

УДК 620.93:662.21

Г.И. Новиков, профессор

КАЖУЩИЕСЯ И ЗРИМЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В БЕЛАРУСИ

Ethanol is a perspective recoverable energy resource in Belarus. It can be utilized as a hydrogen source for solving main tasks of hydrogen energetics.

Главной составной частью проблемы «водородной энергетики», интерес к которой в СССР приходился на 80–90-е годы прошлого столетия [1, 2], была идея разработки так называемых комбинированных двухступенчатых циклов разложения воды на водород и кислород. Предполагалось, что такие циклы в качестве первой ступени имеют электролиз воды с деполяризацией анодного процесса, а в качестве второй – термическую регенерацию окисленного деполяризатора. После достаточно серьезного анализа в те годы остановились на двух конкретных вариантах [3].

I – серноокислотный цикл, первая ступень которого – электролиз серной кислоты с выделением на катоде водорода, деполяризацией анодного выделения кислорода процессом $O_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ и последующим термическим разложением $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

II – иодид-иодатный цикл, первая ступень которого представляет собой электролиз щелочного водного раствора KI, в результате чего получают водород и иодат калия. Последний выкристаллизовывается из раствора и термически разлагается по схеме $KIO_3 \rightarrow KI + \frac{3}{2} O_2$. Оба эти деполяризатора энергетически слабые, снижение напряжения разложения составляет не более 15–25%.

Прямое же электрохимическое разложение воды по схеме



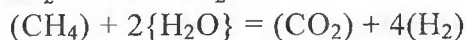
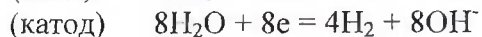
требует затраты огромной энергии (парообразная вода термически разлагается при

$T_{K_p=1} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{241800}{44}$, т. е. при 5000° и выше, а электрохимически – требует преодо-

ления разности потенциалов поляризации в 1,23 В), что делает этот процесс экономически нерентабельным. Именно поэтому и появился интерес к термохимическим циклам. Однако при разработке последних столкнулись с большими трудностями, в результате чего интерес к ним в значительной степени угас. (Природа создала свой термофотохимический цикл «зеленого листа», состоящий более чем из 2000 ступеней, но человеку пока что такой «подвиг» не по силам).

Однако, не делая ставок на замкнутость (цикличность), можно предложить другие, более перспективные деполяризаторы для водяного электролизера, в частности со щелочным электролитом (KOH, K₂CO₃ и т.д.). Например:

* Здесь и далее в фигурных скобках – жидкое и растворимое состояние, в круглых – парообразное и газообразное, в квадратных – твердое, кристаллическое.

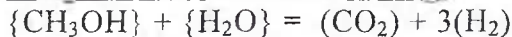
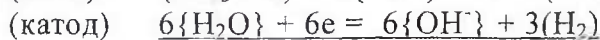
I. Деполяризаторы метан, CH_4 (возможно, биогаз).

$$\Delta H_{298}^\circ = 253,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 409,9 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta \varphi_{298}^\circ = \frac{-253000 + 298 \cdot 409,9}{8 \cdot 96487} = -0,17 \text{ В}$$

Процесс слегка эндозергичен, $\Delta G_{298}^\circ = 8 \cdot 96487 \cdot 0,17 = 131,2 \text{ кДж}$, для инициирования его может оказаться достаточно 1,5–2,0 В.

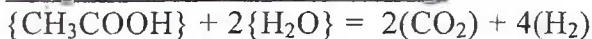
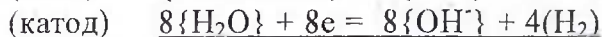
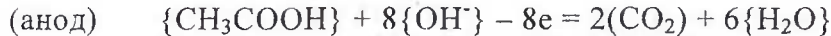
II. Деполяризаторы метанол, CH_3OH .

$$\Delta H_{298}^\circ = 131,0 \text{ кДж} \quad \Delta G_{298}^\circ = 9 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 408,7 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta \varphi_{298}^\circ = \frac{-131000 + 298 \cdot 408,7}{6 \cdot 96487} = -0,015 \text{ В}$$

Процесс близок к азергическому, т. е. для инициирования его потребуется напряжение, по-видимому, не более 1,0–1,5 В.

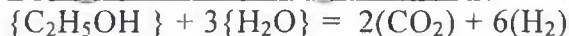
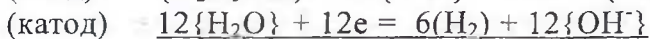
III. Деполяризатор CH_3COOH (возможно, смоляная жижка)

$$\Delta H_{298}^\circ = 269,6 \text{ кДж} \quad \Delta G_{298}^\circ = 0,098 \cdot 8 \cdot 96,5 = 76 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 649,9 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta \varphi_{298}^\circ = \frac{-269600 + 298 \cdot 649,9}{8 \cdot 96487} = -0,10 \text{ В}$$

Деполяризатор, подобно метану, почти полностью компенсирует затраты электроэнергии на электролиз воды.

IV. Деполяризаторы этанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

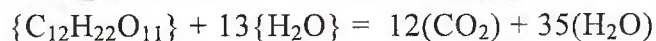
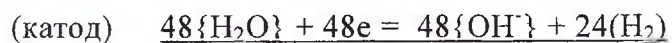
$$\Delta H_{298}^\circ = 640,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 679,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta \varphi_{298}^\circ = \frac{-640800 + 298 \cdot 679,5}{12 \cdot 96487} = -0,38 \text{ В}$$

Следовательно, этанол в качестве деполяризатора проявляет себя хуже метанола, значение $\Delta G_{298}^\circ = 0,38 \cdot 12 \cdot 96,5 = 440 \text{ кДж}$ достаточно велико, и потребуется, по-видимому, около 1,5–2,0 В для преодоления энергетического барьера в –0,38 В.

V. Деполяризаторы сахара, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (возможно, крахмал, лигнин)



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 1154,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 4428,1 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta \Phi_{298}^{\circ} = \frac{-1154800 + 298 \cdot 4428,1}{48 \cdot 96487} = -0,036 \text{ В}$$

Как и в случае метанола, и даже лучше, сахара в качестве деполяризатора дает экзоэргический эффект $\Delta G_{298}^{\circ} = -48 \cdot 96,5 \cdot 0,036 = -166,8 \text{ кДж}$, и необходимо сравнительно небольшое дополнительное напряжение, играющее каталитическую роль, хотя использование такого и подобных ему деполяризаторов потребует больших предварительных исследований.

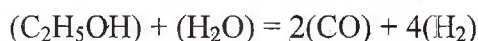
Приведенные примеры деполяризаторов преимущественно иллюстративны, их задача – помочь найти оптимальное практическое решение как в плане энергозатрат, так и стоимости материала деполяризатора. Принципиальной же стороной этого вопроса является необходимость создания в Беларуси промышленной базы производства электролизеров, которые можно было бы использовать и как промышленные источники водорода, и как фундамент дальнейшего совершенствования.

На этом, по-видимому, и следует закончить экскурс в историю этой проблемы, которая бесславно растворилась во времени вместе с Советским Союзом. Но мир продолжал жить, в нем появилось новое суверенное государство – Беларусь, и вместе с этим пришло возрождение проблемы водородной энергетики.

Эта проблема, давно и активно разрабатываемая в ведущих странах мира, вновь принята в настоящее время Национальной академией наук Беларуси в качестве приоритетного направления, но теперь она предполагает в качестве одной из главных задач поиск и разработку перспективных методов получения водорода при использовании для этого не импортируемого сырья, а природных, возобновляемых энергоресурсов Беларуси. Такому требованию отвечает в первую очередь этиловый спирт, пароводяная конверсия которого может стать промышленным источником водорода, а паровоздушная – источником азотоводородной смеси, необходимой для синтеза аммиака.

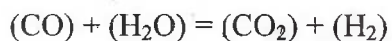
По последним данным, один только Бобруйский гидролизный завод производит ежегодно 20 млн. л спирта, себестоимость которого 920 руб. за 1 л. При существенном росте технологического потребления можно ожидать снижения себестоимости и выхода на экономически оправданное производство аммиака, а также водорода для целей водородной энергетики.

При этом следует иметь в виду, что промышленное производство водорода уже десятки лет осуществляется в Беларуси на ПО «Азот» (г. Гродно), причем сырьем для этого процесса служит природный газ России. Почти по той же технологии можно получать водород и из этанола и воды по схеме



$$\Delta G_T^{\circ} = 256100 - T \cdot 446,5 \text{ Дж}$$

на никелевом катализаторе при температурах 700–800 °С. Как и в случае конверсии природного газа, здесь необходима и вторая стадия:



$$\Delta G_T^0 = -41200 + T \cdot 41,9 \text{ Дж,}$$

которую осуществляют при 400–450°C на железном катализаторе, с последующим разделением CO_2 и H_2 (например, карбонат-бикарбонатным методом). Возможен и другой вариант переработки этанола (как и в случае конверсии природного газа) с дозированным воздушным окислением, при котором образуется азотоводородная смесь, необходимая для синтеза аммиака:



причем процесс этот экзоэргический, не требующий затраты тепла:

$$\Delta G_T^0 = -68100 - T \cdot 318,2 \text{ Дж.}$$

Таким образом, в ближайшее время целесообразно изучать условия синтеза как водорода, так и азотоводородной смеси, но не из импортируемого природного газа, а из своего энергоресурса – этанола.

Нам представляется, что на начальном этапе на ГПО «Азот» следует создать опытную установку производительностью от 1 до 10 м³ водорода в час и отработать на ней технологические режимы.

Следует отметить, что проблема использования этанола в качестве моторного топлива возникла сравнительно давно. В ряде стран (Бразилия, США и др.) уже организовано промышленное производство этилового спирта микробиологическим способом и осуществляется частичная, а иногда и полная замена бензина (добавление 20% этанола к бензину не требует модификации двигателя).

В частности, в Бразилии в результате реализации программы «Проалкоол» организовано производство этанола из сахарного тростника и до 90% автомобилей переведены на этанол или на его 20%-ную смесь с бензином.

В приведенном выше кратком сообщении приводятся известные данные и новые соображения автора, относящиеся к первой задаче водородной энергетики – производству водорода.

Хранение и транспортировка водорода связаны с решением задачи создания металлгидридных или нанографитовых систем «мягкого» удержания (химического связывания или хемосорбции) водорода, а также прямого преобразования его в электроэнергию с целью кардинальной перестройки автотранспорта (система топливный элемент – электродвигатель).

Однако прежде чем хранить и использовать водород, нужно научиться его производить в должных количествах и в рамках экономически оправданных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.Т., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. академика В.А. Легасова. М.: Энергоиздат, 1984.
2. Новиков Г.И. К вопросу о перспективах водородной энергетики // Химия и хим. технология. Минск: Вышэйшая шк., 1980. Вып. 15.
3. Новиков Г.И. Водородная энергетика, ее рождение, состояние и перспективы // Тр. БГТУ. Минск, 2000. Вып. VIII.