G_{\text{ЭХГ}}^3 (\text{H}_2\text{O}) = \frac{I_{\text{ЭХГ}}^3 \cdot M_{\text{Э}} (\text{H}_2\text{O})}{26,8}, \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Сложим все получившиеся величины в матрице  $G_{\text{ЭХГ}}^3 (\text{H}_2\text{O})$  и получим количество выделившийся воды, равное 53,7 кг.

Вычислим оставшийся водород в хранилище:

$$\sum V_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2}^{\text{зап}1} - V_{\text{H}_2}^{\text{испол}2} - V_{\text{H}_2}^{\text{испол}3} = 233,6 - 160,3 - 65,7 = 7,6 \text{ нм}^3.$$

Вычислим массу воды, полученной в результате работы ЭХГ:

$$\sum m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^2 + m_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 129,3 + 53,7 = 183,0 \text{ кг}.$$

Как видно из приведённых расчётов через сутки работы автономного энергокомплекса в хранилище осталось 7,6 нм<sup>3</sup> водорода. Таким образом, при схожей электрической нагрузке потребителя и такой же генерации электрической энергии за счёт ВИЭ представленный энергокомплекс может продолжить работать следующие сутки в устойчивом режиме. При этом вода, генерируемая в ЭХГ, может снова поступать в электролизёр воды, для дальнейшей выработки водорода.

#### **5.2.4. Гибридные энергоустановки на основе высокотемпературного топливного элемента**

Высокотемпературные топливные элементы наряду с электроэнергией производят высокопотенциальное тепло. Это позволяет создавать гибридные электростанции (ГибЭУ), включающие, наряду с топливными элементами, паровую или газовую турбину, в которых дополнительно генерируется электроэнергия за счет тепла ТЭ. ГибЭУ может производить электроэнергию с КПД выше 60% уже при относительно малых мощностях, от сотен киловатт до нескольких мегаватт, в то время как парогазовые установки ПГУ могут достигнуть таких КПД только на крупных электростанциях, имеющих мощности около сотни мегаватт и выше. В отличие от тепловых электрических станций ГибЭУ являются экологически чистыми генераторами электроэнергии.

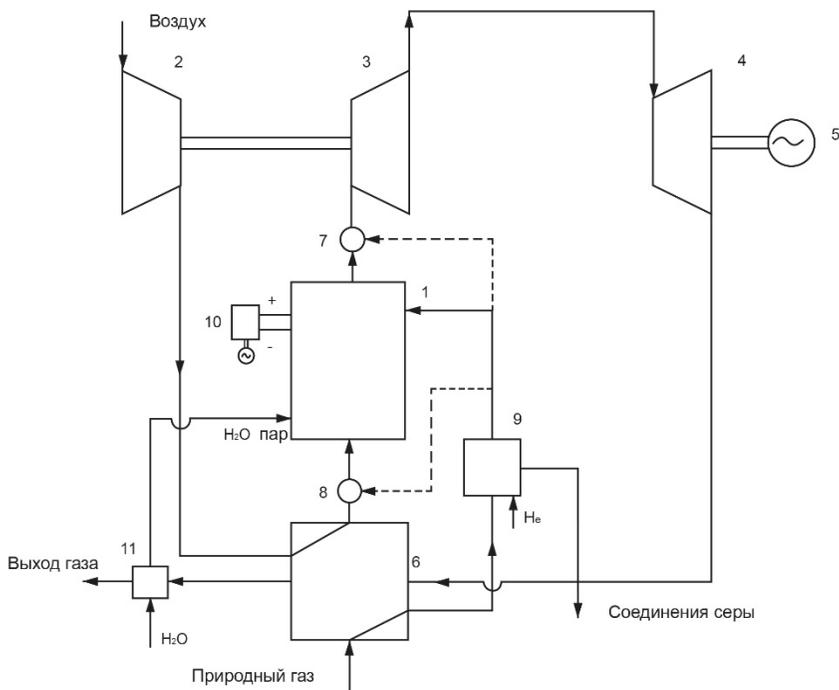
Возможно создание электростанций на основе высокотемпературных топливных элементов с твердооксидным электролитом.

Принципиальная схема гибридной энергоустановки изображена на рис. 5.25.

Непосредственно в **твердооксидный топливный элемент** (ТОТЭ) подаются продукты конверсии метана  $H_2$ ,  $2H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . При высоких температурах метан при достаточном количестве катализатора практически полностью подвергается конверсии и для технических расчетов его остатками можно пренебречь. Из одного объема  $CH_4$  получается 4 объема топлива.

В таблице 5.8 указаны термодинамические параметры ТЭ при стандартных состояниях веществ в зависимости от температуры при использовании различных видов топлива, а ЭДС и термонеутральная ЭДС ТОТЭ рассчитывается с учетом образования водяного пара из  $H_2$  и  $O_2$ . Тепловой эффект электрохимической реакции ТЭ указан в условиях обратимости:

$$Q = -T\Delta S. \quad (5.32)$$



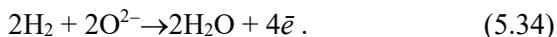
**Рис. 5.25. Схема гибридной энергоустановки:**

1 – электрохимический генератор (ЭХГ), включающий ТОТЭ с паровым конвертером метана, 2 – компрессор, 3 – турбина генератора газа, 4 – силовая турбина, 5 – электрогенератор, 6 – система рекуперативных теплообменников, 7 – каталитический дожигатель (или камера сгорания), 8 – подогреватель топлива и воздуха при запуске, 9 – система очистки природного газа от соединений серы, 10 – инвертор, 11 – система нагрева, испарения воды и перегрева пара

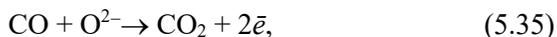
На катоде протекает реакция восстановления кислорода:



а на аноде – реакция окисления водорода:



При использовании в качестве топлива продуктов конверсии метана, на аноде дополнительно протекает реакция:



Возможна реакция окисления метана

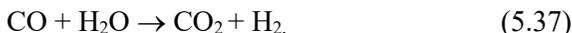


Таблица 5.8

**Термодинамические параметры ТОТЭ  
при стандартных состояниях реагентов и продуктов реакции**

Реакция	Параметры	Температура, К			
		298	500	900	1300
1. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$E_{Э}^0, \text{В}$	1,19	1,14	1,00	0,92
	$E_{\text{ТНЭ}}^0, \text{В}$	1,25	1,26	1,28	1,29
	$-\Delta_r H_{298}^0, \text{кДж/моль}$	241,8	244,0	247,4	250
	$Q, \text{кДж/моль}$	13,1	24,7	49,1	73,2
2. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$E_{Э}^0, \text{В}$	1,03	1,03	1,03	1,04
	$E_{\text{ТНЭ}}^0, \text{В}$	1,04	1,03	1,03	1,04
	$-\Delta_r H_{298}^0, \text{Дж/моль}$	802,3	801,0	800,9	804
	$Q, \text{кДж/моль}$	1,85	–	–0,3	–0,3
3. $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	$E_{Э}^0, \text{В}$	1,33	–	1,06	0,88
	$E_{\text{ТНЭ}}^0, \text{В}$	1,47	1,47	1,47	1,48
	$-\Delta_r H_{298}^0, \text{Дж/моль}$	283	–	284,2	281,5
	$Q, \text{кДж/моль}$	25,6	–	79,8	112,2

Наиболее быстро идет реакция (5.34), поэтому большая часть СО вступает в реакцию сдвига:



а затем водород электроокисляется по реакции (5.34).

Уравнение для расчета ЭДС ТОТЭ в соответствии с реакцией 1 (табл. 5.8) можно представить в виде:

$$E_{Э} = E_{Э}^0 + \left( \frac{RT}{4F} \right) \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right). \quad (5.38)$$

Электродвижущая сила ТЭ возрастает с увеличением парциального давления топлива и окислителя и снижается с увеличением парциального давления продуктов реакции и увеличении степени использования топлива и окислителя. Эти зависимости усиливаются с ростом температуры.

Поляризации катода и анода, как правило, вносят относительно небольшой вклад в потерю напряжения, поэтому как и для всякого высокотемпературного ТЭ характер вольтамперной кривой близок к линейному:

$$\bar{U}_{ТЭ} = \bar{U}_0 - I \cdot R_{л}, \quad (5.39)$$

где  $\bar{U}_0$  – среднее напряжение, отсекаемое на оси ординат экстраполяцией линейной части вольтамперной кривой, оно примерно равно ЭДС ТОТЭ.

Значение максимума мощности  $P$  достигается при напряжении ТОТЭ равном половине ЭДС или половине  $\bar{U}_0$ .

Примеры вольтамперных характеристик ТОТЭ при различных температурах представлены на рис. 5.26, а на рис. 5.27 – при различных давлениях.

С увеличением давления снижается поляризация электродов и улучшается вольтамперная кривая. Но при увеличении давления растет расход энергии на собственные нужды, снижается ресурс ТОТЭ, поэтому повышать давление выше 300 кПа нецелесообразно.

Для дополнительной выработки электроэнергии с помощью **паровой или газовой турбины** используется высокопотенциальное тепло электрохимической реакции ТЭ и тепло, полученное от дожигания газового топлива, не вступившего в реакцию в ТЭ.

Удельное количество тепла электрохимической реакции в ТЭ рассчитывается по уравнению:

$$Q_{ТЭ} = 2F(E_{ТНЭ} - \bar{U}_{ТЭ}). \quad (5.40)$$

В таблице 5.8 приведены значения термонеutralной ЭДС  $E_{ТНЭ}^0$  при различных температурах для реакции электроокисления водорода.

Существуют различные виды конверсии метана. В дальнейшем рассматриваем паровую конверсию метана, протекающую по эндотермическим реакциям:

При повышении температуры увеличивается скорость реакций конверсии метана, выход продуктов эндотермических реакций повышается, так как равновесие смещается вправо. При низких давлениях равновесие смещается в сторону продуктов реакции, но замедляется процесс конверсии.

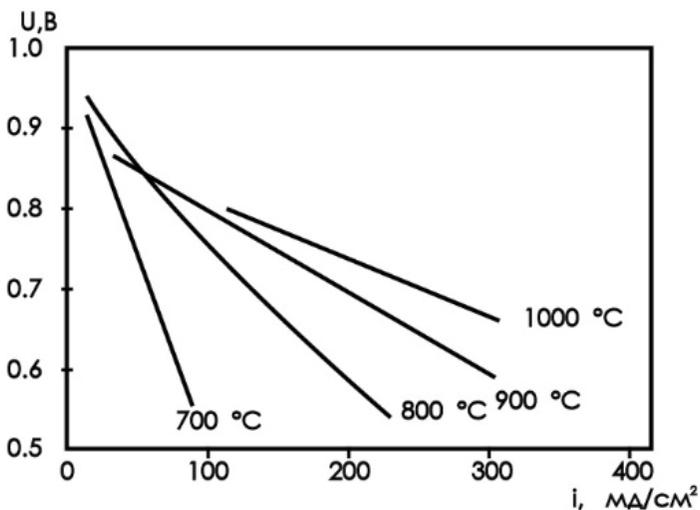


Рис. 5.26. Зависимость напряжения ТОГЭ от плотности тока при различных температурах

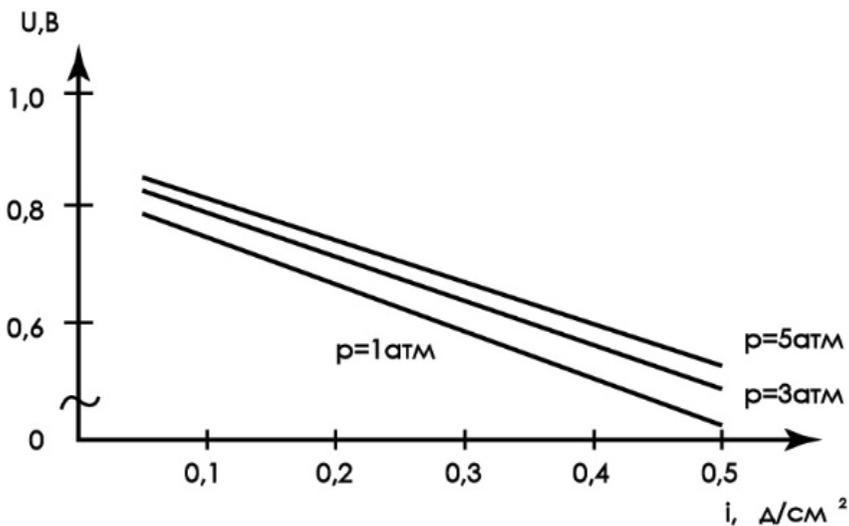
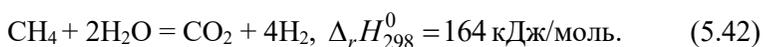
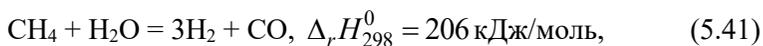


Рис. 5.27. Вольтамперные кривые ТОГЭ при различных давлениях: рабочая температура 1000°С. Степень использования топлива 85%

На схеме 5.25 указаны потоки веществ, участников химических и электрохимических реакций. Исходное топливо (природный газ) направляется в систему рекуперативных теплообменников 6. В рекуперативный теплообменник компрессором 2 подается атмосферный воздух. Газ и воздух нагреваются теплом смеси отработанных газов, выходящих из турбины 4. Подогретый природный газ направляется в систему очистки топлива 9. В нее подается водород для последующей реакции с соединениями серы. Природный газ, освобожденный от серы, направляется в электрохимический генератор 1, где смешивается с водяным паром. Эта смесь через коллектор входа распределяется по газоподводящим трубкам, в которых расположен катализатор на основе никеля для проведения паровой конверсии метана по эндотермическим реакциям (см. главу 3):



Для проведения этих реакций используют тепло ТОТЭ.

Предполагается использовать трубчатый вариант ТОТЭ (см. разд. 5.1), в котором отдельные топливные элементы объединены в блоки. Газоподводящие трубки с катализатором проходят с внешней стороны трубчатых ТОТЭ вдоль анодного пространства. Таким образом, проводится непрямая внутренняя конверсия метана. Полученная смесь газов, продуктов конверсии метана, выходит из трубок, разворачивается и обдувает анод. Продукты электрохимической реакции собираются в коллектор выхода газов и направляются в каталитический дожигатель 7.

Воздух, сжатый в компрессоре и подогретый в теплообменнике, через коллектор распределяется по ТОТЭ, проходит по трубкам, с внутренней стороны ТОТЭ, где прогревается теплом электрохимической реакции и затем обдувает катод. Отработанный воздух через коллектор направляется в дожигатель. Каталитический дожигатель остатков топлива, выходящих из ТОТЭ с одной стороны служит для получения дополнительного количества тепла, с другой стороны для дожигания остатков токсичного СО.

Горячая смесь газов, состоящая из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  из дожигателя подается на турбину генератора газа 3. На ее валу расположен вал компрессора. Силовая турбина 4 вращает электрогенератор 5. Камера сгорания 8 работает лишь при запуске энергоустановки для подогрева воздуха и топлива теплом, полученным от сжигания природного газа (пунктирная линия на рисунке). Вместо дожигателя 7 можно использовать камеру сгорания. Тогда часть природного газа подается в камеру сгорания, минуя ТОТЭ, например, в часы пика нагрузки, чтобы повысить мощность Гиб-ЭУ (пунктирная линия на рисунке). Однако, при использовании камеры сгорания в продуктах горения появятся токсичные оксиды азота. Газы, выходящие после турбины, направляются в рекуперативный теплообменник, а затем в систему подготовки воды, получения и перегрева водяного пара 11.

Инвертор 10 служит для преобразования постоянного тока в переменный, его изготавливают с использованием полупроводников, транзисторов и тиристоров.

В ЭХГ требуется система очистки топлива, так как может происходить дезактивация никельсодержащих катализаторов конверсии метана сероводородом или органическими соединениями серы. Сера участвует в реакциях и на других материалах, в том числе на никеле, из которого обычно изготавливают катод ТОТЭ. Чтобы избежать таких реакций, содержание серы в ЭХГ не должно превышать 0,1 ppm.

Природный газ содержит в качестве примесей в основном сероводород и низкокипящие сульфиды или меркаптаны ( $\text{R-SH}$ ). Общее содержание серы обычно составляет от 50 до 600 ppm.

Процессы очистки от соединений серы и других каталитических ядов хорошо отработаны в процессах и аппаратах химической технологии. Предварительно природный газ смешивается с водородом, объем которого составляет 1% мол. Эта смесь подогревается до температуры 673 К и направляется в аппарат серочистки с кобальто-молибденовым катализатором, на нем соединения серы гидрируются водородом до сероводорода.

На кобальто-молибденовом катализаторе постепенно образуется углерод и тем заметнее, чем выше температура и ниже давление (происходит крекинг метана). Регенерируется катализатор путем продувки водяным паром.

После каталитического реактора сероводород должен быть адсорбирован. В качестве адсорбента используется оксид цинка. Сероводород адсорбируется на оксидно-цинковом поглотителе в адсорберах. В процессе работы оксид цинка постепенно переходит в сульфид цинка, адсорбционная его функция ослабевает и требуется периодическая загрузка свежей порции оксида цинка.

Высокотемпературные ТОТЭ имеют преимущества перед низкотемпературными щелочными ТЭ в том, что не требуют очистки топлива и воды от диоксида углерода. Общие требования к чистоте воды, предъявляемые в теплоэнергетике, для ГибЭУ остаются. Кроме того, в ЭХГ применяют никельсодержащие катализаторы и все примеси, способные отравить их, должны быть удалены из воды.

Для очистки небольших количеств воды, как в рассмотренной установке, экономически целесообразно проводить ее дистилляцию. Для подогрева и выпаривания воды можно использовать тепло отходящих газов после рекуперативного теплообменника, расположенного за турбиной.

В крупных установках в процессах водоподготовки экономически целесообразно использовать коагуляцию с последующим разделным ионированием ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . В анионитных фильтрах требуется удалить в первую очередь анионы хлора, способствующие коррозии элементов конструкции и анионы серной кислоты, которые являются источником серы, способной отравить катализаторы. Для периодической регенерации анионита и катионита должно быть два аппарата с фильтрами, включенными параллельно.

КПД ГибЭУ зависит от эффективностей работы ЭХГ и утилизации тепла в ГТУ. Значение КПД ЭХГ можно рассчитать как отношение электроэнергии переменного тока, генерируемой при подаче  $1 \text{ м}^3$  природного газа, к его низшей теплоте сгорания.

$$\eta_{\text{ЭХГ}} = \frac{W_{\text{ЭХГ}}}{Q_{\text{H}}} . \quad (5.43)$$

Низшая теплота сгорания, если пренебречь содержанием в природном газе высших углеводородов, равна энтальпии реакции 2 (см. табл. 5.8), сгорания метана до образования водяного пара.

$$Q_{\text{H}} = -\eta_{\text{M}} \Delta_r H_{298} , \quad (5.44)$$

где  $\eta_M$  – объемная доля метана в природном газе, принимаем  $\eta_M = 0,98$ . Значение энтальпий реакций указаны в табл. 5.8 для температуры 298 К.

Из одного м<sup>3</sup> природного газа в результате паровой конверсии метана получаем  $4\eta_M$  м<sup>3</sup> газового топлива ( $H_2 + CO$ ). Тогда КПД ЭХГ с учетом (5.43) и (5.44) можно рассчитать по уравнению:

$$\eta_{\text{ЭХГ}} = -\frac{\delta F \bar{U}_{\text{ТЭ}} \eta''_F \eta''_c}{\Delta_r H_{298}}. \quad (5.45)$$

КПД ЭХГ можно также представить в виде:

$$\eta_{\text{ЭХГ}} = \eta_T \eta_U \eta''_F \eta''_c, \quad (5.46)$$

где  $\eta_T = 1$  термодинамический КПД, определяемый как отношение энергии Гиббса к энтальпии реакции, для метано-кислородного ТЭ;  $\eta_U$  – КПД по напряжению равный отношению среднего напряжения к средней ЭДС для блока ТОТЭ;  $\eta''_F$  – степень использования топлива в ТОТЭ;  $\eta''_c$  – коэффициент расхода электроэнергии на собственные нужды:

$$\eta_U = \frac{\bar{U}_{\text{ТЭ}}}{E_3}. \quad (5.47)$$

Оставшаяся часть теплоты сгорания подведенного топлива, поступающая в ГТУ из ТЭ и после дожигателя, равна

$$Q_{\text{ГТУ}} = -\Delta_r H_{298} \left(1 - \frac{\eta_{\text{ЭХГ}}}{\eta''_c}\right). \quad (5.48)$$

Электроэнергия, вырабатываемая ГТУ, определяется уравнением

$$W_{\text{ГТУ}} = \eta_{\text{ГТУ}} Q_{\text{ГТУ}}, \quad (5.49)$$

где  $\eta_{\text{ГТУ}}$  – КПД ГТУ, учитывающий эффективность использования энергии в тепловой схеме ГТУ.

Суммарная электроэнергия, вырабатываемая ГибЭУ равна сумме электроэнергии генерируемых ЭХГ и ГТУ. Если сложить КПД ЭХГ и КПД, учитывающий вклад ГТУ в общую эффективность выработки электроэнергии в ГибЭУ, то, с учетом уравнений (5.48) и (5.49) получим уравнение для определения КПД гибридной энергоустановки:

$$\eta_{\text{ГибЭУ}} = \eta_{\text{ЭХГ}} + \eta_{\text{ГТУ}} \left(1 - \frac{\eta_{\text{ЭХГ}}}{\eta''_c}\right). \quad (5.50)$$

В уравнении (5.50) произошло сложение КПД различных частей общей установки. Это возможно, если поток энергии проходит последовательно эти части. Если поток разделяется, как это происходит в случае, когда часть природного газа подается в камеру сгорания, минуя ТОТЭ (пунктирная линия на рис. 5.26), то складывать КПД ЭХГ и ГТУ нельзя

Подставляя правую часть уравнения (5.46) в уравнение (5.50) и, выполнив его преобразование, получаем:

$$\eta_{\text{ГибЭУ}} = \eta_{\text{ГТУ}} + \eta_{\text{T}} \eta_{\text{U}} \eta_{\text{F}}'' (\eta_{\text{c}}'' - \eta_{\text{ГТУ}}). \quad (5.51)$$

Из уравнения (5.47) можно получить, что произведение:

$$\eta_{\text{T}} \eta_{\text{U}} = \frac{\bar{U}_{\text{ТЭ}}}{E_{\text{ТЭ}}}. \quad (5.52)$$

Из уравнения (5.50), с учетом (5.47) и (5.52) получаем уравнение для расчета КПД ГибЭУ:

$$\eta_{\text{ГибЭУ}} = \eta_{\text{ГТУ}} + \frac{\eta_{\text{F}}'' (\eta_{\text{c}}'' - \eta_{\text{ГТУ}}) \bar{U}_{\text{ТЭ}}}{E_{\text{ТЭ}}}, \quad (5.53)$$

где  $E_{\text{ТЭ}}$  – термонеutralная ЭДС для реакции 2 (см. табл. 5.8) для метано-кислородного ТЭ при температуре 298 К.

**Пример 5.3.** Определить КПД ГибЭУ. Основные параметры установки: давление составляет 0,3 МПа, средняя рабочая температура в ТОТЭ 1273 К, температура конверсии 1123 К. Применяется внутренняя не прямая паровая конверсия метана. Считаем, что КПД ГТУ  $\eta_{\text{ГТУ}} = 0,3$ . В целом коэффициент расхода электроэнергии на собственные нужды  $\eta_{\text{c}}'' = 0,85$ . Степень использования топлива в ТОТЭ  $\eta_{\text{F}}'' = 0,85$ . Плотность тока в ТОТЭ  $i = 350 \text{ mA/cm}^2$ .

**Решение.** Для плотности тока в ТОТЭ  $i = 350 \text{ mA/cm}^2$  и давления 0,3 МПа среднее напряжение электрохимического элемента (из графика рис. 5.27) составляет  $\bar{U}_{\text{ТЭ}} = 0,65 \text{ В}$ .

Используя формулу (5.53), получим:

$$\eta_{\text{ГибЭУ}} = 0,3 + \frac{0,85(0,85 - 0,3)0,65}{1,04} = 0,59.$$

### 5.3. Производство электрической энергии с использованием водорода

Согласно прогнозным данным Международного энергетического агентства уровень мирового потребления энергии к 2040 г. увеличится на 30% относительно 2016 г. Количество ежегодно сжигаемых углеводородов также будет возрастать, приводя к увеличению выбросов токсичных веществ и парниковых газов в атмосферу. Перспектива усиления антропогенного воздействия на природу обостряет проблему обеспечения устойчивого развития отдельных государств и всего мира в XXI веке.

Важность повышения экологической безопасности промышленного, транспортного и энергетического секторов экономики России подтверждается утверждением национального проекта «Экология», одна из задач которого состоит в реализации комплексных мероприятий по снижению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в крупных промышленных центрах. Учитывая, что среди стационарных источников значительная доля образующихся вредных веществ приходится на энергетическую отрасль, развитие технологий сокращения выбросов от энергоустановок является актуальным направлением. Актуальность обозначенной проблемы на мировом уровне подтверждается реализацией ряда международных договоров, в частности Парижского соглашения по климату, участниками которого являются около 200 стран, включая Россию.

Сегодня на тепловых электрических станциях (ТЭС) успешно применяются методы борьбы с такими загрязнителями атмосферы, как оксиды азота и серы. Однако предотвращение выбросов углекислого газа, образующегося в больших количествах при сжигании органического топлива, до сих пор вызывает трудности. Внедрение получивших широкую известность технологий улавливания диоксида углерода приведет к значительному увеличению стоимости производимой электроэнергии. В этой связи вопрос о создании экологически безопасных и экономически целесообразных источников энергии большой мощности остается открытым. Применение водорода в качестве топлива на ТЭС может стать одним из возможных способов снижения выбросов загрязняющих веществ и парниковых газов в атмосферу Земли.

### *5.3.1. Паросиловые энергоблоки с водородным перегревом пара*

Значительная часть удорожания энергоблока с ультрасверхкритическими параметрами пара связана с применением в котельном агрегате поверхностей нагрева, изготовленных из дорогостоящих жаропрочных сталей и сплавов. Кроме всего прочего, материалов, способных надежно работать длительное время в условиях высоких температур и давлений, пока не производится в необходимых объемах не только отечественной промышленностью, но и за рубежом.

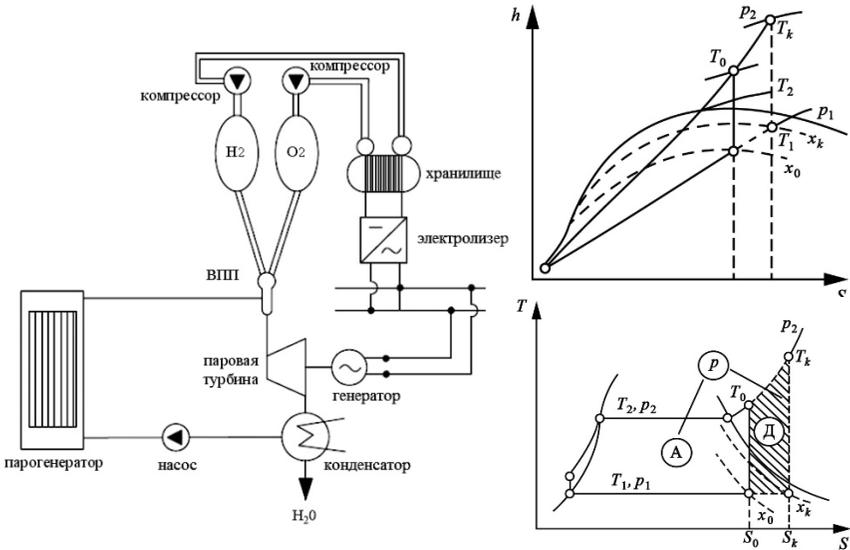
В связи с этим перспективным способом осуществления перегрева пара представляется внешний по отношению к котельному агрегату перегрев в водородных камерах сгорания. Реализация такого решения позволит не только применить в котельном агрегате освоенные марки материалов, но и сохранить традиционную компоновку оборудования, избежав при этом большого расхода жаропрочных материалов на изготовление высокотемпературных паропроводов в случае размещения водородных камер сгорания в непосредственной близости от паровой турбины.

Преимуществом водородного перегрева является его экологическая чистота, поскольку основным продуктом сгорания водорода является водяной пар. Указанный факт предоставляет этому виду топлива не только экологическое преимущество, но и в случае сжигания его с кислородом позволяет использовать продукты сгорания (водяной пар) для выработки электроэнергии, направив их в паровую турбину. Кроме того, при таком способе получения водяного пара его максимальная температура не ограничивается жаропрочностью используемых материалов, как это происходит в паровых котлах, что позволяет существенно увеличить начальную температуру пара на входе в паровую турбину и тем самым достигнуть высокого КПД энергоустановки.

Существует два вида энергоустановок, использующих водородное топливо:

- 1) гибридные энергоблоки, в которых парообразование происходит в парогенераторах, использующих теплоту сгорания органического или ядерного топлива;
- 2) энергоустановки, использующее только водородное топливо.

Принципиальная схема гибридного энергоблока и его термодинамический цикл представлены на рис. 5.28.



**Рис. 5.28. Принципиальная схема и термодинамический цикл паротурбинной установки с водородным перегревом пара**

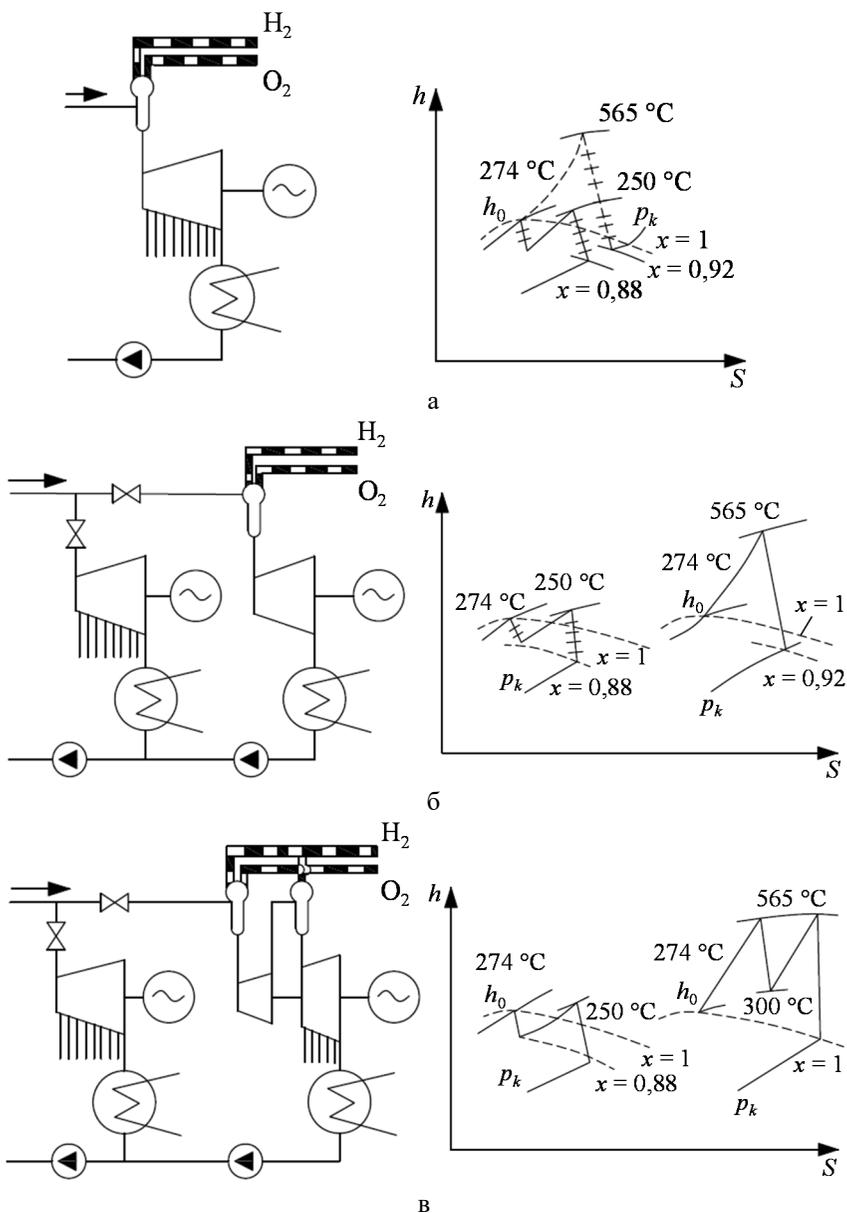
Генерация пара происходит в парогенераторе, после чего пар направляется в водородный пароперегреватель (ВПП), где происходит сжигание водорода с кислородом при стехиометрическом составе смеси, затем продукты сгорания (высокотемпературный водяной пар) смешиваются с основным паровым потоком, идущим от парогенератора. После перегрева в ВПП высокотемпературный пар подается на турбину, находящуюся на одном валу с генератором, производящим электроэнергию. Отработавший пар поступает в конденсатор, в который также подается охлаждающая вода. Часть сконденсировавшегося потока удаляется из цикла для выполнения материального баланса (при этом расход удаляемого конденсата равен сумме расходов водорода и кислорода, поступающих в ВПП). Основная часть конденсата направляется в насос, где повышается давление рабочей среды перед подачей в парогенератор. Произведенная генератором электроэнергия может отпускаться в сеть, а также расходоваться на производство водо-

рода и кислорода методом электролиза воды (в электролизере). Полученные газы сжимаются в компрессорах и закачиваются в емкости хранения, из которых и поступают к ВПП в необходимом количестве.

Дополнительная работа, совершаемая рабочим телом в цикле, представленном в  $T-S$  координатах, показана заштрихованной областью Д. Процессы расширения пара в турбине без водородного перегрева пара и в случае его применения показаны на  $h-S$  диаграмме.

На рисунке 5.29 представлены принципиально возможные варианты применения водородного перегрева пара на атомных электростанциях, предусматривающие перегрев насыщенного пара, генерируемого в ядерной паропроизводящей установке (ЯППУ), в водородно-кислородных пароперегревателях. Водородный перегрев пара в данном случае предполагается применять в периоды прохождения пиков нагрузки в энергосистеме. В случае использования схемы, представленной на рис. 5.30а, увеличение мощности и покрытие электрической нагрузки предполагается производить за счет перегрузочной способности базовых паротурбинных АЭС путем регулируемого подогрева насыщенного пара до необходимой температуры перегрева. Коэффициент полезного использования водорода в указанной схеме в случае перегрева пара до  $565^{\circ}\text{C}$  достигает 65%.

В схемах, представленных на рис. 5.29 и рис. 5.28, полученный в ВПП перегретый пар направляется в сателлитные турбины, параллельно подключенные к основной турбине. При всех нагрузках тепловая мощность реактора и расход пара поддерживаются постоянными, поэтому открытие дроссельных клапанов, установленных на линии подачи пара в основную и сателлитную турбины, приводит к изменению расхода пара через турбины, а значит и к изменению общей мощности турбоагрегатов. Увеличение расхода пара через сателлитную турбину при одновременном снижении его через основную турбину сопровождается ростом общей мощности энергоустановки, благодаря чему становятся возможными плавное регулирование мощности и покрытие графика электрической нагрузки.



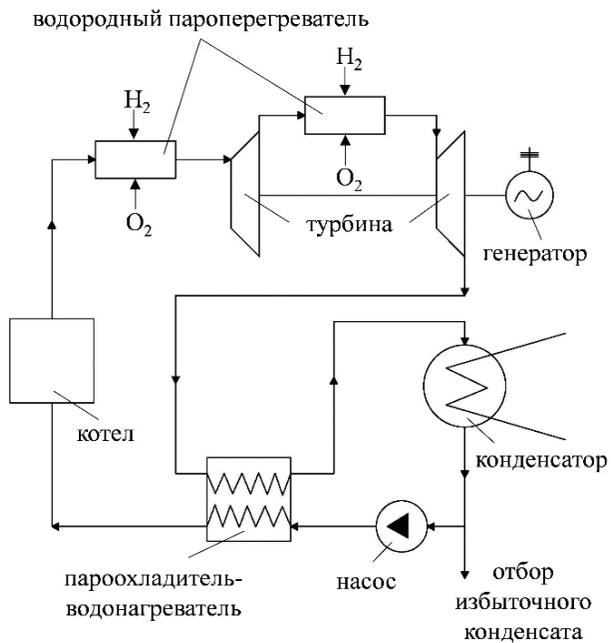
**Рис. 5.29. Схемы перегрева насыщенного пара в паротурбинных установках АЭС и процессы расширения пара в турбинах:**  
 а – схема с перегревом пара перед основной турбиной; б – схема с перегревом пара перед сателлитной турбиной; в – схема с сателлитной турбиной с двойным водородным перегревом

Повышение температуры пара на входе сателлитной турбины до  $565^{\circ}\text{C}$  позволяет при расходе пара, равном 0,5 полного расхода, развить максимальную мощность. При этом согласно расчетам коэффициент полезного использования водорода составляет около 70%. Применение же в сателлитной турбине промежуточного перегрева пара до той же температуры позволяет достигнуть КПД использования водорода 75%.

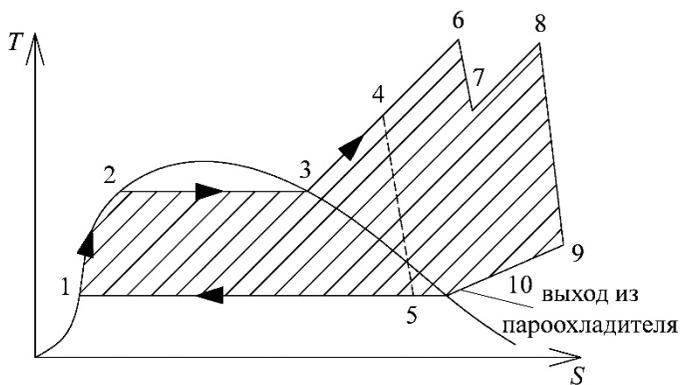
В многочисленных научных работах рассматриваются вопросы применения водородных пароперегревателей в составе гибридных энергетических комплексов с целью повышения начальной температуры пара на входе в турбину уже до  $1500^{\circ}\text{C}$ . Значительное внимание исследователей уделяется термодинамическому анализу различных вариантов реализации перегрева пара для гибридных энергоустановок. В частности, проведены исследования схем без промежуточного перегрева, а также схем с одним, двумя и тремя перегревами пара при различных уровнях перегрева.

Один из вариантов исследованных схем и соответствующий цикл в  $T$ - $S$  координатах представлены на рис. 5.30. Температура пара на выходе из котла, работающего на органическом топливе, в рассматриваемом варианте составляет  $600^{\circ}\text{C}$ , а дальнейший перегрев осуществляется в водородно-кислородной камере сгорания, где температура повышается до  $750$ – $1500^{\circ}\text{C}$ .

В результате проведенных исследований установлено, что применение двукратного промежуточного перегрева пара до  $1500^{\circ}\text{C}$  обеспечивает повышение тепловой экономичности с 42 до 63,6%, что почти более чем на 3% превосходит лучшие образцы парогазовых установок с аналогичным уровнем начальной температуры рабочего тела. Стоит отметить высокий достигнутый эффект в повышении экономичности, несмотря на значительное упрощение тепловых схем гибридных энергоустановок в части организации системы регенеративного подогрева питательной воды. Существенным способом дальнейшего повышения экономичности при сохранении уровня начальной температуры является применение развитой системы регенерации тепла. Кроме использования водородного топлива в гибридных энергоустановках существуют и предложения по созданию автономных энергоблоков, работающих только на водородном топливе. На рисунке 5.33 изображена тепловая схема турбоустановки с противодавлением, производящей как электроэнергию, так и тепло, работающей только на водородном топливе.

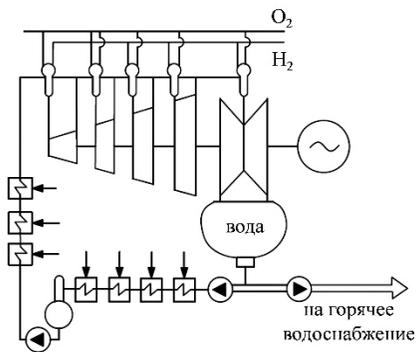


а

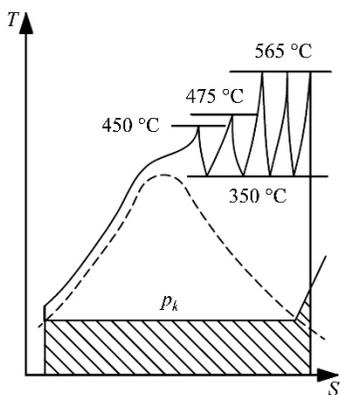


б

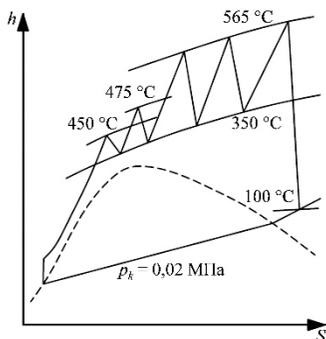
**Рис. 5.30. Гибридная энергоустановка с водородным перегревом пара:**  
а – тепловая схема; б – термодинамический цикл



а



б



в

**Рис. 5.31. Принципиальная тепловая схема паротурбинной установки и ее термодинамический цикл:**  
 а – тепловая схема; б – термодинамический цикл в  $T$ – $S$  координатах;  
 в – термодинамический цикл в  $h$ – $S$  координатах

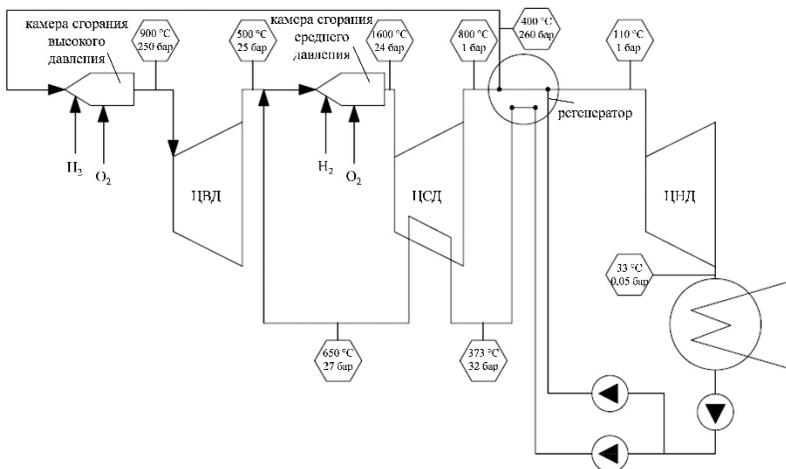
Многokратный промежуточный перегрев пара повышает тепловую экономичность паротурбинных установок. Для осуществления процесса, изображенного на рис. 5.31б, необходимо паровой поток неоднократно выводить из турбины и после восстановления его температуры вновь вводить в турбину. Такой многokратный процесс промежуточного перегрева пара на обычных ТЭС и АЭС практически недостижим из-за неизбежно больших потерь давления. Совмещение водородно-кислородной камеры сгорания и промежуточного пароперегревателя смешивающего типа позволяет расположить перегреватель непосредственно на турбине. Это не только минимизирует потери давления пара при переходе его из одной части турбины в другую, но и предельно упрощает конструкцию энергетической установки с многokратным промежуточным перегревом пара.

Как уже было отмечено, сжигание водорода в кислородной среде позволяет создать паротурбинную установку с начальной температурой пара, близкой или даже превышающей начальную температуру, достигнутую на данный момент в газотурбостроении и составляющую 1400–1700°C. Рассмотрим эти высокотемпературные установки на примере водородных энергоблоков, разрабатываемых в рамках программы World Energy Network (WE-NET).

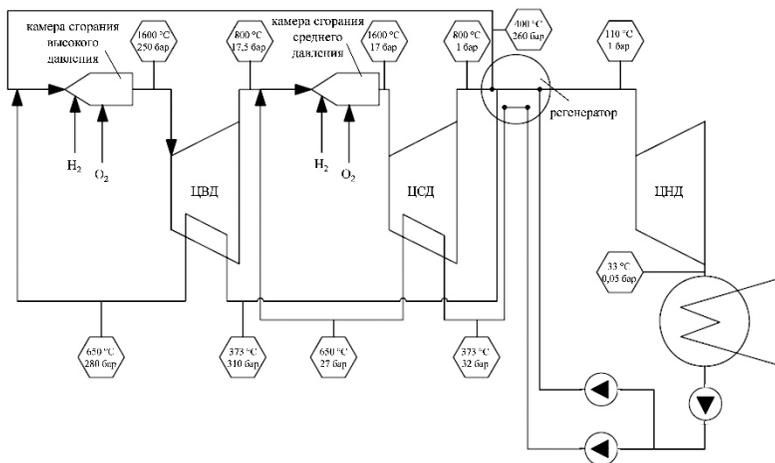
В рамках указанной программы разработаны два варианта водородного энергоблока – на ближайшую и на дальнюю перспективу, отличающиеся в основном начальной температурой пара перед цилиндрами высокого давления. Тепловые схемы указанных энергоустановок представлены на рис. 5.32 и рис. 5.33.

Проектирование установок на ближайшую перспективу предполагает адаптацию существующих технологий с некоторым незначительным их усовершенствованием. Создание перспективных водородных энергоустановок предполагает использование технологий, требующих всестороннего развития. Основываясь на этих предположениях, были выбраны следующие характеристики водородных энергоблоков:

- одноступенчатый перегрев пара;
- регенеративный теплообменник-парогенератор, производящий пар сверхкритических параметров, который работает при атмосферном давлении;



**Рис. 5.32. Тепловая схема высокотемпературного водородного энергоблока (ближайшая перспектива)**



**Рис. 5.33. Тепловая схема высокотемпературного водородного энергоблока (долгосрочная перспектива)**

– в турбоустановке ближайшей перспективы начальная температура пара не должна превышать 900 °C, а давление – 200–300 бар;

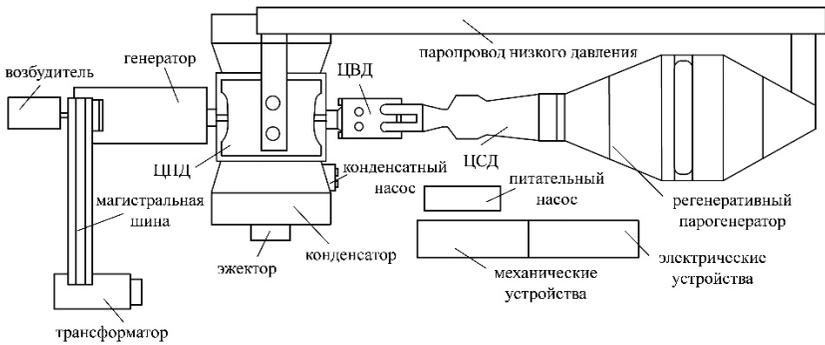
– в турбоустановке долгосрочной перспективы начальная температура должна достигать 1600 °C при давлении на входе в турбину 200–300 бар;

– температура пара после промежуточного перегрева в обоих вариантах должна быть равна 1600°С, а давление должно находиться в диапазоне от 17 до 25 бар.

Процесс генерации пара в обеих рассматриваемых турбоустановках происходит в регенеративном парогенераторе, в который питательная вода подается двумя питательными насосами – низкого и высокого давления. Пар высокого давления на выходе из парогенератора имеет температуру 600°С и давление 260 бар. С указанными параметрами пар поступает в водородную камеру сгорания высокого давления, куда также подаются водород и кислород в стехиометрическом соотношении. Пар на выходе из камеры сгорания имеет температуру 900°С при давлении 250 бар. С этими параметрами он поступает в неохлаждаемый цилиндр высокого давления, на выходе из которого имеет температуру 500°С при давлении 25 бар. Перед подачей в водородную камеру сгорания среднего давления основной поток пара из ЦВД смешивается с паром, охлаждающим цилиндр среднего давления, имеющим температуру 650°С. На вход в цилиндр среднего давления пар поступает с температурой 1600°С при давлении 24 бара. Расширение пара в ЦСД происходит до атмосферного давления и температуры 840°С. С указанными параметрами он поступает в регенеративный парогенератор, где за счет отбора от него теплоты происходит генерация пара. После парогенератора пар с температурой 110°С при давлении 1 бар поступает в цилиндр низкого давления турбины, где расширяется до давления 0,05 бар и при этом давлении поступает в конденсатор. Отличие турбоустановки долгосрочной перспективы, схема которой представлена на рис. 1.34, состоит в более высокой начальной температуре пара, что вынуждает выполнить цилиндр высокого давления с паровым охлаждением. Расчетный КПД энергоблока с начальной температурой пара 900°С составляет 73%, а с начальной температурой 1600°С – 75,6%.

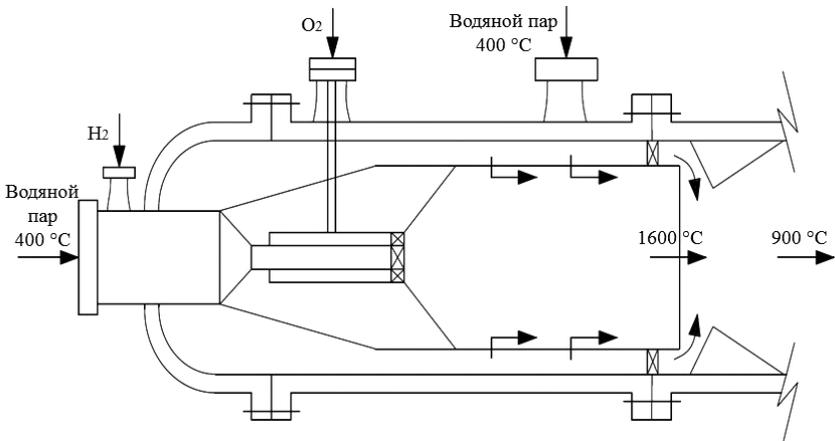
Компоновка оборудования водородного энергоблока представлена на рис. 5.34.

Принципиально новым и одним из ключевых узлов водородной энергоустановки является водородная камера сгорания (ВКС) или водородно-кислородный парогенератор (ВКПГ).



**Рис. 5.34. Компонровка оборудования водородного энергоблока**

В турбоустановках программы WE-NET планируется применять водородные камеры сгорания, предназначенные только для перегрева пара, генерируемого в отдельном от камеры сгорания агрегате – регенеративном парогенераторе. В ВКС топливо – водород – предварительно перемешивается с балластирующим компонентом – водяным паром, после чего через завихритель поступает в зону горения, куда подается и окислитель – кислород. Жаровая труба камеры сгорания охлаждается водяным паром. Эскизные проекты камер сгорания высокого и среднего давления для рассмотренной выше турбоустановки представлены на рис. 5.35 и рис. 5.36.



**Рис. 5.35. Эскиз водородной камеры сгорания высокого давления**

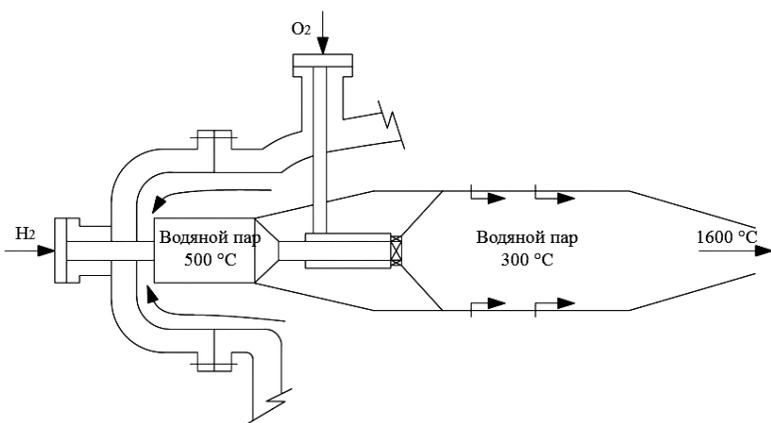


Рис. 5.36. Эскиз водородной камеры сгорания среднего давления

**Водородно-кислородные парогенераторы** предназначены для генерации перегретого пара из воды. Конструктивная схема ВКПГ изображена на рис. 5.37.

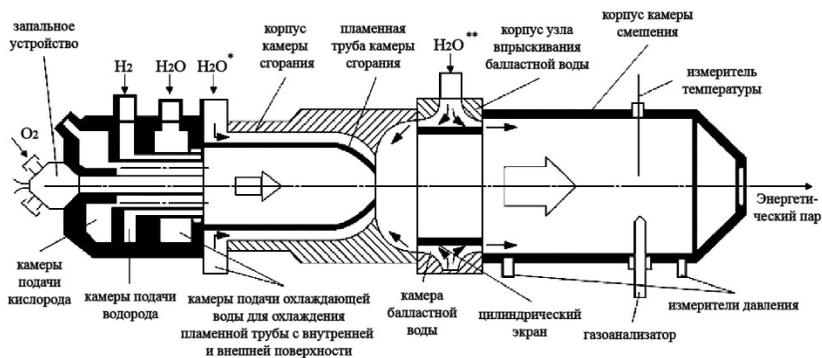


Рис. 5.37. Конструктивная схема водородно-кислородного парогенератора

ВКПГ состоит из следующих основных узлов: смесительной головки, в центре которой помещено запальное устройство; камеры сгорания, состоящей из корпуса и помещенной в него пламенной трубы; узла впрыска балластной воды, камер испарения и смешения. Газообразный водород  $H_2$  поступает в камеру подачи водорода и из нее – к множеству цилиндрических отверстий в огневой стенке смесительной головки, из которых направляется в зону

горения внутри пламенной трубы камеры сгорания. В эту же зону из камеры подачи кислорода поступает кислород  $O_2$ . В результате горения при стехиометрическом соотношении водорода и кислорода образуется теплоноситель при давлении 7 МПа и температуре 3327°С. Этот теплоноситель, состоящий из паров воды, локализуется внутри пламенной трубы камеры сгорания, выполненной из специальной бронзы с высокой теплопроводностью. Изнутри и снаружи пламенная труба обтекается защитной пленкой воды  $H_2O$  и  $H_2O^*$ .

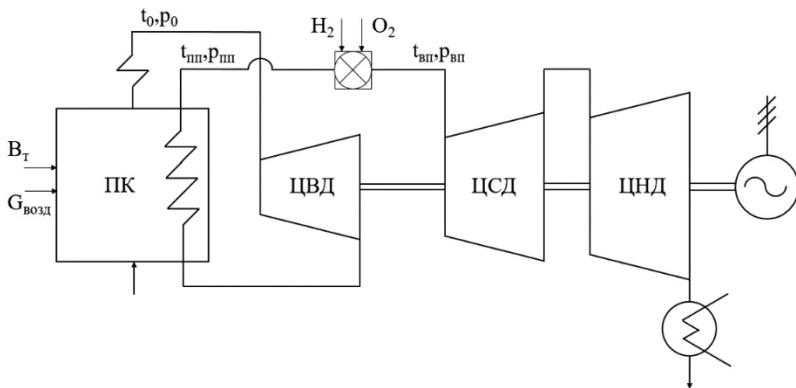
Образующийся пар не может быть использован из-за чрезмерно высокой температуры, поэтому в него впрыскивают балластную воду  $H_2O^{**}$ . Ее расход может быть более 65% расхода пара, причем  $\frac{3}{4}$  этой воды вводят в начальное сечение камеры смешения. Вода смешивается с горячим паром, испаряется, и температура пара на выходе из камеры смешения снижается до необходимой. Водородно-кислородные парогенераторы и камеры сгорания выгодно отличаются от традиционных огневых парогенераторов и пароперегревателей тем, что в них может быть получен теплоноситель с существенно большей температурой, поскольку нагрев пара происходит посредством смешения, а также чрезвычайно компактными размерами, высоким КПД и отсутствием выбросов загрязняющих веществ. Сравнительные характеристики ВКПГ с традиционными котельными агрегатами приведены в табл. 5.9.

Таблица 5.9

### Сравнительные характеристики традиционных и водородно-кислородных парогенераторов

Параметр	Тип парогенератора	
	Традиционный	$H_2/O_2$ парогенератор
Топливо	Органическое	$H_2$
Окислитель	Кислород воздуха	$O_2$
Максимальная температура пара, °С	600–620	1000–1700
Удельная тепловая мощность камеры сгорания, МВт/м <sup>3</sup>	0,1–1	$> 10^3$
Удельный объем установки, м <sup>3</sup> /МВт	$(2-3) \times 10^2$	$< 10^{-2}$
Способ передачи тепла рабочему телу	Через металлическую стенку	Смешение
Температура стенки парогенератора, °С	600–850	200 – пленочное охлаждение водой; 500–1000 – охлаждение паром
КПД	0,85–0,96	0,995
Время запуска, с	$> 10^4$	$< 50$
Выбросы	$CO_2, NO_x, SO_x$ , сажа	Нет

**Пример 5.4.** Упрощенная схема паротурбинного энергоблока с промежуточным перегревом пара, снабженного водородно-кислородной камерой сгорания, установленной на нитке горячего промежуточного перегрева, представлена на рис. 5.38. Питательная вода нагревается, испаряется и перегревается в паровом котле и затем при параметрах  $t_0$  и  $p_0$ , равных  $560^\circ\text{C}$  и  $23,5$  МПа, направляется в голову цилиндра высокого давления. Расширение в ЦВД происходит до давления  $p_{\text{вых.ЦВД}}$ . Пар по нитке холодного промежуточного перегрева направляется в котел, нагревается в нем до температуры  $t_{\text{пт}}$ , равной  $560^\circ\text{C}$  (давление пара снижается за счет гидравлических потерь до  $p_{\text{пт}}$ , равного  $3,6$  МПа), и затем направляется в водородно-кислородную камеру сгорания, куда также подаются потоки кислорода и водорода для повышения температуры рабочей среды до уровня  $t_{\text{вп}}$ , равной  $620^\circ\text{C}$ . Температура и давление потоков водорода и кислорода равны  $100^\circ\text{C}$  и  $4$  МПа. Перегретая среда при давлении  $p_{\text{вп}}$  направляется в голову цилиндра среднего давления, расширяется в нем, после чего поступает в цилиндр низкого давления, где также расширяется и затем направляется в конденсатор. В качестве топлива используется природный газ. Требуется определить массовые расходы водорода и кислорода, необходимые для обеспечения требуемого уровня перегрева пара, если расход пара промежуточного перегрева равен  $100$  кг/с. Всеми недостающими данными необходимо задаться.



**Рис. 5.38.** Схема паротурбинного энергоблока с промежуточным перегревом пара и водородно-кислородной камерой сгорания, установленной на нитке горячего промежуточного перегрева



где  $G_{\text{пн1}}$  – массовый расход пара на входе в КС, кг/с;  $G_{\text{H}_2}$  – массовый расход водорода, поступающего в КС, кг/с;  $G_{\text{O}_2}$  – массовый расход кислорода, поступающего в КС, кг/с;  $G_{\text{пн2}}$  – массовый расход пара на выходе из КС, кг/с;  $h_{\text{пн1}}$  – энтальпия пара на входе в КС, кДж/кг;  $h_{\text{H}_2}$  – энтальпия водорода на входе в КС, кДж/кг;  $Q_{\text{в}}^{\text{p}}$  – высшая теплота сгорания метана, МДж/кг;  $\eta_{\text{кк}}$  – КПД камеры сгорания;  $h_{\text{O}_2}$  – энтальпия кислорода на входе в КС, кДж/кг;  $h_{\text{пн2}}$  – энтальпия пара на выходе из КС, кДж/кг.

3. Определим количество топлива, необходимого для перегрева пара до заданных параметров. Согласно реакции горения водорода в кислороде (формула 5.54) для сжигания 1 г водорода необходимо подвести 8 г кислорода, в результате чего выделяется 143,3 кДж теплоты и образуется 9 г воды. Поэтому формулу 5.57 можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} G_{\text{пн1}} \cdot h_{\text{пн1}} + G_{\text{H}_2} \cdot h_{\text{H}_2} + G_{\text{H}_2} \cdot Q_{\text{в}}^{\text{p}} \cdot \eta_{\text{кк}} + 8 \cdot G_{\text{H}_2} \cdot h_{\text{O}_2} &= \\ &= (G_{\text{пн1}} + 9 \cdot G_{\text{H}_2}) \cdot h_{\text{пн2}}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Определим энтальпии всех сред по давлению и температуре:

$$\begin{aligned} h_{\text{пн1}} &= f(P_{\text{пн}}, t_{\text{пн}}) = 3586,8 \text{ кДж/кг}, \\ h_{\text{H}_2} &= f(P_{\text{H}_2}, t_{\text{H}_2}) = 5034,8 \text{ кДж/кг}, \\ h_{\text{O}_2} &= f(P_{\text{O}_2}, t_{\text{O}_2}) = 336,0 \text{ кДж/кг}, \\ h_{\text{пн2}} &= f(P_{\text{пн2}}, t_{\text{пн2}}) = 3723,9 \text{ кДж/кг}, \end{aligned} \quad (5.59)$$

где  $P_{\text{пн}}$  – давление пара на входе в КС, МПа;  $t_{\text{пн}}$  – температура пара на входе в КС, °С;  $P_{\text{H}_2}$  – давление водорода на входе в КС, МПа;  $t_{\text{H}_2}$  – температура водорода на входе в КС, °С;  $P_{\text{O}_2}$  – давление кислорода на входе в КС, МПа;  $t_{\text{O}_2}$  – температура кислорода на входе в КС, °С;  $P_{\text{пн2}}$  – давление пара на выходе из КС, МПа;  $t_{\text{пн2}}$  – температура пара на выходе из КС, °С.

Выразим из уравнения 5.57 массовый расход водорода на входе в КС и подставим найденные значения энтальпий сред:

$$G_{\text{H}_2} = \frac{G_{\text{H}_2} \cdot (h_{\text{H}_2} - h_{\text{H}_2})}{h_{\text{H}_2} + 8 \cdot h_{\text{O}_2} + Q_{\text{в}}^{\text{р}} \cdot \eta_{\text{КС}} - 9 \cdot h_{\text{H}_2}} =$$

$$= \frac{100 \cdot (3723,9 - 3586,8)}{5034,8 + 8 \cdot 336,0 + 143,3 \cdot 10^3 \cdot 0,97 - 9 \cdot 3723,9} = 0,121 \text{ кг/с}, \quad (5.60)$$

Тогда массовый расход кислорода будет равен:

$$G_{\text{O}_2} = 8 \cdot G_{\text{H}_2} = 8 \cdot 0,121 = 0,968 \text{ кг/с}. \quad (5.61)$$

**Ответ.** Массовый расход водорода, необходимый для обеспечения требуемого уровня перегрева пара, составляет 0,121 кг/с, а расход кислорода – 0,968 кг/с.

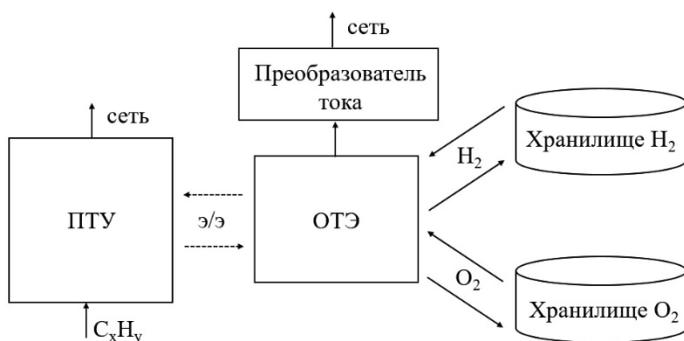
### 5.3.2. Водородное аккумулирование энергии на АЭС

Применение технологий аккумулирования большой емкости актуально на атомных электростанциях. Производство водорода можно осуществлять методом электролиза воды в периоды провала электрической нагрузки с последующим хранением полученных газов в емкостях под давлением. В свою очередь, в периоды максимума потребления электроэнергии в энергосистеме можно вырабатывать дополнительную пиковую электроэнергию путем повышения начальной температуры пара перед турбиной АЭС за счет теплоты сгорания водорода. Принципиальная тепловая схема интеграции АЭС с водородным энергетическим комплексом представлена на рис. 5.40.

Использование водородных энергетических комплексов на паротурбинных влажно-паровых АЭС для увеличения температуры рабочего тела приводит к повышению их эффективности. Эффективность использования водородного топлива в цикле АЭС (эффективность выработки пиковой электроэнергии в цикле АЭС) может составить 71,9–80,6%; эффективность использования «провальной» электроэнергии – 38,9–43,6%. При этом прирост абсолютного электрического КПД брутто энергоблока АЭС может достигать 0,9–7,3%; прирост абсолютного электрического КПД нетто энергоблока АЭС – 0,7–7,0%.



перед подачей в емкости можно пренебречь). По результатам оценки объема хранилищ необходимо сделать вывод о целесообразности хранения водорода и кислорода в газообразной форме и предложить альтернативные способы хранения данных веществ. Кроме того, требуется определить объем природного газа, затрачиваемого на производство водорода, если низшая теплота сгорания природного газа равна 42 МДж/кг, а плотность – 0,7 кг/м<sup>3</sup>. Упрощенная схема энергоустановки, содержащей системы производства, аккумулирования и использования водородного топлива, проиллюстрирована на рис. 5.41.



**Рис. 5.41. Схема энергоблока, снабженного системой производства, аккумулирования и использования водородного топлива**

### Решение.

1. Рассчитаем необходимый для обеспечения возможности выработки пиковой мощности объем газовых хранилищ водорода и кислорода. Для этого изначально определим количество электрической энергии, отпускаемой энергоблоком в период с 13.30 до 14.00:

$$\mathcal{E}_{\text{пик}} = N_{\text{э.пик}} \cdot t_{\text{пик}} = 50 \cdot 10^6 \cdot 30 \cdot 60 = 90 \text{ ГДж}, \quad (5.61)$$

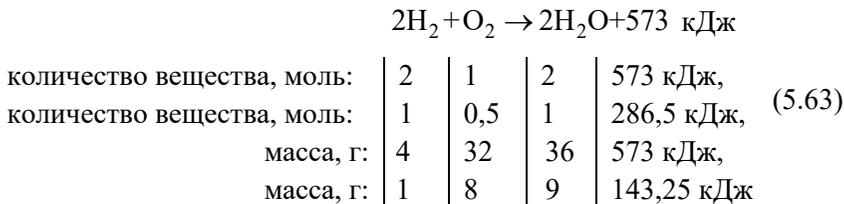
где  $N_{\text{э.пик}}$  – отпускаемая энергоблоком пиковая мощность, Вт;  $t_{\text{пик}}$  – продолжительность отпуска пиковой мощности, с.

Количество энергии, содержащейся в водородно-кислородной смеси, необходимой для выработки ОТЭ пиковой мощности, определяется по формуле:

$$Q_{\text{H}_2, \text{O}_2} = \mathcal{E}_{\text{пик}} / \eta_{\text{отэ}} \cdot 100 = 90 / 75 \cdot 100 = 120 \text{ ГДж}, \quad (5.62)$$

где  $\eta_{\text{отэ}}$  – КПД ОТЭ, %.

Для определения массы потребляемых ОТЭ газов для выработки пиковой мощности запишем уравнение реакции, протекающей в ОТЭ:



Таким образом, при протекании реакции между 1 г водорода и 8 г кислорода выделяется 573 кДж энергии. Следовательно, масса запасаемого водорода будет равна:

$$m_{\text{H}_2} = Q_{\text{H}_2, \text{O}_2} \cdot 0,001 / (143,25 \cdot 10^3) =$$

$$= 120 \cdot 10^9 \cdot 0,001 / (143,25 \cdot 10^3) = 837,4 \text{ кг}. \quad (5.64)$$

В свою очередь, масса запасаемого кислорода будет равна:

$$m_{\text{O}_2} = m_{\text{H}_2} \cdot 8 / 1 = 837,4 \cdot 8 / 1 = 6699 \text{ кг}. \quad (5.65)$$

Используя таблицы термодинамических свойств реальных газов, определим плотности водорода и кислорода, запасаемых в хранилищах. Зная давление и температуру водорода, определим плотность водорода:

$$\rho_{\text{H}_2} = f(p_{\text{H}_2}, T_{\text{H}_2}) = f(10 \text{ МПа}, 15^\circ\text{C}) = 7,927 \text{ кг/м}^3, \quad (5.66)$$

где  $\rho_{\text{H}_2}$  – плотность водорода в хранилище, кг/м<sup>3</sup>;  $p_{\text{H}_2}$  – давление водорода в хранилище, МПа;  $T_{\text{H}_2}$  – температура водорода в хранилище, °С.

$$\rho_{\text{O}_2} = f(p_{\text{O}_2}, T_{\text{O}_2}) = f(10 \text{ МПа}, 15^\circ\text{C}) = 141,9 \text{ кг/м}^3, \quad (5.67)$$

где  $\rho_{\text{O}_2}$  – плотность кислорода в хранилище, кг/м<sup>3</sup>;  $p_{\text{O}_2}$  – давление кислорода в хранилище, МПа;  $T_{\text{O}_2}$  – температура кислорода в хранилище, °С.

Тогда объемы хранилищ водорода и кислорода можно считать по формулам:

$$V_{\text{хран.Н}_2} = m_{\text{Н}_2} / \rho_{\text{Н}_2} = 837,4 / 7,927 = 105,6 \text{ м}^3; \quad (5.68)$$

$$V_{\text{хран.О}_2} = m_{\text{О}_2} / \rho_{\text{О}_2} = 6699 / 141,9 = 47,2 \text{ м}^3. \quad (5.69)$$

В связи со значительными объемами, занимаемыми газообразными водородом и кислородом, затраты на емкости для хранения газов будут значительными. В этой связи целесообразно провести технико-экономический анализ возможности хранения водорода и кислорода в жидком или твердом (химически связанном) состоянии.

2. Определим затраты природного газа для производства водорода, используемого для выработки пиковой мощности. Для этого сначала рассчитаем количество электрической энергии, которое потребовали ОТЭ для производства водорода и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{отэ}} = Q_{\text{Н}_2, \text{О}_2} / \eta_{\text{отэ}} \cdot 100 = 120 / 75 \cdot 100 = 160 \text{ ГДж}. \quad (5.70)$$

Количество теплоты, подводимой от топлива к паротурбинному энергоблоку, равно:

$$Q_{\text{ПТУ}} = \mathcal{E}_{\text{отэ}} / \eta_{\text{э.нетто.ПТУ}} \cdot 100 = 160 / 40 \cdot 100 = 400 \text{ ГДж}, \quad (5.71)$$

где  $\eta_{\text{э.нетто.ПТУ}}$  – электрический КПД нетто по отпуску электроэнергии паротурбинного энергоблока, %.

Масса природного газа, сжигаемого для выработки пиковой мощности, равна:

$$m_{\text{прир.г}} = Q_{\text{ПТУ}} / Q_{\text{н.р.}} = 400 \cdot 10^9 / (42 \cdot 10^6) = 9523,8 \text{ кг}, \quad (5.72)$$

где  $Q_{\text{н.р.}}$  – низшая теплота сгорания природного газа, Дж/кг.

Объем природного газа, сжигаемого для выработки пиковой мощности, равен:

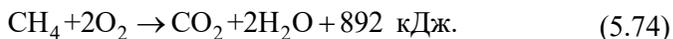
$$V_{\text{прир.г}} = m_{\text{прир.г}} / \rho_{\text{прир.г}} = 9523,8 / 0,7 = 13605,4 \text{ м}^3, \quad (5.73)$$

где  $\rho_{\text{прир.г}}$  – плотность природного газа, кг/м<sup>3</sup>.

**Ответ.** Объёмы газовых хранилищ водорода и кислорода составляют 105,6 и 47,2 м<sup>3</sup> соответственно; для производства требуемого количества водорода необходимо 13605,4 м<sup>3</sup> природного газа.

### 5.3.3. Газотурбинные установки на метано-водородных смесях и парогазовые установки (ПГУ) на их основе

Основным видом топлива современных газотурбинных установок является природный газ, состоящий преимущественно из метана. При его горении в кислороде воздуха образуется водяной пар и диоксид углерода:



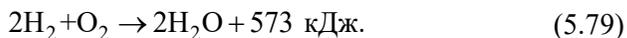
Побочными продуктами реакции являются оксиды азота, образующиеся преимущественно по термическому механизму Зельдовича:



Монооксид азота при попадании в атмосферу приводит к образованию более токсичного вещества – диоксида азота:



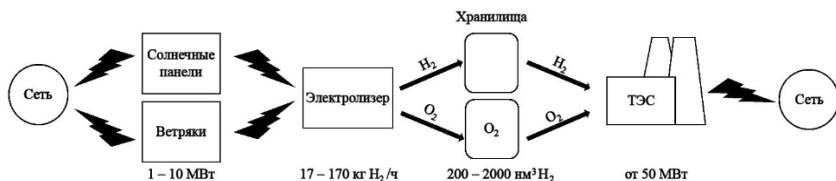
В связи с регулярным ужесточением требований к выбросам в атмосферу токсичных веществ и неконденсирующихся парниковых газов от энергетических и транспортных объектов в последнее время существенно возросла актуальность производства и использования экологически чистых видов топлива, в частности, водорода. Так, при горении водородного топлива в кислороде воздуха основным продуктом реакции является водяной пар:



Высокая теплота и температура сгорания, широкий интервал воспламенения в смеси с воздухом, высокая скорость распространения пламени водорода обуславливают перспективность его использования в качестве топлива на газотурбинных установках. Во-первых, при сжигании водорода повысится температура рабочей среды, что чаще всего сопровождается увеличением термического КПД теплового двигателя (в случае умеренных величин потерь на охлаждение деталей горячего тракта). Во-вторых, водород

имеет широкие концентрационные пределы распространения пламени. В-третьих, основным продуктом горения будет водяной пар: сопутствующий при сжигания природного газа диоксид углерода образовываться не будет.

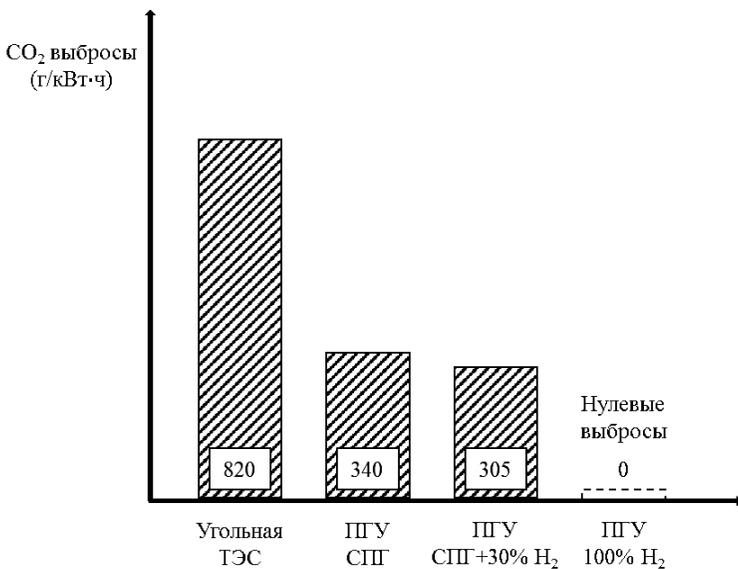
Возможный вариант экологически безопасного энергетического комплекса, включающего в себя ВИЭ, системы производства, хранения, транспортировки и потребления водорода, проиллюстрирован на рис. 5.42.



**Рис. 5.42. Использование ВИЭ для производства водорода, сжигаемого на ТЭС**

Однако сжигание чистого водорода до сих пор вызывает множество проблем. Прежде всего, вследствие роста температуры газов в зоне горения повышаются выбросы оксидов азота. Кроме того, из-за высокой реакционной способности топлива возникают проблемы организации устойчивого горения факела.

Трудности сжигания чистого водорода обусловили развитие технологий производства и потребления метано-водородных смесей (МВС). В данном случае в камеру сгорания газотурбинной установки подводится смесь природного газа и водорода. При этом соотношение компонентов топливной смеси может варьироваться в зависимости от различных факторов (в частности, от допустимых диапазонов изменения соотношения компонентов топливной смеси для конкретной камеры сгорания). Подобный подход также позволяет добиться прироста термического КПД и снижения удельных выбросов диоксида углерода. В частности, согласно данным ведущих производителей газовых турбин увеличение доли водорода в смеси с природным газом до 30% приведет к сокращению выбросов диоксида углерода на 10% при сохранении допустимого уровня выбросов оксидов азота (рис. 5.43).



**Рис. 5.43. Удельные выбросы диоксида углерода для различных технологий производства электроэнергии**

Повышение концентрации водорода в составе метано-водородной смеси является одним из основных трендов развития современных газовых турбин. При увеличении объемной доли водорода в МВС возрастает скорость распространения пламени, снижается период задержки воспламенения, уменьшается фронт пламени и возрастает опасность заброса пламени в горелку.

На сегодняшний день ряд машиностроительных корпораций, включая Siemens и Mitsubishi, достигли относительно высокой доли содержания водорода в МВС: до 30% при сжигании с сухим подавлением образования оксидов азота (системы DLE) и до 100% при использовании воды или пара с целью снижения температуры горения (системы WLE).

Поскольку технология WLE требует очистки большого количества воды, подаваемой в камеру сгорания, характеризуется большими массогабаритными характеристиками и приводит к снижению эффективности термодинамического КПД цикла, разработка способов повышения содержания водорода в МВС для систем DLE является актуальной задачей.

Следует учитывать, что изменение теплотворной способности топлива в результате изменения его состава влияет на содержание вредных веществ, производительность газотурбинной установки, а также стабильность процесса горения. Для анализа возможности замены топлива или изменения его химического состава используется число Воббе (нижшее или высшее в зависимости от объемной теплоты сгорания топлива). Оно характеризует постоянство теплового потока, получаемого при сжигании газа и рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{ОВ,ОН}} = Q_{\text{В,Н}}^P / \sqrt{\rho_{\text{Г}} / \rho_{\text{В}}}, \quad (5.80)$$

где  $Q_{\text{В,Н}}^P$  – теплота сгорания топлива высшая/низшая;  $\rho_{\text{Г}}$  – плотность газообразного топлива при стандартных условиях;  $\rho_{\text{В}}$  – плотность воздуха при стандартных условиях (100 кПа, 0°C).

Газы с одинаковым числом Воббе при равном давлении истечения обычно могут использоваться один вместо другого без замены горелки или форсунки. При подводе газов с разными числами Воббе к одной горелке газ с меньшим числом Воббе должен подводиться при большем давлении.

Схема газотурбинной установки на метано-водородной смеси представлена на рис. 5.44.

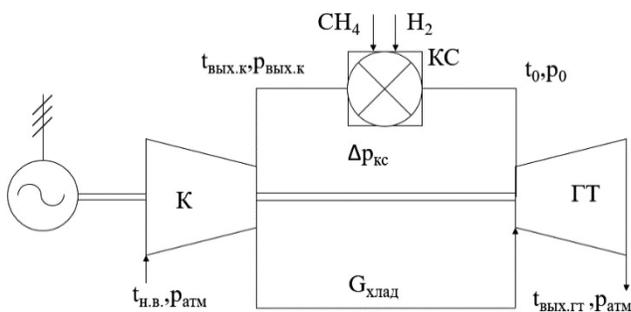


Рис. 5.44. Газотурбинная установка на метано-водородной смеси

Атмосферный воздух при параметрах  $t_{\text{н.в.}}$ ,  $p_{\text{атм}}$  поступает на всас компрессора, сжимается в нем до давления  $p_{\text{вых.к}}$  и далее направляется в камеру сгорания при температуре  $t_{\text{вых.к.}}$ . В камеру

сгорания также поступает метано-водородная смесь. В результате сгорания температура потока повышается до  $t_0$ . При прохождении камеры сгорания давление рабочей среды снижается на величину  $\Delta p_{\text{к}}$  и становится равным  $p_0$ . После чего высокотемпературный поток направляется в газовую турбину, где расширяется до атмосферного давления. Температура газов на выходе из газовой турбины равна  $t_{\text{вых.гт}}$ .

Важной проблемой, связанной с переходом на водородное топливо, является разработка эффективной системы охлаждения газовой турбины, что обуславливается увеличением температуры рабочей среды и ростом интенсивности теплоотдачи из-за повышенного содержания водяного пара. В газовых турбинах первые ступени традиционно выполняют с конвективной или конвективно-плёночной схемой охлаждения. Для повышения интенсивности охлаждения лопаток высокотемпературных ступеней возможно применение перспективных методов интенсификации теплообмена.

При проведении теплового расчета высокотемпературных газотурбинных установок особое внимание необходимо уделять оценке влияния системы охлаждения на энергетические характеристики. В случае если температура рабочей среды превышает предельно допустимое для материала лопаток значение, решетки профилей выполняются охлаждаемыми.

Схема охлаждаемого отсека проточной части газовой турбины с открытой конвективной схемой охлаждения лопаток проиллюстрирована на рис. 5.45. Высокотемпературная рабочая среда при параметрах  $G_0$ ,  $p_0$ ,  $T_0$  направляется в проточную часть газовой турбины. Лопатки снабжены внутренними каналами, по которым течет хладагент. При этом выдув хладагента осуществляется в проточную часть турбины через отверстия в области выходной кромки лопаток.

Процесс расширения в газовой турбине, учитывающий процесс смешения потоков рабочей среды и хладагента, представлен на рис. 5.46.

Ниже приведены уравнения материального и теплового баланса, используемые для определения параметров смешения потоков рабочей среды и хладагента  $i$ -й ступени.

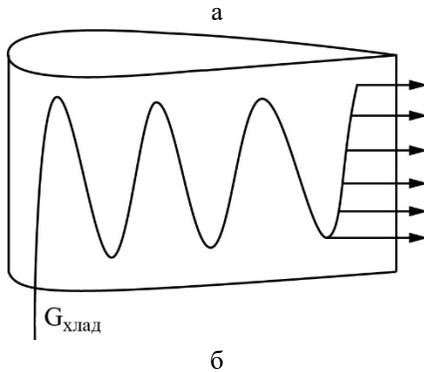
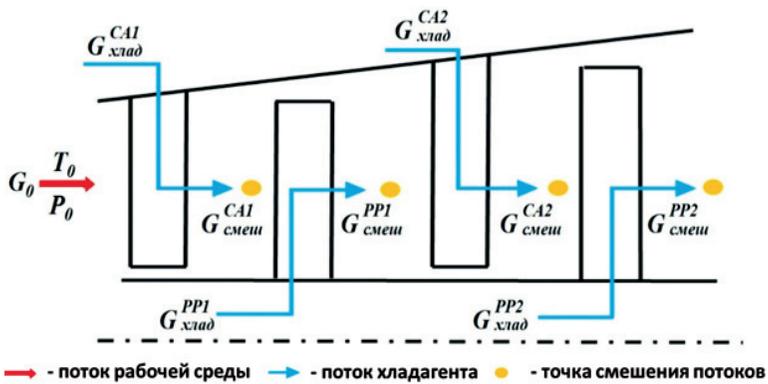


Рис. 5.45 Открытая схема охлаждения

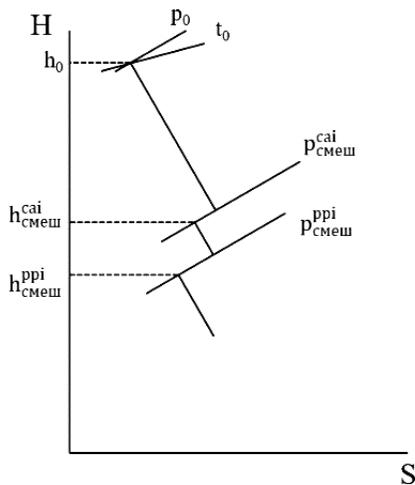


Рис. 5.46. Процесс расширения в охлаждаемой газовой турбине

Суммарный расход рабочей среды за сопловой решёткой  $i$ -й ступени определяется из уравнения материального баланса:

$$G_{\text{смеш}}^{\text{cai}} = G_{\text{вх}}^{\text{cai}} + G_{\text{хлад}}^{\text{cai}}, \quad (5.81)$$

где  $G_{\text{вх}}^{\text{cai}}$  – расход рабочей среды на входе в сопловую решётку  $i$ -й ступени, кг/с;  $G_{\text{хлад}}^{\text{cai}}$  – расход на охлаждение сопловой решётки  $i$ -й ступени, кг/с.

Суммарный расход рабочей среды за рабочей решёткой  $i$ -й ступени определяется из уравнения материального баланса:

$$G_{\text{смеш}}^{\text{ppi}} = G_{\text{вх}}^{\text{ppi}} + G_{\text{хлад}}^{\text{ppi}}, \quad (5.82)$$

где  $G_{\text{вх}}^{\text{ppi}}$  – расход рабочей среды на входе в рабочую решётку  $i$ -й ступени, кг/с;  $G_{\text{хлад}}^{\text{ppi}}$  – расход на охлаждение рабочей решётки  $i$ -й ступени, кг/с.

Хладагент при прохождении через внутреннюю полость лопатки нагревается, забирая часть теплоты у рабочей среды, омывающей межлопаточные каналы. Однако в случае открытой системы охлаждения, когда весь поток хладагента выдувается в проточную часть турбины, отобранная у рабочей среды теплота возвращается вследствие перемешивания потоков. Поэтому для упрощения термодинамических расчётов охлаждаемого отсека турбины нагрев хладагента при протекании во внутренней полости лопаток можно не учитывать:

$$h_{\text{хлад.вх}}^i = h_{\text{хлад.вых}}^i, \quad (5.83)$$

где  $h_{\text{хлад.вх}}^i$  – энтальпия хладагента на входе в охлаждающие каналы лопаток сопловой/рабочей решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг;  $h_{\text{хлад.вых}}^i$  – энтальпия хладагента на выходе из охлаждающих каналов лопаток сопловой/рабочей решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг.

Энтальпия рабочей среды за сопловой решёткой  $i$ -той ступени определяется из уравнения теплового баланса:

$$h_{\text{смеш}}^{\text{cai}} = \frac{h_{\text{вых}}^{\text{cai}} \cdot G_{\text{вх}}^{\text{cai}} + h_{\text{хлад.вых}}^{\text{cai}} \cdot G_{\text{хлад}}^{\text{cai}}}{G_{\text{смеш}}^{\text{cai}}}, \quad (5.84)$$

где  $h_{\text{вых}}^{\text{cai}}$  – энтальпия рабочей среды на выходе из сопловой решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг;  $h_{\text{хлад.вых}}^{\text{cai}}$  – энтальпия хладагента

на выходе из охлаждающих каналов лопаток сопловой решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг.

Энтальпия рабочей среды за рабочей решёткой  $i$ -й ступени определяется из уравнения теплового баланса:

$$h_{\text{смеш}}^{\text{ppi}} = \frac{h_{\text{вых}}^{\text{ppi}} \cdot G_{\text{вх}}^{\text{ppi}} + h_{\text{хлад,вых}}^{\text{ppi}} \cdot G_{\text{хлад}}^{\text{ppi}}}{G_{\text{смеш}}^{\text{cai}}}, \quad (5.85)$$

где  $h_{\text{вых}}^{\text{ppi}}$  – энтальпия рабочей среды на выходе из рабочей решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг;  $h_{\text{хлад,вых}}^{\text{ppi}}$  – энтальпия хладагента на выходе из охлаждающих каналов лопаток рабочей решётки  $i$ -й ступени, кДж/кг.

Расход на охлаждение сопловой решётки  $i$ -й ступени определяется из соотношения:

$$G_{\text{хлад}}^{\text{cai}} = G_{\text{вх}}^{\text{cai}} \cdot \Psi_{\text{cai}}, \quad (5.86)$$

где  $\Psi_{\text{cai}}$  – относительный расход на охлаждение сопловой решётки  $i$ -й ступени.

Расход на охлаждение рабочей решётки  $i$ -й ступени определяется по формуле:

$$G_{\text{хлад}}^{\text{ppi}} = G_{\text{вх}}^{\text{ppi}} \cdot \Psi_{\text{ppi}},$$

где  $\Psi_{\text{ppi}}$  – относительный расход на охлаждение рабочей решётки  $i$ -й ступени.

Следует отметить, что повышение температуры рабочей среды на входе в газовую турбину не всегда сопровождается ростом КПД газотурбинной установки. В случае значительного прироста потерь с охлаждением деталей горячего тракта эффективность ГТУ снизится. Учитывая наличие дополнительных затрат на производство и сжатие водородного топлива, увеличение его доли в составе топливной смеси должно быть обосновано путем проведения расчета тепловой схемы энергетической установки (ГТУ или ПГУ). При отсутствии учета затрат энергии на производство водородного топлива КПД парогазовой установки мощностью 600 МВт, работающей на метано-водородной смеси с объемной долей водорода, равной 30%, при температуре рабочей среды на входе в газовую турбину, равной 1600°C, может достигать значения 61,5%.

**Пример 5.6.** Имеется водородно-кислородная камера сгорания тепловой мощностью 20 МВт, работающая при давлении 3 МПа. Для подачи топлива и окислителя в камеру сгорания используются водородный и кислородный компрессоры, имеющие внутренние относительные КПД, равные 85%. Параметры кислорода и водорода на входе в соответствующие компрессоры составляют 30°C и 1 МПа. Требуется определить затраты энергии на сжатие водорода и кислорода, подаваемых в водородно-кислородную камеру сгорания, а также температуры потоков топлива и окислителя на выходе из компрессоров. Необходимо предложить возможные способы снижения затрат энергии на сжатие водорода и кислорода.

**Решение.**

1. Примем допущение, что в камере сгорания протекает единственная реакция горения водорода в кислороде при стехиометрическом соотношении. Для определения количества энергии, выделяющейся при сжигании 1 моля и 1 грамма водорода  $H_2$ , запишем уравнение экзотермической реакции:



количество вещества, моль:	2	1	2	573 кДж,	(5.88)
количество вещества, моль:	1	0,5	1	286,5 кДж	
масса, г:	4	32	36	573 кДж,	
масса, г:	1	8	9	143,25 кДж	

При сжигании одного моля  $H_2$  выделяется теплота:

$$Q_{H_2}^{\text{моль}} = 573 / 2 = 286,5 \text{ кДж/моль}. \quad (5.89)$$

В свою очередь, при сжигании 1 г  $H_2$  выделяется теплота:

$$Q_{H_2}^{\text{массовая}} = Q_{H_2}^{\text{моль}} / M_{H_2} = 286,5 / 2 = 143,3 \text{ кДж/г}, \quad (5.90)$$

где  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода, г/моль.

2. Рассчитаем массовые расходы водорода и кислорода, поступающие в камеру сгорания тепловой мощностью 20 МВт.

Массовый расход водорода можно определить по формуле:

$$G_{H_2} = Q_{\text{кс}} / Q_{H_2}^{\text{массовая}} = 20 / 143,3 = 0,140 \text{ кг/с}, \quad (5.91)$$

где  $Q_{\text{кс}}$  – тепловая мощность камеры сгорания, МВт.

Согласно уравнению (5.88) для сжигания 1 г водорода необходимо 8 г кислорода. Следовательно, расход кислорода, необходимый для сжигания требуемого расхода водорода, можно рассчитать из соотношения:

$$\frac{G_{O_2}}{G_{H_2}} = \frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}; G_{O_2} = G_{H_2} \cdot \frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = 0,140 \cdot 8 / 1 = 1,120 \text{ кг/с}, \quad (5.92)$$

где  $m_{O_2}$  – масса кислорода, г;  $m_{H_2}$  – масса водорода, г.

3. Затраты на работу компрессора (внутреннюю мощность компрессора) определим по формуле:

$$N_k = G \cdot H_t \cdot \eta_k, \quad (5.93)$$

где  $G$  – массовый расход сжимаемой среды, кг/с;  $\eta_k$  – внутренний относительный КПД компрессора, %;  $H_t$  – теоретический теплоперепад в компрессоре, кДж/кг.

Теоретический теплоперепад в компрессоре рассчитаем по формуле:

$$H_t = h_{1t} - h_0, \quad (5.94)$$

где  $h_0$  – энтальпия среды на входе в компрессор, кДж/кг;  $h_{1t}$  – теоретическая энтальпия среды на выходе из компрессора, кДж/кг.

4. Для расчета мощности водородного и кислородного компрессоров необходимо построить процессы сжатия рабочих сред в  $h$ - $S$  диаграмме. Пример процесса сжатия проиллюстрирован на рис. 5.47.

Зная давление  $P_0$  и температуру  $t_0$  рабочей среды на входе в компрессор, используя таблицы теплофизических свойств рабочего тела (водорода или кислорода), определим значение энтальпии и энтропии потока на входе в компрессор:

$$h_0 = f(P_0, t_0), \quad (5.95)$$

$$s_0 = f(P_0, t_0),$$

где  $s_0$  – энтропия рабочей среды на входе в компрессор, кДж/(кг·К).

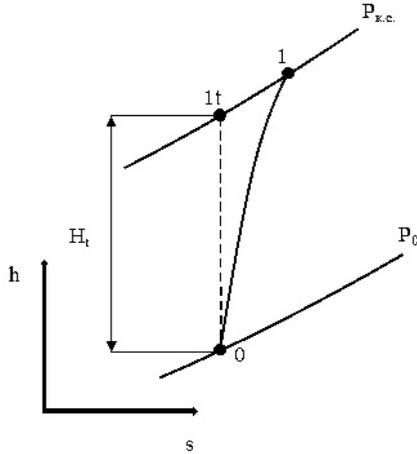


Рис. 5.47.  $h$ – $S$  диаграмма процесса сжатия среды в компрессоре

Поскольку теоретический процесс сжатия рабочего тела является изоэнтропным, то теоретическую энтропию рабочей среды на выходе из компрессора определим из равенства:

$$s_{1t} = s_0. \quad (5.96)$$

Теоретическую энтальпию рабочей среды на выходе из компрессора определим, зная давление в камере сгорания  $P_{к.с.}$  и теоретическую энтропию рабочей среды на выходе из компрессора  $s_{1t}$ , используя таблицы теплофизических свойств рабочего тела:

$$h_{1t} = f(P_{к.с.}, s_{1t}). \quad (5.97)$$

4.1. Таким образом, затраты на работу кислородного компрессора будут равны:

$$N_k = 1,120 \cdot \frac{101,2}{0,85} = 133,3 \text{ кВт};$$

$$H_t = 374,7 - 273,5 = 101,2 \text{ кДж/кг}; \quad (5.98)$$

$$h_0 = f(P_0, t_0) = f(1, 30) = 273,5 \text{ кДж/кг};$$

$$h_{1t} = f(P_{к.с.}, s_{1t}) = f(3, 5, 82) = 374,7 \text{ кДж/кг}.$$

4.2. В свою очередь, затраты на работу водородного компрессора равны:

$$N_{\text{к}} = 0,140 \cdot \frac{1630}{0,85} = 268,4 \text{ кВт};$$

$$H_t = 5637 - 4007 = 1630 \text{ кДж/кг}; \quad (5.99)$$

$$h_0 = f(P_0, t_0) = f(1, 30) = 4007 \text{ кДж/кг};$$

$$h_{1t} = f(P_{\text{кк}}, s_{1t}) = f(3, 5, 82) = 5637 \text{ кДж/кг}.$$

5. Чтобы определить температуру среды на выходе из компрессора, определим действительные параметры газа в конце процесса сжатия (точка 1 на  $h$ - $S$  диаграмме, приведенной на рис. 5.48):

$$t_1 = f(P_{\text{кк}}, h_1), \quad (5.100)$$

$$h_1 = h_0 + \frac{h_{1t} - h_0}{\eta_{\text{к}}}, \quad (5.101)$$

где  $h_1$  – действительная энтальпия рабочей среды на выходе из компрессора, кДж/кг.

5.1. Температура кислорода на выходе из компрессора будет равна:

$$t_1 = f(3, 392, 6) = 158,6^\circ\text{C}, \quad (5.102)$$

$$h_1 = 273,5 + \frac{374,7 - 273,5}{0,85} = 392,6 \text{ кДж/кг}. \quad (5.103)$$

5.2. Температура водорода на выходе из компрессора будет равна:

$$t_1 = f(3, 5924, 7) = 161,7^\circ\text{C}, \quad (5.104)$$

$$h_1 = 4007 + \frac{5637 - 4007}{0,85} = 5924,7 \text{ кДж/кг}. \quad (5.105)$$

**Ответ.** Затраты энергии на сжатие в компрессоре составляют 133,3 кВт для кислорода и 268,4 кВт для водорода; температура кислорода на выходе из компрессора равна  $158,6^\circ\text{C}$ , а температура водорода –  $161,7^\circ\text{C}$ ; для снижения затрат энергии на сжатие водорода и кислорода можно предварительно охладить газы либо использовать компрессоры с промежуточным охлаждением.

## *Контрольные вопросы и задания*

1. Назовите основные типы топливных элементов. По каким признакам они классифицируются?
2. Охарактеризуйте водород как восстановитель. Почему именно водород используется в технологии топливных элементов?
3. От чего зависит эффективность (КПД) топливного элемента? Как рассчитать КПД? Как повысить КПД топливного элемента?
4. Каким образом можно рассчитать количество топливных элементов в батарее топливных элементов?
5. Какие ионные проводники используются в топливных элементах? Назовите их основные характеристики и от чего они зависят.
6. Что такое ЭДС топливного элемента? Как зависит ЭДС от температуры и давления реагентов?
7. Приведите вольтамперную характеристику (ВАХ) топливного элемента. Рассчитайте зависимость удельной мощности топливного элемента (ТЭ) от плотности.
8. Рассчитайте теоретический расход водорода для водородно-воздушного топливного элемента.
9. Назовите основные составляющие напряжения топливного элемента. Каким образом его можно повысить?
10. Как КПД энергоустановок на основе топливных элементов и тепловых двигателей зависит от их мощности?
11. Что такое номинальный режим работы топливного элемента?
12. Как и какие конструкции ПОМ ТЭ используются для отвода теплоты.
13. Какие фазовые переходы возникают в ПОМ ТЭ с открытой подачей воздуха и как они влияют на утилизацию теплоты.
14. Какие процессы протекают на электродах и в твердом электролите при работе ТОТЭ?
15. Какие типы топливных элементов вы рекомендуете для использования в стационарной энергетике?
16. Какой тип топливного элемента вы порекомендуете для использования в портативных источниках питания и роботах и почему?

17. Каким образом фосфорнокислый электролит удерживается в ФКТЭ. Почему применяется фосфорная кислота и при каких температурах она работает?

18. Какие процессы протекают на электродах РКТЭ? Какой ион является переносчиком ионного тока? Где находят применения РКТЭ.

19. Назовите основные виды перенапряжений на электроде при работе топливного элемента. Укажите на вольтамперной характеристике в каких областях ВАХ они проявляются?

20. Назовите основные компоненты топливного элемента и энергосистемы на топливных элементах.

21. Назовите области, для которых Вы порекомендуете использование топливных элементов и обоснуйте почему?

22. В чем суть распределенной энергетики? Что такое суточный график нагрузки потребителя? Как его определить?

23. Назовите основные типы накопителей электрической энергии, а также области их применения.

24. Назовите основные виды возобновляемых источников энергии.

25. Предложите схему автономного энергоснабжения потребителя на основе солнечной фотоэлектрической станции и опишите особенности ее работы. Какие накопители энергии можно использовать?

26. В чем суть водородного аккумулирования энергии?

27. Как КПД основных типов энергоустановок зависит от их мощности?

28. Оцените возможность и целесообразность использования водорода в газовых турбинах.

29. Какие виды энергоустановок используют водородное топливо?

30. Изобразите простейшую схему гибридного паротурбинного энергоблока на органическом топливе.

31. Какой уровень КПД гибридной паротурбинной ТЭС?

32. Перечислите основные узлы водородно-кислородного парогенератора.

33. Перечислите основные отличия традиционного парогенератора от водородно-кислородного.

34. Изобразите простейшую схему гибридного паротурбинного энергоблока на ядерном топливе.

35. Опишите принцип работы АЭС с интегрированным водородным энергетическим комплексом.

36. Опишите основные преимущества гибридных АЭС по сравнению с традиционными.

37. Какова потенциальная эффективность использования водородного топлива в цикле АЭС?

38. Какова величина прироста электрического КПД брутто и нетто энергоблока АЭС за счет применения водородного перегрева пара?

39. Какое количество энергии выделяется при сжигании 1 моля метана (водорода)?

40. Какие проблемы возникают при сжигании чистого водорода в камере сгорания газотурбинной установки?

41. Какие преимущества можно достичь с переходом от сжигания природного газа на сжигание метано-водородных смесей?

42. Приведите примеры схем энергетических комплексов с водородным аккумулярованием энергии.

43. Что характеризует число Воббе?

44. Какие характеристики горения необходимо учитывать при анализе возможности замены топлива без проведения замены горелок?

45. Какие схемы охлаждения традиционно используются для лопаток первых ступеней газовых турбин?

# Приложения

Таблица П1

## Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
Ag (к)	0,00	0,00	42,69
AgBr (к)	-99,16	-94,9	107,1
AgCl (к)	-127,07	-109,7	96,11
AgI	-64,2	-66,3	144,2
Ag <sub>2</sub> O (к)	-30,56	-10,82	121,81
Al (к)	0,00	0,00	28,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1676	-1580	50,94
Au	0,00	0,00	47,65
AuCl <sub>3</sub> (к)	-118,4	-48,53	146,4
Ba	0,00	0,00	66,94
BaO (к)	-557,9	-528,4	70,29
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1202	-1139	112,1
BaSO <sub>4</sub> (к)	-1352	-1465	131,8
Be	0,00	0,00	9,54
BeO (к)	-598,7	-581,6	14,1
Bi	0,00	0,00	56,9
BiCl <sub>3</sub> (к)	-379,1	-18,9	189,5
Br <sub>2</sub> (ж)	0,00	0,00	152,3
Br <sub>2</sub> (г)	30,92	3,14	245,35
C (алмаз)	1,83	2,85	2,38
C (графит)	0,00	0,00	5,74
CO (г)	-110,5	-137,14	197,54
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	-394,38	213,68
COCl <sub>2</sub> (г)	-219,5	-205,3	283,6
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	-50,79	186,19
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	209,2	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	68,11	219,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,68	-32,89	229,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	20,42	62,7	226,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-104,0	-23,49	269,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г)	-0,13	71,5	307,4
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-124,7	-17,15	310,0

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	82,93	129,7	269,2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49	124,5	172,8
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,6	-166,23	126,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,7	-174,76	160,7
Ca (κ)	0,00	0,00	41,42
CaCO <sub>3</sub> (κ)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaCl <sub>2</sub> (κ)	-785,8	-750,2	113,8
CaO (κ)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (κ)	-986,2	-898,5	83,4
CaSO <sub>4</sub> (κ)	-1424	-1318,3	106,7
CaSO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (κ)	-1762,3	-1565,2	184,1
Cd (κ)	0,00	0,00	51,76
CdO (κ)	-256,1	-225,0	54,8
Cd(OH) <sub>2</sub> (κ)	-553,2	-470,2	95,4
Cl <sub>2</sub> (г)	0,00	0,00	222,96
Cr (κ)	0,00	0,00	23,76
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (κ)	-1141	-1058	81,1
CrO <sub>3</sub> (κ)	-594,5	-505,8	72,0
CuCl (κ)	-133,6	-116,0	91,2
CuCl <sub>2</sub> (κ)	-172,4	-131,4	118,8
CuO (κ)	-165	-127,0	42,64
CuS (κ)	-48,5	-48,9	66,5
CuSO <sub>4</sub> (κ)	-771,1	-661,9	113,3
F <sub>2</sub> (г)	0,00	0,00	202,9
Fe (κ)	0,00	0,00	27,15
FeCO <sub>3</sub> (κ)	-747,7	-673,9	92,88
FeCl <sub>2</sub> (κ)	-341,0	-301,7	120,1
FeCl <sub>3</sub> (κ)	-390,8	-328,7	154,4
FeO (κ)	-263,8	-244,3	58,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (κ)	-822,16	-740,98	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (κ)	-1117,7	-1014,2	146,4
FeS (κ)	-95,1	-97,6	67,4
H (г)	217,94	203,26	114,6
H <sub>2</sub> (г)	0,00	0,00	130,58
HBr (г)	-35,98	-53,5	198,5
HCl (г)	-92,3	-95,27	186,69
HCl (p)	-166,9	-131,2	56,5
HF (г)	-268,61	-270,7	173,51
HI (г)	25,94	1,3	206,3

Продолжение табл. П1

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,3	-80,3	156,6
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	-228,61	188,7
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,84	-237,2	70,08
H <sub>2</sub> O (к)	-291,85	-235,5	44,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,8	-120,4	109,6
H <sub>2</sub> S (г)	-20,17	-33,01	205,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-811,3	-690,3	156,9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ж)	-1271,9	-1147,25	200,8
Hg (ж)	0,00	0,00	77,4
HgO (к)	-90,8	-58,3	70,3
HgCl <sub>2</sub> (к)	-230,1	-185,8	144,35
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (к)	-264,85	-210,7	185,8
I <sub>2</sub> (к)	0,00	0,00	116,73
I <sub>2</sub> (г)	62,24	19,4	260,58
KCl (к)	-435,9	-408,3	82,7
K <sub>2</sub> O (к)	-361,5	-333,5	94,0
KOH (к)	-425,8	-380,2	59,41
LiOH (к)	-487,8	-443,9	42,7
Li <sub>2</sub> O (к)	-598,7	-562,1	37,9
Mg (к)	0,00	0,00	32,55
MgCl <sub>2</sub> (к)	-641,6	-592,1	89,6
MgO (к)	-601,24	-569,4	26,94
Mg(OH) <sub>2</sub> (к)	-924,7	-833,8	63,14
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-789,6	-588,4	164,0
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1112,9	-1029,3	65,69
MgSO <sub>4</sub> (к)	-1278,2	-1173,6	91,63
Mn (к)	0,00	0,00	31,76
MnO <sub>2</sub> (к)	-519,4	-464,8	53,14
MnSO <sub>4</sub> (к)	-1063,7	-956,0	112,1
Mo (к)	0,00	0,00	28,6
MoO <sub>3</sub> (к)	-754,5	-677,6	78,2
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	191,5
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	-16,66	192,5
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)	50,4	149,2	121,3
NH <sub>4</sub> OH (р)	-361,2	-254,2	165,4
NH <sub>4</sub> Cl (к)	-314,4	-203,0	94,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	-1179,3	-900,3	220,3
NO (г)	90,37	86,71	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,5	51,8	240,45
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,66	98,28	304,3

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
Na (к)	0,00	0,00	51,0
NaCl (к)	-410,9	-384,0	72,33
Na <sub>2</sub> O (к)	-415,9	-376,6	72,8
NaOH (к)	-427,8	-381,1	64,18
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	-1384,6	-1266,8	149,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	-1130,9	-1047,7	136,0
NaNO <sub>3</sub> (р)	-446,2	-372,4	207,0
Ni (к)	0,00	0,00	29,86
NiO	-239,7	-211,7	38,0
O <sub>2</sub> (г)	0,00	0,00	205,04
O <sub>3</sub> (г)	142,3	163,4	238,8
O (г)	247,5	230,1	161,0
P (к, белый)	0,00	0,00	41,1
P(к, красный)	-18,4	-13,8	22,8
PCl <sub>3</sub> (г)	-306,5	286,3	311,7
PCl <sub>5</sub> (г)	-592,0	-545,2	324,6
Pb (к)	0,00	0,00	64,9
PbO (к)	-217,9	-188,5	69,45
PbSO <sub>4</sub> (к)	-918,1	-811,2	147,28
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	-219,0	76,44
Pt	0	0	41,55
PtCl <sub>2</sub> (к)	-106,69	-93,35	219,79
PtCl <sub>4</sub> (к)	-229,28	-163,80	267,88
S (к, ромб.)	0,00	0,00	31,88
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	-300,4	248,1
SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	-370,4	256,23
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж)	-389,1	-315,8	217,2
Si (к)	0,00	0,00	18,7
SiO <sub>2</sub> (α – кварц)	-859,4	-805,2	41,84
SiCl <sub>4</sub> (г)	-609,6	-569,9	331,4
SiH <sub>4</sub> (г)	-61,9	-39,3	203,8
Sn (к)	0,00	0,00	51,55
SnO <sub>2</sub> (к)	-580,7	-418,4	52,3
Ti (к)	0,00	0,00	30,6
TiCl <sub>4</sub> (г)	-758,9	-714,0	353,1
TiCl <sub>4</sub> (ж)	-800,0	-124,0	252,7
TiO <sub>2</sub> (к)	-941,0	-881,6	50,2
W (к)	0,00	0,00	33,5
WO <sub>3</sub> (к)	-840,3	-763,4	83,3
Zn (к)	0,00	0,00	41,59

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
ZnO (к)	-349,0	-318,2	43,5
ZnCl <sub>2</sub> (к)	-415,9	-369,2	108,4
ZnS (к)	-201,0	-239,8	57,7
ZnSO <sub>4</sub> (к)	-978,2	-870,2	124,6
Zr (к)	0,00	0,00	38,4
ZrO <sub>2</sub> (к)	-1762,3	-1565,2	184,1
Ag <sup>+</sup>	105,90	77,10	72,6
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup> (р)	-529,69	-489,80	-301,2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-488,87	-375,37	87,6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-676,26	-528,10	-56,0
Ca <sup>2+</sup>	-542,96	-553,14	-56,5
Cd <sup>2+</sup> (р)	-75,31	-77,65	-70,9
Cl <sup>-</sup>	-167,47	-131,17	56,5
Cr <sup>3+</sup>	-235,98	-215,36	-215,5
Cu <sup>2+</sup>	66,94	65,03	-92,7
Fe <sup>2+</sup> (р)	-87,86	-84,88	-130,9
Fe <sup>3+</sup> (р)	-47,70	-10,54	-309,0
H <sup>+</sup> (р)	0	0	0
HCOO <sup>-</sup>	-691,11	-587,06	90,81
HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-410,0	-334,7	92,6
I <sup>-</sup>	-55,94	-51,67	111,4
K <sup>+</sup>	-252,17	-282,22	100,9
Li <sup>+</sup>	-278,45	-297,79	10,5
Mg <sup>2+</sup>	-461,95	-455,98	-133,9
Mn <sup>2+</sup>	-220,50	-221,71	-62,3
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-518,4	-425,1	196,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-132,8	-79,50	114,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-206,57	-110,80	147,2
Na <sup>+</sup>	-239,66	-261,85	58,9
Ni <sup>2+</sup>	-53,14	-48,24	-126,0
OH <sup>-</sup>	-229,94	-157,35	-10,9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-1284,1	-1025,5	-221,4
Pb <sup>2+</sup> (р)	1,63	-24,30	13,0
S <sup>2-</sup>	41,8	92,62	-14,5
Sn <sup>2+</sup>	-10,23	-26,24	-22,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-907,51	-742,99	18,0
Zn <sup>2+</sup> (р)	-153,64	-147,16	-110,6

**Стандартные потенциалы металлических  
и газовых электродов  
при  $T = 298 \text{ K}$**

Электрод	Электродная реакция	$E^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e ↔ Li	-3,045
Rb <sup>+</sup> /Rb	Pb <sup>+</sup> + e ↔ Pb	-2,925
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e ↔ K	-2,925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + e ↔ Cs	-2,923
Ra <sup>2+</sup> /Ra	Ra <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ra	-2,916
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ba	-2,906
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e ↔ Na	-2,714
La <sup>3+</sup> /La	La <sup>3+</sup> + 3e ↔ La	-2,522
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e ↔ Mg	-2,363
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2e ↔ Be	-1,847
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e ↔ Al	-1,662
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ti	-1,628
V <sup>2+</sup> /V	V <sup>2+</sup> + 2e ↔ V	-1,186
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e ↔ Mn	-1,180
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cr	-0,913
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e ↔ Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e ↔ Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e ↔ Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e ↔ Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e ↔ Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e ↔ Pb	-0,126
Fe <sub>3</sub> <sup>+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e ↔ Fe	-0,036
H <sup>+</sup> /H <sup>2</sup>	H <sup>+</sup> + e ↔ 1/2 H <sub>2</sub>	+0,000
Ge <sup>2+</sup> /Ge	Ge <sup>2+</sup> + 2e ↔ Ge	+0,010
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cu	+0,337
O <sup>2</sup> /OH <sup>-</sup>	½O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e ↔ 2OH <sup>-</sup>	+0,401

Электрод	Электродная реакция	$E^0$ , В
$\text{Cu}^+ / \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,987
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 + e \leftrightarrow \text{Br}^-$	+1,065
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,200
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e \leftrightarrow \text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,498
$\text{Au}^+ / \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,691
$\text{H}_2 / \text{H}^-$	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + e \leftrightarrow \text{H}^-$	+2,200
$\text{F}_2 / \text{F}^-$	$\frac{1}{2} \text{F}_2 + e \leftrightarrow \text{F}^-$	+2,866

**Натуральные логарифмы констант равновесия реакций  
атомизации в зависимости от температуры  $T$ , К**

$T$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
298,15	-616,853	-349,714	-186,973	-367,539	-419,605	-164,015	-619,219
300	-612,851	-347,408	-185,733	-365,188	-416,927	-162,931	-615,081
400	-451,513	-254,359	-135,720	-270,378	-308,983	-119,173	-448,06
500	-354,571	-198,355	-105,634	-213,417	-244,137	-92,842	-347,464
600	-289,867	-160,907	-85,530	-175,395	-200,856	-75,239	-280,166
700	-243,604	-134,083	-71,141	-148,203	-169,909	-62,630	-231,949
800	-208,879	-113,910	-60,329	-127,786	-146,675	-53,147	-195,688
900	-181,850	-98,181	-51,906	-111,889	-128,588	-45,751	-167,418
1000	-160,215	-85,568	-45,158	-99,159	-114,106	-39,819	-144,755
1100	-142,504	-75,225	-39,629	-88,733	-102,248	-34,953	-126,179
1200	-127,738	-66,588	-35,015	-80,038	-92,358	-30,888	-110,676
1300	-115,240	-59,265	-31,107	-72,674	-83,985	-27,441	-97,540
1400	-104,523	-52,977	-27,753	-66,357	-76,803	-24,479	-86,269
1500	-95,232	-47,518	-24,844	-60,879	-70,574	-21,906	-76,491
1600	-87,101	-42,734	-22,295	-56,082	-65,121	-19,650	-67,929
1700	-79,924	-38,507	-20,044	-51,846	-60,307	-17,656	-60,369
1800	-73,544	-34,744	-18,041	-48,078	-56,025	-15,880	-53,646
1900	-67,835	-31,372	-16,248	-44,706	-52,192	-14,288	-47,629
2000	-62,695	-28,334	-14,632	-41,668	-48,741	-12,853	-42,211
2100	-58,044	-25,583	-13,170	-38,918	-45,617	-11,553	-37,309
2200	-53,816	-23,079	-11,839	-36,417	-42,775	-10,368	-32,853
2300	-49,955	-20,790	-10,624	-34,132	-40,179	-9,286	-28,783
2400	-46,415	-18,690	-9,509	-32,036	-37,798	-8,292	-25,054
2500	-43,159	-16,757	-8,482	-30,107	-35,607	-7,376	-21,623
2600	-40,152	-14,971	-7,534	-28,325	-33,583	-6,530	-18,456
2700	-37,368	-13,316	-6,656	-26,675	-31,708	-5,746	-15,525
2800	-34,782	-11,778	-5,840	-25,141	-29,967	-5,016	-12,805
2900	-32,375	-10,345	-5,080	-23,713	-28,344	-4,337	-10,273
3000	-30,128	-9,009	-4,371	-22,379	-26,829	-3,702	-7,911

Таблица П4

**Удельные теплоемкости газов, кДж/(м<sup>3</sup>°С),  
в зависимости от температуры  $t$ , °С**

$t$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
0	1,5998	1,4943	1,3059	1,2946	1,2992	1,2766
100	1,7003	1,5052	1,3176	1,2958	1,3017	1,2908
200	1,7873	1,5223	1,3352	1,2996	1,3072	1,2971
300	1,8627	1,5424	1,3561	1,3067	1,3168	1,2992
400	1,9297	1,5654	1,3775	1,3163	1,3289	1,3022
500	1,9887	1,5897	1,3980	1,3276	1,3428	1,3051
600	2,0411	1,6148	1,4168	1,3402	1,3574	1,3080
700	2,0884	1,6412	1,4344	1,3536	1,3721	1,3122
800	2,1311	1,6680	1,4499	1,3670	1,3863	1,3168
900	2,1692	1,6957	1,4645	1,3796	1,3997	1,3227
1000	2,2035	1,7229	1,4775	1,3917	1,4127	1,3289
1100	2,2349	1,7501	1,4892	1,4034	1,4248	1,3361
1200	2,2638	1,7769	1,5005	1,4143	1,4361	1,3432
1300	2,2898	1,8028	1,5106	1,4252	1,4466	1,3511
1400	2,3136	1,8280	1,5202	1,4348	1,4567	1,3591
1500	2,3354	1,8527	1,5294	1,4440	1,4659	1,3675
1600	2,3555	1,8761	1,5378	1,4528	1,4747	1,3754
1700	2,3743	1,8996	1,5462	1,4612	1,4826	1,3834
1800	2,3915	1,9213	1,5541	1,4687	1,4901	1,3918
1900	2,4074	1,9423	1,5617	1,4758	1,4973	1,3997
2000	2,4221	1,9628	1,5692	1,4825	1,5040	1,4077
2100	2,4359	1,9824	1,5759	1,4892	1,5102	1,4152
2200	2,4484	2,0009	1,5830	1,4951	1,5161	1,4227
2300	2,4602	2,0189	1,5897	1,5010	1,5216	1,4303
2400	2,4710	2,0365	1,5964	1,5064	1,5270	1,4374
2500	2,4811	2,0528	1,6027	1,5114	1,5320	1,4449

## Список рекомендуемой литературы

### Глава 1

1. Гамбург, Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубровкин и др.; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубровкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
2. Козлов, С.И. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. – 518 с.
3. Павлов, Ю.М. Свойства, хранение и применение водорода / Ю.М. Павлов, И.В. Яковлев: учеб. пособие. – М.: Издательство МЭИ, 1995. – 56 с.
4. Аврущенко, А.Е. Водород-опасность в отсеках / А.Е. Аврущенко. – М.: ГОЛОС-ПРЕСС, 2005. – 304 с.
5. Кулешов, Н.В. Электрохимические технологии в энергетике / Н.В. Кулешов, Ю.А. Славнов, В.Н. Кулешов: учеб. пособие. – М.: Издательство МЭИ, 2017. – 120 с.
6. Общая химия. Теории и задачи: учеб. пособие / под ред. Н.В. Коровина, Н.В. Кулешова. – СПб.: Лань, 2018. – 496 с.

### Глава 2

1. Дамаскин, Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учеб. пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: ВШ, 1987. – 295 с.
2. Кулешов, Н.В. Электрохимические технологии в энергетике учеб. пособие / Н.В. Кулешов, Ю.А. Славнов, В.Н. Кулешов. – М.: Издательство МЭИ, 2017. – 120 с.
3. Кулешов, Н.В. Вода: эффекты и технологии: монография / Н.В. Кулешов, В.В. Багров, А.В. Десятов. – М.: НИЦ «Инженер», 2010. – 488 с.
4. Кулешов, Н.В. Электрохимическое производство водорода / Н.В. Кулешов, В.Н. Кулешов, Ю.А. Славнов. М.: Издательство МЭИ, 2019. – 90 с.
5. Кулешов, Н.В. Электрохимические энергоустановки для водородной энергетике / Н.В. Кулешов, С.А. Григорьев, В.Н. Фатеев. – М.: Издательство МЭИ, 2007.

6. Кулешов, Н.В. Водородная энергетика. Способы получения водорода для энергоустановок: учеб. пособие / Н.В. Кулешов, Н.В. Коровин, В.П. Тельнов. – М.: Издательство МЭИ, 1990. – 53 с.
7. Гамбург, Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубровкин и др.; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубровкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
8. Якименко, Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 230 с.
9. Шпильрайн, Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984.
10. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005.
11. Волощенко, Г.Н. Электролизеры и топливные элементы с твердооксидным электролитом и энергоустановки на их основе: учеб. пособие / Г.Н. Волощенко, Н.В. Коровин, Ю.И. Славнов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2010. – 44 с.
12. Козлов, С.И. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009.
13. Kuleshov V. N, Kuleshov N.V., Grigoriev S.A., Udris Y.Y., Millet P., Grigoriev A. S. “Development and characterization of new coating for application in alkaline water electrolysis” // International Journal of Hydrogen Energy, 41(1), pp. 36–45, 2016.
14. Balej, J. Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges / J. Balej // Int. J. Hydrogen Energy. – 1985. – V. 10. – N 4. – P. 233–243.

### Глава 3

1. Радченко, А.С. Водород в энергетике / А.С. Радченко, Р.В. Мокрушин, В.В. Тюльпа. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
2. Козлов, С.И. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009.

3. Арутюнов, В.С. Окислительные превращения метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1998.4.
4. Попов, С.К. Повышение эффективности теплотехнологий при использовании природного газа и кислорода: монография / С.К. Попов, С.Н. Петин, И.Н. Свистунов и др. – М.: Издательство МЭИ, 2018.
5. Сурис, А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985.
6. Попов, С.К. Процессы и установки газификации топлива: учеб. пособие / С.К. Попов, В.А. Ипполитов. – М.: Издательство МЭИ, 2016. – 48 с.
7. Шпильрайн, Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов; под ред. В.А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
8. Перелетов, И.И. Высокотемпературные теплотехнологические процессы и установки: учебник / И.И. Перелетов, Л.А. Бровкин, Ю.И. Розенгарт и др.; под ред. А.Д. Ключникова. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 336 с.
9. Попов, С.К. Термохимическая рекуперация в высокотемпературной теплотехнологии: монография / С.К. Попов – М.: Издательство МЭИ, 2018. – 104 с.
10. Клименко, А.В. Основы мультигенерации: учеб. пособие / А.В. Клименко, В.С. Агабабов, А.В. Корягин и др. – М.: Издательство МЭИ, 2019. – 92 с.

#### Глава 4

1. Гамбург, Д.Ю. Водород, Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф.Дубовкин и др.; под ред. под ред. Д.Ю. Гамбурга Н. Ф.Д. – М.: Химия, 1989.
2. Козлов, С.И. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. – 420 с.
3. Шпильрайн, Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов; под ред. В.А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
4. Алексеева, О.К. Транспортировка водорода / О.К. Алексеева, С.И. Козлов, В.Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. № 3(21). – С. 18–24.

5. Домашенко, А.М. Состояние, проблемы и перспективы развития в России инфраструктуры жидкого водорода / А.М. Домашенко, Ю.В. Горбатский // Материалы международного форума «Водородные технологии для производства энергии». – М., 6–10 февраля 2006 г. – С. 29.

6. Compendium of Hydrogen Energy. Volume 2: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure. *A volume in Woodhead Publishing Series in Energy*. Ed. by: Ram B. Gupta, Angelo Basile and T. Nejat Veziroglu, 2015.

7. A.T. Raissi, Technoeconomic Analysis of Area II Hydrogen Production – PART II Hydrogen from Ammonia and Ammonia-borane Complex for Fuel Cell Applications vol. 3, (2002), pp. 1–17.

8. DieselNet Technology Guide, (2016) <https://www.dieselnet.com/technical.html>

9. Малышенко, С.П. Аккумуляция водорода / С.П. Малышенко, О.В. Назарова // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Энергоатомиздат, 1988.

10. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н. В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005.

11. Тарасов, Б.П. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов / Б.П. Тарасов, В.В. Бурнашева, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т. 12. – С. 14–37.

12. Колачев, Б.А. Сплавы-накопители водорода / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.

## Глава 5

1. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н.В. Коровин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2005. 280 с.

2. Fuel Cell Systems Explained, Third Edition. Andrew L. Dicks and David A. J. Rand. © 2018 John Wiley & Sons Ltd. Published 2018 by John Wiley & Sons Ltd.

3. J. Topler, J. Lehmann (eds.). Hydrogen and Fuel Cell, # Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016 DOI 10.1007/978-3-662-44972-1\_1

4. ГОСТ 56188.1–2014/IEC/TS 62282-1:2010 Технологии топливных элементов. Часть 1 Терминология. (IEC/TS 62282–1:2010 Fuel Cell Technologies – Part 1: Terminology. (IDT))

5. Нефедкин, С.И. Автономные энергетические установки и системы: учеб. пособие / С.И. Нефедкин. – М.: Издательство МЭИ, 2018. – 218 с.

6. Коровин, Н.В. Расчет коэффициента полезного действия гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом / Н.В.Коровин, А.С. Седлов, Ю.А. Славнов и др. // «Теплоэнергетика». № 2, 2007. – С. 49–53.

7. Виссарионов, В.И. Солнечная энергетика: учеб. пособие / В.И. Виссарионов, Г.В. Дерюгина, В.А. Кузнецова и др. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. –276 с.

8. Клименко, А.В., Мильман О.О. Высокотемпературная газопаротурбинная установка на базе комбинированного топлива / А.В. Клименко, О.О. Мильман // Теплоэнергетика, 2015. – № 11.

9. Федоров, В.А. Высокоэффективные технологии производства электроэнергии с использованием органического и водородного топлива / В.А. Федоров, О.О. Мильман, Б.А. Шифрин. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 116 с.

10.Трухний, А.Д. Основы современной энергетики: учебник / А.Д. Трухний, М.А. Изюмов, О.А. Поваров и др. Т. 1. Современная теплоэнергетика. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008.

11.Аминов, Р.З., Байрамов А.Н., Шацкова О.В. Оценка эффективности водородных циклов на базе внепиковой электроэнергетики АЭС / Р.З. Аминов, А.Н. Байрамов, О.В. Шацкова // Теплоэнергетика. – № 11, 2009. – С. 41–45.

*Учебное издание*

**Кулешов** Николай Васильевич  
**Попов** Станислав Константинович  
**Захаров** Сергей Витальевич  
**Нефедкин** Сергей Иванович  
**Кулешов** Владимир Николаевич  
**Петин** Сергей Николаевич  
**Рогалев** Андрей Николаевич  
**Киндра** Владимир Олегович  
**Фатеев** Владимир Николаевич

# ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Учебник

Редактор Д.Р. Чернова  
Компьютерная верстка М.К. Петушкевой

---

Подписано в печать 15.10.21.	Печать цифровая.	Формат 60x90 1/16
Печ. л. 34,25.	Тираж 100 экз.	Изд. № 20у-128
		Заказ №

---

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.  
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.