**Хранение водорода**

Доклад выполнила Гладышева Марина Алексеевна, 10А,школа №75,

г. Черноголовка.

Доклад на конференции "Старт в науку", МФТИ, 2004.

Привлекательность водорода как универсального энергоносителя определяется экологической чистотой, гибкостью и эффективностью процессов преобразования энергии с его участием. Технологии разномасштабного производства водорода достаточно хорошо освоены и имеют практически неограниченную сырьевую базу. Однако низкая плотность газообразного водорода, низкая температура его ожижения, а также высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов, ставят на первый план проблемы разработки эффективных и безопасных систем хранения водорода - именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики и технологии в настоящее время.

В соответствии с классификацией департамента энергетики США, методы хранения водородного топлива можно разделить на 2 группы:

Первая группа включает физические методы, которые используют физические процессы (главным образом, компрессирование или ожижение) для переведения газообразного водорода в компактное состояние. Водород, хранимый с помощью физических методов, состоит из молекул Н2, слабо взаимодействующих со средой хранения. На сегодня реализованы следующие физические методы, хранения водорода:

Сжатый газообразный водород:

газовые баллоны;

стационарные массивные системы хранения, включая подземные резервуары;

хранение в трубопроводах;

стеклянные микросферы.

Жидкий водород: стационарные и транспортные криогенные контейнеры.

В химических методах хранение водорода обеспечивается физическими или химическими процессами его взаимодействия с некоторыми материалами. Данные методы характеризуются сильным взаимодействием молекулярного либо атомарного водорода с материалом среды хранения. Данная группа методов главным образом включает следующие:

Адсорбционный:

цеолиты и родственные соединения;

активированный уголь;

углеводородные наноматериалы.

Абсорбция в объёме материала (металлогидриды)

Химическое взаимодействие:

алонаты;

фуллерены и органические гидриды;

аммиак;

губчатое железо;

водореагирующие сплавы на основе алюминия и кремния.

Хранение газообразного водорода не является более сложной проблемой, чем хранение природного газа. На практике для этого применяют газгольдеры, естественные подземные резервуары (водоносные породы, выработанные месторождения нефти и газа), хранилища, созданные подземными атомными взрывами. Доказана принципиальная возможность хранения газообразного водорода в соляных кавернах, создаваемых путём растворения соли водой через боровые скважины.

Для хранения газообразного водорода при давлении до 100 Мпа используют сварные сосуды с двух- или многослойными стенками. Внутренняя стенка такого сосуда выполнена из аустенитной нержавеющей стали или другого материала, совместимого с водородом в условиях высокого давления, внешние слои – из высокопрочных сталей. Для этих целей применяют и бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, расчитанных на давление до 40 – 70 Мпа.

Широкое распространение получило хранение газообразного водорода в газгольдерах с водяным бассейном (мокрые газгольдеры), поршневых газгольдерах постоянного давления (сухие газгольдеры), газгольдерах постоянного объёма (ёмкости высокого давления). Для хранения малых количеств водорода используют баллоны.

Следует иметь в виду, что мокрые, а также сухие (поршневые) газгольдеры сварной конструкции не обладают достаточной герметичностью. Согласно техническим условиям допускается утечка водорода при нормальной эксплуатации мокрых газгольдеров вместимостью до 3000 м3 – около 1,65%, а вместимостью от 3000 м3 и более - около 1,1% в сутки (считая на номинальный объём газгольдера).

Одним из наиболее перспективных способов хранения больших количеств водорода является хранение его в водоносных горизонтах. Годовые потери составляют при таком способе хранения 1 – 3%. Эту величину потерь подтверждает опыт хранения природного газа.

Газообразный водород возможно хранить и перевозить в стальных сосудах под давлением до 20 Мпа. Такие ёмкости можно подвозить к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах, как в стандартной таре, так и в специально сконструированных контейнерах.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода при температурах от –50 до +60 0С используют стальные бесшовные баллоны малой ёмкости до 12 дм3 и средней ёмкости 20 – 50 дм3 с рабочим давлением до 20 Мпа. Корпус вентиля изготавливают из латуни. Баллоны окрашивают в тёмно-зелёный цвет, они имеют красного цвета надпись “Водород”.

Баллоны для хранения водорода достаточно просты и компактны. Однако для хранения 2 кг Н2 требуются болоны массой 33 кг. Прогресс в материаловедении даёт возможность снизить массу материала баллона до 20 кг на 1 кг водорода, а в дальнейшем возможно снижение до 8 – 10 кг. Пока масса водорода при хранении его в баллонах составляет примерно 2 – 3% от массы самого баллона.

Большие количества водорода можно хранить в крупных газгольдерах под давлением. Газгольдеры обычно изготовляют из углеродистой стали. Рабочее давление в них обычно не превышает 10 Мпа. Вследствие малой плотности газообразного водорода хранить его в таких ёмкостях выгодно лишь в сравнительно небольших количествах. Повышение же давление сверх указанного, например, до сотен мега Паскаль, во-первых, вызывает трудности, связанные с водородной коррозией углеродистых сталей, и, во-вторых, приводит к существенному удорожанию подобных ёмкостей.

Для хранения очень больших количеств водорода экономически эффективным является способ хранения истощённых газовых и водоносных пластах. В США насчитывается более 300 подземных хранилищ газа.

Газообразный водород в очень больших количествах хранится в соляных кавернах глубиной 365 м при давлении водорода 5 Мпа, в пористых водонаполненных структурах вмещающих до 20·106 м3 водорода.

Опыт продолжительного хранения (более 10 лет) в подземных газохранилищах газа с содержанием 50 % водорода показал полную возможность его хранения без заметных утечек. Слои глины, пропитанные водой, могут обеспечивать герметичное хранение ввиду слабого растворения водорода в воде.

**Хранение жидкого водорода**

Среди многих уникальных свойств водорода, которые важно учитывать при его хранении в жидком виде, одно является особенно важным. Водород в жидком состоянии находится в узком интервале температур: от точки кипения 20К до точки замерзания 17К, когда он переходит в твёрдое состояние. Если температура поднимается выше точки кипения, водород мгновенно переходит из жидкого состояния в газообразное.

Чтобы не допустить местных перегревов, сосуды, которые заполняют жидким водородом, следует предварительно охладить до температуры, близкой к точки кипения водорода, только после этого можно заполнять их жидким водородом. Для этого через систему пропускают охлаждающий газ, что связано с большими расходами водорода на захолаживание ёмкости.

Переход водорода из жидкого состояния в газообразное связан с неизбежными потерями от испарения. Стоимость и энергосодержание испаряющегося газа значительны. Поэтому организация использования этого газа с точки зрения экономики и техники безопасности необходимы. По условиям безопасной эксплуатации криогенного сосуда необходимо, чтобы после достижения максимального рабочего давления в ёмкости газовое пространство составляло не менее 5 %.

К резервуарам для хранения жидкого водорода предъявляют ряд требований:

конструкция резервуара должна обеспечивать прочность и надёжность в работе, длительную безопасную эксплуатацию;

расход жидкого водорода на предварительное охлаждение хранилища перед его заполнением жидким водородом должен быть минимальным;

резервуар для хранения должен быть снабжён средствами для быстрого заполнения жидким водородом и быстрой выдачи хранимого продукта.

Главная часть криогенной системы хранения водорода – теплоизолированные сосуды, масса которых примерно в 4 – 5 раз меньше на 1 кг хранимого водорода, чем при баллонном хранении под высоким давлением. В криогенных системах хранения жидкого водорода на 1 кг водорода приходится 6 – 8 кг массы криогенного сосуда, а по объёмным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 Мпа.

Жидкий водород в больших количествах хранят в специальных хранилищах объёмом до 5 тыс. м3. Крупное шарообразное хранилище для жидкого водорода объёмом 2850 м3 имеет внутренний диаметр алюминиевой сферы 17,4 м3.

Хранение и транспортирование водорода в химически связанном состоянии

Преимущества хранения и транспортирование водорода в форме аммиака, метанола, этанола на дальние расстояния состоят в высокой плотности объёмного содержания водорода. Однако в этих формах хранения водорода среда хранения используется однократно. Температура сжижения аммиака 239,76 К, критическая температура 405 К, так что при нормальной температуре аммиак сжижается при давлении 1,0 Мпа и его можно транспортировать по трубам и хранить в жидком виде. Основные соотношения приведены ниже:

1 м3 Н2 (г) » 0,66 м3 NH3 »0?75 дм3 Н2 (ж);

1 т NH3 »1975 м3 Н2 + 658 м3 N2 – 3263 МДж;

2NH3?N2 + 3Н2 – 92 кДж.

В диссоциаторах для разложения аммиака (крекерах), которое протекает при температурах примерно порядка 1173 – 1073 К и атмосферном давлении, используется отработанный железный катализатор для синтеза аммиака. Для получения одного кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака. Что касается затрат тепла на диссоциацию аммиака при использовании этого тепла со стороны, то теплота сгорания полученного водорода может до 20% превосходить теплоту сгорания использованного в процессе разложения аммиака. Если же для процесса диссоциации используется водород, полученный в процессе, то КПД такого процесса (отношение теплоты полученного газа к теплоте сгорания затраченного аммиака) не превышает 60 – 70%.

Водород из метанола может быть получен по двум схемам: либо методом каталитического разложения:

СН3ОН ? СО+2Н2 – 90 кДж

с последующей каталитической конверсией СО, либо каталитической паровой конверсии в одну стадию:

Н2О+СН3ОН?СО2+3Н2 – 49 кДж.

Обычно для процесса используют цинк-хромовый катализатор синтеза метанола. Процесс протекает при 573 – 673 К. Метанол можно использовать как горючее для процессов конверсии. В этом случае КПД процесса получения водорода составляет 65 – 70% (отношение теплоты полученного водорода к теплоте сгорания затраченного метанола); если теплота для процесса получения водорода подводится извне, теплота сгорания водорода, полученного методом каталитического разложения, на 22%, а водорода, полученного методом паровой конверсии, на 15% превосходят теплоту сгорания затраченного метанола.

К сказанному следует добавить, что при создании энерго-технологичекой схемы с использованием отходящего тепла и применения водорода, полученного из метанола, аммиака или этанола, можно получить КПД процесса более высокий, чем при использовании указанных продуктов как синтетических жидких горючих. Так, при прямом сжигании метанола и газотурбинной установке КПД составляет 35%, при проведении же за счёт тепла отходящих газов испарения и каталитической конверсии метанола и сжигания смеси СО+Н2 КПД возрастает до 41,30%, а при проведении паровой конверсии и сжигания полученного водорода – до 41,9%.

**Гидридная система хранения водорода**

В случае хранения водорода в гидридной форме отпадает необходимость в громоздких и тяжёлых баллонах, требуемых при хранении газообразного водорода в сжатом виде, или сложных в изготовлении и дорогих сосудов для хранения жидкого водорода. При хранении водорода в виде гидридов объём системы уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с объёмом хранения в баллонах. Упрощается транспортирование водорода. Отпадают расходы на конверсию и сжижение водорода.

Водород из гидридов металлов можно получить по двум реакциям: гидролиза и диссоциации.

Методом гидролиза можно получать вдвое больше водорода, чем его находится в гидриде. Однако этот процесс практически необратим. Метод получения водорода термической диссоциацией гидрида даёт возможность создать аккумуляторы водорода, для которых незначительное изменение температуры и давления в системе вызывает существенное изменение равновесия реакции образования гидрида.

Стационарные устройства для хранения водорода в форме гидридов не имеет строгих ограничений по массе и объёму, поэтому лимитирующим фактором выбора того или иного гидрида буде, по всей вероятности, его стоимость. Для некоторых направлений использования может оказаться полезным гидрид ванадия, поскольку он хорошо диссоциирует при температуре, близкой в 270 К. Гидрид магния является относительно недорогим, но имеет сравнительно высокую температуру диссоциации 560 – 570 К и высокую теплоту образования. Железо-титановый сплав сравнительно недорог, а гидрид его диссоциирует при температурах 320 – 370 К с низкой теплотой образования. Использование гидридов имеет значительные преимущества в отношении техники безопасности. Повреждённый сосуд с гидридом водорода представляет значительно меньшую опасность, чем повреждённый жидководородный танк или сосуд высокого давления, заполненный водородом.

В настоящий момент в Институте проблем химической физики РАН в Черноголовке ведутся работы по созданию аккумуляторов водорода на основе гидридов металла.

**Список литературы**

1. Справочник. “Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение”. Москва “Химия” - 1989 г.

2. “Обзор методов хранения водорода”. Институт проблем материаловедения НАН Украины. http://shp.by.ru/sci/fullerene/rorums/ichms/2003/