

54
362

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний аерокосмічний університет ім. М.Є.Жуковського

"Харківський авіаційний інститут"

В.В. Соловей, А.В. Бастєєв, В.В. Форфутдінов, І.І. Петухов

ВОДЕНЬ — ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИЙ ЕНЕРГОНОСІЙ

Навчальний посібник

Научно-техническая
библиотека
"ХАІ"



mt0184036

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА
БІБЛІОТЕКА

Національного аерокосмічного
університету ім. М.Є.Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»

[546.11 + 629.4.064] (075.8)

УДК 621.438.9

Водень – екологічно чистий енергоносій/ В.В.Соловей, А. В. Бастєєв,
В.В. Форфутдінов, І.І. Петухов - Навч. посібник. - Харків: Нац. Аеро-
косм. ун-т "Харк. авіац. ін-т", 2003.- 56 с.

Наведено основні фізико-хімічні властивості водню та виконано аналіз
раціонального його використання в енергетиці та інших галузях про-
мисловості.

Для студентів, магістрів, аспірантів, інженерів та викладачів тех-
нічних університетів, які вивчають курс аерокосмічної теплотехніки.

Іл. 5. Табл. 29. Бібліогр.: 17 назв.

Рецензенти: д-р фіз.-мат наук, проф. М.О.Оболенський,
д-р техн. наук, проф. О.Л. Шубенко

© Національний аерокосмічний університет ім. Н.Е.Жуковського
“Харківський авіаційний інститут”, 2003 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Природні ресурси водню.....	5
2. Фізико-хімічні властивості водню.....	7
3. Теплотехнічні характеристики водню.....	13
4. Одержання, зберігання й транспортування водню..	19
5. Металогідридна технологія переробки водню.....	24
6. Деякі сфери ефективного використання водню.....	32
7. Заходи безпеки при роботі з воднем.....	41
Висновки.....	44
Бібліографічний список.....	46
Додаток.....	47

ВСТУП

Щорічно внаслідок господарсько-технічної діяльності людини у світі утворюється 25-30 млрд. тонн CO_2 , SOx , CO , NOx , O_3 , вуглецю, легкого попелу та інших сполук. Взаємодіючи між собою та зі складовими атмосфери, ці викиди обумовлюють появу кислотних опадів, які негативно впливають на флору й фауну Землі. Кислотні дощі руйнують споруди, пам'ятники культури, підземні комунікації, отруюють водоймища. Розлиті нафта, бензин, мазут забруднюють ґрунтові води, джерела питної води, завдають шкоду рибальству. Оксиди азоту, які потрапляють у верхні шари атмосфери, руйнують озоновий шар, що призводить до вкрай небажаних наслідків, пов'язаних із збільшенням жорсткого ультрафіолетового опромінювання земної кулі. Про масштаби викидів шкідливих речовин до атмосфери мегаполісів свідчить приклад Нью-Йорка. В цьому місті протягом року викидається у повітря 2.2 млн. тонн CO , 123 тис. тонн SO_2 , 118 тис. тонн неспалених вуглеводнів, 9.2 тис. тонн попільних частинок.

За умови збереження існуючої структури енергозабезпечення за межею 2050 року весь утворений рослинами кисень буде витрачено в котлах теплових електростанцій, промислових печах, двигунах автомобілів і літаків, у побуті та інших енергоємних галузях. У деяких країнах (ФРН, Швейцарії) уже в наш час кисню витрачають відносно більше, ніж його відновлює рослинний світ.

Наведені приклади свідчать про те, що рівень негативного впливу техногенної діяльності на стан біосфери сягає глобальних масштабів і потребує ретельного аналізу та відповідних дій, бо вийшовши з-під контролю, це може привести до незворотних процесів у навколошньому середовищі й кінець кінцем — до екологічної катастрофи[1].

Тому збереження гідних умов існування людини вимагає пошуку нових форм взаємодії сучасної цивілізації з природою. Однією з таких форм може бути екотехнологія, центральною ланкою якої є водень. Враховуючи доступність необмежених запасів сировини для одержання водню (у першу чергу води), можна очікувати, що з часом ним усе більше будуть замінювати нафту, природні гази, вугілля та інші невідновлювані джерела енергії органічного походження.

У майбутньому слід очікувати впровадження енерготехнологічної системи, яка базуватиметься на двох енергоносіях: електриці (освітлення, передача інформації, системи управління, механізація) та водні (транспорт, побут, хімія, металургія, енергетика). Перспективність такої системи визначено її винятковою універсальністю та максимальним наближенням до природного руху еволюції біосистеми планети [2].

Особливої уваги заслуговують водневі технології акумулювання енергії, які є ефективним засобом покриття пікових навантажень енергомереж. Застосування водню як енергоносія дозволяє транспортувати енергію на великі відстані та використовувати її з більш високим ККД, ніж це забезпечують існуючі енергетичні системи.

Слід зауважити, що засвоєння водневих технологій є не тільки довгостроковою програмою майбутнього, але й реальним внеском у розв'язання енергетичних та екологічних проблем сьогодення.

Для успішного вирішення означених проблем необхідна інформація щодо властивостей водню та особливостей його поведінки при одержанні, транспортуванні й зберіганні, а також при використанні в різноманітних галузях промисловості. Згідно з цим було систематизовано довідковий та факторологічний матеріали відносно всього комплексу проблем науково-технічного напрямку, пов'язаного з використанням водню як екологічно чистого енергоносія. Цей посібник може стати в нагоді при засвоєнні навчальних курсів за фахом "промислова екологія" та при виконанні спеціальних завдань під час розробки курсових і дипломних проектів енерготехнологічного та екологічного напрямків.

1. ПРИРОДНІ РЕСУРСИ ВОДНЮ

Водень (Hydrogenium) — один з найбільш розповсюджених елементів на Землі (дев'яте місце за масою). У твердій частині земної кори (16 км), а також воді й атмосфері міститься приблизно 0.88% (мас.) водню. Вміст водню в атмосфері поблизу земної поверхні складає $5 \cdot 10^{-5}$ % (об.). (Сонце містить 57% (мас.) водню).

Водень виділяється у вільному стані при виверженні вулканів і знаходиться в газоподібних продуктах виділення фумарол. Вільний водень міститься також у деяких природних і побіжних газах нафтових родовищ. Він присутній у вигляді включень у калійних солях, деяких інших мінералах і гірських породах (гранітах, гнейсах, базальтах). Щорічно в ґрунті та водоймищах розкладаються мільйони тонн рослинних залишків. Ці процеси приводять до одержання значної кількості вільного водню.

Але суттєво більша частка водню знаходиться в сполуках з різними хімічними елементами: киснем, сіркою, азотом, хлором, рідше з фосфором, йодом, бромом та ін.

Він входить до складу прісної (11.19%) та морської (10.72%) води, міститься в різноманітних сполуках, що утворюють вугілля, нафту та природні гази. В організмах тварин він є складовою білків, нуклеїнових кислот, жирів, вуглеводів та інших речовин.

Дані про вміст водню в деяких хімічних сполуках, горючих газах та різноманітних рідинних енергоносіях наведено в табл. 1.1-1.3 [3].

Таблиця 1.1. Вміст водню в деяких хімічних сполуках [62]

Сполука	Маса, кг/кмоль	Вміст водню, % (мас.)	Сполука	Маса, кг/кмоль	Вміст водню, % (мас.)
CH ₄	16.043	25.13	LiH	7.948	12.67
C ₂ H ₆	30.070	20.11	H ₂ O	18.016	11.19
C ₃ H ₈	44.097	18.28	NaBH ₄	37.843	10.65
NH ₃	17.032	17.75	C ₆ H ₆	78.114	7.75
C ₄ H ₁₀	58.124	17.34	CaH ₂	42.096	4.79
C ₅ H ₁₂	72.151	16.78	NaOH	39.999	2.52
C ₂ H ₄	28.054	14.36	H ₂ SO ₄	98.082	2.05
C ₂ H ₅ OH	46.070	13.12			

Таблиця 1.2. Вміст водню за видами пального

Пальне	Вміст H ₂ , %	Пальне	Вміст H ₂ , %
Природний газ	25	Дрова	6
Зріджений газ	18	Торф	6
Бензин	15	Буре вугілля	4-6
Гас	14	Кам'яне вугілля	4-6
Дизельне	13	Деревне вугілля	2-4
Нафта	11-14	Напівкокс	2-3
Мазут	11-12	Антрацит	1-3
Сланці	7-10	Кокс	0.3-1

Таблиця 1.3. Вміст водню та інших вуглеводнів у деяких газах

Горючі гази	Компоненти газу, % (об.)			
	H ₂	CH ₄	Гомологи CH ₄	C _n H _{2n}
Гази нафтопереробки				
Газ, що відходить від установок ріформінгу на платиновому каталізаторі	86.6	3.2	10.2	—
Гази гідрування наftових залишків	55.0	29.0	8.6	—
Газ, що відходить від установок ріформінгу на кобальт-молібденовому каталізаторі	51.5	25.5	23.0	—
Метано-воднева фракція (після розподілу пірогазу)	47.3	45.0	2.0	2, 3
Газ каталітичного крекінгу	25.9	35.6	18.7	19.8
Газ термічного крекінгу	—	63.9	28.0	8.1
Гази переробки твердих горючих копалин				
Коксовий газ	56.1	24.6	0.8	2.1
Водневий газ із коксу	50.0	0.5	—	—
Водневий газ із бурого вугілля	43.3	2.0	—	—
Природний газ		98.0	0.9	—

2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНЮ

Атом водню являє собою протон, навколо якого на відстані 10^{-8} см (1\AA) рухається електрон. Молекулярний водень може існувати в шести ізотопних модифікаціях: H_2 , HD , D_2 , DT , HT , T_2 . Останні три молекули нестабільні.

Природний водень складається з двох стабільних ізотопів: легкого водню, або протію (^1H) і важкого водню, або дейтерію (^2H або D). Протій складає основну масу атомів (99,984 %) у природному водні. Частка дейтерію дорівнює 0,0156 % (ат.). Надважкий водень, або тритій (^3H або T) — радіоактивний ізотоп з м'яким β -випромінюванням і періодом піврозпаду $T_{1/2}=12.262$ року. За вмістом (мас.) протій, дейтерій і тритій у природних умовах співвідносяться як $1:6; 1:8 \cdot 10^{-3}; 1:1 \cdot 10^{-18}$.

У зв'язку з тим, що відносна різниця мас ізотопів значна, вони помітно відрізняються своїми фізичними й реакційно-кінетичними властивостями.

Хімічна будова атома водню займає особливе місце серед інших елементів. Він має позитивно заряджене ядро і один валентний електрон у першій головній квантовій оболонці. У зв'язку з тим, що ця оболонка має два електрони на s-рівні, H-атом може утворити з подібним атомом достатньо стійкий ковалентний зв'язок, що зумовлює відносно низьку реакційну спроможність водню.

Водень характеризується найменшими силами міжмолекулярної взаємодії порівняно з усіма іншими речовинами, окрім гелію. Термодинамічні властивості водню при звичайних температурах і тиску ($T=293$ К, $P=0.1$ МПа) близькі до властивостей ідеального газу і описуються рівнянням $PV=nRT$.

У звичайних температурних умовах молекула водню складається з двох атомів (формула H_2). При високих температурах (2500-5000 К) утворюється атомарний водень. При подальшому підвищенні температури він помітно дисоціює на протони і електрони. Деякі константи й характеристики атомарного та молекулярного водню наведено в табл. 2.1-2.7.

Енергія розриву зв'язку H-H дорівнює 4.4776 еВ (1 еВ = $1.60210 \cdot 10^{-19}$ Дж) або 430.95 кДж на 1 кмоль. Енергія іонізації молекулярного водню складає 1490 кДж/кмоль; а енергія спорідненості до електрона — 71 кДж/кмоль.

Молекулярний водень — неотруйний безбарвний газ, без смаку-та запаху, який легко запалюється й горить блідо-блакитним полум'ям.

Внаслідок невеликої молекулярної маси відповідно до закону Грема й Бунзена водень характеризується найбільшою з усіх газів дифузійною і ефузійною спроможністю. В широкому діапазоні температур водень має найбільшу тепlopровідність серед газів (він

передає тепло у сім разів краще ніж повітря). Ефект Джоуля -Томсона спостерігається при температурі нижче 193 К.

Водень при охолоджуванні нижче 33 К під тиском 1.28 МПа конденсується в дуже легку (приблизно в 15 разів легшу за воду) прозору безбарвну легкорухому рідину, що не проводить електрику. При подальшому охолодженні до 14 К утворюється твердий водень — біла піноподібна маса, щільність якої в 12 разів менша щільності води.

Водню притаманні ознаки першої і останньої груп періодичної системи хімічних елементів. У хімічних сполуках водень має позитивну валентність, отже веде себе подібно лужному металу. В гідридах (сполуках водню з металами) іон водню має негативну валентність.

Таблиця 2.1. Основні константи та властивості молекулярного водню

Показник	Значення показника
Атомний номер	1
Радіус орбіти електрона, найближчого до ядра, см	$0.53 \cdot 10^{-8}$
Швидкість руху електрона по орбіті, м/с	$22 \cdot 10^5$
Міжатомна відстань Н-Н при рівновазі ядер, см	$0.7414 \cdot 10^{-8}$
Діаметр молекули, см	$2.4 \cdot 10^{-8}$
Дипольний момент	0
Число зіткнень (при 273 К, 0.1 МПа), с^{-1}	$10.0 \cdot 10^9$
Переріз захоплення теплових нейтронів, Мб:	
Водень	0.331
Дейтерій	0.51
Молекулярна маса водню:	
Природного складу (99.7% H_2 та 0.03D)	2.0161
Протію	2.015650
Об'єм, який займає 1 моль (273 К, 0.1 МПа) , $\text{dm}^3/\text{моль}$	22.4281
Енергія розриву зв'язку в молекулі H_2 , кДж/кг	$2.1449 \cdot 10^5$
Середня довжина вільного пробігу молекули (273 К, 0.1 МПа), см	$1.123 \cdot 10^{-5}$
Середня швидкість молекули (273 К , 0.1 МПа), см/с	$16.96 \cdot 10^4$

Водень має сильну відновну властивість, він може віднімати кисень або галогени від багатьох металів і металідів. При підвищених температурах водень вступає до сполук з багатьма елементами. Його хімічна активність зростає під дією світла, електричної іскри і електророзряду, а також у присутності каталізаторів або під впливом елементарних частинок атомного розпаду.

Для водню є характерним особливий випадок аллотропії (аллотропія — властивість хімічного елемента існувати у вигляді декількох форм простих речовин). Ізотопи атомів H, D і T утворюють двохатомні молекули H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT і DT , з них молекули H_2 , D_2 і T_2

існують у двох ядерно-ізомерних формах спіну: ортоформі й параформі. Існування двох модифікацій молекул водню пов'язано з різною взаємною орієнтацією ядерних спінів атомів і, як наслідок, з різними значеннями обертальних квантових чисел. У молекулах параводню ядерні спіни антипаралельні, обертальні квантові числа — парні. Ортовордень має паралельні спіни і непарні квантові числа.

При звичайній (293 К) температурі ізотопи водню мають такий рівноважний склад: протій і тритій містять по 75% параформи і по 25% ортоформи, дейтерій відповідно — 66.67 і 33.33%. Ізотопи такого складу вважають нормальними і позначають (н-Н₂), (н-Д₂), (н-Т₂).

Таблиця 2.2. Рівноважна концентрація орто- і параводню залежно від температури Т

T, K	$\frac{NH_2}{OH_2}$	nH ₂ , %	T, K	$\frac{NH_2}{OH_2}$	nH ₂ , %	T, K	$\frac{NH_2}{OH_2}$	nH ₂ , %	T, K	$\frac{NH_2}{OH_2}$	nH ₂ , %
20	544.8	99.82	60	1.890	65.39	88	0.7781	43.76	140	0.4208	29.62
22	251.6	99.60	65	1.521	60.33	90	0.7469	42.75	150	0.3994	28.54
24	132.2	99.25	70	1.264	55.83	95	0.6801	40.48	160	0.3835	27.72
25	99.57	99.01	75	1.077	51.86	100	0.6262	38.51	170	0.3715	27.09
30	32.07	96.98	76	1.046	51.13	105	0.5829	36.82	190	0.3555	26.23
35	14.28	93.45	78	0.9894	49.73	110	0.5456	35.30	210	0.3463	25.72
40	7.780	88.61	80	0.9377	48.39	115	0.5152	34.00	230	0.3409	25.42
45	4.853	82.91	82	0.8916	47.13	120	0.4897	32.87	250	0.3377	25.24
50	3.327	76.89	84	0.8500	45.95	130	0.4498	31.03	273	0.3357	25.13
55	2.443	70.96	86	0.8123	44.82						

Таблиця 2.3. Теплота конверсії від нормального орто- і паракомплексу до рівноважного стану при різних температурах Т

T, K	Теплота конверсії, кДж/моль			T, K	Теплота конверсії, кДж/моль		
	H ₂	D ₂	T ₂		H ₂	D ₂	T ₂
0	1058.76	237.56	357.85	75	371.58	-	-
10	—	—	344.36	100	177.48	2.60	0.042
20	1055.95	223.07	195.94	150	30.40	0.042	—
30	1015.72	—	83.27	200	4.14	—	—
40	896.94	—	32.03	250	0.461	—	—
50	730.85	83.23	11.51	273	0.293	—	—

Таблиця 2.4. Густини ρ та питомий об'єм V рідкого й газоподібного нормального водню при $p = 0.1$ МПа та різних температурах T

T, K	$V, m^3/kg$	$\rho, kg/m^3$	T, K	$V, m^3/kg$	$\rho, kg/m^3$
14	0.01297	77.101	220	9.07887	0.110
16	0.01325	75.472	240	9.9043	0.101
18	0.13580	73.638	260	10.7545	0.0930
20	0.01398	71.531	280	11.55456	0.0865
22	0.83854	1.193	300	12.37996	0.0808
24	0.93046	1.075	350	14.44246	0.0692
26	1.02100	0.979	400	16.50446	0.0606
28	1.10850	0.902	450	18.56696	0.0539
30	1.19600	0.836	500	20.62897	0.0485
32	1.28378	0.779	550	22.69147	0.0441
34	1.36885	0.731	600	24.75347	0.0404
36	1.45446	0.688	650	26.81548	0.0373
38	1.53968	0.649	700	28.87798	0.0346
40	1.62450	0.616	750	30.93998	0.0323
50	2.04550	0.489	800	33.00198	0.0303
60	2.46329	0.406	850	38.04020	0.0263
70	2.87937	0.347	900	42.08630	0.0238
80	3.29440	0.304	950	39.18849	0.0255
90	3.70890	0.270	1000	41.25050	0.0242
100	4.12290	0.243	1100	45.37450	0.0220
120	4.95010	0.202	1200	49.49850	0.0202
140	5.77629	0.173	1300	53.62100	0.0186
160	6.60268	0.151	1400	57.74800	0.0173
180	7.42806	0.135	1500	61.87000	0.0162
200	8.25400	0.121			

В табл. 2.5 наведено значення в'язкості нормального рідкого та газоподібного водню.

Таблиця 2.5. Коефіцієнти динамічної та кінематичної в'язкості й густини нормального водню у характерних точках *

Умови визначення				
Параметр	Фаза	$\mu, \text{ Па}\cdot\text{s}\cdot 10^{-6}$	$v, \text{ м}/\text{s}\cdot 10^{-6}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
$T_{\text{пл}}=13.95 \text{ К}$	Ж	~24	0.311	77.15
	Г	0.74	—	—
$T_{\text{кип}}=20.38 \text{ К}$	Ж	12.68	0.175	71.07
	Г	1.11	0.925	1.20
$T_{\text{кр}}=33.24 \text{ К}$	Г	1.76	2.315	0.76
$T_{\text{кр}}=33.24 \text{ К}$	—	3.38	0.107	31.57
$P_{\text{кр}}=12.98\cdot 10^3 \text{ Па}$				
$T = 273 \text{ К}$	—	8.40	93.698	0.0896
$T = 298 \text{ К}$	Г	8.92	108.252	0.0824
$T = 373 \text{ К}$	Г	10.30	155.824	0.0661
$T = 773 \text{ К}$	Г	16.86	531.861	0.0317

* Значення μ , v і ρ , за винятком їх значень у критичній точці, наведено при $p=0.1 \text{ МПа}$

В табл. 2.6 зібрано дані тепlopровідностей рідкого й газоподібного водню для найбільш характерних параметрів.

Тепlopровідність, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, рідкого нормального водню залежно від температури, К , описано рівнянням [4]

$$\lambda = 0.0712 + 0.002332 \cdot T.$$

Для розрахункового визначення тепlopровідності стисленого водню можна використати співвідношення

$$\lambda_{P,T} = \lambda_0 + 34.31 \cdot 10^5 \rho^{1.15},$$

де $\lambda_{P,T}$ — тепlopровідність газу при тиску P і температурі T , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; λ_0 — тепlopровідність газу при $P = 10^5 \text{ Па}$; ρ — густина при даних значеннях P і T , $\text{кг}/\text{м}^3$.

Таблиця 2.6. Тепlopровідність λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, водню у характерних точках *

Умови визначення		λ	Умови визначення		λ
Параметр	Фаза		Параметр	Фаза	
$T_{\text{пл}}=13.95 \text{ К}$	Ж	0.106	$P_{\text{кр}}=1.298 \text{ МПа}$	$T=273 \text{ К}$	0.168
	Г	0.012			
$T_{\text{кип}}=20.38 \text{ К}$	Ж	0.118	$T=298 \text{ К}$	Г	0.182
	Г	0.016			
$T_{\text{кр}}=33.24 \text{ К}$	Г	0.0248	$T=373 \text{ К}$	Г	0.214
$T_{\text{кр}}=33.24 \text{ К}$	—	0.0665			

* Значення λ (за винятком при $T_{\text{кр}}$ та $P_{\text{кр}}$) наведено при $p = 0.1 \text{ МПа}$

Таблиця 2.7. Теплопровідність λ , мВт/(м·К), бінарних сумішей

H_2 , %(об)	λ	H_2 , %(об)	λ	H_2 , %(об.)	λ
$H_2 - D_2$ (0° C)		H_2-CO_2 (25° C)		H_2-N_2 (0° C)	
0	129.0	0	17.8	0	23.03
18.7	135.4	4.7	18.55	15.9	33.51
39.5	142.8	19.3	31.72	39.0	54.55
49.6	146.8	49.6	63.34	65.2	81.17
65.5	152.8	90.59	146.5	80.3	107.55
80.2	160.0	96.38	168.4	100	169.2
100	169.2	100	183.1		
H_2-CO (0° C)		H_2-CO_2 (75° C)		H_2-O_2 (22° C)	
0	22.22	0	20.7	0	24.9
16.3	33.51	23.1	41.95	20	41.4
17.2	43.12	25.0	44.72	40	64.5
56.6	75.46	38.7	62.08	60	92.2
63.4	87.56	53.5	87.71	80	125.7
79.4	113.01	74.8	129.6	100	167.5
100	169.2	100	205.8		
H_2-CO_2 (0° C)		H_2-CO_2 (620° C)		H_2-N_2O (0° C)	
0	15.07	0	63.5	0	15.92
14.2	23.88	28.85	122.8	20.9	29.72
50.0	56.50	48.6	177.2	38.6	44.82
75.0	95.00	56.0	203.5	59.9	71.13
90.1	131.9	76.8	295.2	81.2	113.87
100	169.2	100	433.8	1 100	169.2

3. ТЕПЛОТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЮ

При виконанні науково-дослідних і досвідно-конструкторських розробок у галузі водневої енергетики необхідно володіти даними, які дають уяву про теплотехнічні властивості водню.

У цьому розділі наведено дані, які свідчать про рівень енергії зв'язку водню з різноманітними елементами теплоти випаровування, конверсії та згоряння водню, а також інформацію щодо його теплоутворюючих характеристик.

Таблиця 3.1. Теплотехнічні властивості водню

Дані про температуру випаровування нормального водню та пароводню наведено в табл. 3.2, 3.3.

Температурна залежність теплоти випаровування нормального водню може бути описана рівнянням

$$\Delta H_{\text{vap}} = 456.3 - 0.56 (T - 16.6)^2$$

Це рівняння придатне для використання в інтервалі температур 14–24 К. Теплоту випаровування орто- і параскладу в області

температуру нижче нормальної точки кипіння можна розрахувати згідно з рівнянням

$$\Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}(n \cdot H_2) + 1.4X + 2.9X^2,$$

де $\Delta H_{\text{вип}}$ — теплота випаровування, кДж/кг; X — мольна частка ортомодифікації.

Таблиця 3.2. Теплота випаровування нормального водню $\Delta H_{\text{вип}}$ ($n \cdot H_2$) і параводню $\Delta H_{\text{вип}}$ ($n \cdot H_2$) при різних температурах

T, K	$\Delta H_{\text{вип}},$ кДж моль	($n \cdot H_2$), кДж кг	$\Delta H_{\text{вип}},$ кДж моль	($n \cdot H_2$), кДж кг	T, K	$\Delta H_{\text{вип}},$ кДж моль	($n \cdot H_2$), кДж кг	$\Delta H_{\text{вип}},$ кДж моль	($n \cdot H_2$), кДж кг
14	923	457.84	908	450.40	27	770	381.94	750	372.0
15	928	460.32	912	452.38	28	727	360.61	705	349.7
16	931	461.81	915	453.87	29	676	335.32	653	323.9
17	932	462.30	917	454.86	30	612	303.57	587	291.1
18	931	461.81	915	453.87	30.5	575	285.22	547	271.3
19	927	459.82	912	452.38	31	532	263.89	501	248.5
20	921	456.84	905	448.91	31.5	431	213.79	445	220.7
21	912	452.38	895	443.95	32	419	207.84	376	186.5
22	898	445.44	882	437.50	32.5	336	166.87	276	136.9
23	882	437.50	864	428.57	32.98			0	0
24	861	427.08	844	418.65	33	200	99.21	—	—
25	836	414.68	818	405.75	33.23	0	0	—	—
26	806	399.80	787	390.38					

Таблиця 3.3. Теплота випаровування рідкого параводню $\Delta H_{\text{вип}}$ на лінії співіснування рідини та пару

T, K	$\Delta H_{\text{вип}},$ кДж/кг						
13.8	449.2	18	452.3	23	426.8	28	349.3
14	449.6	19	450.1	24	416.4	29	323.1
15	451.8	20	446.5	25	404.0	30	290.5
16	453.0	21	441.8	26	389.0	31	248.4
17	453.2	22	435.1	27	370.9	32	188.5

Таблиця 3.4. Середня теплоємність газоподібного водню C_{pm} при тиску $P = 0.1$ МПа і різних температурах

T, K	C_{pm}		T, K	C_{pm}	
	кДж/(кг·К)	кДж/(м ³ ·К)		кДж/(кг·К)	кДж/(м ³ ·К)
273	14.195	1.277	1873	15.294	1.375
373	14.354	1.291	1973	15.383	1.383
473	14.421	1.297	2073	15.472	1.392
573	14.446	1.299	2173	15.561	1.399
673	14.477	1.302	2273	15.648	1.408
773	14.508	1.305	2373	15.736	1.414
873	14.541	1.308	2473	15.819	1.423
973	14.587	1.312	2573	15.902	1.430
1073	14.641	1.317	2673	15.983	1.437
1173	14.706	1.322	2773	16.064	1.445
1273	14.776	1.329	2873	16.141	1.453
1373	14.850	1.336	2973	16.215	1.460
1473	14.934	1.343	3073	16.312	1.468
1573	15.023	1.351	3173	16.383	1.474
1673	15.113	1.359	3273	16.454	1.481
1773	15.202	1.367			

Таблиця 3.5. Повна теплоємність H_n молекулярного водню при різних температурах

T, K	H_n		T, K	H_n	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
300	196	97	3200	96399	47818
400	3 104	1 540	3300	100 162	49685
500	6029	2991	3400	103 947	51 562
600	8956	4442	3500	107 752	53450
700	11 899	5902	3600	111 577	55347
800	14854	7368	3700	115422	57255
900	17829	8844	3800	119286	59 171
1000	20 834	10335	3900	123 169	61 098
1100	23 876	11 844	4000	127 072	63 033
1200	26957	13372	4100	130 992	64978
1300	30 079	14921	4200	134 931	66932

При розрахунках процесів горіння водню й розробці заходів, які забезпечують пожежо- та вибухобезпечність його використання, необхідно оперувати даними про концентраційні межі розповсюдження полум'я, під якими розуміють граничні концентрації пального в суміші, коли можливе розповсюдження полум'я. Їх визначено фізико-хімічними властивостями горючої суміші, наявністю хімічно активних або

інертних домішок. Вони залежать від температури, тиску, теплоємності компонентів і геометричних характеристик реакційного простору.

Розрізняють верхню та нижню концентраційні межі розповсюдження полум'я. Верхня межа відповідає суміші з максимальною концентрацією пального, а нижня — з мінімальною. Перерахунок концентрації пального в суміші (C_h , C_b , % об.) на коефіцієнт надлишку окиснювача (α) та зворотну процедуру здійснюють згідно з рівняннями

$$\alpha = [(100/C) - 1]/L_m; \quad C = 100/(1 + \alpha L_m),$$

де C — концентрація пального в суміші, % (об.); L_m — мольний стехіометричний коефіцієнт (один моль окиснювача на один моль пального).

Концентраційні межі розповсюдження полум'я у багатокомпонентних горючих сумішах залежать від концентрації складових і їх розраховують за допомогою формули

$$C_h = 100 / \sum_{i=1}^{i=z} (C/C_h)_i,$$

де C_h — сумарна концентрація пального в багатокомпонентній горючій суміші на нижній концентраційній межі, % (об.); C і C_h — концентрація i -го компонента в суміші на нижній межі, % (об.).

Таблиця 3.6. Концентраційні межі розповсюдження полум'я в сумішах протію й дейтерію з повітрям і киснем при $T = 293$ К і $P = 0.1$ МПа [5]

Суміш	H_2 , % (об.)		D_2 , % (об.)	
	$C_h(\alpha_h)$	$C_b(\alpha_b)$	C_h	C_b
H_2 +повітря	EMBED Equation.2 4.2	75.0 (0.14)	-	-
H_2 + O_2	EMBED Equation.2 4.5	EMBED Equation.2 95.0	EMBED Equation.2 -	EMBED Equation.2 -

Таблиця 3.7. Нижня концентраційна межа розповсюдження полум'я C_h у сумішах H_2+CH_4 +повітря, H_2+CO +повітря та H_2+He +повітря при $T = 293$ К і $P = 0.1$ МПа

Складові, % (об.)		C_h , % (об.)	Умови проведення експерименту
H_2	CH_4		
0	4.1		
90	10	4.1	
75	25	4.1	
50	50	4.6	
25	75	4.7	
0	100	5.6	

Труба: $l=183\text{ см}$, $F=30.48 \text{ см}^2$;
поширення полум'я вверх

Складові, % (об)		C _H , % (об)	Умови проведення експерименту
H ₂	CO		
100	0	4.1	
75	25	4.7	
50	50	6.1	
25	75	8.2	
10	90	10.8	
0	100	12.5	
100	0	0	
63.9	36.1	11.9	
41.5	58.5	13.2	
18.4	81.6	14.7	
0	100	15.9	
H ₂	He		
100	0	4.2	
58.1	41.9	7.1	
27.9	72.1	16.6	
19.3	80.7	24.9	
10.7	89.3	51.3	
8.7	91.3	69.8	

Таблиця 3.8. Характеристики горіння водню

2525

БІБЛІОТЕКА
Національного аерокосмічного
університету ім. М.Є.Жуковського
Харківський авіаційний інститут

Закінчення табл. 3.8

4. ОДЕРЖАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ Й ТРАНСПОРТУВАННЯ ВОДНЮ

Цю задачу можна вирішити різноманітними технологічними способами: газифікацією вугілля, паровою, парокисневою каталітичною або високотемпературною конверсією вуглеводнів; металопаровим, термохімічним, фотокаталітичним розкладанням води; електролізом, радіолізом води, її фотолізом в ультрафіолетовій частині спектру (з енергією фотона в межах 5,0 - 12,6 еВ); біоконверсією води та ін.

Енергетичний коефіцієнт процесу виробництва водню характеризується відношенням кількості тепла, одержаного при спалюванні 1 м³ водню (згідно з нижчою теплотою згоряння), до загальної кількості енергії, витраченої безпосередньо на його виробництво. В табл. 4.1 зібрано дані щодо енергоматеріальних витрат, необхідних для виробництва 1 т водню (або 1 т у.п. у вигляді водню), в залежності від уживаної сировини, енергоносія та використаного технологічного процесу.

Технічний водень, який випускає промисловість, повинен відповісти вимогам, що викладені у роботі [6]. В залежності від способів виробництва технічний водень випускають чотирьох марок: А-водень, одержуваний електролізом води, Б-водень — залізо-паровим способом і взаємодією феросиліцію з розчином лугу, В-водень — електролізом хлоридів і паровою конверсією вуглеводневих газів. За фізико-хімічними показниками технічний водень повинен відповісти вимогам і нормам, наведеним у табл. 4.2.

Постачальник гарантує відповідність водню вимогам, які викладені в роботі [5], при додержанні споживачем умов його зберігання. Гарантійний термін зберігання технічного водню — три роки з дня його виготовлення. Після закінчення гарантійного терміну зберігання перед використанням водень слід перевірити на відповідність вимогам стандарту.

Будова ефективно діючої інфраструктури зберігання й транспортування водню є однією з умов, яка визначає подальший прогрес у розвитку водневої технології. Водень можна зберігати й транспортувати як газ, рідину, а також у твердому стані (зв'язаний водень у формі гідридів) або у формі хімічних сполук, які під час розкладання виділяють водень у вільномуолекулярному вигляді (аміак, метанол).

Залежно від кількісних показників розрізняють велико- та дрібномасштабні системи зберігання й транспортування водню. Існує п'ять промислових засобів зберігання водню:

- газоподібного при звичайному тиску (в газгольдерах, підземних сховищах);
- стислого газоподібного в резервуарах високого тиску (в балонах і великкомасштабних сховищах, енергетична ємність яких досягає 200 МВт·год.);
- у вигляді гідридів металів;
- криогенне зберігання адсорбованого у матеріалах водню;
- у рідкому стані.

Таблиця 4.1. Сировинні та енергетичні витрати на виробництво водню (98% H₂)

Процес	Вихідна сировина	Джерело первинної енергії	Частина електричної енергії від сумарної витрати, %	Енергетичний ККД процесу, %			
				Сумарна витрата енергії, т у.п. на 1 т водню	т у.п. на 1 т водні водню	досягнений	можливий
1	2	3	4	5	6	7	8
Сучасна технологія							
Парокиснева газифікація: - бурого вугілля в киплячому шарі: при нормальному тиску під тиском 2 МПа;	Буре вугілля, пар, кисень	Буре вугілля	12 15	13.5 11.9	3.3 2.9	30.3 34.2	35 40
- пилоподібного вугілля: при нормальному тиску під тиском 2 МПа;	Будь-яке вугілля, пар, кисень	Будь-яке вугілля	12 15	13.7 12.0	3.4 2.9	30.1 34.5	35 40
- рідкого пального під тиском	Будь-яке вугілля, пар	Будь-яке вугілля	12	11.5	2.8	36.0	42
- мазуту: при нормальному тиску під тиском 2 МПа	Мазут, пар, кисень	Мазут	15 12	12.7 10.9	3.1 2.7	32.4 38.0	40 45
- природного газу в киплячому шарі каталізатора під тиском 2 МПа	Природний газ, пар, кисень	Природний газ	11	9.6	2.4	42.0	45
Метало парова конверсія твердого пального в енерготехнологічній схемі з газовою турбіною	Будь-яке вугілля	Будь-яке вугілля	—	10.3	2.5	40.0	65
Парова конверсія природного газу: при нормальному тиску під тиском 2 МПа;	Природний газ	Природний газ	10 10	9.3 6.5	2.3 1.6	44.0 62.0	50 65
- у киплячому шарі каталізатора, що циркулює з теплоносієм під тиском 2 МПа;			10	6.6	1.6	61.0	65
- термічний розклад метану в апаратах періодичної дії при нормальному тиску			15	7.4	1.8	55	60

Закінчення табл.4.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Електроліз води: - електроенергія від ТЕС, що працює на вугіллі: за сучасною технологією за покращеною технологією	Вода	Вугілля					
- електроенергія від АЕС: за сучасною технологією за покращеною технологією		Тепло- АЕС	100 100	20.5 14.8	5.1 3.6	19.5 28	22 —
			100 100	19.5 11.5	4.8 2.8	21 36	—
Технологія майбутнього							
Парова конверсія природного газу в трубчастих печах під тиском (з використанням тепла атомного реактора)	Природний газ	Тепло- АЕС	10	6.7	1.6	—	60
Газифікація бурого вугілля під тиском (з використанням тепла атомного реактора)	Буре вугілля	Тепло- АЕС	15	10.0	2.7	—	40
Термохімічне розкладання води за системою ВТГР	Вода	Тепло- АЕС	15	9.8	2.4	—	42
Термохімічне розкладання води	Вода	Сонячна енергія	15	12.3	3.0	—	33
Термоелектрохімічний цикл на основі атомної енергії (гіbridний процес)	Вода	Тепло- АЕС	50	10.0	2.7	—	40
Плазмохімічний цикл на основі атомної енергії	Вода	Тепло- АЕС	50	10.0	2.7	—	40
Електроліз води	Вода	Сонячна енергія	100 100 100	37.4 18.0 18.9	9.1 4.5 4.6	—	11 21 21
Комбінований фототермо-електрохімічний процес розкладання води	Вода	Сонячна енергія	—	11.7	2.9	—	30
Фотокаталітичне розкладання води	Вода	Сонячна енергія	—	13.65	3.3	—	30
Електрохімічний фотоліз	Вода	Сонячна енергія	—	14.65	3.6	—	28
Фототермічне розкладання води при високих температурах	Вода	Сонячна енергія	—	13.65	3.3	—	30
Термолагнітне розкладання води	Вода	Уран	—	10.25	2.5	—	40
Радіоліз води	Вода	Уран	—	60.8	16.7	—	6
Використання випромінювання термоядерного реактора	Вода	Дейтерій-трітій	—	11.7	2.9	—	35
Біоконверсія	Вода	Сонячна енергія	—	24.0	5.9	—	15

Таблиця 4.2. Норми вмісту технічного водню

Показники	Марка водню					
	А	Б		В		
		Вищого гатунку	Першого гатунку	Вищого гатунку	Першого гатунку	Другого гатунку
Вміст водню у перерахунку на сухий газ, не менше, % (об.)	99.99	99.95	99.8	98.5	97.5	95.0
Загальний вміст газів: кисню, азоту, оксиду вуглецю, метану, двооксиду вуглецю у перерахунку на сухий газ, не більше, % (об.), у тому числі: кисню	0.01 0.01 Не визначається	0.05 0.05 Відсутній	0.2 0.2 -	1.5 0.3 0.2	2.5 0.4 0.3	5.0 0.5 1.2
Оксиду вуглецю	Те ж саме	Те ж саме	-	0.2	0.3	1.0
Двооксиду вуглецю			-	0.2	0.2	1.0
Концентрація водяної пари при 293 К (0.1МПа), не більше, г/м ³ :						
- у трубопроводах та гумотканинних газгольдерах	25.0	5.0	25.0	25.0	25.0	25.0
- у балонах під тиском	0.2	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0
Вміст лугу	Не визначається	Не визначається		Повинен витримати випробування згідно з п. 4.6 ГОСТ 3022-80		
Вміст сірководню	Те ж саме	Відсутній		Повинен витримати випробування згідно з п. 4.7 ГОСТ 3022-80		
Вміст хлору	Те ж саме	Не визначається		Повинен витримати випробування згідно з п. 4.8 ГОСТ 3022-80		
Вміст масла	Те ж саме	Те ж саме		Повинен витримати випробування згідно з п. 4.9 ГОСТ 3022-80		

В табл. 4.3 наведено порівняльні характеристики дрібномасштабних засобів зберігання водню.

Найбільш економічним засобом доставки водню на значну відстань є трубопровідний транспорт. Тому великі увагу приділено дослідженню проблеми використання існуючих мереж газопроводів для потреб водневої енергетики.

Таблиця 4.3. Порівняльна характеристика засобів зберігання водню

Показник	Засоби зберігання			
	Кріoadсорбційний	У вигляді		
		Гідриду металу	Стислого водню	Рідкого водню
Поглинач водню	Активоване вугілля (380кг/м ³)	Сплав FeTi	—	—
Тиск, МПа	—	—	1.1	—
Вартість 1 м ³ сховища Н ₂ , марки ФРН	—	—	460	650
Ємність зберігання Н ₂ , г/кг вугілля	51 (при 65 К та 4.2 МПа)	17	—	—
Об'єм резервуара (загальний), м ³	—	—	1.04·10 ⁵	1.36·10 ³
Питома ємність зберігання: кВт·г/кг кВт·г/дм ³	1.7 0.645	0.57 2	— 0.03	— 2.36
Споживання енергії Н ₂ , кВт·г/кг	3.19	1.74(електроенергія) 4.12(н.п. тепло)	0.36	10.4
Енергетичний ККД Н ₀ /(Н ₀ +W)	0.91-0.97	0.95 (тільки за витратами електроенергії)	0.98-0.99	0.75-0.76
Питомі капітальні вкладення, марки ФРН/кВт	355	418	414	354
Річні витрати, марки ФРН/кВт·г				
Постійні на енергію	83.2	92.0	100.6	85.5
Загальні на зберігання	12.0 95.2 0.037	9.7 101.7 0.040	1.4 102.0 0.040	39.3 124.8 0.049

Технічно обґрунтовано й визнано економічно доцільним варіант використання газопроводів природного газу високого та середнього тиску для транспортування водню. На початковій стадії втілення цієї ідеї можливе спільне транспортування водню та природного газу по одному трубопроводу. Підвищення вмісту водню до 50% (об.) у природному газі не потребує реконструкції газоперекачувальної системи. Вже сьогодні газова промисловість підготовлена до прийому водню в суміші з іншими пальниковими. Слід підкреслити, що діюча мережа газопроводів має значно більшу енергопотужність, ніж електричні системи. Трубопровідне транспортування водню має перевагу над передачею електроенергії, тому що газ можна накопичувати в сховищах і передавати споживачам у певний час і в необхідній кількості.

Як свідчать дані досліджень, передача енергії у вигляді водню на великі відстані (2-3 тис. км) за допомогою газопроводу у два-четири рази економічніше, ніж передача електрики навіть без врахування побічного ефекту від збереження для господарського використання землі, що складає зону відчуження електромереж.

5. МЕТАЛОГІДРИДНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ВОДНЮ

Одним з прикладів застосування найновіших технологій у водневій енергетиці є використання технічних можливостей оборотних металогідридів для вирішення цілої низки проблем, пов'язаних з енерготехнологічною переробкою водню в різних сферах промисловості.

За останні роки одержано суттєві результати у справі створення високоефективних технічних засобів різноманітного призначення для потреб водневої енергетики.

Принципово новим підходом до розв'язання проблеми очищення, зберігання та стискування водню є застосування нових металогідридних технологій, авторство в розробці яких належить українським вченим. Розглянемо деякі аспекти енерготехнології переробки водню за допомогою металогідридів.

Властивість оборотних гідридів інтерметалевих сполук багаторазово сорбувати й десорбувати водень при суттєво різних тисках, рівень яких визначено температурним потенціалом теплового впливу, може бути використана для термохімічного компримування водню в термосорбційному компресорі (ТСК). У ньому екзотермічні і ендотермічні процеси сорбції і десорбції аналогічні процесам всмоктування та нагнітання, здійснюваним у механічному компресорі [7].

Для оцінки ефективності термохімічного стискування водню зробимо термодинамічний аналіз теоретичного циклу гідридного ТСК. За еталон для порівняння виберемо ізотермічний процес стискування як найбільш економічний.

Розглянемо термодинамічну систему, що має джерела тепла нескінченої ємності з температурами T_1 і T_2 . Для здійснення ізотермічного стискування одиниці маси водню у механічному компресорі необхідно витратити механічну енергію в кількості

$$I_{i3} = RT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

яку можна одержати у тепловій машині, що працює за циклом Карно з ККД

$$\eta_t^k = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

У цьому випадку для вироблення механічної енергії потрібна

визначена кількість тепла $q = \frac{I_{i3}}{\eta_t^k}$. (5.1)

Маючи градієнт температури $T_1 = T_{\min}$ і $T_2 = T_{\max}$, можна здійснити замкнутий цикл, компресія робочого тіла в якому відбувається термохімічним шляхом за допомогою оборотних гідридів. Цикл енергетичної установки з гідридним ТСК показано на рис. 5.1. Робота ізотермічного розширення водню від тиску P_2 до тиску P_1 у процесі 3-1 дорівнює (за модулем) роботі, яку було виконано в результаті реалізації циклу термохімічного стискування.

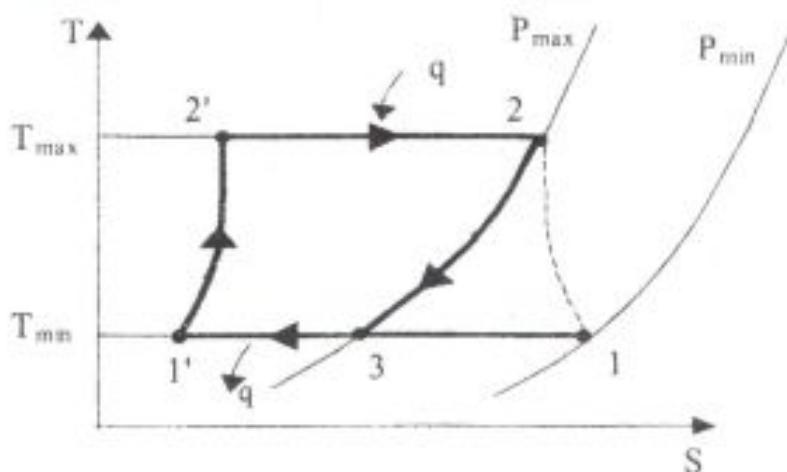


Рис. 5.1. Теоретичний цикл енергетичної установки з гідридним термосорбційним компресором: 1-1' — ізобарно-ізотермічний процес утворення гідриду; 1'-2' — політропний процес підводу тепла до гідриду; 2' - 2 — ізобарно-ізотермічний процес дисоціації гідриду; 2-3 — ізобарний процес відведення тепла від компримованого водню; 2-1 — політропний процес відведення тепла від сорбенту; 3-1 — ізотермічний процес розширення водню

Цикл розглянуто з граничною регенерацією тепла, тобто тепло процесів 2-3 і 2-1 повністю передане на нагрівання гідриду у процесі 1'-2'. На підставі першого закону термодинаміки для замкнутих циклів справедливе співвідношення

$$\int dQ = \int dL,$$

яке стосовно до циклу, зображеного на рис. 5.1, можна подати у вигляді

$$-Q(T_1) + M_r \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + Q_{\text{дис}}(T_2) - M_{H_2} \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT - M_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT + Q_{i3} - L_{i3} = 0 \quad (5.2)$$

де $Q_c(T_1)$ — тепловий ефект реакції утворення гідриду при температурі T_1 ; M_r — маса гідриду; c_r — теплоємність гідриду; $Q_{\text{дис}}(T_2)$ — тепловий ефект реакції дисоціації гідриду при температурі T_2 ; M_{H_2} — маса водню; c_{H_2} — теплоємність водню; M_c — маса сорбенту; c_c — теплоємність сорбенту; Q_{i3} — енергія у формі тепла, яку підведено в ізотермічному процесі розширення водню 3-1; L_{i3} — механічна енергія, одержувана в процесі 3-1.

Оскільки в цьому циклі $Q_{i3} = L_{i3}$, вираз (5.2) приймає вигляд

$$-Q_c(T_1) + M_r \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + Q_{\text{дис}}(T_2) - M_{H_2} \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT - M_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT = 0. \quad (5.3)$$

Для циклу з кількістю циркулюючого робочого тіла (водню), що дорівнює одиниці, співвідношення (5.3) можна записати у вигляді

$$-q_c(T_1) + (m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT + q_{\text{дис}}(T_2) - \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT - m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT = 0. \quad (5.4)$$

Залежно від значень теплоємності речовин, які застосовано для здійснення циклу, можливі такі співвідношення при регенерації тепла процесів 2-3, 2-1 і 2'-1':

$$(m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT > \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT + m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT ; \quad (5.5)$$

$$(m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT = \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT + m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT ; \quad (5.6)$$

$$(m_c + 1) \int_{T_1}^{T_2} c_r dT < \int_{T_1}^{T_2} c_{H_2} dT + m_c \int_{T_1}^{T_2} c_c dT . \quad (5.7)$$

З фізичних позицій найбільш вірогідним є співвідношення (5.5), оскільки сорбований водень буде додатково накладати високі частоти на спектр власних коливань кристалічних ґрат сорбенту, що збільшує теплоємність. Однак це збільшення настільки незначне в дослідженому інтервалі режимних параметрів, що вивчення енергетичних характеристик процесів сорбції-десорбції водню не виявили залежності енергії утворення гідриду від температури. Це дозволяє зробити висновок про можливість граничної регенерації тепла, що відповідає рівнянню (5.6).

У цьому випадку на основі формули (5.4) можна записати

$$Q_c = Q_{\text{дис}} = \text{const}. \quad (5.8)$$

Перехід водню з вільномуолекулярного стану у зв'язаний супровожується тепловим ефектом, який можна віднести до фазових переходів першого роду. Згідно з рівнянням Клапейрона-Клаузіуса залежність рівноважного тиску газоподібної фази від температури при постійному значенні теплового ефекту фазового переходу, що чисельно дорівнює питомому значенню енергії утворення та дисоціації гідриду в області плато тиску (5.8), має вигляд

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{q_c}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}. \quad (5.9)$$

З рівняння (5.9) виходить, що в термосорбційному компресорі співвідношення тисків нагнітання і всмоктування визначається експоненціальною залежністю і є функцією температури процесів сорбції, десорбції і енергії утворення гідриду:

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{\frac{(T_2 - T_1)q_c}{T_2 R T_1}}. \quad (5.10)$$

Підставляючи рівняння (5.9) у співвідношення для визначення роботи стискування в ізотермічному процесі, знаходимо

$$l_{i3} = q_c \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}, \quad (5.11)$$

але $\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_t^k$ і, таким чином, $l_{i3} = \Delta H \eta_t^k$ або

$$q_c = \frac{l_{i3}}{\eta_t^k}, \quad (5.12)$$

що й треба було одержати, оскільки q_c є не що інше, як q у співвідношенні (5.1), тобто тепло, відіbrane від зовнішнього джерела на верхньому температурному полі $T_2 = T_{\max}$.

На основі проведеного аналізу можна зробити висновок, що процес стискування водню в термосорбційному компресорі при відсутності гістерезису між процесами сорбції і десорбції здійснюється з термодинамічної точки зору оптимально, тобто енергія, яку підведено у формі тепла в процесі термохімічного стискування, перетворюється в роботу стиску з ефективністю, що дорівнює перетворенню тепла в механічну енергію в циклі Карно, здійснюваному в такому ж інтервалі температури.

Наведені викладки належать до внутрішньо оборотного циклу. Однак наявність гістерезису між процесами сорбції-десорбції спричиняє циклу внутрішню необоротність. Гістерезис, тобто невідповідність функціональних залежностей, що характеризують процеси сорбції-десорбції для одного й того ж рівня температури, пояснюється внутрішніми напруженнями в кристалічних ґратах, викликаними змінами їх розмірів у процесі сорбції, що призводить до утворення й поширення дислокацій, які зумовлюють дисипацію енергії.

Експериментально встановлено, що величина, яка характеризує температурний гістерезис

$$\delta = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2},$$

в широкому інтервалі змінювання режимних параметрів практично є константою й визначається фізичними властивостями гідридоутворюючого матеріалу та його фракційним складом. Із графіків, зображених на рис. 5.2, видно, що для забезпечення таких же рівнів тиску за наявності гістерезису у реальному циклі потрібен більш широкий інтервал температури: $T_{\max} = T_2 + \Delta T$, $T_{\min} = T_1$.

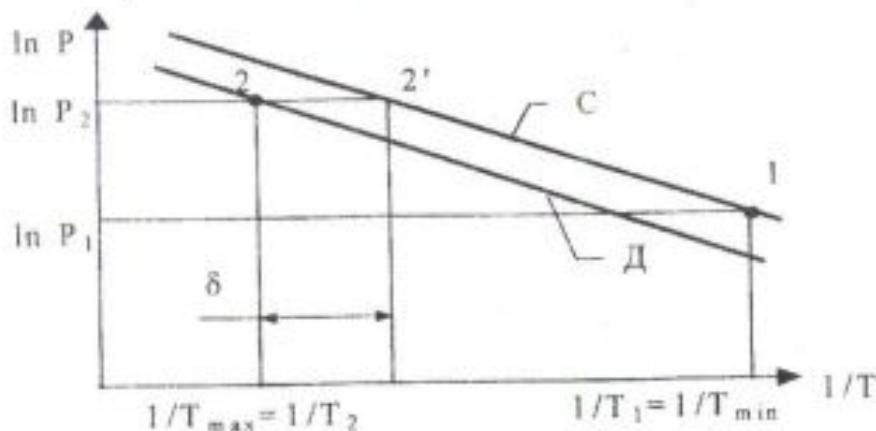


Рис. 5.2. Вигляд функціональної залежності рівноважного тиску водню від температури для оберненого гідриду: С — процес сорбції, Д — десорбції

Якщо $\delta \rightarrow 0$, ефективність процесу стискування водню в ТСК прямує до ефективності перетворення тепла в механічну енергію в циклі Карно:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} I_{\text{ТСК}} = q \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}.$$

У реальних циклах існує зовнішня й внутрішня необоротність, зумовлена крім гістерезісу між процесами сорбції-десорбції наявністю неповної регенерації тепла, кінцевої швидкості проходження теплових і термохімічних процесів, газових домішок у водні, температурних градієнтів на теплообмінних поверхнях (рис.5.3).

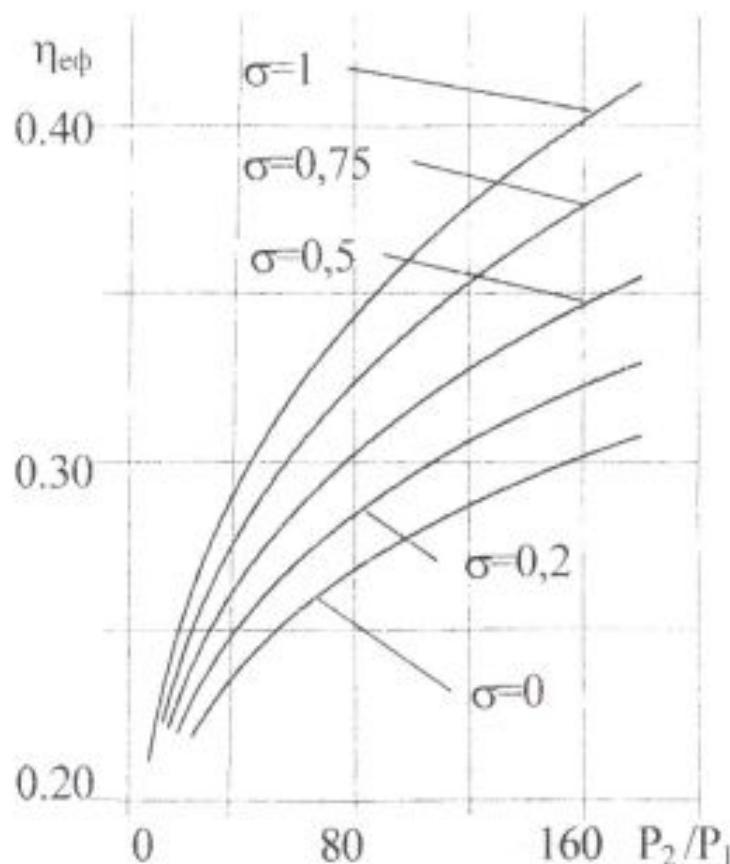


Рис. 5.3. Залежність ККД від ступеня регенерації тепла при термохімічному стисненні водню

Результати аналізу впливу температурного гістерезису на термодинамічні показники стискування водню за допомогою металогідридів наведено у роботі [8].

Для визначення впливу ступеня регенерації тепла й "мертвого" об'єму на ефективність термохімічного стискування водню розглянемо відношення використаного тепла до тепла, підведеного в циклі

$$\eta_{\text{еф}} = \frac{Q_s(1-k_m) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} - \frac{0,5\Delta T_2}{T_2} - \frac{0,5\Delta T_2}{T_1 + 0,5\Delta T_1} \right)}{Q_s(1-k_m) + (1-\sigma) \left[c_p - \frac{1-k_s}{\Psi} (T_2 - T_1) + Q_s k_m \right]},$$

де Q_s — енергія фазового переходу; T_2 , T_1 — відповідно верхня та нижня температури циклу; $\Delta T_2 \Delta T_1$ — температурний гістерезис на верхньому та нижньому температурних рівнях; k_m — коефіцієнт, що враховує "мертвий" об'єм; k_s — коефіцієнт, що враховує співвідношення мас металогідриду та металевої конструкції; Ψ — масова частка водню в металогідриді; σ — ступінь регенерації тепла.

Значення коефіцієнта k_m , яке залежить від структури шару гідриду при умові $p_2 \gg p_1$, можна визначити за допомогою співвідношення

$$k_m = \frac{p_2 \left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho} \right)}{T_2 \cdot \Psi \cdot R}.$$

З наведених даних видно, що ефективність роботи енерготехнологічної установки залежить від структури шару металогідриду. Зменшення "мертвого" об'єму за рахунок більш щільного пакування дисперсійного шару гідриду утруднює доступ водню до зони реакції. Тому при розробці конструкції вузлів енерготехнологічних установок необхідно враховувати гідрравлічний опір шару гідриду протіканню водню до периферійних зон. Вплив геометричного фактора, представленого у вигляді відношення довжини гідридного елемента до прохідного перерізу, в залежності від тривалості процесу зображенено на рис. 5.4. Дані одержано для процесу сорбції водню при тиску 0,6 МПа і інтенсивності теплообміну 40 Вт/м·град.

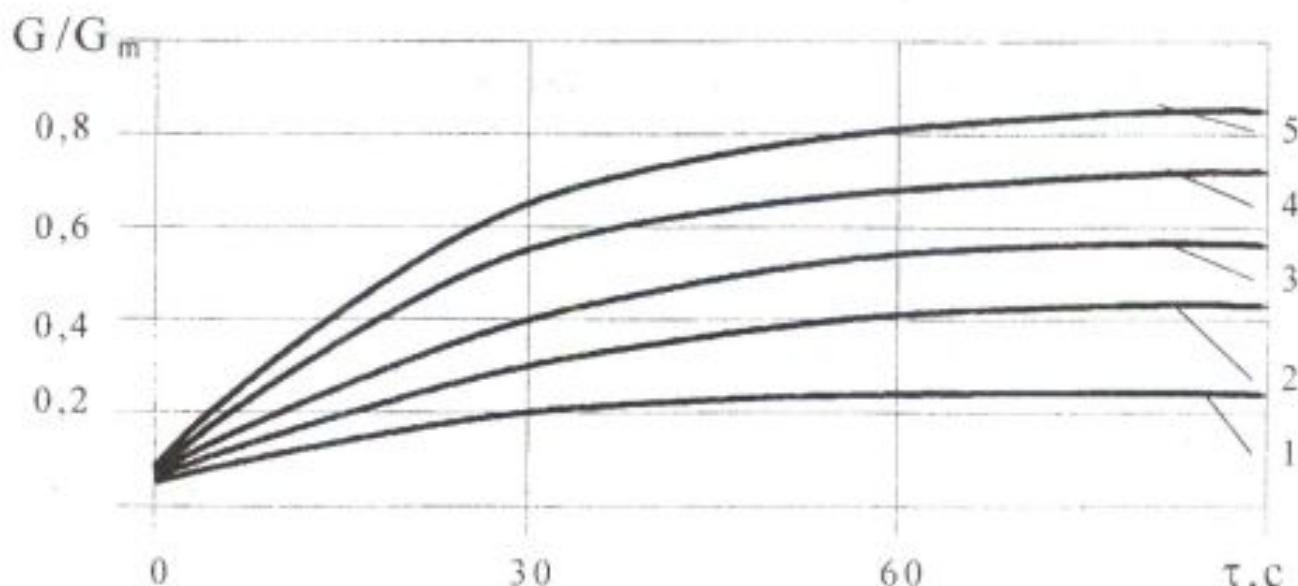


Рис. 5.4. Залежність ступеня насычення воднем металогідридних елементів від тривалості процесу сорбції при різних відношеннях I/d : 1 - I/d = 90; 2 — 50; 3 — 30; 4 — 20; 5 — 10

Як було відзначено вище, одним з факторів, що впливають на ефективність термосорбційних пристрій, є кінцева швидкість протікання термохімічних процесів, що значною мірою зумовлено інтенсивністю тепломасопереносу як у шарі металогідриду, так і у джерелі витікання тепла.

Аналіз показує, що геометричні розміри металогідридного елемента залежать від теплофізичних властивостей гідridoутворюючого матеріалу, гіdraulічного опору і умов теплообміну на зовнішній межі. Для циклів з тривалістю сорбції-десорбції 90 с при використанні атмосферного повітря як охолоджуючого середовища товщина шару металогідриду з розміром частинок 5-10 мкм і насыпною щільністю $3,7 \cdot 10^3$ кг/м³ не повинна перевищувати 3·10⁻³ м.

Дати теоретичну оцінку впливу газових домішок у водні на ефективність термосорбційного циклу неможливо на сучасному етапі розробки проблеми. Тому особливості взаємодії металогідридів з багатокомпонентними водневмісними домішками, що мають у складі H₂, N₂, O₂, CO, CH_x, H₂O при вмісті водню не менше 96%, було досліджено експериментальним шляхом. Дані експерименту свідчать, що домішкові гази неоднаково міцно утримуються гідридом. Компоненти O₂, N₂ і CO можна видалити шляхом скидання частини водню при параметрах сорбції. Водяна пара видаляється при температурі 373 К. Вихід вуглеводню зафіксовано в діапазоні температури 423...473 К. Для збільшення виходу водню високої чистоти доцільно провести попереднє суšіння суміші або змінити режим роботи енерготехнологічної установки та здійснити повторне скидання частини водню під надлишковим тиском. Дані, наведені на рис. 5.5, свідчать про те, що повторне скидання водню при високому тиску

суттєво впливає на ефективність циклу. Крива 1 відповідає режиму скидання водню безпосередньо після процесу сорбції. Крива 2 відображає змінювання $\Delta\eta_{\text{еф}}$, викликане повторним скиданням частини водню при параметрах процесу десорбції.

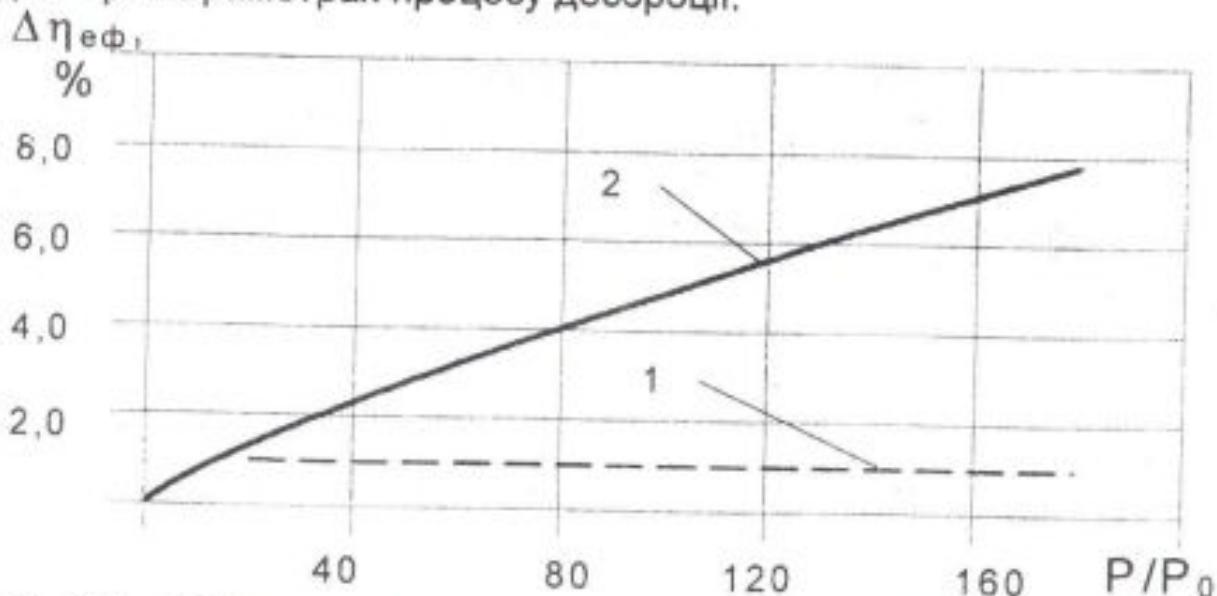


Рис. 5.5. Вплив скидання водню, що містить газові домішки, на ефективність його енерготехнологічної переробки

На основі результатів проведених досліджень доведено, що енерготехнологічна переробка водню за допомогою оборотних металогідридів ефективна при очистці водню з вмістом газових домішок до 3 %, при цьому очищений водень компримується до тисків 8,0...10,0 МПа.

Суттєвою перевагою металогідридних енерготехнологічних установок є безшумність, динамічна урівноваженість, чистота водню, простота експлуатації, компактність конструкції.

Споживання енергії у формі тепла низького температурного потенціалу ($T < 500$ К) при енерготехнологічній переробці водню відкриває перспективи використання вторинних енергетичних ресурсів промисловості й завдяки цьому забезпечується зменшення теплового забруднення навколишнього середовища [9].

6. ДЕЯКІ СФЕРИ ЕФЕКТИВНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ

Згідно з існуючими прогнозами найбільш важливими напрямками водневої технології у поточному сторіччі названо синтез аміаку та метанолу, синтез газоподібних і рідких вуглеводнів, гідрогазифікацію твердого пального, гідропереробку й очищення рідких пальних, пряме відновлення руд чорних і кольорових металів, одержання чистих металів, спікання металевих порошків, виробництво пального авіаційного, автомобільного, ракетного, для газових турбін і магнітогідродинамічних генераторів.

Припускається, що до 2025 р. виробництво водню зросте у порівнянні з 1995 р. не менше ніж у 7-8 разів, при цьому очікується такий

розподіл водню за споживачами: виробництво синтетичного пального — 65%, аміаку, метанолу та інших хімічних продуктів — 15%, використання як палива для авіації і автотранспорту — 11%, потреби нафтохімії — 4%, електроенергетичної галузі — 3%, інші — 2%.

В довгостроковій перспективі (40-50 років) слід очікувати подальші структурні зміни серед споживачів водню. Вони будуть пов'язані з промисловим опануванням технології одержання водню з води на базі застосування термохімічних циклів. Використання таких практично невичерпних джерел як атомна й сонячна енергії відкриє нові можливості для широкого вживання водню як енергетичного й побутового пального.

Досвід свідчить про те, що в промисловості, транспорті та побуті водень завдяки його унікальним властивостям може бути використано з більшою енергетичною ефективністю, ніж традиційне вуглеводневе пальне. В табл. 6.1 наведено дані про ефективність використання водню у порівнянні з органічним пальним у чотирьох основних сферах споживання енергії.

Дані свідчать, що достатньо 736 одиниць енергії, які одержано при застосуванні водню, щоб досягти такого ж ефекту, як при використанні 1000 одиниць енергії з органічного пального. Отже, застосування водню в цілому на 26% вигідніше, ніж використання для тієї ж потреби органічного пального. В окремих сферах цей ефект ще вище — у промисловості він сягає 30%. Особливо значущої економії досягнуто при генерації енергії за допомогою електрохімічних елементів, ККД яких при використанні водню зростає на 45-55% у порівнянні з застосуванням органічного пального. В табл. 6.2 – 6.6 зібрано різноманітні дані про використання водню в деяких галузях.

Розглянемо детальніше конкретні приклади використання водню в деяких сферах економіки. Вибір водню як пального для двигунів внутрішнього згоряння, які є основними джерелами забруднення навколошнього середовища міст і промислових центрів, було зроблено на основі аналізу та порівняння його фізичних і хімічних властивостей з такими ж показниками інших найбільш важливих видів пального. При цьому було враховано такі фактори, як доступність його запасів, вартість сировини для його одержання, безпека виробництва, економічність транспортування до місць споживання, мінімальні переробки в конструкціях обладнання, мінімальне забруднення навколошнього середовища при його виробництві та споживанні. Крім того, при вирішенні цього питання було прийнято до уваги стабільність при зберіганні у порівнянні з киснем та вологовою повітря, токсичність пального й продуктів його згоряння, інертність до конструкційних

матеріалів і, нарешті, можливість спалювання пального з достатньо високим ступенем використання одержуваного тепла. За цими показниками водень виявився конкурентоспроможним з будь-яким з вуглеводневих пальних, перевершуючи їх в екологічній сумісності з навколошнім середовищем.

Таблиця 6.1. Ефективність використання водню у порівнянні з органічним пальним (для чотирьох основних напрямків споживання енергії)

Галузь споживання пального	Частка використання енергії, %	Розподіл пального, що споживається, в умовних одиницях енергії		Ефект від використання водню	
		Органічне пальне, Q ₁	Водень, Q ₂	E _{еф} =	%
Транспорт:	25	250	186	64	25
		50	39	11	22
		25	21	4	16
		25	18	7	28
		190	147	43	22
Енергетика:	15	150	106	41	29
		110	84	26	24
		40	22	18	46
Промисловість:	30	300	210	90	30
		180	145	35	20
		120	65	55	46
Комунальне господарство:	30	300	228	72	24
		250	201	49	20
		50	27	23	46

Таблиця 6.2. Питомі витрати водню в деяких процесах

Сфера застосування	Цільовий продукт	Витрата Н ₂ (або суміші СО+Н ₂), м ³ /т
Процеси синтезу:		
за Фішером-Тропшом	Суміш вуглеводнів	6000-6800 і до 8500
Ізобутанолу	Ізобутанол	6000-6800
Аміаку	Аміак	1940-2200
Метанолу	Метанол	1625-2400
Оксосинтез	Оксоспирти	1200-1500
Ізооктану	Ізооктан	2000
Циклогексану	Циклогексан	880-800
хлориду водню	Хлорид водню	375
Тетраліну	Тетралін	373
Стеаринової кислоти	Стеаринова кислота	81
Процеси гідрування:		
кам'яного вугілля	Автобензин	2600-2900
бурого вугілля	"	2200-2500
коксової смоли — середнього масла	"	1050
буровугільної смоли (разом з легким маслом)	"	950-1000
зворотної нафти	"	800
Гідрокрекінг:		
нафти — середнього масла	"	240-700
нафти — середнього масла	"	280-350
Жирів	Тверді жири	50-80
сирого бензину	Автобензин	20-25

Сфера застосування	Цільовий продукт	Витрата H_2 (або суміші $CO+H_2$), m^3/t
Процеси гідрознесірчення нафтових продуктів: -гідроочищення важких дистиллятів -гідроочищення легких фракцій газойля (на кожний процент виділеної сірки) -загальний гідрокрекінг	Дистилляти Фракція газойля Фракція 486-558К	100 9-18 360-450
Загальні процеси гідроочищення ($m^3 H_2$ із m^3 сировини): -знесірчення мазуту -знесірчення газойля -гідроочищення середніх дистиллятів -гідроочищення бензину	Мазут Газойль Дистилляти Бензин	106.9-213.7 71.2-178.1 17.8-53.4 1.8-8.9
Одержання синтетичного рідкого пального: з вугілля з нафтенових сланців	СРП СРП	1070-1250 230-300
Процеси прямого відновлювання руд: заліза молібдену вольфраму	Губчасте залізо Молібден Вольфрам	675-750 670-700 350-370

Таблиця 6.3. Орієнтовний прогноз потреби водню у першій половині ХХІ сторіччя

Споживач	Необхідна кількість	
	млрд.т	млрд. m^3
Промислові топки та печі	0.74-0.81	8200-8900
Транспортні потреби	0.60-0.64	6700-7100
Одержання синтетичних вуглеводнів	0.55	6100
Побут і торгівля	0.37-0.41	4100-4500
Хімічна технологія	0.32	3600
Металургія	0.09	1000
Усього:	2.67-2.82	29700-31100

Таблиця 6.4. Складова енергетичного водневого потенціалу у загальному споживанні первинних джерел енергії в деяких країнах (ретро - та перспектива)

Країна	1978 р.			1985 р.			2005 р.			2025 р.		
	Первинна енергія	Водень	%	Первинна енергія	Водень	%	Первинна енергія	Водень	%	Первинна енергія	Водень	%
	10^{12} кДж										10^{12} кДж	
США	85000	1050	1.23	99000	1200	1.2	130000	8000	6,2	—	24000	—
Японія	16300	100	0.61	23000	100	0.44	—	190	—	—	750	—
ФРН	11300	217	1.92	14100	279	1.97	18000	1400	7,8	20000	2500	12,5
Канада	9450	151	1.60	11500	202	1.75	18000	340	1,88	25000	920	3,8
Бельгія	2900	20	0.69	3300	20	0.61	4200	60	1,43	4600	100	2,1
Нідерланди	2800	75	2.68	3400	90	2.64	4500	260	5,76	—	—	—
Швеція	1400	29	206	1510	41	2,7	1 800	110	6,1	2100	160	7,6
Швейцарія	768	1.8	0.23	959	1.8	0.19	1 400	16	1,14	1900	60	3,1

Таблиця 6.5. Вірогідні зміни в структурі споживання водню до 2025 р.

Галузь споживання водню	Споживання водню по країнах							Усього
	США	ФРН	Канада	Японія	Нідер- ланди	Бельгія	Швеція	
2002 р.								
Хімія, металургія та ін.(неенергет. цпл)	12600-14000 (1800-2000)	1540 (220)	980 (140)	910-1190 (130-170)	455 (65)	140 (20)	56-98 (8-14)	12.6 (1.8) (2400-2600)
Усереднене енерге- тичне використання	32200-36400 (4600-5200)	6580 (940)	1400 (200)	—	1260 (180)	280 (40)	28-154 (4-22)	— (6000-6600) 42000-46200
Пряме енергетичне використання	6300-10500 (900-1500)	1820 (260)	28 (4)	0-630 (0-90)	140 (20)	—	287-896 (41-128)	98 (14) 8400-14000 (1200-2000)
Усього	51100-60900 (7300-8700)	9800 (1400)	2380 (340)	910-1820 (130-260)	1855 (260)	420 (60)	371-1155 (53-165)	110 (16) 67200-77000 (9600-11000)
2025 р.								
Хімія, металургія та ін.(неенергет. цпл)	21000-28000 (3000-4000)	1820 (260)	1260 (180)	1330-1890 (190-270)	—	140-280 (20-40)	126-175 (18-25)	12.6 (1.8) 25900-33600 (3700-4800)
Усереднене енерге- тичне використання	105000-140000 (15000-20000)	12600 (1800)	2380 (340)	—	—	280-350 (40-50)	21-147 (3-21)	— (17000-20000) 119000-140000
Пряме енергетич- не використання	16800-29400 (2400-4200)	2800 (400)	49 (7)	0-7700 (0-1100)	—	210 (30)	476-1610 (68-230)	406 (58) 21000-42000 (3000-6000)
Усього	140000-196000 (20000-28000)	17220 (2500)	3689 (520)	1330-9590 (190 -1300)	—	630-840 (90-120)	623-1960 (89-280)	420 (60) 168000-231000 (24000-33000)

Таблиця 6.6. Характеристика горіння водню й бензину в суміші з повітрям [10]

Показник	Водень	Бензин
Енергія запалення, мДж	0.02	0.25
Відстань гасіння, см	0.06	>0, 25
Температура запалення, К	903	724
Межі запалення за об'ємним вмістом, %	4.7-74.2	0.59-6.00
Коефіцієнт дифузії, см ² /с	0.63	0.08
Швидкість розповсюдження полум'я, см/с	≈270	≈30
Теплота згоряння:		
Нижча, кДж/кг	120.10 ³	44.10 ³
Суміші з повітрям стехіометричного складу, кДж/м ³	3180	3710
Стехіометрична витрата повітря, кг/кг	34.20	14.95

Як свідчать дані експлуатації, застосування водневого палива в ДВЗ забезпечує безперечні переваги щодо основних техніко-економічних показників. Більш того, навіть невелика його домішка до традиційного палива (5-10 %) дозволяє в міських умовах експлуатації автомобіля зменшити витрату бензину на 20-30. Крім того, це приводить до зменшення викидів СО у десять разів, а NO_x — у п'ять разів[11]. У рівній мірі це також відноситься до стаціонарних і судових енергостанцій з ДВЗ, які використовують водень.

Однак кардинальне вирішення проблеми підвищення економічності і зменшення токсичності транспортних засобів пов'язано із застосуванням водневих паливних елементів. Електрохімічне окиснення водню відкриває революційні можливості його використання, бо в цьому випадку забезпечується високий ККД (до 90%), надійність і безшумність роботи енергоагрегатів. Але вони поки що досить складні у виготовленні, їхні питомі масові характеристики в 2-3 рази гірші, ніж у сучасних ДВЗ. Ці фактори стримують їх широке використання в цивільній сфері.

Водень задовольняє багато вимог, які поставлено до пального майбутнього не тільки в автотранспорті та каботажному флоті. Велика масова теплота та повнота згоряння водню разом з іншими якостями дозволяють значно підвищити техніко-економічні характеристики авіаційних двигунів. У табл. 6.7 наведено порівняння параметрів дозвукових і надзвукових літаків при роботі на вуглеводневому

пальному й рідкому водні. Дані свідчать, що використання водню знижує масу пального у три рази, а загальну масу літаків — на 25%.

Таблиця 6.7. Показники до- та надзвукового літаків, двигуни яких працюють на вуглеводневому паливі та водні

Показник	Дозвуковий літак, виготовлений за сучасними технологіями						Надзвуковий літак (технологія 1985 р.)		
	Боїнг			Лоюхід					
	Вугле-водневе пальне	Водень	Зміна, %	Вугле-водневе пальне	Водень	Зміна, %	Вугле-водневе пальне	Водень	Зміна, %
Корисний вантаж, т	55.5	55.5	0	25.0	25.0	0	28.0	28.0	0
Дальність польоту, км	8000	8000	0	6300	6300	0	8900	8900	0
Крейсерська швидкість, М	0.86	0.86	0	0.82	0.82	0	2.70	2.70	0
Маса літака, т:									
Брутто (з пальним)	350.0	248.0	-29	193.5	143.1	-26	278.6	190.2	-32
Конструкція	173.0	151.7	-12	106.6	96.9	-10	107.6	111.2	+10
Запас пального:									
Чиста маса, т	121.5	40.8	-66	62.2	21.2	-66	143.0	51.0	-64
Об'єм, м ³	166.5	620.0	+372	81.2	309.4	+278	190.6	753.3	+400

В табл. 6.8 наведено порівняння характеристик продуктів згоряння в турбореактивному двигуні надзвукового літака, який працює на вуглеводневому пальному або водні.

Таблиця 6.8. Порівняння деяких екологічних показників двох видів авіаційного пального для надзвукових літаків

Показник	Рідкий водень	Вуглеводневе пальне
Рівень шуму, що ефективно відчувається, дБ:		
у смузі відчуження	105.9	108.0
у польоті	104.3	108.0
Компоненти продуктів згоряння, г/кг:		
N O _x	Низький	3.7
CO	Немає	90.0
H ₂ O	40.0	21.0
Незгорілі вуглеводні	Немає	0.5
Запах	Немає	Існує

Поєднання великої теплотворної здатності та теплоємності водню з порівняно невеликою молекулярною масою продуктів згоряння зумовлює його виняткову цінність не тільки як авіаційного, а й

ракетного пального. На космічних кораблях з ракетними двигунами, що працювали на рідкому водні, здійснено дев'ять польотів Земля — Місяць. Усі бортові енергоспоживаючі системи цих космічних кораблів живились за рахунок водневих паливних елементів. Слід відзначити, що водень як пальне ефективний не тільки в транспортних засобах (автомобіль, корабель, літак, ракетоносій та ін.). Не менш доцільним є використання водню в побуті, де основну кількість пального витрачають для одержання тепла. Розрахунки показують, що при багатьох варіантах використання водню в побуті, енергетичні потреби можна задоволити суттєво меншими витратами, ніж при застосуванні електрики. Навіть при одержанні водню електролізом води з ККД 60% (цей рівень вже досягнуто в промисловості) більш ніж 56% енергії первинного пального передається споживачеві. Цей показник у два рази перевищує ефективність використання електроенергії для задоволення аналогічних потреб.

Застосування водню в побуті значною мірою технічно підготовлено сучасною промисловістю. Енергія запалення водню дорівнює всього 0.02 мДж і становить менше 7% від такого ж показника для природного газу. Тому водень легко окислюється при відносно низьких температурах на поверхні каталізаторів. Випробувано різноманітні типи пальників, в яких каталітичний елемент, де відбувається горіння водню, виготовлено з пористої кераміки. Регулюючи подачу газу на керамічний пальник, можна в широких межах змінювати температуру, необхідну для приготування їжі та задоволення інших житлових потреб (опалення, підігрівання води та ін.). При цих умовах температура горіння така, що повністю виключає появу оксидів азоту. Єдиний продукт згоряння — водяна пара.

Для виготовлення каталізаторів спалювання водню застосовують родій, паладій, платину, оксид кобальту та ін. Термін активної дії каталізатора при його експлуатації становить 30000-35000 годин. Як носії каталізаторів можуть бути використані силікагель, хромонікелеві сплави, металокераміка. Розроблено різноманітні конструкції обігрівачів приміщень, у тому числі й такі, що вмонтовані у стіни або стелю квартири.

Використання каталітичного водневого пальника як джерела тепла може забезпечувати роботу холодильників і кондиціонерів. У цьому випадку нема потреби зовні підводити електричну енергію для живлення побутових приладів — її можна економно виробляти водневим паливним елементом. В Фармінгтоні (США, штат Коннектикут) побудовано експериментальні будинки, в яких джерелом енергії є водень. Ці будинки не підключені до зовнішньої електричної мережі.

У Великобританії існує проект, розроблений фахівцями лондонського муніципалітету, згідно з яким у перспективі взагалі можна ліквідувати міську електромережу, замінивши її водневими

електрохімічними генераторами, розташованими у кожному офісі, житловому та виробничому приміщеннях.

В будинках, енергопостачання яких забезпечено воднем, можна використати освітлювальні прилади з холодним освітленням. У таких світильниках фосфорну плівку розміщено на внутрішній поверхні трубки, як у звичайних люмінесцентних лампах. Коли невелика кількість водню в присутності кисню вступає до контакту з фосфором, він люмінесціює і освітлює приміщення. Лампа при цьому зовсім не нагрівається.

Застосування водню для побутових потреб у майбутньому складатиме істотну частку енергетичного балансу, при цьому існуючу мережу розподілу природного газу з успіхом може бути використано для водневого газопостачання.

Що стосується водню, який може точитися з нещільностей в існуючих системах газопостачання, то він не завдасть більшої небезпеки, ніж у випадку використання природного газу.

Розглянуті приклади не вичерпують перелік можливих галузей використання водню, а лише свідчать про наявність нових можливостей, що надають сучасні водневі технології у вирішенні винятково складних енергетичних та екологічних проблем.

7. ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ З ВОДНЕМ

Водень є пожежо- й вибухонебезпечним газом, так само як і природний, світильний, водяний, коксовий та інші промислові і побутові гази, що містять від 15 до 85% водню і широко використовуються в промисловості та побуті.

Це пояснюється не більшою небезпекою при роботі з воднем, ніж при використанні метану, бензину, піроксиліну, а іншим характером виникнення цієї небезпеки, обумовленої його специфічними властивостями. Для уникнення небезпеки необхідно мати спеціальні знання та навички роботи в усіх випадках, пов'язаних з одержанням, зберіганням і використанням водню. Далі розглянуто деякі найважливіші заходи, додержання яких має запобігти виникненню аварійних ситуацій при використанні водню.

Промислові будинки й споруди, в яких зберігається, а також застосовується газоподібний або рідкий водень, повинні бути одноповерховими і не мати горищ і підвальів. Тільки у дослідних лабораторіях допускається робота з невеликою кількістю водню на верхньому поверсі будинку.

У виробничих приміщеннях повинен здійснюватись безперервний контроль вмісту водню в повітрі, для чого їх обладнують газоаналізаторами зі світловою та звуковою сигналізацією. Вона повинна

спрацьовувати при вмісті водню в повітрі на рівні 10% від його нижньої концентраційної межі запалення (0.4%). При вмісті водню в повітрі вище 25% від нижньої межі запалення (1%) технологічне обладнання, розташоване в приміщенні, повинно бути негайно зупинене. Продуктивність припливно-витяжної вентиляції повинна забезпечувати такий повітрообмін, щоб вміст водню в приміщенні не перевищував 10% від нижньої концентраційної межі запалення.

Для освітлення слід використовувати апаратуру тільки у вибухозахищенному виконанні. Системи зв'язку та сигналізації повинні задовольняти вимоги, які ставляться до приладів електроустановок [12]. Контрольно-вимірювальна апаратура теж повинна бути у вибухобезпечному виконанні.

Системи, апаратура та трубопроводи з воднем мають бути пофарбовані в зелений колір. На газових балонах, які використовують для зберігання водню, нарізні з'єднання виконують з лівим заходом для запобігання несанкціонованого випадкового підключення до систем з іншими газами. Щоб виключити можливість підсмоктування повітря із зовнішнього середовища, трубопроводи та системи слід підтримувати під надлишком тиску водню. Регулююча та запорна арматура, яку застосовано у водневих технологіях, повинна мати сильфонні ущільнювачі.

Неприпустимо різко дроселювати водень високого тиску до атмосфери (наприклад, при зупинці компресора, аварійному скиданні газу запобіжними клапанами та ін.), бо в зоні викиду газу може утворитися вибухонебезпечна суміш. Для запобігання вибуху або пожежі при одерженні або використанні водню перед його подачею в будь-яку частину системи необхідно продути її інертним газом. Слід пам'ятати, що апаратура та комунікації, заповнені воднем та сумішами з великим умістом водню, тривалий час після вилучення газу виділяють адсорбований водень. Тому ремонтні й зварювальні роботи з апаратурою, що працювала в атмосфері газу з високим вмістом водню, слід проводити лише після тривалої дегазації.

Усі інструменти повинні бути виготовлені з матеріалів, що не утворюють іскор при ударах. У приміщенні також не можна користуватися виробами, температура поверхні яких перевищує 520 К.

Одяг з нейлону, терилену або подібних матеріалів, а також взуття на гумовій підошві можуть бути джерелами небезпеки. Заряду статичної електрики, що накопичується на одязі із синтетичної тканини, достатньо, щоб запалити водень. Тому в приміщеннях, де можлива поява водню в повітрі, не дозволяється використовувати спецодяг, який виготовлено з матеріалів, що накопичують електричні заряди.

Для відведення статичної електрики, що може накопичуватися на одязі обслуговуючого персоналу, використовують електропровідні діржки або заземлені зони, майданчики, поручні та ін. Необхідно врахо-

вувати, що рухомі резервуари, які мають гумові ролики, теж можуть накопичувати електростатичні заряди, тому їх також заземляють.

Будівельні споруди повинні бути захищені від статичної електрики згідно з правилами безпеки при роботі з воднем і правилами захисту від статичної електрики [11,13].

Особливо суворо необхідно додержуватися правил безпеки при застосуванні **відкритого вогню**. У разі спалаху рідкого або газоподібного водню слід надати йому можливість горіти під наглядом до тієї пори, доки не буде припинено його доступ до осередку пожежі. Водночас приймаються заходи, що запобігають розповсюдженням вогню на навколишні об'єкти. Для гасіння локальних водневих вогнищ рекомендовано використовувати рідкий і газоподібний азот, двооксид вуглецю, розпорошенну воду або водяну пару.

Норми та необхідну кількість первинних засобів пожежегасіння в приміщеннях визначають відповідно до правил, наведених у роботі [14]. Обладнання споруд засобами захисту від блискавки слід виконувати відповідно до вимог [15].

Необхідно суворо додержуватися таких умов безпеки в приміщеннях, де розташоване водневе обладнання:

- електричні прилади повинні бути виконані у вибухонебезпечному варіанті;
- слід забезпечити заземлення всіх вузлів та агрегатів обладнання загальним заземлюючим дротом;
- покриття підлоги не повинно накопичувати статичну електрику;
- вентиляція повинна забезпечувати підведення повітря на рівень підлоги й відведення газу з самого високого рівня приміщення;
- роботи слід виконувати тільки із застосуванням іскробезпечного бронзового інструменту;
- аналіз атмосфери слід виконувати так, щоб у випадку виникнення небезпечних концентрацій водню разом з подачею відповідних аварійних сигналів було ввімкнuto додаткову вентиляцію;
- водневомісткі гази, які викидаються через запобіжні клапани, слід відводити до атмосфери за допомогою спеціального газозбірного колектора вище коника даху не менш ніж на 0.7 м;
- трубопроводи рідкого водню повинні мати компенсатори, а ємкос-ті — запобіжні клапани (дихальні) при мінімальній кількості фланцевих сполучень;
- заборонено перекачувати рідкий водень по теплонеізользованих трубах і зберігати у теплонеізользованих сховищах.

ВИСНОВКИ

Поряд з проблемою раціонального використання природних запасів органічних палив не менш важливим в економічному і, безумовно, найважливішим у соціальному плані є екологічний фактор,

який визначатиме терміни і масштаби використання альтернативних енергоносіїв, у тому числі водню.

Виконаний на основі аналітичного огляду вітчизняних і зарубіжних робіт аналіз енергетичних, техніко-економічних та екологічних проблем, що обумовлені сучасною ситуацією, дає можливість зробити певні висновки й сформулювати першочергові завдання, які потребують вирішення у зв'язку з використанням водню як енергоносія.

1. Поступове виснаження запасів органічного пального, особливо рідких і газоподібних вуглеводнів, забруднення навколишнього середовища викидами енергетичних установок обумовлюють необхідність переходу енергетики на новий універсальний енергоносій — водень. Ресурси сировини для його одержання на планеті величезні, а шкідливі викиди при спалюванні або повністю відсутні, або можуть бути зведені до мінімуму.

2. Широке використання водню як енергоносія є найбільш ефективним засобом вирішення задачі захисту атмосфери від шкідливих викидів. Крім того, це створює необхідні умови для непаливного використання нафти, природного газу та вугілля, тобто збереження їхніх запасів для хімічної промисловості.

Зважаючи на більш сприятливий вплив водню на біосферу у порівнянні з традиційними енергоносіями, необхідно зауважити, що технології виробництва водню ні в якому разі не повинні бути шкідливими для довкілля. Не слід допускати, щоб вироблення екологічно чистого енергоносія супроводжувалося забрудненням навколишнього середовища, завдаючи збитки, які суттєво зменшать економічний ефект від подальшого застосування водню.

3. Розвиток атомної технології сприяє переходу до водневої енергетики, бо відкриває можливості широкомасштабного одержання водню, який можна зберігати й транспортувати на великі відстані більш економічно, ніж електроенергію фактично необмеженому колу споживачів (стаціонарна енергетика, різноманітні види транспорту, побутове споживання, хімія, металургія та багато ін.).

4. Технології, що базуються на використанні вуглеводневого пального, у значній мірі підготували матеріально-технічну базу для застосування водневої енергетики. На першому етапі переходу будуть широко використовуватись процеси газифікації і гідрогазифікації твердих пальників з метою виробництва різних продуктів, починаючи від суміші $\text{CO}+\text{H}_2$, метану, метанолу, аміаку, а також чистого водню. Таким чином, у наступні 25-30 років процеси газифікації твердих палив будуть основними енергетичними засобами одержання водню.

5. Невичерпні ресурси сонячної енергії у поєднанні з майже необмеженими запасами води за допомогою різноманітних технологічних процесів (термофотохімічних, електрофотохімічних, фотобіохімічних, фототермічних та ін.) забезпечить у майбутньому широкі можливості

для розвитку нової галузі водневої енергетики — сонячно-водневої технології перетворення енергії.

6. Електроліз води з метою одержання водню має безумовні перспективи у таких випадках:

- при використанні дешевої непікової енергії електростанцій;
- одержанні водню й подальшому застосуванні його в газових турбінах або електрохімічних генераторах замість гідроакумулюючих комплексів;
- в енергетичних установках, де використано температурний градієнт між верхнім і нижнім шарами води тропічних морів, а також в деяких інших випадках, наприклад, при застосуванні для електролізу води електроенергії від сонячних батарей або котельних.

7. Воднева енергетика органічно вписується до кругообігу речовин і не викликає негативного впливу на природні явища та процеси. Спалювання водню надасть можливості уникнути утворення двооксиду вуглецю і зв'язаного з цим погіршення клімату планети.

В загалі можливість одержання достатньо дешевого водню — ключове питання розвитку водневої енергетики. Тому техніко-економічний аналіз конкретних процесів одержання водню повинен передувати прийняттю рішення про їх втілення. Звичайно, в першу чергу, в цьому випадку слід зіставити наведені витрати одержання водню і енергоносія, який він має замінити. Однак в деяких випадках одного цього зіставлення недостатньо, бо застосування водню може надати додаткові переваги, які також повинні бути враховані. Наприклад, використання водню як авіаційного палива замість гасу крім екологічних переваг дозволяє при незмінній масі літака підвищити дальність його польоту або при тій же дальності збільшити корисне навантаження й суттєво зменшити забруднення навколошнього середовища. Також істотним є те, що літак на водневому паливі може летіти з більшими надзвуковими швидкостями. Тому, незважаючи на те, що при сьогоднішній кон'юнктурі водень практично в усіх випадках виявляється дорожчим ніж традиційні енергоносії, є галузі застосування, де доцільно починати його використовувати вже зараз, особливо враховуючи екологічні фактори.

Таким чином, водневі технології не мають альтернативи в умовах зростання дефіциту вуглеводневих пальніх і різкого загострення екологічної ситуації. У недалекому майбутньому масштаби споживання водню будуть визначальним показником рівня науково-технічного та економічного розвитку суспільства.

Бібліографічний список

1. Гриценко А.В. Поверхностные воды Украины и научно-практические основы повышения эффективности их охраны. - Харьков: Оригинал, 1994. - 142 с.
2. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. - М.: Наука, 1980.- 320 с.
3. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение/ Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова/ Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. - М.: Химия, 1989. - 672 с.
4. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочник / Под ред. Б.Н. Есельсона и др. - М.: Изд-во стандартов, 1969. - 136 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некрич Е.Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д. Куриленко. - Киев: Наук.думка, 1974.- 991с.
6. Водород технический. Технические условия. ГОСТ 3022-80. Издание официальное. Госкомитет СССР по стандартам. -М.: 1980. - 21 с.
7. А.В. Бастеев, М.А. Оболенский, В.В. Соловей. Активация водорода и водородсодержащих энергоносителей. - Киев: Наук.думка, 1993. - 162 с.
8. Соловей В.В. Металогідридна енерготехнологічна переробка водню // Доповіді Академії наук Української РСР. Серія "А". Фізико-математичні та технічні науки, 1983. - № 3. С.13-17.
9. Соловей В.В., Канило П.М. Системы аккумулирования водорода с использованием метода термохимического сжатия // Изв. Академии наук СССР. Энергетика и транспорт, 1985. - № 3.
10. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. - М.: Энергоатомиздат, 1984 - 264 с.
11. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей . - Киев: Наук.думка, 1984. - 143 с.
12. Правила устройства электроустановок. ПУЭ. - М.-Л.: Энергия, 1966. - 180 с.
13. Правила защиты от статического электричества в производствах химической промышленности. - М.: Стройиздат, 1970.- 150 с.
14. Правила пожарной безопасности при эксплуатации предприятий химической промышленности. - М.: Россельхозиздат. 1968.- 30 с.
15. Указания по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений. - М.: Стройиздат, 1969. - 180 с.
16. Водень. Терміни та визначення. Держстандарт України, ДСТУ 2655-94. - Видання офіційне. Розробники : Бастеев А.В., Оболенський М.О., Соловей В.В. та ін. - Київ.- 31 с.
17. Воднева енергетика. Терміни та визначення. Державний стандарт України ДСТУ-3027-95. Видання офіційне. – Розробники: Савченко В.І., Барахтян В.А., Соловей В.В. та ін.- Київ. 18 с.

ДОДАТОК

Наведений перелік термінів і визначень, які тлумачать суть уявлень, що мають відношення до проблеми водневої енергетики, сформовано на підставі ДСТУ 2655-94 та ДСТУ 3027-95 [16,17].

Адсорбційно-дифузійний водневий насос — водневий насос з гетером, що не розпилляється. Високовакуумний відкачний пристрій, дія якого ґрунтуються на використанні інтерметалічного гетера водню.

Атомарний водень — існування водню у вигляді окремих атомів, нестійких у вільному стані.

Атомно-воднева енергетика — галузь водневої енергетики, де використовується водень, який добувають за допомогою атомної або термоядерної енергії.

Атомно-водневе пальне — атомарний водень, що використовується як паливо.

Бензино-водневе пальне — бензино-воднева суміш, що використовується як паливо в теплових двигунах.

Водень — хімічний елемент сьомої групи періодичної системи елементів, атомний номер 1.

Воднева енергетична система — енергетична система, що базується на застосуванні водню для акумулювання, передачі та використання енергії.

Воднева енерготехнологія — взаємозв'язана сукупність схем, методів і процесів одержання, комплексного перероблення та використання водню як носія енергії та сировини для виробництва продукції.

Воднева корозія металу(сплаву) — корозія металу або сплаву, викликана контактом з воднем за певних умов.

Воднева крихкість металу (сплаву) — властивість металу або сплаву, набута внаслідок водневої корозії.

Водневе пальне — водень, що використовується як паливо.

Водневі температури - інтервал температури від 20,38 К (температура кипіння водню за нормальногого тиску) до 13,96 К (температура плавлення водню за нормальногого тиску).

Водневий енерготехнологічний комплекс — комплекс для реалізації водневої енерготехнології, що містить виробництва, за допомогою яких здійснюються енергетичні та технологічні процеси, передбачувані зазначеною технологією.

Водневий двигун — двигун, у якому водень використовується як паливо.

Водневий паливний елемент — електрохімічна система, в якій частина хімічної енергії, що звільняється під час оксидування водню, перетворюється на електричну енергію.

Водневий парогенератор-пароперегрівач(ВПП) — спеціальна камера згоряння високого тиску паротурбінної установки для здійснення

перегріву пари шляхом змішування високотемпературних продуктів згоряння водню в кисні з насиченою парою.

Воднево-киснева паротурбінна установка — установка, в якій використовується водень як паливо, а продукт його згоряння у кисні — перегріта пара — як робоче тіло.

Воднево-повітряна паливна суміш — суміш, в якій воднем замінено частину вуглеводневого палива.

Воднево-повітряний змішувач — камера, яка доповнює карбюратор бензо-водневого двигуна і призначена для змішування водню з повітрям.

Гетер водню — поглинач водню низького тиску.

Гідриди інтерметалідів — продукти гідрування інтерметалідів.

Гідридний акумулятор водню — джерело енергії, яка зберігається у вигляді водню, акумульованого оборотним металогідридом.

Дейтерій — атом важкого водню — стабільний ізотоп ^2H , ядро якого містить один протон та один нейtron.

Детектор водневого полум'я — пристрій, призначений для виявлення слабосвітного водневого полум'я.

Електрохімічний генератор (ЕХГ) — електрогенерувальний пристрій, що являє собою сукупність батареї паливних елементів та допоміжних систем, які забезпечують його працездатність.

Зарядження гідридного бака — насичення воднем гідриду, що знаходиться в гідридному баці транспортного або стаціонарного пристрію, до необхідних експлуатаційних параметрів.

Збагачення паливно-повітряної суміші воднем — часткова заміна вуглеводневого пального воднем з метою ініціювання паливно-повітряної суміші, покращання її енерго-економічних та екологічних показників.

Конвертування двигунів на водневе пальне — змінювання конструкції теплових двигунів та режимних параметрів їх роботи, яке враховує особливості їх експлуатації у разі повної або часткової заміни вуглеводневого пального водневим.

Марка технічного водню (А, Б, В) — різновид технічного водню, що виробляється у стисненому та нестисненому видах, і відрізняється нормами фізико-хімічних показників і призначенням.

Металоводневий акумулятор — електрохімічна система, що являє собою комбінацію традиційного акумулятора та паливного елемента, в розрядно-зарядному циклі якої відбувається поперемінно накопичення або витрата водню.

Металогідрид — продукт гідрування металу або інтерметаліду.

Металогідридна теплоенергетична установка — обладнання, в якому використовуються термосорбційні властивості оборотних металогідридів для досягнення необхідного енергетичного ефекту.

Металогідридне енерготехнологічне перероблення водню — комплексний фізико-хімічний процес, заснований на зворотній сорбції водню гідридотвірними інтерметалідами, який містить в собі термохімічне стиснення водню, його активацію, очищення, зберігання та дозовану подачу споживачеві.

Металогідридний тепловий насос — металогідридний теплоенергетичний пристрій для перетворення низькопотенційної теплоти в теплоту більш високого рівня.

Нормалізація водню — переведення водню до стану з нормальним ортопарааскладом (75% о-Н₂ і 25% р-Н₂).

Оборотні гідриди металів, інтерметалідів — продукти гідрування металів, інтерметалідів, здатних багаторазово сорбувати й десорбувати водень.

Параводень — спінова модифікація молекулярного водню, у якого спіни протонів атомів антипаралельні.

Протій — атом легкого водню — стабільний ізотоп ¹H, ядро якого містить один протон.

Рідкий водень — прозора, безбарвна рідина, що не проводить електричний струм, температура кипіння якої 20,38 К при нормальному тиску.

Сорбційно-дифузійний паладійовий мембраний водневий насос — високовакуумний відкачний пристрій, дія якого ґрунтуються на високій проникності паладію та його сплавів щодо водню.

Спінові модифікації молекул водню — гомоядерні молекулярні ізотопні модифікації водню, що відрізняються величинами сумарного ядерного спіну та обертального моменту молекули.

Теплота ортопарааконверсії водню — теплota, що виділяється або поглинається під час переходу молекулярного водню з однієї спінової модифікації до іншої.

Термохімічне (металогідридне) стиснення водню — стиснення газоподібного водню завдяки термохімічній реакції взаємодії металогідридів з воднем.

Технічний водень — продукт, який виробляє промисловість відповідно до вимог ГОСТ 3022.

Твердий водень — прозорий молекулярний кристал, що не проводить електричний струм, має дві кристалографічні модифікації (ГЦК, ГПУ) і температуру плавлення 13,96 К при нормальному тиску.

Тритій — атом надважкого водню — радіоактивний ізотоп ³H, ядро якого містить один протон і два нейтрона.

Шугоподібний водень — суспензія, тобто суміш твердого водню з рідким.

Соловей Віктор Васильович
Бастєєв Андрій Володимирович
Форфутдінов Віктор Володимирович
Пєтухов Ілля Іванович

ВОДЕНЬ — ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИЙ ЕНЕРГОНОСІЙ

Редактор В.М. Коваль

Св.план, 2003
Підписано до друку
Формат 60Х52 1/16. Бум. офс. №2. Офс. печ.
Ум.-друк. ар. 2,8. Обл.-вид.ар. 3,2. Т.100 прим. Замовлення Ціна договірна

Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»
61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17
Видавничий центр “ХАІ”
61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17
<http://www.khai.tdu>
izda@khai.tdu