

НЕОРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 620.93;662.769.21

Г. И. НОВИКОВ

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА — РОЖДЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 13.02.2002)

И. Краткая история. Последняя треть теперь уже прошедшего XX столетия породила одно из величайших свершений человечества — ядерную энергетику, в значительной степени как альтернативу энергетике традиционной, базирующейся на (близкие к истощению) природные ресурсы каменного угля, нефти, природного газа и древесины (хотя последняя и воспроизводима).

И второе величайшее свершение ушедшего века — солнечная энергетика, которая более безгранична чем ядерная, но и более рассеянна, хотя если использовать уже работающую на перспективу космическую технику, то и эта трудность преодолима.

Однако, возвращаясь к более разработанным ядерным преобразователям, известно, что решение проблемы натолкнулось на противоречие между спецификой ядерной формы энергии (теплота) и способами ее использования в энергоемких производствах, на транспорте и в быту (даже электроэнергия не может заменить природный газ, бензин, керосин, дизтопливо).

В связи с этим возможна, хотя остается нерешенной и поныне, новая проблема создания экономически и экологически целесообразных способов превращения ядерной энергии в другие привычные формы переноса энергии. Такой средой переноса от ядерных реакторов к потребителю, по мнению международной научно-технической общественности, может и должен стать водород. Его запасы неиссякаемы в виде воды и пока еще велики в виде нефти, природного газа и сероводорода. Использование водорода за рубежом уже сегодня является крупнотоннажным.

В СССР и новой России уровень потребления водорода меньше, чем в странах Запада, он используется главным образом при производстве аммиака, в металлургии и в нефтеперерабатывающей промышленности для производства моторных топлив и масел.

При этом производство водорода основано в основном на конверсии природного газа, переработке нефти, риформинге каменного угля и лишь отчасти на электролизе воды. Иными словами, для производства водорода источником служили и продолжают служить все те же традиционные энергоресурсы, которые все более приближаются к истощению и которые следует расходовать все более экономно (вспомним менделеевское — нефть не топливо...). Именно поэтому во всем мире начался поиск более экономичных, чем прямой электролиз, методов получения водорода из воды.

Для решения этой проблемы еще в Советском Союзе сложились несколько научно-исследовательских лабораторий (позже число их возросло):

— Проблемная научно-исследовательская лаборатория при Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова (ныне БГТУ) в г. Минске под научным руководством автора этой статьи;

— Научно-исследовательская лаборатория водородной энергетики в НИИ ядерной энергетики НАН РБ под научным руководством директора института академика А. К. Красина;

— Научно-исследовательская лаборатория (а позже — отдел) водородной энергетики в Институте атомной энергии (ИАЭ) им. И. В. Курчатова (г. Москва) под научным руководством академика В. А. Легасова;

— Научно-производственная лаборатория при Гродненском производственном объединении «Азот» (финансировалась ИАЭ им. И. В. Курчатова).

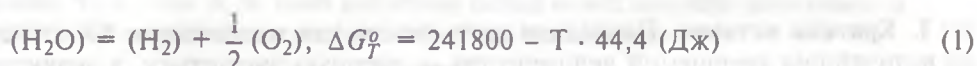
Основными направлениями работы этих лабораторий были:

- а) термохимические и термоэлектрохимические циклические процессы ступенчатого разложения воды (а позже и сероводорода) с целью получения промышленного водорода;
- б) СВЧ-плазмохимический и УФ-методы прямого получения водорода из сероводорода;
- в) высокотемпературный электролиз водяного пара на установках с твердым электролитом;
- г) топливные аккумуляторы, одним из рабочих тел которых является водород, а также высокотемпературные электролизеры и топливные элементы, работающие на природном газе, спирте, аммиаке и др.

Следует отметить, что в БТИ им. С. М. Кирова (ныне БГТУ) на базе кафедры общей и неорганической химии и проблемной научно-исследовательской лаборатории «Водородной энергетики» была создана новая кафедра технологии электрохимических производств, возглавляемая ныне заслуженным деятелем высшей школы, профессором И. М. Жарским.

Ниже приводится краткий анализ некоторых исследований и разработок, связанных с проблемой водородной энергетики в упомянутых выше лабораториях.

II. Термохимические и термоэлектрохимические циклы получения водорода из воды. Известно, что прямое термическое получение водорода из паров воды по схеме



требует весьма большой затраты энергии, а следовательно, и очень высокой температуры:

$$T_{Kp=1} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{241800}{44,4} = 5440 \text{ К.} \quad (2)$$

Однако прямое термическое разложение воды можно заменить рядом последовательных ступеней (n), каждая из которых требует затраты только части общей энергии ($\frac{285800}{n}$ Дж) и

может осуществляться при более низкой температуре. Проведенный анализ показал, что при удачном подборе рабочих веществ можно иметь $n \cong (3-4)$, т. е. разложив процесс на такое число ступеней, станет осуществимым разложение воды или водяного пара при температурах не выше 1200—1300 К, что уже более технологично. Но даже трехступенчатый цикл требует проведения многих дополнительных процедур, что связано с усложнением аппаратуры, ухудшением кинетики и в целом — с резким снижением КПД, т. е. с потерей технологичности и практической значимости процесса. Поэтому вместо многоступенчатых термохимических циклов были предложены двухступенчатые комбинированные циклы — термоэлектрохимические. В них одна ступень термохимическая, идущая за счет тепла внешнего источника, а вторая — электрохимическая, осуществляемая в результате электроэнергии.

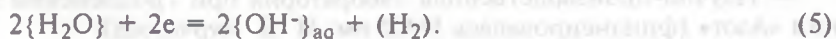
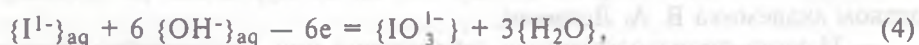
После анализа большого числа возможных вариантов были предложены следующие схемы с химической деполяризацией анода в электрохимическом блоке.

Сернокислотный двухступенчатый цикл. Его первая стадия $\{\text{H}_2\text{SO}_4\} \rightarrow (\text{H}_2\text{O}) + (\text{SO}_2) + (\text{O}_2)$ термическая, она идет практически до конца при 1100—1200 К, а образующаяся смесь сравнительно легко разделяется на кислород (в качестве товарного продукта) и SO_2 , который поступает на электрохимическую регенерацию исходной серной кислоты. При этом на катоде выделяется газообразный водород, который и является главным товарным продуктом цикла. Образующаяся серная кислота после ректификационного концентрирования возвращается в голову процесса. Этот цикл разрабатывался совместно с лабораторией водородной энергетики ИАЭ им. И. В. Курчатова, а также в научно-производственной лаборатории на ГПО «Азот», где создавалась укрупненная установка по этой схеме.

Второй — иодид-иодатный двухступенчатый цикл, работающий по схеме: первая — ступень термического разложения иодата калия с образованием кислорода:



осуществляется при 820—870 К. Здесь кислород — товарный продукт, а KI в виде щелочного раствора подвергается электролизу с выделением на катоде водорода:



При этом из охлажденного анолита кристаллизуется KIO_3 (4), который термически разлагается на O_2 и KI , а последний возвращается в голову процесса. Водород (5) выводится из электролизера как главный товарный продукт.

По этой схеме укрупненная лабораторная установка была создана в лаборатории водородной энергетики (Сосны, г. Минск) с активным участием лауреата Государственной премии М. Е. Ерошева.

Сравнивая рассмотренные выше два термоэлектрохимических цикла — серноокислотный и иодид-иодатный, следует отметить, что их принципиальное различие состоит в удельном вкладе теплоты (на термохимической стадии) и электроэнергии (на электрохимической), соотношение которых

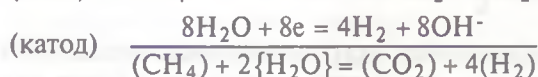
$$\text{для серноокислотного цикла} - \eta = \frac{\text{теплота}}{\text{эл.энергия}} \cong 0,75,$$

$$\text{для иодид-иодатного} \eta \cong 0,25.$$

Поэтому изначально серноокислотный цикл (высокотемпературный) планировался для решения проблем «провальной» энергии АЭС, а иодид-иодатный, как менее эффективный по вкладу теплоты, — для других целей.

Однако не делая ставки только на замкнутость (цикличность), можно предложить для электрохимического звена иные более перспективные деполяризаторы при электролизе со щелочным электролитом (KOH , K_2CO_3 и др.), например:

деполяризатор, метан, CH_4 (возможно, биогаз)



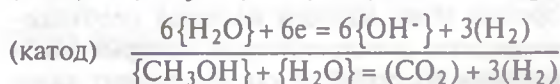
$$\Delta H_{298}^0 = 253,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 409,9 \text{ Дж/К}$$

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

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

Деполяризатор, метанол, CH_3OH ,



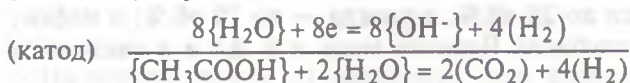
$$\Delta H_{298}^0 = 131,0 \text{ кДж} \quad \Delta G_{298}^0 = 9 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 408,7 \text{ Дж/К}$$

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

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

Деполяризатор CH_3COOH (возможно, смоляная жижка)



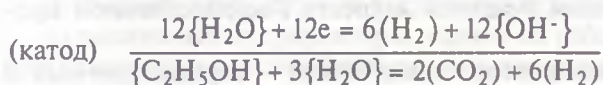
$$\Delta H_{298}^0 = 269,6 \text{ кДж} \quad \Delta G_{298}^0 = 0,098 \cdot 8 \cdot 96,5 = 76 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 649,9 \text{ Дж/К}$$

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

Депольаризатор почти полностью компенсирует затраты электроэнергии на электролиз воды подобно метану.

Депольаризатор этанол, C_2H_5OH



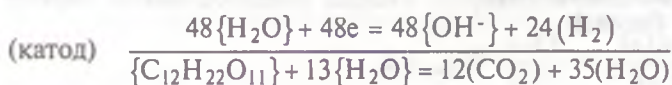
$$\Delta H_{298}^0 = 640,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 679,5 \text{ Дж/К}$$

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

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

Депольаризатор сахараза, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (возможно, крахмал, лигнин)



$$\Delta H_{298}^0 = 1154,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 4428,1 \text{ Дж/К}$$

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

Как и случае метанола, и даже лучше, сахараза в качестве депольаризатора дает экзоэнергетический эффект $\Delta G_{298}^0 = -48 \cdot 96,5 \cdot 0,036 = -166,8 \text{ кДж}$, и требуется сравнительно небольшого дополнительного напряжения, играющего каталитическую роль, хотя использование такого и подобных ему депольаризаторов потребует больших предварительных исследований.

Приведенные примеры депольаризаторов преимущественно иллюстративны, их задача помочь найти оптимальное практическое решение, как в плане энергозатрат, так и стоимости материала депольаризатора. 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 дальнейших преобразований.

Следует отметить, что такого рода многостадийные процессы широко представлены в природе. Например, комплекс термофотохимических превращений «зеленого листа», от $CO_2 + H_2O$ до бесконечного разнообразия растительного мира плюс кислород атмосферы, процесс, проходящий через тысячи стадий, вряд ли когда-то станет «рукотворным».

Перейдем к следующей по возможности ресурсной задаче водородной энергетики.

III. Получение водорода из сероводорода. Сероводород, являющийся аналогом воды по Периодической системе элементов, отличается от нее своей меньшей энергетической прочностью, сильными восстановительными свойствами (горит на воздухе) и высокой токсичностью. Он достаточно широко распространен в природе и в свободном виде (в природном газе некоторых крупных месторождений содержится до 20 об.%, а иногда — до 70 об.%; в нефти, в некоторых гидротермальных источниках, в глубинах Черного моря и т. д.) и в связанном (сульфидные минералы, сероорганика) и т. д.

Если прямое термическое разложение воды требует температур порядка 5000 К(1), то разложение сероводорода начинается с 700 К, проходит до конца уже к 2000 К. ($H_2S = H_2 + \frac{1}{2} S_2$,

$$T_{K_{p=1}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{84650}{38,8} = 2180 \text{ К.})$$

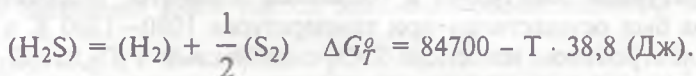
Таким образом, будучи крупнотоннажным сырьевым продуктом сероводород может стать промышленным источником двух товарных продуктов — водорода и серы, сравнимым по конкурентности с водой.

Исходя из этого в лаборатории разрабатывался метод прямого разложения сероводорода в СВЧ-плазме. Эта работа как научно-исследовательская была поставлена и в ИАЭ им. И. В. Курчатова, и в БГТУ. Опыты показали, что в СВЧ-плазме сероводород (даже в сверхзвуковом потоке!) разлагается полностью, но поскольку в активной зоне температура поднимается до высоких значений, то из-за невозможности достаточно быстрого ее снижения на заключительной стадии идет частичная рекомбинация H_2S . Однако метод был признан перспективным и сотрудники ИАЭ им. И. В. Курчатова на Оренбургском газоперерабатывающем заводе организовали опытный цех, где и проходили испытания с использованием плазмотронов мегаваттной мощности.

Упомянутые выше трудности, связанные с рекомбинацией H_2S при испытании СВЧ-процесса, явились побудительными для следующего предложения, в котором сероводород разлагается на элементы фотохимически, под действием УФ-излучения, практически без нагрева. Этот процесс



энергетически выгоднее плазмохимического приблизительно в три раза:

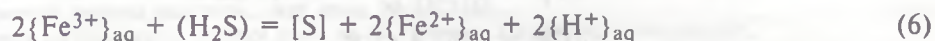


Разложение проводилось при температуре 420 К (т. е. несколько выше температуры плавления серы) в результате чего легко осуществлялось разделение фаз — жидкой серы и газообразного водорода. Кроме прямых разрабатывались также циклические методы разложения сероводорода (термоэлектрохимические).

Возвращаясь к началу этой статьи, следует напомнить идею циклических методов: разделение одного большого энергетического барьера разложения на несколько невысоких промежуточных ступеней, каждую из которых можно преодолеть при более низкой температуре.

Для разложения на простые вещества воды требуется энергия очень большая (291,85 кДж/моль), которая в 15 раз превышает энергию разложения сероводорода (20,15 кДж/моль), поэтому в последнем случае нет необходимости делить этот небольшой энергетический барьер на еще меньшие части, однако ступенчатость нужна в связи с необходимостью технологически разделить процессы выделения водорода и серы.

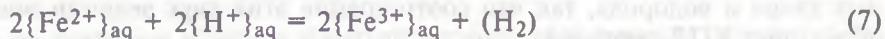
Для этого был предложен термоэлектрохимический цикл, в котором на термохимической стадии выделялась сера:



$$\Delta G_f^\circ = -60200 - T \cdot 185,1 \text{ (Дж)}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -115,4 \text{ кДж},$$

а на электрохимической — водород:



$$\Delta G_f^\circ = 80400 + T \cdot 229,2 \text{ (Дж)}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 148,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta \varphi_{298}^\circ = -0,77 \text{ В}.$$

На первой стадии (6) образуется сера, которая отфильтровывается, промывается, сушится и выводится из аппарата как товарный продукт. На второй стадии (7) электролит поступает в качестве деполяризатора в анодное пространство электролизера. Реакция эта хорошо изучена, здесь на катоде выделяется второй товарный продукт — водород, а энергия, которая затрачивается в процессе (7), в 1,6 раза меньше, чем требуется для электролиза воды.

Проведение подобного рода циклических процессов в кислых средах связано с определенными химическими и технологическими трудностями. Поэтому вместо (6) и (7) были

предложены и изучены процессы с закомплексованными ионами железа, которые могут работать и в слабощелочных средах без опасности образования малорастворимых гидроксидов. Такая схема с использованием ферро- и феррицианидов железа была исследована, в ней термохимическая стадия осуществляется при 25 °С самопроизвольно:



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -220000 + 298 \cdot 321,5 \text{ (Дж)} = -126,4 \text{ кДж},$$

а электрохимическая стадия



$$\Delta G_{298}^{\circ} = 240000 - 298 \cdot 278,2 \text{ (Дж)} = 157 \text{ кДж}$$

при разности потенциалов $\Delta \varphi_{298}^{\circ} = -0,826 \text{ В}$, существенно более низкой, чем при электролизе воды.

Сравнение (6), (7) с (8), (9) показывает, что эти две схемы сравнимы по энергетическим показателям. При этом лучший результат достигается при замене карбоната на гидроортофосфат за счет чего улучшаются электрохимические характеристики выделения водорода.

IV. Высокотемпературный электролиз и топливные элементы. Высокотемпературный электролиз водяного пара был осуществлен при температурах 1080—1300 К в электрохимических ячейках с твердым электролитом на основе ZrO_2 с добавками Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 и др., обладающим проводимостью по ионам кислорода O^{2-} . В качестве электродов в классическом варианте было использовано пористое Pt-покрытие и Pt-токоотводы. Такое оформление принципиально не пригодно для практических целей, поэтому разработаны многочисленные варианты металлических и оксидных электродов и токопроводов с электронной проводимостью.

Точно такая же схема электрохимической ячейки используется и для высокотемпературного топливного элемента, только меняется цель — получение электроэнергии за счет окисления топлива (H_2 , NH_3 , CH_4 , CO и др.) и восстановления окислителя (кислорода воздуха O_2). Разновидностью топливного элемента можно считать топливный аккумулятор, который может работать и в качестве электролизера, перерабатывающего продукты окисления топлива в исходные формы — окислителя и восстановителя.

В качестве конкретного представителя такого рода устройств была изучена система, работающая на основе реакции:



$$\Delta G_f^{\circ} = -334920 + T \cdot 243,4 \text{ (Дж)}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -262,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta \varphi_{298}^{\circ} = 1,26 \text{ В.}$$

Для обратного преобразования получающейся в этом процессе соляной кислоты требуется затрата энергии больше, чем 262,4 кДж на величину перенапряжения выделения газообразных хлора и водорода, так что соотношение этих двух величин энергии в первую очередь и определяет КПД процесса.

Для накопления водорода в перспективе можно было бы рассчитывать на нанотрубчатый углерод, сорбционные свойства которого считаются весьма перспективными.

Для накопления хлора предполагалось использовать известный и достаточно хорошо изученный процесс образования газ-гидратов при температуре около 0 °С, хотя возможны и другие варианты.

К сожалению, после распада СССР эта работа оказалась невостребованной и была прекращена, проблемная научно-исследовательская лаборатория, работа которой посвящалась решению многих задач нового в то время научного направления водородной энергетики (точнее, атомно-водородной энергетики), была ликвидирована, также закрыта лаборатория водородной энергетики, созданная в свое время по инициативе академика А. К. Красина в составе Института ядерной энергетики АН БССР, и прекращено финансирование отраслевой лаборатории при ГПО «Азот» (она финансировалась ИАЭ им. И. В. Курчатова).

Сложившиеся кадры специалистов рассеялись, некоторые занялись торговлей или уехали за границу (например, уехал в США доктор наук, профессор кафедры физики БТИ им. С. М. Кирова Г. Г. Кулешов, член Всесоюзной водородной комиссии, один из соавторов монографии «Введение в водородную энергетику», вышедшую в г. Москве в 1984г. под редакцией академика В. А. Легасова).

Но, к счастью, следует отметить, что в Институте тепломассообмена НАН РБ в те же годы, когда развивались описываемые выше события, появилась группа энтузиастов, работающих по тематике водородной энергетики под руководством молодого ученого С. А. Жданка. Теперь это уже активно работающая лаборатория, а член-корреспондент С. А. Жданок возглавляет водородное направление Беларуси в государственном масштабе.

Литература

1. Новиков Г. И. Водородная энергетика, ее рождение, состояние и перспективы. Тр. БГТУ, вып. VIII. Минск, 2000. С. 3—20.
2. Горбунова В. А., Новиков Г. И., Гаманович Н. М. О перспективном топливе для высокотемпературного топливного элемента // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 1. С. 9—11.
3. Чиркун И. Э., Демин А. К., Новиков Г. И. Получение водорода в высокотемпературном электрохимическом конвертере метана // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1989. № 6. С. 49—52.
4. Новиков Г. И., Балебанов А. В., Бутылин Б. А., Животов В. К. и др. Диссоциация сероводорода в ВЧ и СВЧ-плазме // ДАН СССР. Сер. физ. наук. 1986. Т. 283, № 3. С. 657—660.
5. Новиков Г. И., Бутылин Б. А., Гришаева Г. А., Третьяк А. Н. Электрохимическое окисление комплексных соединений железа (II). Сб. Атомно-водородная энергетика и технология. М., Вып. 1. 1987. С. 40—41.
6. Новиков Г. И., Шнып В. А., Бутылин Б. А., Шишкин Н. Я., Красноштанов В. А. Кинетика каталитического окисления водорода кислородом при давлении паров воды до 2 МПа // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1986. № 4. С. 50—54.
7. Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. Т., Кулешов Г. Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. В. А. Легасова. М.: Энергоиздат, 1984.
8. Новиков Г. И., Малышев А. А., Кузьменко А. Л. Критериальные условия осуществления циклических способов разложения воды. // Изв. АН БССР. Сер. физ. наук. 1982. № 2. С. 87—93.
9. Матвейко Н. П., Новиков Г. И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. I. Катодные выделения водорода // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. № 1. 1997. С. 67—74.
10. Матвейко Н. П., Новиков Г. И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. II. Анодное выделение хлора // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 74—78.
11. Матвейко Н. П., Новиков Г. И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. III. Анодное окисление иодида калия до иодата // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 3. С. 25—31.
12. Новиков Г. И., Красин А. К., Ерошев М. Е., Асташко В. И. и др. Способ получения водорода. Авт. свид. № 764413.
13. Легасов В. А., Бочин В. П., Новиков Г. И. и др. Электролизер для получения водорода и серной кислоты. Авт. свид. № 1066233.
14. Новиков Г. И., Малышев А. А., Сорокин В. Н. и др. Способы получения водорода. Авт. свид. № 1307741 и № 1271145.
15. Бочин В. П., Опарин Л. В., Новиков Г. И., Сорокин В. Н. и др. Способ охлаждения радиационной и биологической защиты реактора... Авт. свид. № 1217164.

С целью экономии места литературные ссылки даны не по тексту, а в качестве обобщающих.

NOVIKOV G. I.

HYDROGEN POWER — BIRTH AND PECULIARITIES

Summary

In this article we focused on the development of problem of energetik, peculiarity of its decisigu in Laboratory of Byelorussian State Technological University. We discuss the analysis of thermochemical and thermo-electrochemical circle of receipt of hydrogen from water and hydrogen sulphide and using wethod and high-temperature electrolysis.