

УДК 536.66:514.134

*М.Ж. АВДЕЕВА, А.А. ВЕЧЕР, В.В. ПАНЬКОВ*

## **О СВЯЗИ АТОМНОЙ И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Possible interaction between atomic and hydrogen energetics has been discussed. The analysis of the result held shows that the electrical energy produced by the atomic reactor during the off-load hours can be involved into the process of obtaining hydrogen by electrolysis. In order to optimise the transportation and storage of hydrogen it is proposed to convert it into ammonia. The direct uses of ammonia as a fuel into the internal combustion engine and fuel cells are examined.

Правительством Беларуси одобрен проект строительства атомной электростанции (АЭС), что позволит в основном решить проблемы обеспеченности страны необходимой энергией. Ядерная энергетика оказывает значительно меньшее воздействие на окружающую среду в сравнении с использованием углеводородного сырья, кроме того, она обладает практически неограниченными ресурсами топлива, а негативные последствия [1] могут быть сведены до минимума, если будут учтены и максимально решены те проблемы, о которых достаточно известно благодаря многолетнему опыту разных стран мира, использующих энергию АЭС.

Одна из таких проблем связана с тем, что ядерные энергетические устройства большой мощности эффективно работают лишь тогда, когда энергоотбор стабилен и не подвергается ни суточным, ни сезонным колебаниям. Следует отметить, что к 2050 г. появятся термоядерные источники, для которых колебания энергоотбора будут, вероятно, совершенно недопустимы. Чтобы обеспечить функционирование АЭС в базовом режиме нагрузок, электроэнергию, вырабатываемую в так называемые «провальные» часы, целесообразно направлять на производство водорода как одного из перспективных и вполне экологичных источников энергии из воды методом электролиза. В настоящее время, например, Ленинградская АЭС (ЛАЭС) недопроизводит примерно 400 млн кВт·ч/год, что позволило бы произвести около 8 тыс. т водорода [2]. При сжигании водорода в чистом кислороде единственными продуктами сгорания являются высокопотенциальное тепло и вода. При его горении в воздухе образуется существенно меньше загрязняющих атмосферу веществ, чем при сжигании минерального топлива. Однако при высокотемпературном окислении водорода на воздухе возможно образование оксида азота, который нарушает естественный баланс атмосферных газов и может стать одной из причин образования кислотных осадков или наряду с хлором участвовать в разрушении озонового слоя [3].

Переход к водородной энергетике, а затем и к водородной экономике требует решения ряда задач, связанных с производством [2], хранением [2, 4], транспортировкой и использованием водорода.

Еще в 1970-е гг. началась разработка концепции широкого использования водорода как энергоносителя, получаемого из воды в процессе производства электроэнергии ядерными реакторами, в промышленности [5],

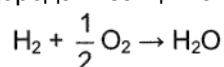
энергетике, на транспорте и в быту. Эта концепция получила название *атомно-водородной энергетики*.

Трудности, связанные с хранением и транспортировкой водорода, хорошо известны. Ни в криогенном (жидком), ни в сжатом состоянии длительное хранение водорода не представляется эффективным. Жидкий водород при 20 К имеет плотность всего 71 г/л [6]. Расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

с использованием констант  $a = 0,24463 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}^{-1}$ ,  $b = 0,02661 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  [7] показывает, что плотность сжатого водорода при 290 К и 250 атм равна 17,4 г/л. Кроме того, водород взрывоопасен и легко диффундирует сквозь металлы [8] и другие материалы [4].

Одним из возможных способов хранения водорода является его связанное состояние в виде аммиака [9]. Именно аммиак можно рассматривать как потенциальный источник водорода. Реакция окисления водорода



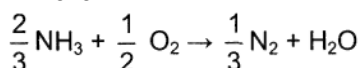
дает величину энергии Гиббса  $\Delta_r G$ , рассчитанную по упрощенной формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

с использованием термодинамических констант [10] при температурах 300 и 1000 К:

$$\Delta_r G_{300}^0 = -231 \text{ кДж}, \Delta_r G_{1000}^0 = -200 \text{ кДж}.$$

По реакции окисления аммиака



в расчете на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  величина энергии Гиббса составляет

$$\Delta_r G_{300}^0 = -218 \text{ кДж}, \Delta_r G_{1000}^0 = -232 \text{ кДж},$$

т. е. энергетически эти вещества вполне сравнимы. При этом продуктами реакции окисления аммиака являются азот и вода, гармонично сочетающиеся с природной средой.

Давление пара жидкого аммиака при комнатной температуре составляет примерно 10 атм, плотность - 610 г/л [11]. Так как в молекуле  $\text{NH}_3$  содержится 17,6% водорода по массе, что в процентном отношении гораздо больше, чем в гидридах металлов, то легко рассчитать, что в 1 л жидкого аммиака содержится 107 г водорода. Это делает целесообразным связывание водорода именно в аммиак, производство которого в Беларуси налажено.

Таким образом, полученную на АЭС в «провальные» часы электроэнергию представляется целесообразным передавать на НПО «Азот» (г. Гродно), где и проводить электролиз воды. Чистота электролитического водорода такова, что он может быть направлен на синтез аммиака без дополнительной обработки [12, 13].

Для получения электроэнергии аммиак выгоднее всего использовать в качестве горючего в высокотемпературном топливном элементе [9]. Отметим, что при 1000 К теоретический КПД превращения, рассчитанный по

формуле  $\eta = \frac{\Delta_r G_{1000}^0}{\Delta_r H_{1000}^0}$ , равен 110 %.

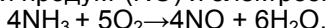
Электролиз воды также следует вести при высокой температуре. Электролизер может быть создан по той же технологии, что и топливный элемент. Один из возможных вариантов - высокотемпературные твердооксидные электролизеры, работающие при температуре 800÷1000 °С, использование которых по сравнению с обычными электролизерами позволяет снизить энергопотребление с 5,0÷5,9 до 3,2÷3,3 кВтч/м<sup>3</sup> [13, 14]. Следовательно, предлагаемые технологии способны приблизить энергопотребление к теоретически расчетному - около 3 кВтч/м<sup>3</sup> [13].

Эффективность подобного подхода можно оценить следующим образом. Для производства водорода конверсией природного газа на 1 т аммиака требуется около 1000 м<sup>3</sup> газа и 1200 кВт·ч электроэнергии. Сжигая 1 м<sup>3</sup> метана на ТЭЦ, можно получить 4 кВт·ч электроэнергии. Таким образом, для получения 176 кг водорода, содержащегося в 1 т аммиака, потребуется 1300 м<sup>3</sup> газа. Следовательно, 400 млн кВт·ч/год «провальной» электроэнергии на ЛАЭС, с помощью которых можно было бы произвести 8 тыс. т водорода, эквивалентны

$$\frac{8000000}{176} \cdot 1300 = 59,09 \cdot 10^6 \text{ м}^3$$

природного газа. При стоимости природного газа 250 долларов за 1000 м<sup>3</sup> это даст экономию 14,77 млн долларов или 0,037 долларов за 1 кВт·ч «провальной» энергии. Кроме того, во внешнюю среду не поступит эквивалентный объем углекислого газа.

Необходимо заметить, что в топливном элементе можно провести и реакцию окисления аммиака до оксида азота при подборе материала анода с соответствующими каталитическими свойствами. Это позволит одновременно получать целевой продукт (NO) и электроэнергию [9,15]:



Теоретически при 1000 К на 1 моль NO можно получить 271 кДж энергии, на 1 моль H<sub>2</sub>O - 181 кДж электроэнергии [10]. Было показано, что при использовании платино-родиевого анода при температурах выше 1000 К конверсия достигает 97 % [16], а падение напряжения элемента связано с омическими потерями. Таким образом, при окислении 1 т NH<sub>3</sub> до NO можно получить 4430 кВт·ч электроэнергии.

Дальнейшего рассмотрения заслуживает применение аммиака в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) [17]. Хотя теплота сгорания аммиака сравнима с теплотами сгорания спиртов (табл. 1), характер горения может измениться, поэтому, скорее всего, потребуется доработка ДВС специально для этого топлива.

Таблица 1

Теплоты сгорания в расчете на 1 г горючего в кДж

NH <sub>3</sub> – 22,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH – 29,7	CH <sub>3</sub> OH – 22,7
H <sub>2</sub> – 121	CH <sub>4</sub> – 55,6	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> – 48

В отходящих газах ДВС присутствие аммиака маловероятно, поскольку при 450 °С аммиак диссоциирует на 99,5 %. Кроме того, сравнение пределов воспламенения смесей паров горючее - воздух [17] (табл. 2) позволяет предполагать, что должна наблюдаться очень высокая утечка аммиака по сравнению с другими горючими до возникновения нештатной ситуации. К тому же отсутствует необходимость одорировать аммиак из-за резкого запаха. Поэтому возможно, что в недалеком будущем аммиак как горючее не будет иметь конкурентов.

Таблица 2

Пределы воспламенения смесей паров горючее - воздух и температуры самовоспламенения горючих

Горючее	Область воспламенения, % объемн.	Температура самовоспламенения, °С
Аммиак	15÷28	650
Водород	4÷75	510
Метан (природный газ)	5÷15	737
Метанол	6÷35	464
Этанол	3÷19	404
n-Октан (бензин)	1÷6,5	196
Пропан (сжиженный газ)	2,1÷9,5	466
Бутан (сжиженный газ)	1,8÷9,1	405

Из сказанного следует, что такая схема утилизации энергии расщепляющихся материалов даст возможность использовать ее и в ДВС на

транспорте. Однако в связи с высоким пределом воспламенения аммиака его использование в качестве горючего, вероятно, потребует для поджига рабочей смеси специальных мер.

Главным преимуществом аммиака как автомобильного топлива - отсутствие в продуктах сгорания парниковых газов: оксидов углерода и остатков углеводородов.

По нормативу Евро-3 ДВС должен выделять не более 160 г  $\text{CO}_2$  на 1 км пробега. Так как состав горючего для ДВС является довольно неопределенным, проведем расчет на октан  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . При сгорании последнего из 0,45 моль октана получается 160 г  $\text{CO}_2$ , а на 100 км необходимо 45 моль  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , или 5130 г (около 7 л). Теплота сгорания октана 44 770 кДж/кг [17], т. е. на 100 км пробега - 229 700 кДж. Для обеспечения такого же теплового эффекта необходимо сжечь 950 моль водорода, или 1,9 кг. Стандартный баллон объемом 6 м<sup>3</sup> сжатого газа весит 70 кг, а масса водорода в таком баллоне составляет 480 г. Таким образом, чтобы проехать 100 км, потребуется 4 баллона общим весом 280 кг. Это еще раз доказывает неэффективность использования сжатого водорода в качестве топлива для ДВС, хотя работы по созданию легких баллонов ведутся.

Аналогичный расчет для жидкого аммиака дает величину около 20 л на 100 км, и становится очевидным, что вместо ДВС эффективнее использовать высокотемпературный топливный элемент. Экспериментально было показано, что аммиак при температуре около 1100 К электрохимически эквивалентен водороду [9].

Таким образом, электроэнергию, произведенную на АЭС в «провальные» часы, необходимо направлять на получение водорода методом электролиза. Затем этот водород переводить в аммиак, обладающий более удобными потребительскими физико-химическими свойствами, что позволит в будущем применять его в качестве источника энергии и топлива. Для дальнейшей реализации предложенной схемы использования электроэнергии АЭС и гидридного энергоносителя необходимо провести тщательный системный анализ как с экономической, так и с точки зрения химической технологии.

1. Яблоков А.В. Атомная мифология: Заметки эколога об атомной индустрии. М., 1997.
2. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я. // Энергия. 2004. № 1. С. 3.
3. Розанов СИ. Общая экология: Учеб. для техн. направлений и спец. СПб., 2001. С. 99.
4. Гладышева М.А. // [www.abitura.com/moderniDhysics/hydro\\_energy/hydro\\_energy4.html](http://www.abitura.com/moderniDhysics/hydro_energy/hydro_energy4.html)
5. Химия окружающей среды / Под ред. Дж. О.М. Бокриса; Пер. с англ. М., 1982. С. 472.
6. Handbook of chemistry and physics / Ed. in chief Charles D. Hodgman. Cheveland, Ohio, 1951. P. 501.
7. Пригожий И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пер. с англ. М., 2002. С. 30.
8. Christensen C.H., Johannessen T., Sorensen R.Z., Norskov J.K. // Catalysis Today. 2006. 111. P. 140.
9. Wojcik A., Middleton H., Damopoulos I, Herle J.V. // J. Power Sciences. 2003. 118. P. 342.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
11. Неводные растворители / Под ред. Т. Ваддингтона; Пер. с англ. М., 1971. С. 10.
12. Атрощенко В.И. Курс технологии связанного азота. М., 1986. С. 198.
13. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т. Кудрявцева. М., 1975. С. 113.
14. Фатеев В.Н., Григорьев С.А., Куликова Л. Н. и др. // Водородное материалоуправление и химия гидридов металлов. Киев, 2001. С. 790.
15. Вечер А.А., Вечер Д. В. Твердые электролиты. Мн., 1988. С. 83.
16. Farr R.D., Vayenas C. G. // J. Electrochem. Soc. 1980. 127. С. 1478.
17. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: Справ. / Под ред. И.В. Рябова. М., 1970.

Поступила в редакцию 23.05.07.

**Мария Жоржевна Авдеева** - студентка химического факультета.

**Алим Александрович Вечер** - доктор химических наук, профессор кафедры физической химии.

**Владимир Васильевич Паньнов** - доктор химических наук, профессор кафедры физической химии.