

УДК. 629.113.06

Г.П. ПОДЗНОЕВ, У.А. АБДУЛГАЗИС

Крымский государственный инженерно-педагогический университет, Украина

МЕТАЛОГИДРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ ТРАНСПОРТА

Рассмотрены сравнительные возможности использования ряда гидридов металлов как аккумуляторов водорода для использования в качестве экологически чистого горючего в автомобилях. Показаны преимущества гидридов на основе алюминия как потенциальных энергоносителей и возможности их промышленного производства из широко распространенного природного сырья и оборотных продуктов их гидролиза.

автомобили, экологически чистые энергоносители, водород, металлогидридные аккумуляторы водорода, алюмогидриды

Введение

В результате современной глобальной производственно-хозяйственной переработки углеводородного сырья в атмосферу выделяется до 30 млрд. т углекислого газа (CO_2), свыше 0,8 млрд. т оксида углерода (CO) и расходуется до 22 млрд. т кислорода в год. Существенную долю в эту кризисную статистику вносит автомобильный транспорт с годовым выбросом CO_2 и CO соответственно до 4,5 и 0,4 млрд. тонн или около 15% от общих выбросов CO_2 и до 50% CO . В мегаполисах на долю автотранспорта эти соотношения могут достигать 60% по CO_2 и 90–95% по CO от общего загрязнения атмосферы города [1].

Другим аспектом энергетической проблемы является ограниченность ресурсов углеводородного сырья, которые конечны и не могут быть возобновлены в изначальном виде. Из этого следует, что в ближайшей перспективе (50 – 70 лет) должна быть найдена и обеспечена экологически, технически и экономически приемлемая альтернатива углеводородному сырью. В большой энергетике такой альтернативой могут стать атомные и гидроэлектростанции, в какой-то мере также энергия ветра и солнца. Для автотранспортного же сектора экономики наиболее реальной альтернативой углеводородам с энергетической и экологической точек зрения может стать только водород [4], превосходящий

бензин по удельной теплоте сгорания почти в 2,5 раза и продуктом сгорания которого является экологически чистый продукт – вода. Запасы природного водорода практически неисчерпаемы и могут быть регенерированы в прежнем объеме. Эти принципиальные достоинства водорода в значительной степени определили концептуальное направление качественной перестройки автомобиля будущего, активно развиваемое сейчас такими ведущими фирмами, как General Motors, Honda, Ford, Toyota и др.

Стержнем новой идеи стали три схемы :

- сжатый водород + топливный элемент (ТЭ) + электродвигатель,
- сжатый водород + ДВС,
- и сжатый водород + бензин + ДВС.

1. Формулирование проблемы

Для всех проектов автомобилей на водородном горючем весьма серьезной проблемой становится сам водород и в первую очередь способ его хранения в автомобиле. Например, в моделях Ну-Fire (General Motors) и Honda-FCX водород предложено содержать в специальных баллонах общим объемом 150 – 160 дм^3 (3 по 50 дм^3 или 2 по 78 дм^3) под давлением 35 МПа. Масса хранимого газа при этом составляет всего 3,75 – 4,5 кг, что обеспечивает лишь около 400 км пробега автомобиля на одной

заправке [2, 3]. Этими показателями по всей видимости и будут исчерпаны потенциальные возможности использования сжатого водорода в легковых автомобилях. Для сравнения, адекватное количество бензина (150 дм^3) при расходе 7 дм^3 на 100 км позволил бы автомобилю пройти 2100 км на одной заправке.

Кроме этого, несмотря на гарантии безопасности, заложенные в конструкции топливных баллонов со сжатым до 35 МПа водородом, их постоянное присутствие в автомобиле несомненно будет оказывать психологическое давление на его владельца и пассажиров. В случае же аварийного повреждения баллона, утечки водорода и его смешивании с воздухом образуется весьма взрывоопасный «гремучий газ», со взрывным потенциалом $0,17 \text{ г}$ тринитротолуола на кДж или около 20 кг тротила на кг H_2 . Поскольку водород не имеет цвета, запаха и вкуса, в отличие от бензина или природного газа, то о его утечке из баллона можно будет узнать только в момент взрыва.

Следующей серьезной проблемой баллонного хранения водорода в автомобиле по схеме с топливными элементами (ТЭ) является необходимость создания мощной дополнительной и хорошо разветвленной инфраструктуры, включающей сопутствующую индустрию производства водорода с мощным компрессорным хозяйством, систему транспортировки и хранения сжатого газа, сеть специализированных заправочных станций, производство топливных элементов, базовых платформенных шасси и т.д., что несомненно скажется на стоимости подобных автомобилей и их сервисного обслуживания.

На фоне вышесказанного концепция использования водорода в существующих двигателях внутреннего сгорания выглядит более рациональной как с технической и экономической, так и с экологической точек зрения. Комбинация бензина и водорода в ДВС не потребует радикальных изменений в их конструкции и в системе зажигания и, тем более, в

конструкции самого автомобиля [5, 6, 7]. Несмотря на несколько более высокие относительные затраты, водород-углеводородные схемы могут быть достаточно легко реализованы в коммерческих масштабах с экономическим и экологическим эффектом уже в ближайшее время. При этом может быть реализована комбинированная схема использования углеводородного топлива с добавкой водорода или периодической заменой бензина на водород.

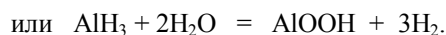
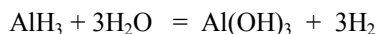
Но все же, как и в случае с проектом Honda-FCX и Ну-Fire, основной проблемой использования водорода в автомобиле остается разработка надежной, безопасной, экономичной и рациональной системы его хранения, заправки и использования. Не решает эту проблему и применение жидкого водорода, несмотря на возможность почти вдвое увеличить удельную емкость сосуда для его хранения.

2. Решение проблемы

Наиболее приемлемым путем решения проблемы хранения водорода может стать использование ряда гидридов металлов, стабильных в пределах обычных температурных условий их возможной эксплуатации в автомобилях (от 273 до $+573 \text{ К}$) [4]. В этом отношении наиболее перспективен гидрид алюминия (AlH_3), в 150 дм^3 которого стехиометрически содержится $22,2 \text{ кг}$ водорода, в то время как в баллоне с таким же объемом сжиженного газа всего $10,8 \text{ кг}$, а сжатого до 35 МПа – лишь $4,71 \text{ кг}$. Масса гидрида при этом составит 220 кг , что можно считать относительным пределом для легкового автомобиля среднего класса и более чем приемлемым для автобуса и грузового автомобиля. В случае с ДВС гидрид алюминия может обеспечить пробег 1115 км , а для автомобиля на топливных элементах – 2340 км . Гидрид алюминия удобен также из-за его стабильности в интервале до 363 К с началом диссоциации при температуре выше 373 К , легко достижимой за счет тепла отходящих газов и паров воды.

Водород из металлгидрида может быть получен двумя способами [10, 11]:

1. Гидролизом по схеме:



Количество получаемого при этом водорода удваивается по сравнению с его содержанием в исходном гидриде. То есть, если вместо баллонов сжатого до 35 МПа водорода общим объемом 150 дм³, установить контейнер, адекватный по объему гидрида, то гидролизом можно получить до 44,4 кг газообразного водорода и увеличить тем самым пробег автомобиля с ДВС до 2230 км, а с топливными элементами (Honda-FCX) до 4680 км. Из одного м³ гидрида алюминия возможно получить гидролизом около 300 кг водорода и выработать с комплектом топливных элементов до 17760 кВт электроэнергии. Но в этом случае гидрид может быть использован лишь однократно и его необходимо будет полностью регенерировать.

2. Диссоциацией по схеме:



Процесс диссоциации гидридов эндотермичен, поэтому для извлечения водорода этим способом необходим предварительный нагрев гидрида до определенной пороговой температуры, сугубо индивидуальной для каждого гидрида. С прекращением подвода тепла выделение водорода также прекращается, что весьма удобно для регулирования расхода

водорода путем дозированного нагрева гидридной массы. Для использования в системах хранения топлива в автомобилях наибольший интерес представляют гидриды, у которых давление диссоциации выше 0,1 МПа достигается при температурах 323 – 473 К.

В табл. 1 приведены ожидаемые эксплуатационные характеристики ряда гидридов, которые перспективны в качестве систем хранения водорода в автомобилях в сравнении с традиционным углеводородным топливом, а также со сжатым и жидким водородом для вариантов с двигателем внутреннего сгорания (ДВС) и с топливными элементами (ТЭ).

Из анализа расчетных данных таблицы следует, что такие гидриды, как TiH₂ и TiFeH₂ отличаются чрезмерной массой условно унифицированной топливной емкости объемом 150 дм³, составляющей соответственно 594 и 820 кг, при сравнительно небольшом пробеге автомобиля на ДВС (973 и 742 км). Это значительно хуже в сравнении с пробегом по базовому бензиновому варианту (2100 км), но существенно превосходит систему со сжатым водородом (234 км) и близко к варианту с природным газом (845 км). Подобные характеристики более приемлемы для автопогрузчиков и автокранов, где необходимы большие противовесы по массе.

Весьма интересна с практической точки зрения группа комплексных соединений на основе гидрида алюминия [8, 9], обладающих наиболее благоприят-

Таблица 1

Ожидаемые эксплуатационные характеристики гидридов

	Бензин	Природный газ, 35 МПа	H ₂ , 35 МПа.		H ₂ , сжижен.		Гидриды									
			ДВС	ТЭ	ДВС	ТЭ	TiH ₂		FeTiH ₂		AlH ₃				Mg(AlH ₄) ₂	
							диссоциация	гидролиз	диссоциация	гидролиз	диссоциация	гидролиз	диссоциация	гидролиз		
1. Содержание водорода, % масс	14,3	22,8	100		100		3,26		1,8		10,0		10,0		9,25	
кг/150дм ³	16,3	9,6	4,65		10,8		19,35		14,76		22,2		44,4		29	
2. Плотность, кг/150дм ³	0,76	0,28	0,031		0,072		3,96		5,47		1,48		0,91		1,046	
3. Энергоемкость, МДж/150дм ³	5016	2019	558	1008	1296	2341	2322	4194	1771	3199	2664	4811	5328	9622	3480	6284
4. Масса энергоносителя, кг/150дм ³	114	42	4,65	4,65	10,8	10,8	594	594	820	820	222	222	222	222	157	157
Пробег автомобиля, км	2100	845	234	490	543	1138	973	2039	742	1558	1116	2340	2232	4680	1458	3056

ными для их эксплуатации в автомобилях температурами диссоциации и гидролиза, а также высоким массовым содержанием водорода и небольшой плотностью. Модифицируя их стабилизирующими примесными добавками и катализаторами диссоциации, можно получить наиболее оптимальные технологические характеристики алюмогидридов [11].

В табл. 2 приведен ряд комплексных гидридов алюминия наиболее перспективных как аккумуляторов водорода.

Таблица 2
Характеристики комплексных гидриды алюминия

Гидрид	Плотность, кг/дм ³	Сод-ние H ₂ масс. %	Диссоциация, °С
NaAlH ₄	1,28	7,4	140 – 240
Mg(AlH ₄) ₂	1,046	9,25	140
Ca(AlH ₄) ₂	1,236	7,8	230
Ti(AlH ₄) ₄		9,3	85
Fe(AlH ₄) ₃		8,0	115
Al(BH ₄) ₃	0,54	16,6	64,5

Другой важной особенностью металлгидридных систем хранения водорода – их высокая безопасность и стабильность в использовании и при долговременном хранении. Поскольку водород в гидриде химически связан с металлом, разгерметизация гидридного контейнера не приведет к утечке водорода из системы и тем более к взрыву. Частичное выделение водорода из гидрида, вследствие своего эндотермического характера, потребует адекватного самопроизвольного поглощения тепла из окружающей среды и охлаждение гидридной системы до стабильного равновесного состояния. При продолжительном воздействии повышенных температур постепенно выделяющийся из гидрида водород будет сгорать при наличии кислорода воздуха без взрыва [11].

Гидриды не требуют затрат на дорогостоящие системы компрессии или сжижения водорода. Их транспортировка и хранение возможна без специальных мер техники безопасности и высокой квалификации обслуживающего персонала. Это позволит создавать долговременные локальные базовые хра-

нилища водорода различного объема, компонуемых из единичных контейнеров или секций различного типоразмера.

Весьма серьезным преимуществом гидридов на основе алюминия является наличие достаточной сырьевой базы для их производства в объемах, необходимых для полной реконструкции и перевода автотранспортной сферы на водородное топливо.

В то же время использование гидрида алюминия и его комплексных или интерметаллических производных наталкивается на весьма серьезную проблему. В первую очередь это термодинамическая и технологическая невозможность прямого получения или повторной регенерации гидридов алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов с помощью молекулярного водорода. Различные косвенные методы производства комплексных алюмогидридов, например, через хлориды металлов весьма сложны технологически, малоэффективны экономически и вредны экологически [10].

Наиболее реален с термодинамической точки зрения и перспективен экономически способ производства этих соединений парциальным дегидрированием углеводородов с использованием атомарного водорода в момент его образования в присутствии сырьевого материала и катализатора. Встречный синтез неполных молекулярных конструкций в реакционной системе «углерод – углеводород – водород» термодинамически позволяет восстановить алюминий из его окисных соединений и тут же связать в молекулу гидрида при достаточно мягких параметрах процесса. Способ не требует токсичных, вредных или дорогостоящих реагентов и может быть осуществлен в непрерывном режиме в модернизированном термохимическом реакторе вихревого типа (патент Украины № 62465 А от 15.12.03). Комбинируя или совмещая термохимический процесс с электрохимическим, можно осуществить прямой синтез гидридов под повышенным давлением в требуемом температурном интервале их технологической устойчивости и с приемлемой экономической эффективностью, сопоставимой со стоимостью автомобильного углеводородного топлива.

Сырьем для производства гидрида алюминия в этом случае могут быть широко распространенные горные породы с высоким содержанием алюминия, а также оборотные продукты гидролиза алюмогидридов после их использования в топливных энергосистемах.

Заключение

Стратегия развития энергетического обеспечения жизнедеятельности человеческого общества предусматривает в ближайшем будущем неизбежную замену углеводородного сырья как энергоносителя ввиду ограниченности его природных ресурсов и негативного кумулятивного воздействия на экологию окружающей среды.

Наиболее перспективным и экологически приемлемым энергоносителем является водород, запасы которого практически неисчерпаемы и могут быть восстановлены в первоначальном объеме. Водород следует рассматривать как наиболее реальную альтернативу углеводородному топливу в автотранспортном секторе экономики.

Использование в автомобилях сжатого или сжиженного водорода наталкивается на существенные ограничения по объему и массе топливной емкости, ее низкой энергоемкостью при значительной сложности систем производства, хранения, транспортировки и сервисного обслуживания, а также высокой потенциальной взрывоопасностью сжатого водорода.

Более целесообразной и рациональной на первом этапе является схема совместного или комбинированного использования водорода с углеводородным топливом в существующих системах ДВС.

Для практического применения перспективны гидриды на основе алюминия, его комплексные соединения и композитные интерметаллические сплавы, обладающие наибольшей степенью аккумуляции водорода, наименьшими массой и объемом топливной емкости, простотой в использовании и высокой безопасностью при хранении, перевозке и эксплуатации. Кроме того гидриды алюминия позволяют двукратно увеличивать объем получаемого водорода при их гидролизе водой.

С точки зрения крупнотоннажного производства с приемлемыми технико-экономическими показателями может быть перспективна технология получения алюмогидридов из широко распространенных в природе сырьевых компонентов (бокситы) или оборотных продуктов гидролиза парциальным восстановлением атомарным водородом в момент его образования в реакционной системе «углерод – углеводород – водород» в вихревом термохимическом реакторе.

Литература

1. Гамбург Д.Ю. Семенов, В.П., Дубовкин, Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. – М. Химия, 1989. – 438 с.
2. Фомин А. Водородный фундамент // За рулем. – 2004. – № 1. – С. 64 – 67.
3. Орлов Д. Теплота спасет мир // Вокруг света. – 2003. – № 2. – С. 67 – 73.
4. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. – К.: Наук. думка, 1980. – 237 с.
5. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. – К.: Наук. думка, 1984. – 150 с.
6. Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Макаров А.А., Мищенко А.И. // Проблемы машиностроения. – 1976. – № 5. – С. 12 – 15.
7. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и некоторые принципы их использования для транспортной энергетики и промышленности. – М.: Наука., 1970. – 51 с.
8. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. – М.: Наука, 1970. – 160 с.
9. Маккей А. Водородные соединения металлов. – М.: Мир, 1968. – 254 с.
10. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969. – 280 с.
11. Антонова М.М. Свойства гидридов: Справочник. – К.: Наук. думка, 1975. – 252 с.

Поступила в редакцию 19.04.2004

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Бастеев, ИПМаш НАН Украины, Харьков.