

УДК 662.76; 622.7.002.82; 661.961.1

Трошенькин В.Б., Зипунников Н.Н., Трошенькин Б.А.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ
АВТОНОМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА
(обзорная статья)**

В настоящее время для производства водорода в автономных условиях применяют силиколевый способ. В качестве реагентов используют воду и едкий натр [1].

Альтернативой силиколевому способу является электролитический метод получения водорода [2]. В союзный период времени завод "Уралхиммаш" выпускал электролизеры типа БЭУ-600 производительностью по водороду 500 м³/ч и выше. БЭУ-600 существенно уступает по характеристикам зарубежным серийным аппаратам и превосходит их по капитальным затратам. Энергозатраты зарубежных образцов на треть меньше отечественных. Фундаментальные исследования по созданию электролизеров проводят в ИЭЛАН, Дзержинском филиале ЛенНИИхиммаш и ряде других организаций.

В последующие годы рядом предприятий, возглавляемых ИАЭ им. И.В. Курчатова: ОНПО "Пластполимер", МЭИ, БТИ им. С.М. Кирова, ГИРЕДмет, созданы опытные образцы твердополимерных электролизеров, производительностью 5 и 25 м³/ч водорода. Удельный расход электроэнергии в твердополимерных электролизерах на 20...25 % ниже, чем у воднощелочных аппаратов. США в создании таких аппаратов существенно опережают СНГ. Дженерал электрик – основной разработчик твердополимерных электролизеров, в настоящее время изготавливает аппараты для спеццелей, реанимационных машин, хроматографов.

Для сравнения с силиколевым способом получения водорода важно знать состав оборудования и условия его эксплуатации. Это оборудование размещается в помещениях: электролиза воды, очистки и осушки водорода и кислорода, наружных установок водорода (мокрых газгольдеров), приготовления электролита, компрессии водорода, наполнения баллонов водородом, баллонов и специальных контейнеров, наполненных водородом, датчиков газоанализаторов, вторичных приборов электроустановок и электроаппаратуры, окраски и сушки баллонов, ремонтно-испытательных мастерских, складирования масел.

Вокруг газгольдеров на расстоянии не менее 5 м должно быть устроено ограждение легкого типа высотой не менее 1,2 м. Объем помещений, где установлены электролизеры, должен в пять и более раз превышать произведение газовой производительности по водороду на давление при электролизе. Расстояние между складом баллонов, наполненных газом и производственными помещениями должно быть не менее 20 м [3].

Дополнительные сведения, необходимые для сравнения способов, дают результаты обследования различных предприятий.

В производстве водорода, хлора и каустика в настоящее время эксплуатируются электролизеры типа БГК-50/25. Производительность по водороду – 50 кг/ч, габариты (ширина, длина, высота) 2160x2050x2115 мм, масса электролизера 5070 кг. В качестве анода используют титановые пластины, катод выполнен из стальной сетки с асбестовой диафрагмой. При изготовлении катода мембрана насасывается из асбестовой пульпы с латексом и высушивается. Эта операция повторяется каждые четыре месяца. Требуется специальное помещение с ванной для пульпы, насосами, сушилкой.

На Славянском масложиркомбинате установлены электролизеры типа ФВ-250:

производительность 250 м³/ч водорода и 125 м³/ч кислорода. В год производится 2,8 млн. м³ водорода при мощности двух электролизеров 4 млн. м³/год. Водородная установка стоила 892 тыс. руб (в ценах 1989 г), в т. ч. здание 55 тыс. руб, оборудование - 827 тыс. руб., в т.ч. 2 электролизера – 182 тыс. руб, КИП и А – 10 тыс. руб. Установка включает: электролизеры, силовые трансформаторы, дистиллятор, насосы, резервуары, компрессоры, выпрямители тока и др. оборудование. Для обслуживания установки предусмотрено 15 чел. По приближенной оценке себестоимость 1000 м³ водорода составляла (в 1990 г) 205 руб. при цене электроэнергии 1,4 коп./кВт · ч. Близкими характеристиками обладают электролизеры, установленные на Славянской ГРЭС и Шебекинском химзаводе. Затраты электроэнергии составляют 4,6...6,0 кВт · ч на 1 м³ водорода [4, 5]

Из приведенного анализа видно, что электролизное оборудование достаточно сложное и требует значительного количества помещений. Обслуживающий персонал должен обладать высокой квалификацией, причем требуются специальные штаты для обслуживания электролизного цеха.

Поэтому при том оборудовании, что выпускает промышленность, логично рассматривать лишь кустовое снабжение аэрологических станций от одного электролизного цеха, расположенного вблизи мощных электросетей. Для более глубокого сравнения необходимо на основе имеющихся разработок твердополимерных электролизеров выполнить технический проект электролизного производства водорода на конкретной аэрологической станции и дать его технико-экономическое обоснование. Результаты, вытекающие из ТЭО, следует сравнить с экономическими расчетами производства водорода из воды с помощью сплавов ферросиликоалюминия (ФСА).

Вместе с тем, электролизное производство водорода на станциях, удаленных от энергосетей, на данном этапе развития техники представляется нецелесообразным. Как известно, в автономных условиях электроэнергия вырабатывается дизель-генераторными установками. При максимальном КПД дизель-генераторной установки 0,4 и КПД электролизера 0,5 суммарный КПД составляет 0,2.

При расходе на получение 1 м³ водорода примерно 6,0 кВт · ч электроэнергии затраты эквивалентной тепловой энергии будут на уровне 24,2 кДж, а с учетом КПД дизеля – 60,5 кДж. При калорийности дизельного топлива около 42 кДж/кг на 1 м³ водорода затрачивается примерно 1,5 кг жидкого топлива. Учитывая крайне низкий КПД энергоустановок отечественного производства и дефицит жидкого топлива следует считать мало обоснованным применение электролизного способа на удаленных от энергосистем аэрологических станциях. В этом случае для производства 1 м³ водорода применяют 1 кг сплава ферросилиция (ФС 75) и 0,5 кг NaOH. Вместо ФС 75 целесообразно использовать сплав ферросиликоалюминия (ФСА), который выплавляют из неорганических компонентов угля. Ориентация на угольные месторождения при получении химических реагентов для производства водорода является экономически наиболее обоснованным.

Нами проведены исследования химической активности сплавов ФСА, как полученных восстановлением оксидов неорганической части украинских углей (ФСА 11 и ФСА 16), так и синтетических, производимых промышленностью сплавлением чистых компонентов (ФСА 17, ФСА 18 и ФСА 34) [6–8]. Скорость вытеснения водорода из водных растворов щелочи сплавами ФСА 11 и ФСА 16 в 1,8...2 раза, и полнота реакции на 15...20 % выше, чем у синтетических сплавов. Максимальная скорость выделения водорода зафиксирована – $7,96 \cdot 10^{-3}$ м³/(кг·с) у ФСА 11 и $13,9 \cdot 10^{-3}$ м³/(кг·с) у ФСА 16.

Высокая активность сплавов из неорганической части угля обусловлена наличием широкого ряда микропримесей металлов (основные – титан, магний, марганец, кальций), изначально содержащихся в угле. Применение сплавов, выплавленных из неорганической части угля (ФСА 11 и ФСА 16), позволяет примерно вдвое сократить расход щелочи и воды. При этом продукты реакции свободно удаляются из газогенератора.

Проверена также активность сплавов ФСА подвергнутых аморфизации (сверхбыстрая закалка) [9]. Аморфизация приводит к возрастанию скорости вытеснения водорода из воды сплавом ФСА 11 до значения $11,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$, что примерно втрое превышает максимальную скорость в процессе с синтетическими сплавами. При этом обеспечивается полное взаимодействие компонентов сплавов с водой, включая железо.

Кроме того, нами исследованы сплавы эвтектических составов, приготовленные на базе ФСА 11 и подвергнутых аморфизации. Максимальная скорость выделения водорода зафиксирована у сплава ФСА 62 – $11,59 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$.

Таким образом, аморфно-кристаллические сплавы удовлетворяют двум основным требованиям, предъявляемым к реагентам в условиях автономного производства водорода: не окисляться при хранении и проявлять высокую активность с повышением температуры. Следует отметить, что аморфизация является наиболее простым и самым дешевым способом активации сплавов.

Поскольку ферросплавные производства продолжают осваивать новые типы ферросплавов и, в частности, с добавками щелочноземельных металлов таких, как кальций, стронций и барий нами проверена их химическая активность.

В настоящее время по результатам проведенных исследований разработана технология получения водорода из воды с использованием железокремниевых сплавов с добавками бария (ФС 75 Ba1, ФС 75 Ba4 и ФС 90 Ba4), а также с добавкой кальция (ФС 90) [10].

Установлено, что скорость выделения водорода из воды этими сплавами в 1,5...2 раза выше, чем сплавом ФС 75. Максимальная скорость установлена при взаимодействии с водой сплава ФС 75 Ba1 – $8,97 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$.

Эксперименты показали, что барий и кальций при взаимодействии с водой образует дополнительную щелочную среду, что позволяет сократить расход едкого натра на 15 %.

Рассмотренный силиколевый метод применяют для получения водорода в автономных условиях. В частности, в метеосети большинства стран, включая СНГ, используют баллонные реакторы. Перевод реакторных установок на предлагаемую технологию с применением вместо стандартного сплава ФС 75 высокоэффективных аморфно-кристаллических сплавов ФСА, получаемых из неорганической части угля, а также сплавов с добавками бария позволяет сократить материальные затраты на получение водорода на 15...20 %.

В дальнейших исследованиях необходимо выяснить, как повлияют на активность сплавов микропримеси других металлов (вольфрам, ванадий, марганец, магний и т.д.), попадающих при выплавке сплавов из углеотходов и низкокалорийного угля.

Литература

1. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с.
2. Якименко Л.М. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская,

З.А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 264 с.

3. Правила безопасности при производстве водорода методом электролиза воды. – М.: Металлургия, 1974. – 40 с.

4. Трошенькин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174с.

5. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 26 с.

6. Jurmanov V.A., Troshenkin B.A. Automatic facility for generation of hydrogen from water using aluminium/silicic fusion // WMO Techn. Conf. on Instruments and Meth. of Observ. (TECO-92). – Vienna, Austria, 11–15 May 1992, – Rep. No. 462. – P. 77–80.

7. Трошенькин В.Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 17 с.

8. Зипунников Н.Н. Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Інтегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 4. – С. 35–42.

9. Трошенькин Б.А. Тепломассообмен при выделении водорода в реакциях аморфно-кристаллических сплавов с водой / Б.А. Трошенькин, В.Б. Трошенькин // Инж. физ. журн. – 1996. – 69, – №6. – С. 1006–1008.

10. Зипунников Н.Н. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 51–55.

11. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПІ”. – 2009. – № 8. – С. 22–27.

УДК 662.76; 622.7.002.82; 661.961.1

Трошенькін Б.О., Зіпунніков М.М., Трошенькін В.Б.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЗАСОБІВ АВТОНОМНОГО ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ

Розглянуто переваги й недоліки процесу виробництва водню електролізом води та при взаємодії води з алюмокремнієвими сплавами. Наведено дослідні дані по хімічній активності деяких сплавів. Показано значні переваги процесу одержання водню з води за допомогою сплавів, одержуваних з неорганічної частини вугіль.

Troshenkin B.A., Zipyunnikov N.N., Troshenkin V.B.

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS OF AUTONOMOUS PRODUCTION OF HYDROGEN

Advantages and disadvantages of process of hydrogen manufacture by electrolyses of waters and by reaction of water with aluminum-silicic alloys are considered. The skilled data on chemical activity of some alloys are resulted. Significant advantages of process of hydro-

gen reception from water with the help of the alloys received from an inorganic part of coal are shown.