

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур
Российской академии наук

Водородные энергетические технологии

Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН
Выпуск 1

Москва
2017

УДК 620.92 (075.8)
ББК 31.я73

Печатается по решению Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук, 2017.

Главный редактор:
академик Леонтьев А.И.

Ответственный редактор:
к.ф.-м.н. Дуников Д.О. - старший научный сотрудник лаборатории Водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур РАН

Водородные энергетические технологии: Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сб. науч. тр. / редкол.: Д.О. Дуников (отв. ред.) [и др.]. — М.: ОИВТ РАН, 2017. — Вып. 1. - 190 с.

В сборник входят доклады, представленные на семинаре лаборатории Водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур РАН. Семинар создан по инициативе одного из пионеров развития водородной энергетики Станислава Петровича Малышенко с целью обсуждения современного состояния и перспектив развития водородных энергетических технологий и энергетики в целом.

Для научных работников, аспирантов, студентов энергетических специальностей и широкого круга специалистов, занимающихся проблемами водородной энергетики и использования возобновляемых источников энергии.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

© Коллектив авторов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вот уже более пяти лет проводится, семинар лаборатории Водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур РАН. Семинар был создан по инициативе безвременно ушедшего от нас 18 сентября 2013 года Станислава Петровича Малышенко, замечательного человека, известный в стране и в мире ученого-теплофизика, доктора физико-математических наук, профессора, выдающегося специалиста в области термодинамики, теплофизических свойств веществ и водородной энергетики.



Станислав Петрович Малышенко
16.09.1940 – 18.09.2013



С.П. Малышенко на последнем для себя семинаре 17 сентября 2013 г.

С тех пор семинар развился в постоянно действующую площадку для обсуждения широкого круга научно-технических проблем современной энергетики, где водородные технологии начинают играть все более значительную роль.

И если *водородная экономика* остаётся пока делом отдаленного будущего, то *водородные технологии для энергетики*, такие как водородное аккумулирование энергии возобновляемых источников, водородные накопители для автономной и распределенной генерации, заправки для постоянно растущего количественно и качественно водородного транспорта, активно внедряются в экономику развитых стран.

За прошедшие годы участниками было представлено более шестидесяти докладов, на семинаре выступали как заслуженные ученые, так и молодые специалисты. В юбилейный год работы нам хотелось бы расширить его аудиторию, подготовить и издать сборник на основе материалов, представленных заседаниях.

Сборник выпускается по решению Ученого совета ОИВТ РАН, мы планируем выпускать Материалы семинаров лаборатории Водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур с периодичностью раз в год. Авторы могут подготовить к публикации краткие сообщения, статьи и обзоры. Для обеспечения высокого научного уровня публикаций будет проводиться анонимное рецензирование рукописей.

В предлагаемом первом выпуске сборника представлены публикации основанные на докладах, представленных на семинаре его активными участниками и связанные с фундаментальными проблемами производства и хранения водорода, аспектами технического регулирования в области водорода и топливных элементов в России, прогнозами развития мировой энергетики и водородных энергетических технологий.

Коллектив авторов

ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Д.О. Дуников

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва

h2lab@mail.ru

В статье представлен обзор современного состояния и ближайших перспектив развития водородных энергетических технологий. Водородное аккумулирование энергии в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку позволяет осуществлять долговременное аккумулирование энергии без потерь, дополняя в мегаваттном классе мощности гидроаккумулирующие системы и конкурируя в области малых мощностей с аккумуляторными системами. Основные направления развития водородных технологий в настоящее время включают совершенствование технологий твердополимерного электролиза воды, пилотные проекты технологии Power-to-Gas, производство водорода за счет ВИЭ, создание топливных элементов различных типов, в том числе поиск дешевых катализаторов для твердополимерных топливных элементов.

Ключевые слова: водород, производство водорода, хранение водорода, очистка водорода, ВИЭ, распределенная генерация, научно-техническая политика, энергетическая стратегия России

Введение

Водородная энергетика включает совокупность технологий производства, транспортировки, аккумулирования и использования универсального вторичного энергоносителя – водорода. В концепции водородной энергетики водород дополняет собой важнейший вторичный энергоноситель – электроэнергию, энергетическое использование водорода определяется возможностью экологически чистого получения электроэнергии и длительного хранения без потерь, в том числе крупномасштабного.

Проблема использования водорода как перспективного экологически чистого и универсального энергоносителя и аккумулятора энергии в различных отраслях народного хозяйства была сформулирована в начале 70-х годов прошлого столетия после первого нефтяного топливного кризиса. Стало ясно, что необходима разработка новых экологически приемлемых энергетических технологий, основанных на использовании возобновляемых энергоисточников, атомной энергии, угля и универсальных экологически чистых энергоносителей, способных заменить невозобновляемые энергоресурсы по мере их истощения и удорожания [1].

Первоначально концепция водородной энергетики в наиболее «чистом» виде предполагала получение водорода на крупных предприятиях путем разложения воды с затратой ядерной энергии, транспорт водорода к центрам его потребления и распределение с последующим использованием его в качестве топлива во всех тех случаях, где сегодня используются газ, жидкое или твердое топливо [2]. С развитием возобновляемой энергетики, опирающейся на переменные ресурсы солнечной и ветровой энергии, а также распространение технологий распределенной генерации и интеллектуальных сетей проблема долговременного хранения энергии выходит на первый план.

Водород в качестве вторичного энергоносителя находит свое место глобальной стратегии устойчивого энергетического развития в 21-м веке, которая противостоит вызовам необратимого изменения климата, неустойчивого производства нефти и усиливающегося загрязнения окружающей среды. Водород может играть ключевую роль в среднедальних и магистральных перевозках автомобильным и железнодорожным транспортом, в прибрежном и международном судоходстве, в авиационных перевозках, а также в долгосрочном и сезонном хранении электроэнергии в сетях, полагающихся в основном на локальные возобновляемые источники энергии и местное сырье [3].

Один из наиболее перспективных путей развития водородной энергетики основан на использовании водорода, произведенного электролизом, в качестве аккумулятора энергии, при этом все большую популярность приобретает технология Power-to-Gas (P2G) [4], а также замены углеводородных моторных топлив для большинства автомобилей [5]. Также использование топливных элементов вместе микротурбинами и возобновляемыми энергоресурсами будет способствовать снижению стоимости и количества вредных выбросов в микросетях, при этом топливные элементы обладают большей экологической чистотой по сравнению с микротурбинами и распространение топливных элементов не оказывает негативного влияния на работу сети [6]. Гибридные солнечно/ветро/водородные энергоустановки на топливных элементах могут способствовать максимальной конвертации солнечной и ветровой энергии в электрическую для удаленных районов [7].

Необходимость развития новых энергетических технологий начинают осознавать и в нашей стране. Проект энергетической стратегии Российской Федерации до 2035 г. указывает на новые технологии, распространение которых раньше или позже приведет к утрате углеродной энергетикой доминирующего положения, в том числе возобновляемые источники энергии и накопители энергии, гибридные и электромобили, включая автомобили на водородном топливе, в результате потребуется ускоренное освоение совокупности перспективных групп технологий, в том числе ВИЭ, водородной энергетики, накопителей энергии и интеллектуальных сетей [8].

Тенденции развития современной энергетики

В настоящее время мировая энергетика переживает период важных структурных изменений. Наблюдается устойчивый прирост ежегодного ввода мощностей ВИЭ, в то же время сектор испытывает на себе давление снижающихся цен на ископаемые энергоносители. Анонсированы долговременные контракты на поставку возобновляемой энергии с самыми низкими за всю историю ценами, продолжает расти обеспокоенность мировых держав проблемами изменения климата, существенно выросло внимание к технологиям хранения энергии.

Следует отметить, что возобновляемая энергетика, особенно солнечная и ветровая, стремительно покидает нишу нетрадиционных источников энергии и по своей включенности в экономику развитых стран становится в один ряд с традиционными. Возобновляемая энергетика в 2014 г. покрыла около 19.2% от полного мирового потребления энергии, при этом рост установленных мощностей и генерации ускоряется с каждым годом [9]. Оценивается, что в 2015 г. прирост установленной мощности в возобновляемой электроэнергетике составил около 147 ГВт и возобновляемого теплоснабжения около 38 ГВт(т).

Как прогнозирует Всемирное энергетическое агентство [10], в ближайшие десятилетия возможна существенная трансформация мировой структуры генерации электрической энергии, которая приведет от монополии ископаемых к более равномерному распределению с приблизительно равными долями различных первичных источников энергии (рисунок 1).

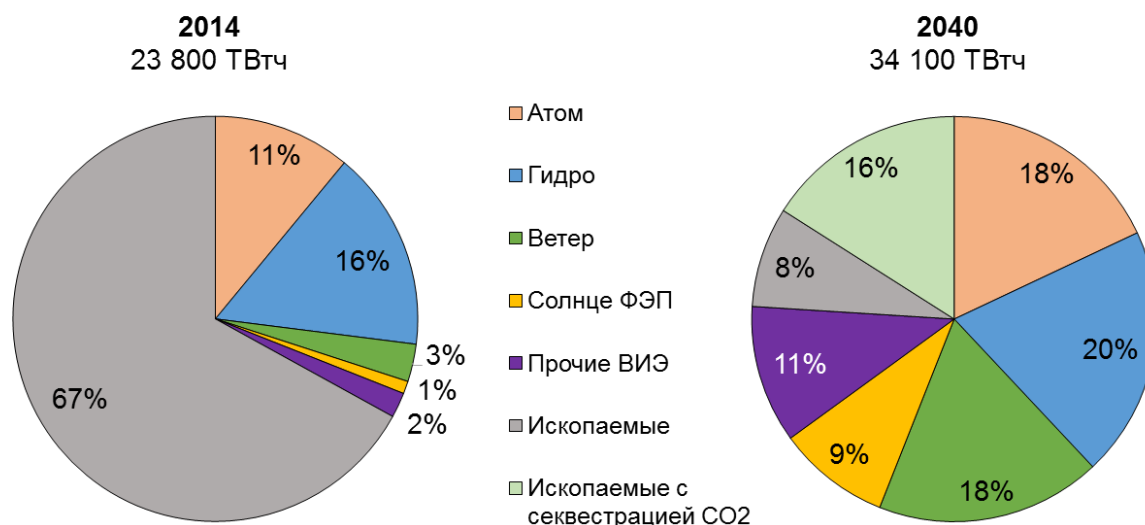


Рисунок 1 – Доли первичных источников энергии в генерации электроэнергии в 2014 и 2040 гг. по данным [10]

Уже сейчас ежегодные инвестиции в развитие ВИЭ составляют 283 млрд. долл. США, в то время как ископаемые топлива привлекают 1112 млрд. долл. США ежегодно, в будущем к 2040 г. возможен сценарий практически равного перераспределение инвестиций в пропорции 503 млрд. долл. США на ВИЭ против 691 млрд. долл. США на ископаемые [10].

Две характерных черты электрической энергии как энергоносителя приводят ко все возрастающей нужде в создании современных и эффективных систем хранения энергии [11]:

- Электричество потребляется одновременно с генерацией, достаточное количество электрической энергии должно быть предоставлено потребителю, чтобы удовлетворить переменное потребление. Разбаланс между поставкой и потреблением может снизить стабильность и качество (напряжение и частоту) электроснабжения;
- Традиционно электроэнергия производится вдали от тех мест, где она потребляется. Генерирующие мощности и потребители объединены в энергетическую систему с помощью сетей, качество и пропускная способность передающих сетей могут существенно влиять на стабильность и качество (напряжение и частоту) электроснабжения.

Графики потребления и генерации для многих типов вариации, таких как сезонная, недельная и т.д., достаточно легко предсказуемы и могут быть учтены в планировании на многие месяцы вперед. В свою очередь вариация, связанная с изменением погодных условий, сказывается не только на графике потребления, но и на графике генерации, и для нее долговременный прогноз не возможен. Как видно из таблицы 1 солнечная и ветровая энергетика характеризуются низкими коэффициентами использования установленной мощности. Таким образом, обеспечение качества электроснабжения при широком распространении ВИЭ должно быть укреплено в этом случае системами хранения энергии.

Таблица 1 – Коэффициент использования установленной мощности по видам энергоресурсов [12]

	Уголь	Природный газ	Нефть	Атом	Гидро	Солнце и ветер
Япония	62%	44%	26%	48%	40%	15%
Южная Корея	82%	40%	43%	88%	25%	16%
Центральная и Южная Америка	43%	31%	53%	80%	57%	26%
США	66%	26%	13%	90%	40%	27%
Россия	38%	52%	66%	80%	40%	3%
Мексика/Чили	64%	51%	40%	73%	37%	23%
Китай	54%	19%	18%	83%	37%	18%
Канада	62%	29%	20%	78%	56%	26%
Индия	60%	50%	35%	59%	34%	18%
Европа (ОЭСР)	51%	39%	19%	77%	40%	18%
Европа (не-ОЭСР) и Евразия	41%	43%	10%	77%	34%	14%
Бразилия	44%	29%	28%	85%	56%	24%
Ближний Восток	21%	39%	84%	9%	15%	23%
Африка	73%	44%	54%	79%	49%	27%
Азия (не-ОЭСР)	62%	42%	34%	88%	38%	22%
Австралия/Новая Зеландия	65%	31%	33%		32%	25%

Возобновляемой энергетике в России трудно конкурировать с традиционной генерацией как на оптовом, так и на розничном рынке электроэнергии. Стоимость возобновляемой энергии снижается, отмечается, что цена на рынке Европейского союза возобновляемого электричества опустилась до 12.5 евроцентов/кВтч [13], согласно прогнозам Международного энергетического агентства (IEA) величина нормированного тарифа на возобновляемую энергию будет снижаться (см. в таблице 2 прогноз IEA по нормированным тарифам для солнечной энергетике), и количество стран с достигнутым сетевым паритетом для ВИЭ будет неуклонно расти. Однако, для России характерны низкие цены на рынке электроэнергии, например, в мае 2016 г. по данным системного оператора для 1-й ценовой зоны средняя цена за 1 МВтч колебалась в диапазоне 10...20 USD/МВтч, а для 2-й ценовой зоны в диапазоне 5...15 USD/МВтч.

Таблица 2 - Нормированный тариф (LCOE) для вводимых в эксплуатацию фотоэлектрических электростанций, прогноз до 2050 г. [14]

USD/МВтч	2013	2020	2025	2030	2035	2040	2045	2050
крупномасштабные станции								
Минимальный	119	96	71	56	48	45	42	40
Средний	177	133	96	81	72	68	59	56
Максимальный	318	250	180	139	119	109	104	97
малые установки (для монтажа на крыше)								
Минимальный	135	108	80	63	55	51	48	45
Средний	201	157	121	102	96	91	82	78
Максимальный	539	422	301	231	197	180	171	159

В этих условиях единственным российским рынком, на котором возможна конкуренция ВИЭ и традиционной генерации остается энергоснабжение изолированных районов. Для России этот рынок громаден. Практически 70% территории нашей страны,

более 20 млн. населения и 15% основных фондов находятся вне Единой энергетической системы, электроэнергия там поставляется по регулируемым сильно субсидированным тарифам. Например, в Якутии среднеотпускные тарифы на электрическую энергию составляли в 2015 г. более 31 руб./кВтч, при этом населению электроэнергия поставляется по тарифам менее 5 руб./кВт, что приводит к многомиллиардным субсидиям на покрытие разницы тарифов.

Изменение структуры сетевой генерации при внедрении ВИЭ приведет к повышению требований к функционированию и устойчивости сети, а также создает новые вызовы к развитию технологий аккумулирования энергии.

Повышение устойчивости сети, создание дружественных к требованиям сети солнечных и ветровых электростанций, обеспечение доступности электростанций, готовых включиться в поддержание уровня мощности за короткий период времени могут быть эффективны только до того момента, когда ВИЭ достигнут 25% доли в генерации.

В системах с большей долей ВИЭ либо нужно отключать возобновляемую генерацию во время избытка мощности или снижения потребления, либо устанавливать крупномасштабные системы аккумулирования энергии.

Системы аккумулирования энергии

Хранение энергии возможно с использованием различных физических принципов, выделяют следующие способы преобразования электрической энергии для ее аккумулирования (подробный обзор представлен, например, в [15 - 21]):

- Механическая, в том числе маховики (вращение), гидроаккумулирование (потенциальная энергия) ГАЭС, сжатый воздух (давление) ПАЭС
- Химическая энергия, в том числе водород, энергоемкие материалы (алюминий, органические соединения и т.д.), биодизель, биотопливо;
- Электрохимические источники, в том числе батареи различных типов АКБ, суперконденсаторы;
- Магнитная энергия, в том числе сверхпроводящие магнитные системы СПМС
- Криогенные системы, включая системы хранения на жидком воздухе

Увеличение использования возобновляемых источников в энергетике требует эволюции энергетических систем [20]. В настоящее время мировая мощность систем аккумулирования энергии оценивается в 3% (150 ГВт) от общей генерации электроэнергии, причем на 95% эти мощности обеспечиваются за счет единственной технологии – гидроаккумулирующих станций [10].

Распределенная генерация за счет солнечных энергоустановок киловаттного класса мощности использует системы аккумулирования энергии с применением химических источников тока. Сравнение доступных на данный момент коммерческих технологий АКБ показывает, что наиболее подходящими для солнечных установок являются свинцово-кислотные и литий-ионные батареи, например, в работе [18] выполнен анализ применения различных типов АКБ совместно с солнечной батареей мощностью 300 Вт, показано, что цена хранения энергии в свинцовых и литий-ионных АКБ оказывается наименьшей, при этом свинцовые аккумуляторы требуют наименьших капитальных вложений, а литий-ионные – наименьшей стоимостью эксплуатации. Для более мощных систем, подключенных к сетям общего пользования предлагается использование NaS АКБ [19]. Анализ современного состояния и перспектив применения АКБ, выполненный в [22], показал, что применение химических источников тока имеет свои пределы. Современные коммерческие системы на свинцовых и литий-ионных батареях эффективны в узком диапазоне параметра *энергия/мощность* и применимы только для непродолжительной работы от нескольких минут до нескольких часов, для относительно продолжительной работы (несколько часов) могут быть пригодны перспективные

батареи натрий-серного или ванадий-редоксного типа, однако они находятся на стадии разработки и еще не коммерциализированы (особенно это касается ванадиевых батарей).

Водородное аккумулирование энергии

Обычно водородное аккумулирование энергии рассматривается в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку [2]. Относительно применения с ВИЭ эта цепочка сводится как правило к получению водорода путем электролиза, хранению водорода в сжатом или твердофазном связанном виде и получению электрической энергии с использованием электрохимических генераторов (топливных элементов) или водородосжигающих установок (включая двигатели внутреннего сгорания) [23 - 26]. Подобная система рассматривается в качестве буфера между электрической сетью и ВИЭ и предназначена не только для долговременного хранения энергии, но и для сглаживания существенных пульсаций, связанных с переменным характером ВИЭ.

Водород можно хранить либо в чистом виде, либо в виде химических соединений с высоким содержанием водорода, из которых, при необходимости, он может быть легко получен непосредственно на борту транспортного средства в одном из следующих процессов:

Изменение параметров или агрегатного состояния водорода:

- сжатие газа или комбинированный процесс сжатия и охлаждения;
- ожижение водорода. Водород, обладающий низкой критической температурой, необходимо охлаждать до температуры ниже 20 К, чтобы сохранять его в жидком состоянии в сосудах без избыточного давления.

Соединение водорода с другими веществами:

- адсорбция газообразного водорода некоторым подходящим адсорбентом, например, активированным углем;
- образование соединений с высоким содержанием водорода. Такими соединениями могут быть:
 - соединения с сильной водородной связью, требующие реализации относительно сложных химических процессов для получения водорода. К таким соединениям можно отнести, например, метанол, этанол, аммиак, а также воду, которую можно рассматривать как «носитель» водорода;
 - соединения, которые могут быть обратимо преобразованы в другие вещества с более высоким (или низким) содержанием водорода;
 - гидриды металлов, то есть соединения «металл»-«водород», обладающие свойством обратимо абсорбировать и десорбировать водород при изменении температуры.

Характеристики первичных источников энергии и графиков потребления оказывают существенное влияние на основные технические и экономические характеристики как отдельных агрегатов, так и системы аккумулирования. Среди прочих технологий хранения энергии водородное аккумулирование отличается относительно низким КПД (40...60%), однако этот недостаток компенсируется достоинствами водородных систем, среди которых выделяются возможность длительного хранения энергии без потерь, что недостижимо для химических источников тока, высокая плотность хранения энергии и малые капитальные затраты по сравнению с ГАЭС и ПАЭС.

В частности, при суточном хранении водорода в металлгидридной системе и производстве электроэнергии для конечного потребителя с использованием ТПТЭ часть стоимости электроэнергии, связанная с хранением водорода, составляет около 1.2 цента США/кВт·ч, а при хранении водорода в течение 30 суток – 12 центов США/кВт·ч. Полная стоимость пиковой электроэнергии в зависимости от режимов и методов хранения и потребления водорода изменяется от 19 до 60 центов США за кВт·ч [27; 28].

Получение водорода

Известны различные способы производства водорода, начиная от традиционных, таких как электролиз воды и конверсия углеводородов, и кончая биологическими методами, когда водород выделяется специально подобранными микроорганизмами (см. рисунок 2). В мире промышленным способом производится порядка 50-60 млн.т. водорода, при этом практически 95% производимого водорода получается из углеродосодержащего сырья, в первую очередь ископаемого – природного газа и угля, а также нефтепродуктов. Большая часть производимого водорода является побочным продуктом переработки нефти и используется на месте производства в технологической цепочке. Например, в ЕС в 2006 г. 42% водорода производилось из нефтепродуктов и 47% потреблялось на нефтепереработку. Вторым основным источником водорода является природный газ (метан), а сферой потребления – производство аммиака. Энергетическое потребление водорода в настоящее время мало.

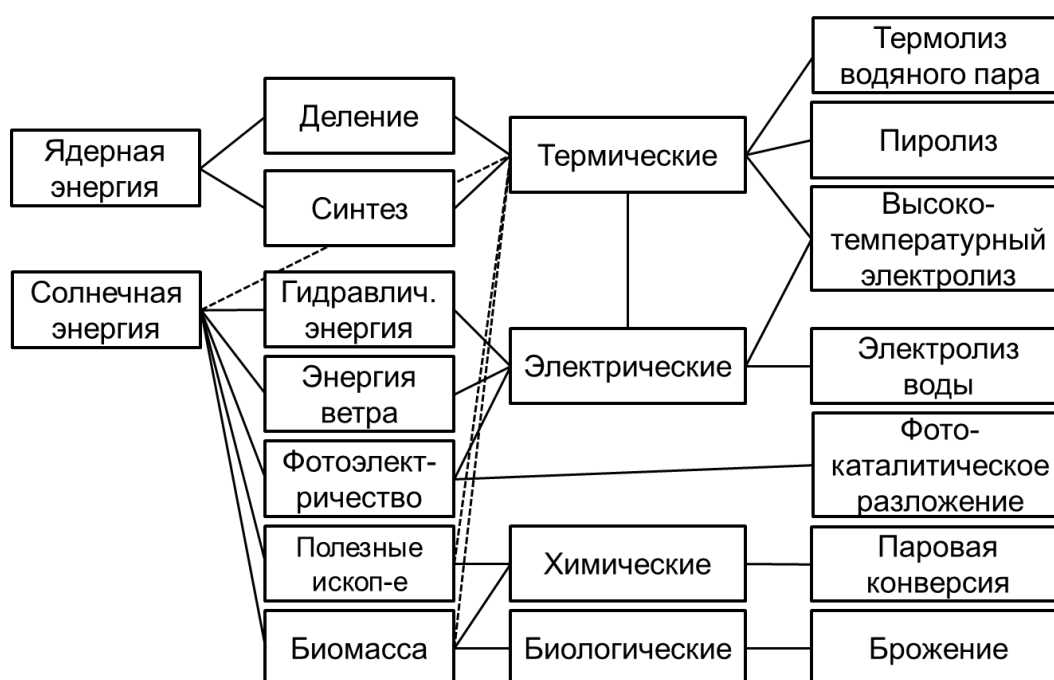


Рисунок 2 – Основные методы получения водорода

Ключевые технологии получения водорода из углеводородов, угля и биомассы включают:

1. Конверсия (в том числе паровая конверсия steam reforming – SR, метана – SMR);
2. Частичное окисление (Partial oxidation POX) и Автотермическая конверсия (Autothermal reforming ATR).
3. Газификация
4. Биологические методы (ферментация, фотолиз)

Термохимические методы 1)-3) основаны на промежуточном получении синтез-газа, представляющего собой смесь монооксида углерода и водорода в пропорциях до 1:3 (стехиометрическое соотношение для метана).

При получении водорода из исходного сырья возможно получение промежуточных продуктов, таких как синтетические жидкие топлива, биогаз и проч. с применением таких методов как пиролиз, торрефикация, гидролиз, этерификация, анаэробное сбраживание, алкогольная ферментация и т.д. Эти промежуточные продукты могут быть переработаны в водород с применением упомянутых выше пяти основных методов.

Для получения водорода может быть использован электролиз воды, основные виды электролиза отличаются типом носителей заряда, такими как гидроксид-ионы в щелочном электролизе воды и протоны в кислотном. Высокопроизводительные щелочные и твердополимерные (PEM) электролизные системы производятся в настоящее время многими зарубежными компаниями, такими как CETH2/Areva H2Gen, Hydrotechnik, Hydrogenics, ITM Power, McPhy Energy, NEL, Next Hydrogen, PERIC, Siemens. По состоянию на первую половину 2014 г. на рынке были представлены электролизеры мощностью 0.35-3.35 МВт (щелочные КОН) и 0.45-2.5 МВт (PEM). Каждый электролизер оснащается вспомогательными системами водоподготовки, охлаждения и очистки до 99.999%, срок эксплуатации стеков до замены составляет 6-11 лет, КПД по нижней теплоте сгорания водорода на начало эксплуатации находится в диапазоне 52%-62% для щелочных электролизеров и 67-64% для твердополимерных, которые характеризуются большей скоростью деградации, чем щелочные [29].

Очистка – важная и затратная часть процесса производства водорода. Например, при крупномасштабном производстве водорода очистка требует, как минимум 50%, а иногда и до 80% от общих капвложений в процесс. При производстве водорода методом паровой конверсии энергозатраты составляют порядка 131 МДж/кг, а затраты на очистку могут достигать 29 МДж/кг [30].

Можно выделить следующие основные способы очистки водорода от примесей:

1. Адсорбция прочих газов, с получением водорода как продукта;
2. Абсорбция (физическая или химическая) CO_2 , с получением углекислоты как продукта
3. Мембранная очистка
4. Криогенное разделение
5. Селективная абсорбция водорода

Традиционно водород хранится в сжатом виде, в настоящее время разработаны и коммерциализированы системы хранения с давлением свыше 70 МПа. Относительно низкое давление получаемого водорода приводит к необходимости использования компрессора, что приводит к росту энергозатрат на производство конечного продукта. В настоящее время водород сжимается преимущественно с помощью поршневых компрессоров, обладающих низкой эффективностью. Например, адиабатный КПД компрессора для водородной заправочной станции производительностью 1000 кг/сут составляет 56% и КПД мотора 92%. В результате почти 11.3% энергии водорода на заправке тратится на его компрессию [31].

Водородные энергоустановки

Для производства энергии в современной распределенной энергетике и системах аккумулирования предлагается использовать водородные топливные элементы – химические источники тока (ХИТ), способные преобразовывать химическую энергию в электрическую энергию при электрохимических процессах из постоянно поступающих активных веществ: водорода и окислителя. В отличие от гальванических элементов ТЭ могут работать до тех пор, пока осуществляется подвод реагентов (топлива и окислителя) и отвод продуктов реакции.

Можно выделить следующие типы топливных элементов, отличающихся используемым электролитом и, соответственно, анодными и катодными реакциями.

- ЩТЭ (AFC) Топливные элементы с щелочным электролитом
- МТЭ (DMFC) Метанольные топливные элементы
- РКТЭ (MCFC) Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом
- КТЭ (Acidic FC) Топливные элементы с кислотным электролитом
- ФКТЭ (PAFC) Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом

- ТОТЭ (SOFC) Топливные элементы с твердооксидным электролитом
 - ТПТЭ (PEM FC) Топливные элементы с твердополимерным электролитом
- Традиционно выделяют три основных области применения топливных элементов:
- Портативные, уровень мощности 1 В – 20 кВт, PEM FC, DMFC. Представляют собой устройства либо встроенные, либо предназначенные для зарядки переносной техники, включая вспомогательные системы электропитания для спец транспорта, освещения, военных применений, переносной электроники и т.п.
 - Стационарные установки, уровень мощности 0.5 кВт – 400 кВт, PEM FC, MCFC, AFC, SOFC, PAFC. Энергоустановки для производства электрической и иногда тепловой энергии в стационарном исполнении для бесперебойного энергоснабжения, малой и крупномасштабной когенерации.
 - Транспортные применения, 1 кВт – 100 кВт, PEM FC, DMFC. Основные или вспомогательные устройства для обеспечения движущей силы транспортных средств, легковых автомобилей (FCEV – электромобили с топливными элементами), автобусы, грузовики, погрузчики.

В таблице 3 Таблица собраны данные по развитию рынка топливных элементов в зависимости от области применения, региона производства и типу. Северная Америка включает США и Канаду, Европа включает все европейские страны за исключением России и Турции, Азия не включает Россию, Турцию, Ближний и Средний Восток, которые вместе со всеми остальными странами и континентами объединены в регион Остальной мир.

Таблица 3 – Распределение поставок топливных элементов по приложениям, региону и типу ТЭ [32]

Источник	Fuel Cell Today				E4tech	
По приложениям, тыс. ед.						
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Портативные	6.8	6.9	18.9	13	21.2	17.6
Стационарные	8.3	16.1	24.1	51.8	39.5	49
Транспорт	2.6	1.6	2.7	2	2.9	4.9
ВСЕГО	17.7	24.6	45.7	66.8	63.6	71.5
По регионам, тыс. ед.						
тыс. единиц	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Европа	4.8	3.9	9.7	6	5.6	8.3
Сев. Америка	3.3	3.3	6.8	8.7	16.9	15.7
Азия	9.5	17	28	51.1	39.3	46.6
Ост. Мир	0.1	0.4	1.2	1	1.8	0.9
ВСЕГО	17.7	24.6	45.7	66.8	63.6	71.5
По типу ТЭ, тыс. ед.						
тыс. единиц	2010	2011	2012	2013	2014	2015
PEMFC	10.9	20.4	40.4	58.7	58.4	63.8
DMFC	6.7	3.6	3	2.6	2.5	2.2
PAFC	0	0	0	0	0	0.1
SOFC	0.1	0.6	2.3	5.5	2.7	5.4
MCFC	0	0	0	0	0.1	0.1
AFC	0	0	0	0	0	0
ВСЕГО	17.7	24.6	45.7	66.8	63.6	71.5

Создание топливных элементов высокой мощности наталкивается на множество препятствий, связанных с трудностью масштабирования технологии. Существует фундаментальное ограничение на рост мощности ТЭ, вызванное тем, что перенос энергии через электролит связано с процессами диффузии. Таким образом, рост мощности приводит к резкому увеличению площади поверхности электродов и мембран, что катастрофически увеличивает материалоемкость, сложность и снижает надежность энергоустановок [33]. Таких ограничений не возникает при использовании водорода в паросиловом цикле. Получение пара в водородо-кислородных парогенераторах [34] не только повышает компактность и маневренность энергоустановок, но и способствует росту КПД за счет использования высокотемпературного пара, в то время как КПД топливных элементов с ростом температуры падает.

В качестве базовых принципов для разработки водородо-кислородных парогенераторов и парогенераторов используются технологии ракетостроения и газотурбостроения, являющиеся хорошо развитыми на данный момент в ряде стран. В частности экспериментальные образцы с использованием ракетных технологий созданы в России и Германии, а с использованием газотурбинных технологий в Японии. Основными особенностями экспериментальных образцов являются:

- высокая удельная мощность, достигающая 100 МВт (т)/м³;
- низкое содержание недогоревших компонентов водорода и кислорода на выходе (менее 2 % (об.);
- широкий диапазон мощности созданных экспериментальных моделей (от 20 кВт (т) до 40 МВт (т));
- минимальное время запуска и выхода на рабочий режим (менее 10 сек);
- использование в качестве охладителя и балластировочного компонента – воды;
- возможность работы как на газообразных, так и на жидких компонентах окислителя.

Преимущества водородо-кислородных парогенераторов перед традиционными представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Сравнение характеристик водородо-кислородных и традиционных парогенераторов мегаваттного класса

	Водородо-кислородные	Традиционные (нефть, газ, уголь)
Макс. температура	1000-1700 °С	500-600 °С
Теплообмен	смешиванием	через стенку
КПД	98-99,5%	90-94 %
Удельная мощность	> 2000 МВт/м ³	< 0.2 МВт/м ³
Материалоемкость	< 2 кг/МВт	> 2000 кг/МВт
Время старта	< 5 сек	часы
Загрязнение	Нет	CO ₂ , NO _x , SO _x и т.д.

Направления развития водородных энергетических технологий

Анализ публикационной активности International Journal of Hydrogen Energy за последние годы показывает, что в список наиболее цитируемых публикаций входят обзорные статьи по развитию технологий твердополимерного электролиза воды, пилотным проектам технологии P2G и производства водорода за счет ВИЭ, созданию топливных элементов различных типов, в том числе поиска дешевых катализаторов для твердополимерных топливных элементов.

Как отмечают исследователи [35] в настоящее время концепция Smart-Grid в основном рассматривается с точки зрения электрических сетей, хотя в будущем это будет объединение электрической, топливной и тепловой сетей. Международное энергетическое агентство рассматривает водород как связующее звено между этими сетями [36] (см. рисунок 3).

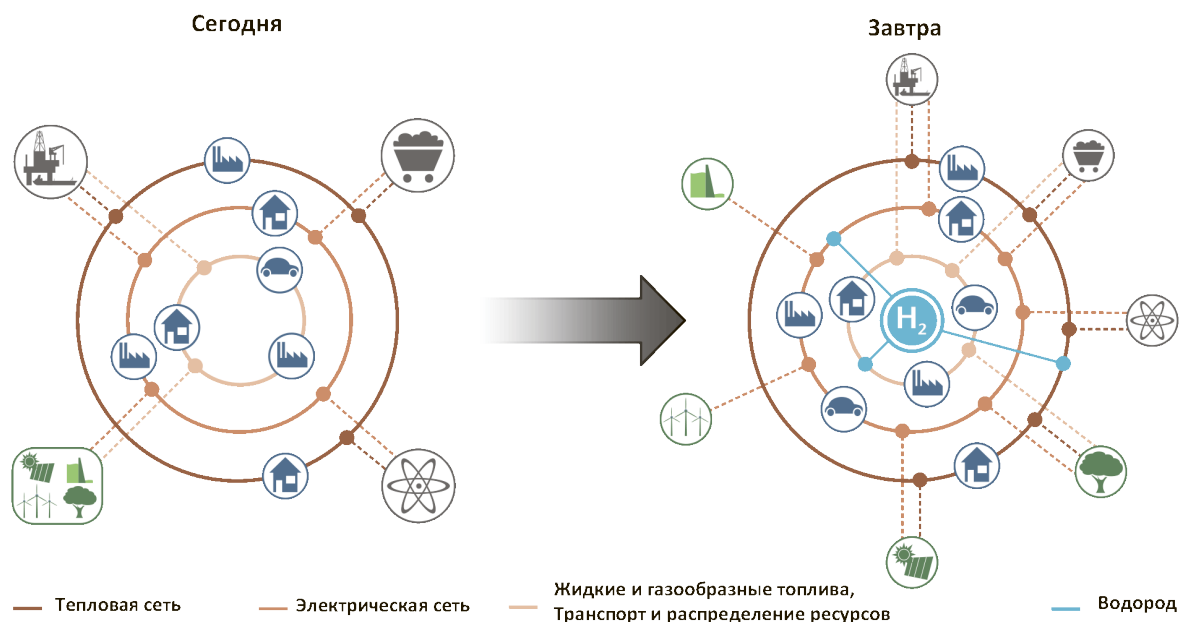


Рисунок 3 – Энергосистемы сегодняшнего и завтрашнего дня [36]

Крупномасштабное хранение энергии с помощью водорода рассматривается как часть следующих концепций:

- Power-to-Power (электроэнергия-в-электроэнергию) с хранением водорода как в газообразном состоянии (в том числе в подземных газохранилищах), так и в связанном состоянии, в том числе в гидридах металлов;
- Power-to-Gas электроэнергия-в-газ, включающая добавление водорода в существующую инфраструктуру для природного газа (обогащенный водородом природный газ), а также создание синтетического метана из водорода (метанизация).

Концепция Power-to-Gas рассматривается как самый простой и быстрый способ создания крупномасштабного рынка водорода. Самый дешевый способ транспортировки водорода: по трубопроводу в смеси с природным газом. Поскольку прокладка новых газопроводов требует значительных капитальных затрат (порядка 1 млн. \$/милю в США) именно этот способ рассматривается как основной в настоящее время и в ближайшем будущем.

Плюсы этого решения основаны на относительной дешевизне технологии, использовании существующей инфраструктуры природного газа, при этом безопасность транспортировки водорода находится на том же уровне, что и ПГ, проницаемость газовых труб в диапазоне от 1.4...7 бар достаточно мала и добавка водорода уменьшает вероятность конденсации тяжелых углеводородов в трубах.

В то же время есть и недостатки, в первую очередь необходимость разделения газов, что приводит к затратам 20...30% водорода на разделение (+25..50% к стоимости), одорант меркаптан содержит серу и от него необходима дополнительная очистка существуют ограничения на теплотворную способность газа (число Воббе).

В настоящее время в Европейском союзе идет большая работа по созданию демонстрационных проектов в рамках этой концепции.

Благодаря высокому КПД энергоустановки на базе топливных элементов рассматриваются в качестве перспективных источников энергии в киловаттном классе мощности (см. таблицу 5). Такие энергоустановки требуют использования водорода чистотой выше 99.9%. Поэтому при использовании в автономных системах низкотемпературных топливных элементов может оказаться необходимой доочистка водорода. В настоящее время созданы эффективные электролизеры на повышенные давления с КПД $> 75\%$ и энергозатратами (4.2-4.4) кВтч/нм³ и низкотемпературные топливные элементы (с твердополимерным и щелочным электролитом) с КПД более 55% [24]. Для комбинации «электролизер – топливный элемент» коэффициент рекуперации электроэнергии может составлять более 40%, что вполне приемлемо для энергоустановок на основе ВИЭ. При разработке таких систем аккумулирования электроэнергии основные научно-технические барьеры связаны с созданием энергоэффективных систем очистки и хранения водорода, интегрированных с топливными элементами.

Среди разрабатываемых новых технологий и устройств очистки и хранения водорода для автономной энергетики экономически приемлемыми и безопасными могут стать устройства и системы, основанные на использовании обратимых металлгидридов (МГ) – интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород [37; 38]. При этом основная масса водорода в системе находится в связанном твердофазном состоянии, что обеспечивает повышенную безопасность при эксплуатации. Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью вариации их состава позволяет использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, создания термохимических тепловых насосов и водородных компрессоров [39; 40].

Таблица 5 – Сравнение различных технологии аккумулирования энергии для систем киловаттного класса

Характеристики для систем киловаттного класса	Аналог – АКБ	Аналог – ДГУ	Водородное аккумулирование
Время автономности	< 0,5 ч	> 1 ч	>1 ч
Коэффициент готовности, %	>99	<90	>95
Суточные потери, %	0,5	нет	нет
КПД, %	60...90	15...25	35...50
Зависимость от привозного топлива	нет	да	нет
Необходимость кондиционирования воздуха	да	нет	нет
Уровень шума	низкий	высокий	низкий
Необходимость регулярного обслуживания	высокая	высокая	низкая
Экологическая чистота	нет	нет	да

Разрабатываемые методы водородного аккумулирования энергии с использованием гидридов металлов должны превзойти мировой уровень по времени автономной работы, экологической чистоте и безопасности хранения водорода за счет использования металлгидридных технологий [41]. Повышение эффективности работы водородных

систем аккумулирования энергии связано со снижением энергетических затрат при получении, очистке и хранении водорода. Современные системы ожижения водорода требуют затрат до 30-40% (10-13 кВтч/кг H₂) общей химической энергии хранимого водорода (по низшей теплоте сгорания), и системы компримирования водорода до 350-750 бар требуют до 20% (6.4 кВтч/кг H₂), при этом эксплуатация таких систем в энергоустановках автономной и распределенной энергетики затруднена из-за высоких затрат на криогенное оборудование или трубопроводную арматуру высокого давления, обеспечения безопасности затрат на обучение и подготовку обслуживающего персонала.

Анализ публикационной активности за последние 20 лет показал, что в начале 2000-х годов произошел резкий всплеск научной активности в области технологий производства водорода. При этом после начала мирового финансового кризиса на рубеже 2010 г. отмечен резкий переход к стабилизации количества статей за исключением резкого роста интереса к технологиям получения водорода электролизом воды (рисунок 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшим интересом исследователей пользуются технологии биоводорода. Несмотря на то, что биологическое производство водорода далеко от внедрения в практику, количество публикаций на эту тему превосходит количество опубликованных работ по термохимическим методам получения водорода.

На рисунке 5 представлено распределение количества опубликованных работ по странам. Здесь с существенным отрывом лидируют исследователи из КНР, второе место принадлежит США, Россия занимает 19-е место. Для успешного развития инновационной экономики российским исследователям надо преодолеть этот разрыв.

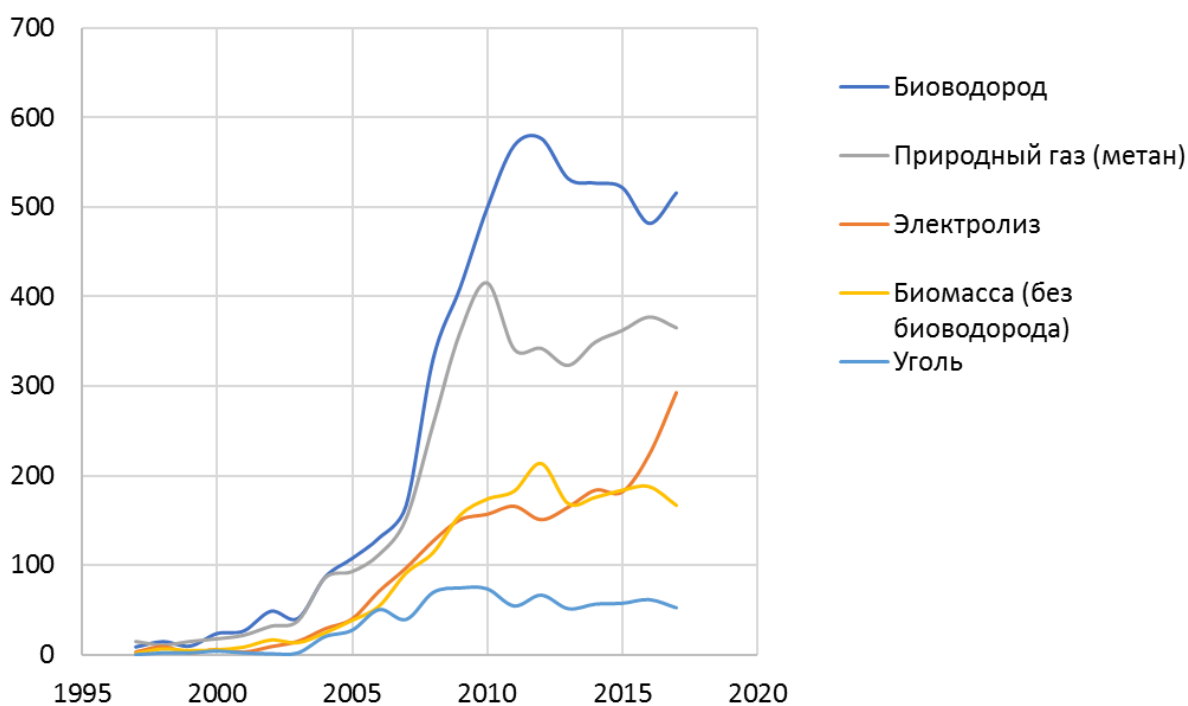


Рисунок 4 – Публикационная активность по типам технологий производства водорода в 1997-2017 гг. по данным Scopus

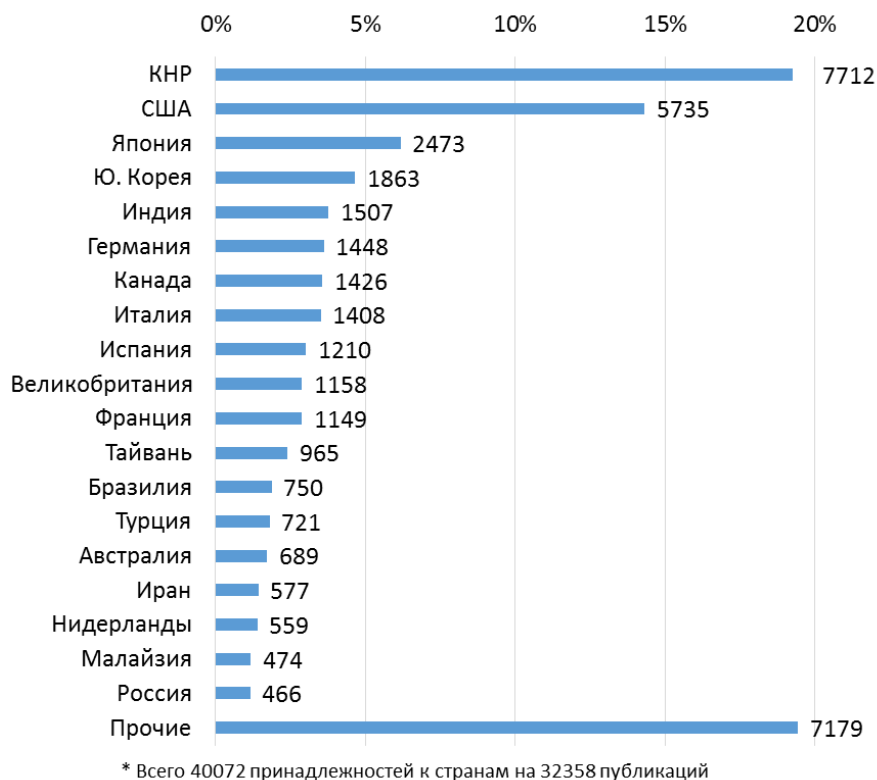


Рисунок 5 – Публикационная активность в области производства водорода в 1997-2017 гг. по данным Scopus

Выводы

Выполнен обзор современного состояния и ближайших перспектив развития водородных энергетических технологий. В настоящее время мировая энергетика переживает период важных структурных изменений, связанных с увеличением доли ВИЭ и распределенной генерации в общем энергетическом балансе. Повышение устойчивости сети, создание дружественных к требованиям сети солнечных и ветровых электростанций, обеспечение доступности электростанций, готовых включиться в поддержание уровня мощности за короткий период времени могут быть эффективны только до того момента, когда ВИЭ достигнут 25% доли в генерации. Обеспечение качества электроснабжения при широком распространении ВИЭ должно быть укреплено развитием системам хранения энергии.

В настоящее время мировая мощность систем аккумулирования энергии оценивается в 3% (150 ГВт) от общей генерации электроэнергии, причем на 95% эти мощности обеспечиваются за счет единственной технологии – гидроаккумулирующих станций.

Водородное аккумулирование энергии в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку позволяет осуществлять долговременное аккумулирование энергии без потерь, дополняя в мегаваттном классе мощности гидроаккумулирующие системы и конкурируя в области малых мощностей с аккумуляторными системами.

Развитие водородных энергетических технологий будет способствовать развитию следующих сегментов реального сектора экономики:

- нефтедобыча и нефтепереработка;
- переработка природного газа;
- производство аммиака;
- радиоэлектронная промышленности

- пищевой промышленности;
- стекольной промышленности.

Водород найдет широкое применение в создаваемых секторах экономики, включая:

- новый экологически чистый электрический и водородный транспорт;
- аккумулирование энергии для возобновляемой энергетики;
- аккумулирование энергии в системах бесперебойного, резервного и аварийного электропитания.

Новые водородные технологии переработки биомассы будут широко применяться в секторах:

- переработки твердых бытовых отходов;
- переработки органических отходов;
- переработки сельскохозяйственных отходов

Необходимость развития новых энергетических технологий начинают осознавать и в нашей стране. Проект энергетической стратегии Российской Федерации до 2035 г. указывает на новые технологии, распространение которых раньше или позже приведет к утрате углеродной энергетикой доминирующего положения, в том числе возобновляемые источники энергии и накопители энергии, гибридные и электромобили, включая автомобили на водородном топливе, в результате потребуется ускоренное освоение совокупности перспективных групп технологий, в том числе ВИЭ, водородной энергетики, накопителей энергии и интеллектуальных сетей. Согласно указу № 642 Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. в ближайшие 10 - 15 лет приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации следует считать те направления, которые позволят получить научные и научно-технические результаты и создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения России на внешнем рынке, и обеспечат в том числе переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01738).

Список литературы

1. Malyshenko S.P., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Nazarova O.V. Metal hydride technologies of hydrogen energy storage for independent power supply systems constructed on the basis of renewable sources of energy // Thermal Engineering (English translation of Teploenergetika). 2012. Т. 59. № 6. — С. 468-478.
2. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 264.
3. Andrews J., Shabani B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Т. 37. № 2. — С. 1184-1203.
4. Gahleitner G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Т. 38. № 5. — С. 2039-2061.
5. Emonts B., Schiebahn S., Görner K., Lindenberger D., Markewitz P., Merten F., Stolten D. Re-energizing energy supply: Electrolytically-produced hydrogen as a flexible energy storage medium and fuel for road transport // Journal of Power Sources. 2017. Т. 342. — С. 320-326.
6. Anastasiadis A.G., Konstantinopoulos S.A., Kondylis G.P., Vokas G.A., Papageorgas P. Effect of fuel cell units in economic and environmental dispatch of a Microgrid with penetration of photovoltaic and micro turbine units // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Т. 42. № 5. — С. 3479-3486.
7. Fathabadi H. Novel standalone hybrid solar/wind/fuel cell power generation system for remote areas // Solar Energy. 2017. Т. 146. — С. 30-43.

8. Проект Энергостратегии Российской Федерации на период до 2035 года (редакция от 01.02.2017) <http://minenergo.gov.ru/node/1920>. 2017.
9. REN21. Renewables 2016 Global Status Report. — Paris : REN21 Secretariat, 2016.
10. IEA. World Energy Outlook 2016. — Paris : IEA, 2016.
11. International Electrotechnical Commission. Electrical Energy Storage: White Paper. — Geneva: IEC, 2011.
12. U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2016 with Projections to 2040 www.eia.gov/forecasts/ieo. 2016.
13. Kliez M. BMW Group hydrogen fuel cell technology as a path towards zero emission mobility. WHEC2016, Zaragoza, Spain, June 13, 2016.
14. International Energy Agency. Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy - 2014 edition. — Paris: OECD/IEA, 2014.
15. Фортов В.Е., Попель О.С. Энергетика в современном мире. — Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. — 168.
16. Chen H., Cong T.N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review // Progress in Natural Science. 2009. Т. 19. № 3. — С. 291-312.
17. Beaudin M., Zareipour H., Schellenberg A., Rosehart W. Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review // Energy for Sustainable Development. 2010. Т. 14. № 4. — С. 302-314.
18. Nair N.-K.C., Garimella N. Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration // Energy and Buildings. 2010. Т. 42. № 11. — С. 2124-2130.
19. Díaz-González F., Sumper A., Gomis-Bellmunt O., Villafafila-Robles R. A review of energy storage technologies for wind power applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. Т. 16. № 4. — С. 2154-2171.
20. Ferreira H.L., Garde R., Fulli G., Kling W., Lopes J.P. Characterisation of electrical energy storage technologies // Energy. 2013. Т. 53. № 0. — С. 288-298.
21. Aneke M., Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review // Applied Energy. 2016. Т. 179. — С. 350-377.
22. Leadbetter J., Swan L.G. Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity // Journal of Power Sources. 2012. Т. 216. № 0. — С. 376-386.
23. Zoulias E.I., Lymberopoulos N. Hydrogen-based autonomous power systems: techno-economic analysis of the integration of hydrogen in autonomous power systems. : Springer, 2008.
24. Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications. Ed. Stolten D. — Weinheim, Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010. — 877.
25. Малышенко С.П. Водород как аккумулятор энергии в электроэнергетике // Российский химический журнал. 2005. Т. XLI. — С. 112-120.
26. да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие. — М. : Издательский дом МЭИ, 2010. — 704.
27. Schoenung S., Hassenzahl W. Long- vs. Short-Term Energy Storage Technologies Analysis: A Life-Cycle Cost Study. : Sandia report SAND2003-2783 2003.
28. Steward D., Saur G., Penev M., Ramsden T. Lifecycle Cost Analysis of Hydrogen Versus Other Technologies for Electrical Energy Storage. Technical Report NREL/TP-560-46719. 2009.
29. Felgenhauer M., Hamacher T. State-of-the-art of commercial electrolyzers and on-site hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Т. 40. № 5. — С. 2084-2090.
30. Gupta R.V. Hydrogen fuel: production, transport, and storage. : CRC Press, 2008.
31. DOE. Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, July 7th, 2009 2009.
32. E4tech. The Fuel Cell Industry Review <http://www.fuelcellindustryreview.com/>. 2015.
33. Malysenko S.P., Gryaznov A.N., Filatov N.I. High-pressure H₂/O₂-steam generators and their possible applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. Т. 29. № 6. — С. 589-596.
34. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Савич А.Р., Счастливец А.И., Ильичев В.А., Назарова О.В. Эффективность генерации пара в водородокислородных парогенераторах мегаваттного класса мощности // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 6. — С. 820.

-
35. Zhang X., Chan S.H., Ho H.K., Tan S.-C., Li M., Li G., Li J., Feng Z. Towards a smart energy network: The roles of fuel/electrolysis cells and technological perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Т. 40. № 21. — С. 6866-6919.
 36. International Energy Agency. *Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells - 2014 edition*. — Paris : OECD/IEA, 2014.
 37. Малышенко С.П., Назарова О.В. Аккумуляция водорода // *Атомно-водородная энергетика и технология*. Вып. 8. — М. : Энергоатомиздат, 1988. — С. 155.
 38. Verbetsky V.N., Malysenko S.P., Mitrokhin S.V., Solovei V.V., Shmal'ko Y.F. Metal hydrides: properties and practical applications. Review of the works in CIS-countries // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998. Т. 23. № 12. — С. 1165-1177.
 39. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017. Т. 27. № 1. — С. 3-20.
 40. Lototsky M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman Jr R.C. Metal hydride hydrogen compressors: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Т. 39. № 11. — С. 5818-5851.
 41. Borzenko V.I., Dunikov D.O. Feasibility analysis of a hydrogen backup power system for Russian telecom market // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Т. 891. № 1. — С. 012077.

ВОПРОСЫ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ: КЛЮЧЕВОЙ ЭЛЕМЕНТ ФОРМИРОВАНИЯ РЫНКА ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Ю. Раменский

Национальная ассоциация водородной энергетики (НАВЭ)

Технический комитет ТК 029 «Водородные технологии»

Рассмотрена действующая национальная законодательная и нормативно-техническая база водородных технологий и топливных элементов в Российской Федерации. Для коммерциализации водородных технологий в России на современном этапе ключевым является создание экономически эффективных транспортно-энергетических комплексов ВТЭК, а также международное сотрудничество в рамках технических комитетов ISO/TC 197 и IEC/TC 105 и имплементация международных стандартов в национальную и межгосударственную систему технического регулирования.

Ключевые слова: водород, стандартизация, научно-техническая политика

Национальная ассоциация водородной энергетики (НАВЭ) более 10 лет занимается формированием системы технического регулирования в области водородных технологий и топливных элементов в нашей стране, Содружестве Независимых Государств (СНГ) и странах Таможенного союза Евразийского экономического союза (ЕАЭС). В первую очередь это касается создания современной нормативно-технической базы (НТБ) гармонизированной со стандартами международных организаций в области стандартизации International Organization for Standardization (ИСО) и International Electrotechnical Commission (МЭК).

В 2008 году Росстандартом был создан Технический комитет ТК 029 «Водородные технологии», который сотрудничает с указанными международными организациями. ТК 029 разработал 33 национальных и межгосударственных стандарта, большинство из которых идентичны международным стандартам ИСО и МЭК.

Российская Федерация является одним из лидеров в области крупно-тоннажного производства водорода в химии, нефтехимии, гозохимии, металлургии и др. Вместе с тем, Россия существенно отстает от передовых стран в области водородных технологий (ВТ) и топливных элементов (ТЭ), связанных с применением водорода в качестве топлива для различных энергосистем, в том числе на транспорте.

На международном рынке локомотивом коммерциализации ВТ и ТЭ являются технологии, связанные с производством, заправкой и техническим обслуживанием водородных автомобилей. На Международном экономическом форуме в Давосе (17-20 января 2017 года) 13 ведущих компаний в области водородных технологий и топливных элементов создали «Водородный совет», цель которого максимально продвигать производство водородных автомобилей во всем мире, а также создать инфраструктуру для их заправки и технического обслуживания. «Водородным советом» принято решение инвестировать €10 млрд в течение ближайших пяти лет в водородную экономику. Такая международная кооперация стала возможной благодаря наличию продвинутой международной НТБ, созданной ИСО и МЭК.

Наша страна не является лидером мирового автопрома и не ставит перед собой такой амбициозной задачи, а занимает место во втором десятке стран производителей автомобилей. В этой связи техническая политика по переводу автомобилей на водород должна строиться с учетом понимания этих обстоятельств.

Водородный автомобиль с системой топливных элементов представляет собой симбиоз электрического и газового автомобиля (газобаллонный электромобиль), в котором в качестве топлива используется водород, а инфраструктура для его заправки и технического обслуживания может использоваться для коммерциализации других водородных технологий и топливных элементов, включая автономную и аварийную

энергетику, воздушный, железнодорожный, водный транспорт, а также использование электротехнических приборов в быту.

В недалеком прошлом известны случаи при которых инновационные технологии интенсивно проникали на российский рынок, «сметая» на пути все технические барьеры, установленные архаичной НТБ предыдущих поколений. Так было, например, с информационными технологиями (персональные компьютеры, мобильные телефоны и др.).

Задача на современном этапе заключается в том, чтобы заблаговременно создать в Российской Федерации, ЕАЭС и СНГ современную НТБ водородных технологий и топливных элементов, гармонизированную с международными стандартами ИСО и МЭК, которая позволила бы обеспечить интеграцию национального рынка инновационных технологий в эту область международной торговли.

Учитывая, что водород является горючим газом, технологии, связанные с его производством, хранением, транспортированием и применением, должны учитывать требования безопасности, установленные федеральными законами, техническими регламентами, национальными стандартами и федеральными правилами безопасности такими как:

- федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 г. №116-ФЗ;
- федеральный закон «О техническом регулировании» от 27.12.2002 г. №184-ФЗ (ТР ТС 010/2011, ТР ТС 018/2011, ТР ТС 032/2013)
- федеральный закон «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015 г. №162-ФЗ

В обеспечение федерального закона от 21.07.1997 г. №116-ФЗ Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору (РОСТЕХНАДЗОР) в 2003 году утверждены Правила безопасности ПБ 03-598-03 «Правила безопасности при производстве водорода методом электролиза воды» (Постановление Госгортехнадзора от 06.06.2003 № 75).

Особое значение в формировании технической политики Российской Федерации имеет система технического регулирования Таможенного союза стран Евразийского экономического союза, в состав которого на современном этапе входят такие государства, как: Республика Беларусь (1991), Казахстан (1991), Россия (1991), Армения (2015), Киргизия (2015).

Вопросы безопасности в области технологий топливных элементов и связанных с ними водородных технологий регулируются федеральными законами от 27.12.2002 г. №184-ФЗ и от 29.06.2015 г. №162-ФЗ, также техническими регламентами, такими как:

- **ТР ТС 010/2011** Технический регламент Таможенного союза «О безопасности машин и оборудования»;
- **ТР ТС 018/2011** Технический регламент Таможенного союза «О безопасности колесных транспортных средств»;
- **ТР ТС 032/2013** Технический регламент Таможенного союза «О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением».

Национальная система стандартизации в области водородных технологий и топливных элементов ТК 029 формируется на базе международных стандартов ИСО и МЭК.

Росстандарт является коллективным членом технических комитетов ИСО «Водородные технологии» (ISO/TC 197) и МЭК «Технологии топливных элементов» (IEC/TC 105). Координационную деятельность с ИСО и МЭК со стороны Российской Федерации осуществляет секретариаты РосИСО и РосМЭК (Росстандарт), а работы по имплементации стандартов производят ТК 029 и НАВЭ.

В настоящее время ИСО и МЭК приняли более 30 стандартов, связанных с водородными технологиями и топливными элементами.

Следует учитывать, что в соответствии терминологией, принятой международным стандартом IEC /TS 62282-1:2013, автомобили на топливных элементах относятся к категории электромобилей. В этой связи, принятые Техническим комитетом TC/ISO 22 международные стандарты, касающиеся устройства электромобилей, соответственно распространяются и на транспортные средства на топливных элементах (ТСТЭ).

Техническое регулирование колесных транспортных средств (ТС), в том числе электрических ТС с энергоустановками на топливных элементах, также осуществляется ТР ТС 018/2011.

В рамках существующей системы стандартизации следует обратить внимание на ГОСТ Р 54811-2011 «Электромобили. Методы испытаний на активную и пассивную безопасность», разработанный ГНЦ РФ ФГУП НАМИ, который дает следующее определения электромобилей:

- п.3.8 **электромобиль (ЭМ):** Колесное транспортное (автотранспортное) средство категорий M_1 и N_1 по ГОСТ Р 52051, приводимое в движение одним или несколькими электрическими двигателями, получающими энергию от аккумуляторных батарей, емкостных накопителей и (или) топливных элементов, предназначенное для эксплуатации на автомобильных дорогах общего пользования и на дорогах, специально предназначенных для ЭМ. (Примечание - Троллейбусы, включая троллейбусы, в настоящем стандарте к электромобилям не относятся).
- п.3.9 **аккумуляторное электрическое дорожное транспортное средство:** ЭМ, приводимый в движение одним или несколькими электрическими двигателями, получающими энергию только от тяговых аккумуляторных батарей, установленных на этом ТС.
- п.3.10 **электромобиль с топливными элементами:** ЭМ, электрическая энергия для движения которого вырабатывается топливными элементами, установленными на ЭМ, и может накапливаться в тяговых аккумуляторных батареях или емкостных накопителях энергии, также установленных на ЭМ.

В Российской Федерации также введен ГОСТ Р 56188.1-2014/IEC/TS 62282-1:2010 «Технологии топливных элементов. Часть 1. Терминология», идентичный соответствующему международному стандарту МЭК IEC /TS 62282-1:2013, разработанный НАВЭ, из которого следует, что ТСТЭ представляет собой: – «Электрическое транспортное средство, в котором энергетическая система на топливных элементах подает питание на электродвигатель для приведения транспортного средства в движение».

Кроме того, в Российской Федерации действует система стандартов, формирующая требования связанные с оборотом как технического водорода, так и водородного топлива для различных энергоустановок, применяемых на предприятиях промышленности, энергетики, транспорта, связи, а также ЖКХ в области бытового обслуживания населения [1 -4].

Требования к техническому газообразному водороду регулируются следующими стандартами

- **ГОСТ 3022–80** «Водород технический, Технические условия» (марки – А,Б), разработан Минудобрений СССР, применяется в химической, нефтехимической, металлургической, электронной, фармацевтической, промышленности и др.
- **ГОСТ Р 51673–2000** «Водород газообразный чистый. Технические условия», разработан ФГУП НИИХИММАШ, ЗАО НТА «Наука», АО «ГИАП» (сорт – высший, первый, второй) применяется в ракетно-космической технике, хроматографии, в процессах термообработки металлопродукции.

- **ГОСТ Р 56248–2014** «Водород жидкий. Технические условия», разработанный ФКП «НИЦ РКП» и введен ТК 60 «Химия» (марки – А,Б).
- Требования к производству, хранению, транспортированию и использованию водородного топлива установлены национальными и межгосударственными стандартами, идентичными соответствующими стандартами ИСО серии ISO 14687:
- **ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012** «Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 1. Все случаи применения, кроме использования в топливных элементах с протонообменной мембраной, применяемых в дорожных транспортных средствах»;
- **ГОСТ Р 55466-2013/ISO/TS 14687-2:2008**, «Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 2. Применение водорода для топливных элементов с протонообменной мембраной дорожных транспортных средств»;
- **ГОСТ ISO 14687-3–2016** «Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 3. Применение для топливных элементов с протонообменной мембраной стационарных энергоустановок».

Существующая система стандартов классифицирует водородное топливо следующим образом:

- **Тип I, сорт А** – топливо для двигателей внутреннего сгорания, использующихся в транспортных средствах и жилищно-коммунальном хозяйстве (ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012);
- **Тип I, сорт В** – топливо для промышленного применения при производстве электроэнергии или в качестве источника тепла (ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012);
- **Тип I, сорт С** – топливо, используемое в наземных вспомогательных комплексах для воздушного и космического транспорта (ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012);
- **Тип I, сорт D** - газообразное водородное топливо для транспортных средств на топливных элементах (ТСТЭ) с протонообменной мембраной (ГОСТ Р 55466-2013/ISO/TS 14687-2:2008),
- **Тип I, сорт E** (категории 1,2,3) – газообразное водородное топливо для стационарных энергоустановок на топливных элементах в зависимости от требований, установленных изготовителем (ГОСТ ISO 14687-3–2016);
- **Тип II, сорт С** – топливо для бортовых двигательных установок воздушного и космического транспорта, электроэнергетики, наземного транспорта (ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012);
- **Тип II, сорт D** - жидкое водородное топливо для ТСТЭ с протонообменной мембраной (ГОСТ Р 55466-2013/ISO/TS 14687-2:2008);
- **Тип III** – топливо для бортовых двигательных установок воздушного и космического транспорта (ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012).
- **Водород жидкий, марка А** – в качестве рабочего тела в ЭХГ ракетно-космической техники (ГОСТ Р 56248–2014);
- **Водород жидкий, марка Б** – в качестве горючего в двигателях и силовых установках ракетно-космической и авиационной техники и др. (ГОСТ Р 56248–2014).

В таблице 1 представлены характеристики газов по ГОСТ 3022-80, ГОСТ 51673–2002, ГОСТ Р 55466-2013/ISO/TS 14687-2:2008 и ГОСТ ISO 14687-3–2016. Важно иметь в виду, что требования по качественному составу технического водорода марки А и Б, а также чистого газообразного водорода высшего, первого и второго сорта не совпадают с требованиями предъявляемыми к водородному топливу для ТСТЭ и стационарных энергоустановок с системами ТЭ. В качестве иллюстрации в таблице 1 представлены характеристики технического водорода по ГОСТ 3022-80, водорода газообразного чистого по ГОСТ 51673–2000, а также газообразного водорода типа I (сорт D),

используемого в качестве топлива для ТСТЭ и газообразного водорода типа I (сорт E, кат 3) для стационарных энергоустановок на ТЭ.

Сравнительный анализ характеристик по содержанию примесей свидетельствует о том, что газы по ГОСТ 3022-80 и по ГОСТ 51673-2000, в которых содержание CO, S, HCHO, HCOOH, NH₃ не нормируется, могут применяться в качестве топлива для ТС и стационарных энергоустановок с системами топливных элементов с оговорками, при условии дополнительного согласования производителя газов с потребителем водородного топлива концентрации примесей.

Таблица 1 - Характеристики водорода как технического газа и топлива

Наименование, характеристики	ГОСТ 3022-80		ГОСТ 51673-2000			ГОСТ Р 55466-2013	ГОСТ ISO 14687-3-2016
	Сорт А	Сорт В	Высший	Первый	Второй	Тип I	
						Сорт D	Сорт E (кат. 3)
Индекс водородного топлива (минимальная объемная концентрация, %)	99,99	99,95	99,9999	99,999	99,994	99,99	99,9
Примеси максимальное содержание, мкмоль/моль ($\mu\text{mol/mol}$)							
Общее содержание примесных газов	100	500	0,1	1	6	100	1000
Вода	20 г/м ³	20 г/м ³	0,2	2	4	5	Н/К
Общее содержание углеводов			0,3	3	20	2	2
Кислород	100	500	0,2	2	20	5	50
Аргон						100	1000
Азот							
Гелий	-	-	-	-	-		
CO ₂	-	-	-	-	-	2	2
CO	-	-	-	-	-	0,2	0,2
Сера	-	-	-	-	-	0,004	0,004
Формальдегид (HCHO)	-	-	-	-	-	0,01	0,01
Муравьиная кислота (HCOOH)	-	-	-	-	-	0,2	0,2
Аммиак (NH ₃)	-	-	-	-	-	0,1	0,1
Всего галогенированных соединений	-	-	-	-	-	0,05	0,05
Максимальный размер частиц, мкм	-	-	-	-	-	10	75
Максимальная концентрация частиц	-	-	-	-	-	1 мкг/л	1 мг/кг

Сведения о международных стандартах ИСО, соответствующих им межгосударственных стандартов ЕАЭС и национальных стандартов Российской Федерации, связанных с применением водорода на транспорте представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сведения о международных стандартах ИСО и соответствующих им национальных и межгосударственных стандартах

№№	Международный стандарт (обозначение, заглавие)	Информация о наличии соответствующего межгосударственного стандарта ЕАЭС, национального стандарта РФ
1	ISO 12619-1:2014 Road vehicles -- Compressed gaseous hydrogen (CGH2) and hydrogen/natural gas blend fuel system components -- Part 1: General requirements and definitions	ГОСТ ISO 12619-1-2017 Транспорт дорожный. Сжатый водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 1. Общие требования и определения
2	ISO 12619-2:2014 Road vehicles -- Compressed gaseous hydrogen (CGH2) and hydrogen/natural gas blend fuel system components -- Part 2: Performance and general test methods	ГОСТ ISO 12619-2-2017 Транспорт дорожный. Сжатый водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 2. Рабочие характеристики и общие методы испытания
3	ISO 12619-3:2014 Road vehicles -- Compressed gaseous hydrogen (CGH2) and hydrogen/natural gas blend fuel system components -- Part 3: Pressure regulator	ГОСТ ISO 12619-3-2017 Транспорт дорожный. Сжатый водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 3. Регулятор давления
4	ISO 13985:2006 Liquid hydrogen — Land vehicle fuel tanks	ГОСТ Р ИСО 13985-2013 Жидкий водород. Топливные баки для наземного транспорта
5	ISO/TS 15869:2009 Gaseous hydrogen and hydrogen blends — Land vehicle fuel tanks	ГОСТ Р 55891-2013/ISO/TS 15869:2009 Водород газообразный и водородные смеси. Бортовые системы хранения топлива для транспортных средств
6	ISO 23273:2013 Fuel cell road vehicles -- Safety specifications -- Protection against hydrogen hazards for vehicles fuelled with compressed hydrogen	ГОСТ ISO 23273-2015 Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования безопасности. Защита от опасностей, связанных с применением сжатого водорода в качестве автомобильного топлива
7	ISO 23828:2008 Fuel cell road vehicles — Energy consumption measurement — Vehicles fuelled with compressed hydrogen	ГОСТ Р ИСО 23828-2013 Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Измерение потребления энергии. Транспорт на сжатом водороде

Перечень стандартов, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований Технического регламента Таможенного союза «О безопасности машин и оборудования» (ТР ТС 010/2011), актуализирован решением коллегии Евразийской экономической комиссии (от 19 мая 2015 года №55) «О внесении изменений в решение комиссии Таможенного Союза от 18 октября 2011 года №823. В

перечень включен ГОСТ Р 54113-2010 «Соединительные устройства для многократной заправки сжатым водородом наземных транспортных средств».

Перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований ТС 010/2011 и осуществления оценки (подтверждения) соответствия продукции, актуализирован тем же решением коллегии Евразийской экономической комиссии от 19 мая 2015 года №55. В перечень включены следующие стандарты:

- ГОСТ Р ИСО 22734-1-2013 «Генераторы водородные на основе процесса электролиза воды. Часть 1. Промышленное и коммерческое применение»;
- ГОСТ 54110-2010 «Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 1. Безопасность»;
- ГОСТ Р 54114-2010 «Передвижные устройства и системы для хранения водорода на основе гидридов металлов» ;
- ГОСТ Р 55226-2012 «Водород газообразный. Заправочные станции».

Сведения о международных стандартах МЭК, соответствующих им межгосударственным стандартам ЕАЭС и национальные стандарты Российской Федерации, связанных с применением водорода для топливных элементов представлены в таблице 3.

Сферой деятельности МЭК в области технологий топливных элементов является стандартизация, связанная с разработкой, производством, эксплуатацией и утилизацией энергоустановок на основе топливных элементов.

В 2004 году Международной электротехнической комиссией МЭК был выпущен первый международный стандарт серии IEC 62282 «Технологии топливных элементов». Тематика по стандартизации технологий топливных элементов в МЭК находится в компетенции Технического комитета «Технологии топливных элементов» (ТС/IEC 105).

Наличие действующих национальных и межгосударственных стандартов в области водородных технологий и топливных элементов, гармонизированных с международной системой стандартизации ИСО и МЭК, дает возможность осуществить коммерциализацию ВТ и ТЭ в самое ближайшее время

В качестве пилотного проекта для опробования эффективности применения ВТ и ТЭ на транспорте может быть создание на основе международного сотрудничества водородного транспортно-энергетический комплекса (ВТЭК), включающего в себя водородные заправочные станции (ВЗС), а также парк водородных автобусов и автомобилей. Эксплуатация такого комплекса позволит осуществить публичную демонстрацию экологических и экономических преимуществ водородных транспортных средств сформировать «линейки» рабочих проектов ВТЭК разной мощности под потребности заказчиков.

В ходе реализации проекта также могут быть внедрены новые инновационные продукты, связанные с разработкой и организацией производства облегченных баллонов для хранения водорода под давлением 70 МПа, водородных заправочных колонок, передвижных водородных заправщиков, а также технологий применения водорода для нужд ЖКХ.

Участие в международном сотрудничестве в области инновационных технологий позволит учесть накопленный мировой опыт в реализации отечественных проектов.

Проект ВТЭК технологически, экономически и организационно объединяет производство, распределение и потребление водорода. При этом водород может производиться не только методом электролиза, но и с использованием технологий переработки углеводородного сырья, а также в результате утилизации дешевых отходов или побочных продуктов массовых химических производств

Важное значение для такого рода разработок имеет принятие межгосударственного стандарта ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014 «Технологии топливных элементов. Часть 2. Модули топливных элементов», применение которого дает возможность рассматривать модуль энергоустановки на ТЭ, как отдельный объект коммерциализации в различных отраслях народного хозяйства, а также экспорта за рубеж.

Таблица 3 - Сведения о международных стандартах МЭК и соответствующих им национальных и межгосударственных стандартах

№№	Международный стандарт (обозначение, заглавие)	Информация о наличии соответствующего межгосударственного стандарта ЕАЭС, национального стандарта РФ
1	IEC/TS 62282-1:2010 Fuel cell technologies – Part 1: Terminology	ГОСТ Р 56188.1-2014/IEC/TS 62282-1:2010 Технологии топливных элементов. Часть 1. Терминология
2	IEC 62282-2:2012 Fuel cell technologies - Part 2: Fuel cell modules	ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014 Технологии топливных элементов. Часть 2. Модули топливных элементов
3	IEC 62282-3-100:2012 Fuel cell technologies - Part 3-100: Stationary fuel cell power systems - Safety	ГОСТ Р МЭК 62282-3-100-2014 Технологии топливных элементов. Часть 3-100. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Безопасность
4	IEC 62282-3-200:2011 Fuel cell technologies - Part 3-200: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods	ГОСТ Р МЭК 62282-3-200-2014 Технологии топливных элементов. Часть 3-200. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик
5	IEC 62282-3-201:2013 Fuel cell technologies - Part 3-201: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods for small fuel cell power systems	ГОСТ IEC 62282-3-201-2015 Технологии топливных элементов. Часть 3-201. Стационарные энергоустановки, установки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик систем малой мощности
6	IEC 62282-3-300:2012 Fuel cell technologies - Part 3-300: Stationary fuel cell power systems - Installation	ГОСТ IEC 62282-3-300-2015 Технологии топливных элементов. Часть 3-300. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Монтаж
7	IEC 62282-4-101:2014 Fuel cell technologies - Part 4-101: Fuel cell power systems for propulsion other than road vehicles and auxiliary power units (APU) - Safety of electrically powered industrial trucks	ГОСТ IEC 62282-4-101-2017 Технологии топливных элементов. Часть 4-101. Энергоустановки на топливных элементах отличные от автомобильных и вспомогательных энергосистем. Безопасность электрического наземного транспорта промышленного назначения
8	IEC 62282-5-1:2012 Fuel cell technologies – Part 5-1. Portable fuel cell power systems. Safety	ГОСТ IEC 62282-5-1-2015 Технологии топливных элементов. Часть 5-1. Портативные энергоустановки на топливных элементах. Безопасность
9	IEC 62282-7-1:2010 Fuel cell technologies – Part 7-1: Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (PEFC)	ГОСТ IEC 72282-7-1-2016 Технологии производства топливных батарей. Часть 7-1. Топливные элементы с полимерным электролитом. Методы испытаний единичного элемента

Выводы и рекомендации

1. Действующая национальная законодательная и нормативно-техническая база формирует благоприятный инвестиционный климат для коммерциализации водородных технологий и топливных элементов в Российской Федерации.
2. Ключевым звеном коммерциализации технологий топливных элементов в России на современном этапе является создание экономически эффективных транспортно-энергетических комплексов ВТЭК, в том числе в составе электрогенерирующих объектов.
3. Реформа технического регулирования Российской Федерации создает благоприятные условия для дальнейшей модернизации нормативно-технической базы водородных технологий, устранения архаичных норм, а также формирования правоприменительной практики в области нормативно-технического регулирования водородных технологий.
4. Международное сотрудничество в рамках технических комитетов ISO/TC 197 и ИЕС/ТС 105, имплементация международных стандартов в национальную и межгосударственную систему технического регулирования являются приоритетным направлением для коммерциализации водородных технологий и топливных элементов в России.

Список литературы

1. Шелищ П.Б., Раменский А.Ю. «О состоянии и задачах стандартизации в сфере водородных технологий». Научно-технический и экономический журнал «Стандарты и качество» №10, 2009 год. Москва;
2. Раменский А.Ю. Водород в качестве топлива: Предмет и цели стандартизации. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» № 1 2015 год стр.35–44.
3. Раменский А.Ю. «Техническое регулирование водородных технологий. Применение международной нормативно-технической базы в интересах национальной инновационной политики» Журнал «GASWORLD» март-апрель стр 26-27.
4. Раменский А.Ю., Григорьев С.А. «Технологии топливных элементов: Вопросы технического регулирования», Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE) №19-20 2016, с. 107-129.
5. A. Yu. Ramenskiy, S.A. Grigoriev, E.A. Ramenskaya, A.S. Grigoriev «Technical regulation issues concerning fuel cell technologies in the Russian Federation, countries of the Eurasian Economic Union and CIS countries», International journal of hydrogen energy 42 (2017)

РАЗМЫШЛЕНИЯ О КОНЦЕПЦИИ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ

В.М. Зайченко

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва

Создание распределённых энергетических систем применительно к условиям нашей страны оказывается более выгодным с экономической точки зрения по сравнению с системами централизованного энергоснабжения. Биоэнергетика должна являться приоритетным направлением развития распределённой энергетикой для нашей страны. Задачей, которая требует незамедлительного решения для использования в нашей стране возобновляемых источников энергии, является создание технологий аккумулирования электрической энергии.

Ключевые слова: топливно-энергетический комплекс, ВИЭ, научно-техническая политика

Наверное, для каждого периода времени есть какое-то характерное выражение, в котором сосредоточен основной смысл того, что должно быть сделано в рассматриваемой области знаний, науки, техники и т.д. Для энергетики таким выражением является высказывание Шейха Ахмед Заки Ямани, которое в последнее время достаточно часто цитируется: “Каменный век кончился не потому, что кончились камни, и нефтяной век кончится не потому, что кончится нефть...”.

С 1962 г. по 1986 г. шейх Ахмед Заки Ямани занимал пост министра нефти и минеральных ресурсов Саудовской Аравии и был одним из ключевых деятелей Организации стран-экспортёров нефти (ОПЕК) в 70-е годы. Заявил он это в интервью японским журналистам по поводу 50-летия ОПЕК. Вместо прославления деятельности по поводу 50-летия ОПЕК и высказываний относительно неизменности и незыблемости влияния нефти на мировую экономику в дальнейшем шейх Ахмед Заки Ямани сказал следующее: "В результате распространения альтернативных источников спрос на нефть будет сокращаться..." [1].

К мнению Ахмеда Заки Ямани стоит прислушиваться. Один раз его действия уже привели к отрицательным последствиям для нашего государства. Имеется в виду инициатива, высказанная Ахмедом Заки Ямани, - увеличить, начиная с 1985 г. добычу нефти в 3.5 раза, в результате нефть марки Urals, которой торговал СССР, стала стоить менее 1 долл. за баррель. Это привело к коллапсу экономики Советского Союза. “США победили в холодной войне” [2]. Мы перешли к следующей фазе развития – перестройке и демократизации.

Эта статья пишется не экономистом и не политологом, а научным работником, занятым в сфере исследований, направленных на создание новых методов получения энергии. Написано, чтобы показать какое влияние может оказать на развитие нашего государства изменение приоритетов в энергетике. Вернее, несоответствие трендам, определяющим развитие мировой энергетической системы.

Наверное, сейчас есть две главные линии в анализе возможных путей развития энергетики. Одна, традиционная, заключается в определении времени, на которое нам, населению земли, хватит имеющихся запасов ископаемых топлив. Обычно ресурсообеспеченность с учётом современного уровня добычи оценивается такими цифрами: уголь – более 3000 лет; газ – 50 лет; нефть – 36 лет. Таким образом, нефть и газ к 70-му году нынешнего века должны закончиться [3]. Всемирная конференция ООН по климату [4] поставила перед мировым сообществом цель: ограничить рост глобальной температуры на планете в пределах 2°C к 2050 г. И этого можно будет достичь, использовав к 2050 г. всего около 10% от уже имеющихся на сегодня резервов! Так, в рамках обозначенных выше ограничений, примерно 80% мировых запасов угля, 50% природного газа и 30% нефти должны будут остаться вообще неиспользованными. По регионам мира это означает, что Китай и Индия не смогут добыть и использовать до 66% имеющихся у них угольных резервов, страны Африки — 85%, а США, Австралия и

страны бывшего СССР — целых 90% своих запасов угля. На Ближнем Востоке примерно 40% нефти и более 60% природного газа также останутся неиспользованными.

Итак, необходима новая концепция развития энергетики. **Надо считать, не насколько лет у нас хватит располагаемых ресурсов природных топлив, а сколько из них останутся невостребованными.** Это необходимо для того, чтобы определиться с теми запасами, которые могут быть реализованы с наименьшими затратами. Если данные подходы справедливы, то затраты на разведку новых месторождений ископаемых топлив не имеют экономического обоснования. **То есть надо финансировать не разведку и освоение новых месторождений, а исследования, направленные на создание новых методов получения энергии без использования природных ископаемых углеводородных топлив.**

Конечно, достаточно трудно считать разрабатываемые подходы полностью справедливыми, а сделанные оценки окончательными, но наличие определённых тенденций в мировой энергетической стратегии является очевидным. В рамках данных направлений нам необходимо определить свою позицию, памятуя о том, что у нас был уже опыт, когда изменения энергетической стратегии в мире привели к отрицательным последствиям для нашего государства.

В настоящее время опережающими темпами в экономически развитых странах развиваются новые технологии получения энергии, в первую очередь на базе использования возобновляемых источников. Например, в октябре 2015 г. Deutsche Bank предсказал, что все штаты в США преодолют сетевой паритет по солнечной энергии уже к 2016 г. Сетевой паритет – это состояние, когда стоимость альтернативной энергии равна традиционной. Применительно к солнечной энергетике это означает, что поставить на крышу солнечную батарею будет дешевле, чем покупать электричество у тепловых электростанций, на долю которых в США приходится 2/3 производимого в стране электричества [5].

Приведённый пример касается, как это принято сейчас называть, наших западных партнёров. Таких примеров относительно опережающего роста новых видов получения энергии в индустриально развитых странах достаточно много. А каковы перспективы развития и использования новых видов получения энергии в нашей стране? Самый главный вопрос: является ли это для нас выгодным? Вопрос, который тесно связан с экономической перспективой, это - потребление нефти и цена на нефть. Можем ли мы рассчитывать, что один из главных источников бюджетных поступлений в предыдущие годы будет сохраняться, и существующее падение цен на нефть, которое отрицательно сказывается на бюджете, не является временным. Каковы экономические приоритеты в развитии топливно-энергетического комплекса для нашей страны? Соответствуют ли они, как это говорят обычно в таких случаях, “существующим вызовам”? Тут, видимо, необходимо вести рассмотрение не только экспортных возможностей, но и внутренней политики развития отечественного топливно-энергетического комплекса.

Для этих целей воспользуемся недавно опубликованными данными по сравнительному анализу технико-экономических параметров различных типов энергоустановок [6]. Показано, что существующие проекты сооружения и реконструкции больших, системообразующих электростанций на твёрдом и газовом топливах оказываются либо неэффективными, либо реконструкция вообще приводит к тому, что дальнейшая эксплуатация электростанции оказывается убыточной. Чтобы обеспечить приемлемые значения основных критериев эффективности инвестиций в реконструкцию этих станций, приходится заключать с энергосистемами специальные Договоры о поставке мощности (ДПМ) по повышенным ценам. Только при этих особых условиях сроки окупаемости инвестиций снижаются до 15÷20 лет.

Напомним, что ДПМ – договор на поставку мощности, обеспечивающий сбыт энергии по льготным повышенным тарифам за счёт бюджетных дотаций. То есть

государство (бюджет) доплачивает производителю за выработанную энергию по тарифам на отпуск энергии в 2-2.5 раза выше рыночных для того, чтобы окупить затраты на реконструкцию действующих, либо сооружение новых электростанций в срок хотя бы 15-18 лет, то есть не более половины расчётного периода эксплуатации нового оборудования (обычно для крупных электростанций – это 40 лет). В противном случае, без ДПМ срок окупаемости газовых электростанций – около 50 лет, угольных 20-25. То есть эксплуатация данных объектов является убыточной.

Бюджетное датирование используется не только для производства электроэнергии, огромное количество отопительных котельных в нашей стране также существуют только при условии бюджетных доплат. Таким образом, энергетика теперь у нас не создаёт бюджетные отчисления, как другие производящие отрасли, а является датированной из бюджета наряду с образованием, медициной, обороной и т.д. Если одна из определяющих отраслей производства в государстве требует бюджетных дотаций, это может иметь самые отрицательные последствия для нашего государства. Выше уже было рассказано о том, как, по сути гениальная инициатива Ахмед Заки Ямани 1985 г. в области ценообразования на топливно-энергетические ресурсы, привела к краху экономики СССР. Ситуация, когда одна из ведущих отраслей промышленного производства существует за счёт бюджетных дотаций, недопустима. Необходимо принятие незамедлительных мер для исправления данной ситуации. И это может быть сделано только на базе разработки новых инновационных технических решений, которые должны быть использованы в энергетике нашей страны. При этом, учитывая традиции отечественной науки, это должны быть технические решения, которые обеспечат нам возможность занять главенствующие позиции в определённых секторах мирового рынка энергетических технологий.

В настоящее время происходит некоторая переоценка ценностей. Еще сравнительно недавно считалось, что все основные задачи энергетического обеспечения могут быть решены с использованием централизованных систем энергоснабжения. Более того, централизованное энергоснабжение рассматривалось в качестве приоритетного направления бесперебойного обеспечения энергией потребителей различного назначения.

Сегодня применительно к условиям нашей страны создание распределённых энергетических систем оказывается более выгодным с экономической точки зрения по сравнению с системами централизованного энергоснабжения. Тепловую энергию нельзя передавать на большие расстояния, в силу этих причин производство тепловой энергии должно быть расположено вблизи потребителя. Совместная выработка электрической и тепловой энергии обеспечивает более высокую степень использования топлива. С переходом на распределённое энергоснабжение возникает возможность использования местных топливно-энергетических и возобновляемых ресурсов, что обеспечит значительные экономические преимущества по отношению к централизованному энергоснабжению на базе ископаемых топлив.

Создание автономных электростанций непосредственно для энергоснабжения отдельных потребителей с экономической точки зрения оказывается более выгодным из-за большой разницы в тарифах, по которым энергорынок платит за энергию генерирующим компаниям и отпускает электроэнергию потребителям. Так, эквивалентный одноставочный тариф для платы за электроэнергию станциям лежит в диапазоне 1.3 – 1.7 руб./кВт·ч, а для реализации потребителям – в диапазоне 4 - 8 руб./кВт·ч. Поэтому предприятия, в себестоимости продукции которых затраты на электроэнергию составляют значительную величину, стремятся использовать собственные источники. Получаемая при этом электроэнергия с себестоимостью 1 - 2 руб./кВт·ч достаточно быстро окупает все затраты на создание собственных автономных электростанций.

Установки с применением газопоршневых двигателей, энергии биомассы, солнечной и ветровой энергии дают электроэнергию, себестоимость которой меньше, чем предлагаемые потребителям тарифы в энергосистеме. Сроки окупаемости инвестиций в автономные энергоисточники оказываются ниже, а индексы доходности выше, чем при сооружении традиционных электростанций большой мощности. Удельные капитальные вложения в создание автономных энергоисточников имеют, как правило, аналогичные или даже меньшие значения.

Необходимым условием перехода к новой системе энергетического обеспечения, которая должна быть экономически оправданной, является разработка новых технологий.

В области создания нового, в научной сфере, как известно, у нас существуют некоторые проблемы. Традиционно в нашей стране существовало две элиты: те, которые носили погоны и не думали особенно “о высоком”, служили царю и отечеству, а затем после некоторых трансформаций - партии и народу. Другая категория – интеллектуалы, которые создавали то, что принято называть интеллектуальной базой государственности. Каждая новая элита, приходящая к власти, первоначальной задачей считает исключение из государственной жизни существующих элит и формирование элит собственных. Поэтому первыми шагами после каждого изменения общественной структуры в нашем государстве является уничтожение и искоренение из общественной жизни армии и науки. Так было при большевиках, по такому же сценарию пошли и демократы, которым для утверждения собственных ценностей в результате перестройки и ускорения было необходимо устранить и разрушить то, что являлось основными ценностями старой государственности, среди которых наука являлась одной из основ.

Существующий кризис науки, во многом определён позицией переходного правительства младо-демократов в начале 90-х гг. Недавно, в интервью по случаю 25-летия октябрьских событий министр печати и массовой информации 1990-1992 г. М. Полторанин одной из главных причин своего разочарования действиями правительства того времени назвал плохие тексты правительственных постановлений. Написаны, сказал М. Полторанин, они были, может быть, и ничего, а перевод с английского плохой. Писались эти постановления американцами. Это является ещё одним свидетельством того, что политика, которая проводилась в эту перестроечную эпоху, разрабатывалась не у нас и не в нашу пользу. Конечно, это имеет самое непосредственное отношение к науке.

В соответствии с поставленными задачами отечественная наука во многих случаях трансформировалась в определитель качественных характеристик современных западных технологий. На самом деле, зачем нам тратить значительные ресурсы на разработку нового, когда там, у них на западе всё уже есть. Нам надо только исследовать, что они там за рубежом сделали, и на основании полученных данных выбрать наилучшие образцы и технологии, чтобы покупать только самое наилучшее. Это проще и дешевле, чем самим изобретать что-то новое.

Эта линия находила достаточно значительную поддержку в научных кругах нашей страны. Святейший Патриарх Кирилл на XX Всемирном русском народном соборе сказал, что для определённых кругов в нашей стране “западное общество неизменно является носителем передовых идей и достижений, с ним ассоциируются комфорт, материальное благополучие и научно-технический прогресс; российское же отстает в своем развитии. При этом, для того чтобы встать на «правильные» рельсы, России стоит только перенять социальное, политическое, экономическое направления развития, которые характеризуют жизнь Запада, то есть копировать существующие модели и внимательно изучать тенденции развития западного общества. Как показала история, такой подход «догоняющего развития» едва ли можно назвать отвечающим национальным интересам...”[7]. Приверженность к использованию западных решений

сыграла значительную отрицательную роль для многих направлений деятельности, в том числе и для нашей науки.

Высказывание Святейшего Патриарха здесь приведено неслучайно. В старину было такое правило в России, что перед свершением каких-то больших событий необходимо получить благословение церкви. Так было всегда. Князя, отправляясь на войну, обязательно просили церковного благословения, и считалось, что только с этим благословением можно было рассчитывать на удачу. Вообще говоря, было бы неплохо к этой практике вернуться, в том числе и в научной сфере. В этом случае, как представляется, наш путь к научным свершениям был бы несколько более прямым.

Сейчас происходит возвращение к исконным ценностям, которые были характерны для русского государства. В первую очередь это касается армии. Несомненно, следующим шагом речь пойдет о науке. При этом наука может сыграть значительную роль в становлении отечественной экономики. Традиционно российская наука была знаменита тем, что разрабатывала оригинальные решения, не имеющие аналогов в мировой практике. Это, вроде как присуще российскому мышлению и было во все времена существования нашего государства. Были какие-то переходные процессы, когда эта способность нивелировалась из-за отсутствия необходимых условий существования, но, в конце концов, всё возвращалось на круги своя. То же самое будет и в сегодняшней ситуации.

Применительно к проблеме разработки и создания новых энергетических технологий, несмотря на определенную ориентацию на проведение фундаментальных исследований по сопоставлению технических характеристик образцов различного западного оборудования с целью определения лучших наименований для приобретения, определённые традиционные подходы при разработке новых энергетических технологий в нашей стране существуют. Это позволяет нам считать, что в случае поддержки данных исследований, мы можем рассчитывать на разработку новых подходов при решении проблем, связанных с созданием систем распределённой энергетики. Нам это необходимо не только с точки зрения модернизации существующей энергетической системы, технологии – это товар, который может принести значительные преференции нашей экономике.

Видимо, в настоящее время мы не можем рассчитывать на приоритетные позиции при энергетическом использовании энергии солнца и ветра. Значительные инвестиции, длительный период проведения исследований, направленных на создание определённых технических решений в этих областях, уже привели к созданию надёжного и эффективного оборудования для использования ветровой и солнечной энергетики.

Областью, в которой мы можем рассчитывать на приоритетные позиции, является биоэнергетика. Биоэнергетика должна являться приоритетным направлением развития распределённой энергетикой для нашей страны. На территории РФ сосредоточено около 1/4 имеющих в мире ресурсов древесины и около 45 % мировых запасов торфа. По существующим оценкам ежегодный прирост торфа в нашей стране оценивается в 260–280 млн т, и только 1.1–1.2 % от этого количества добывается и используется. Ресурсы торфа в России превышают суммарные запасы нефти и газа и уступают только запасам каменного угля.

Использование энергетического потенциала биомассы является одним из приоритетных направлений в области нетрадиционной энергетики. По данным Мирового энергетического совета (МИРЭС), представившего варианты прогноза вклада разных видов энергоресурсов в миллионах тонн нефтяного эквивалента (см. табл.) на период до 2020 г., роль биомассы, как нетрадиционного возобновляемого источника энергии, является определяющей.

В приведённой таблице не учтены располагаемые запасы отходов жизнедеятельности, энергетическая утилизация которых является важнейшим

направлением развития “природоподобных технологий”, термин, введённый В.В. Путиным. Производство электрической энергии при использовании биомассы, в том числе и из отходов жизнедеятельности различных видов, в виде первичного источника требует разработки новых подходов. Эффективных технологий получения электрической энергии из биомассы в установках сравнительно небольшой мощности для нужд распределённой энергетики не существует ни у нас в стране, ни за рубежом (в том числе из отходов жизнедеятельности). Одним из решений проблемы является получение из биомассы энергетического газа с высокими теплотехническими характеристиками с последующим использованием в газопоршневых или газотурбинных установках для выработки электрической энергии.

Таблица - Прогнозируемое использование возобновляемых энергоресурсов на период до 2020 г. (по данным МИРЭС)

Вид нетрадиционных энергоресурсов	Вариант прогноза и вклад возобновляемых источников энергии в общее энергопотребление			
	Минимальный		Максимальный	
	млн т н.э.	%	млн т н.э.	%
Современная биомасса	243	45	561	42
Солнечная энергия	109	20	355	26
Ветровая, геотермальная, малые ГЭС, бытовые отходы	187	35	429	32

К настоящему времени известны две технологии получения энергетического газа при термической переработке биомассы: газификация и пиролиз. При пиролизе (нагреве перерабатываемого материала без доступа окислителя) возможно получение энергетического газа с теплотой сгорания до 5000 ккал/м³. Побочными продуктами пиролиза являются твёрдая и жидкая фаза. Теплота сгорания получаемой газообразной фазы не превышает 25 % от энергии, аккумулированной в перерабатываемой биомассе. Оставшаяся энергия распределяется между жидкой и твёрдой фазами. С экологической точки зрения жидкая фаза пиролиза небезопасна. Её переработка, либо утилизация связаны со значительным усложнением технологии и дополнительными затратами. Необходима разработка технологий получения сухого энергетического газа при термической конверсии биомассы. Недостаток всех автотермических технологий газификации – низкие потребительские свойства получаемого газа: теплота сгорания не выше 1300 ккал/м³, а адиабатная температура горения – 1400 °С. Получаемый при газификации газ примерно на 50–60 % состоит из водорода и окиси углерода, остальное – азот. При парокислородном дутье показатели улучшаются, но значительно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные расходы. Использование газа с низкой теплотой сгорания в современных энергетических агрегатах, рассчитанных на высокие тепловые нагрузки, неэффективно. Для энергетического использования продуктов переработки биомассы необходимо осуществление процесса получения энергетического газа экологически безопасными методами, при этом получаемый газ не должен содержать жидкой фазы и иметь достаточный уровень теплотехнических параметров, обеспечивающий возможность его использования в современном высокоинтенсивном энергетическом оборудовании.

Необходима разработка новых методов конверсии биомассы с получением энергетического газа с калорийностью на уровне 2500 - 3000 ккал/м³ и адиабатной температурой горения 1900–2000 °С. При этом данный газ не должен содержать жидкой фазы, в противном случае использование данного газа в качестве топлива для

энергопроизводящих агрегатов, например, газопоршневых электростанций и мини-ТЭЦ становится невозможным, поскольку наличие жидкой фазы (высокомолекулярных соединений) будет приводить к углеродным отложениям в камере сгорания двигателя. Технология, отвечающая данным требованиям, разработана в Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). Она не имеет аналогов и при создании оборудования, обеспечивающего получение газа с заданными характеристиками, будет являться основополагающей для создания эффективной системы энергетической утилизации биомассы. Разрабатываемая технология конверсии различных видов биомассы в энергетический газ с повышенными теплотехническими параметрами должна явиться базовой для системы распределённой энергетики для многих регионов нашей страны, имеющих значительные ресурсы биомассы. Газовое топливо, получаемое в разрабатываемом процессе термической конверсии биомассы, по составу представляет смесь CO и H₂. Это стандартная смесь газов для получения жидких моторных топлив. Реализация данной технологии позволит также осуществить получение жидких моторных топлив при использовании региональных топливно-энергетических ресурсов.

Другой важной проблемой использования региональных топливно-энергетических ресурсов для системы распределённой генерации является повышение эксплуатационных свойств твёрдых топлив из биомассы, которые могут быть использованы для нужд местного теплоснабжения. Нам необходимы технологии, обеспечивающие хранение в кондиционном виде топлив из биомассы. Наличие подобных технологий позволит уменьшить, либо вообще исключить использование для местного теплоснабжения привозных топлив, в первую очередь мазута и жидких печных видов топлива, а также привозного угля. Во многих случаях использование местных видов топлива оказывается дешевле по отношению к традиционным привозным топливам.

Основным направлением использования местных топливно-энергетических ресурсов для нужд теплоснабжения во всем мире является получение из биомассы гранулированного топлива в виде пеллет. Одним из главных недостатков пеллетизированного топлива является его гигроскопичность. Это относится не только к пеллетам из древесных отходов, которые получили наибольшее распространение, но и к гранулированному топливу из торфа, сельскохозяйственных отходов и отходов жизнедеятельности. Пеллеты при хранении и перевозке абсорбируют влагу, что приводит к снижению их теплоты сгорания, а при достижении определённой влажности – к разрушению. Необходимо соблюдение специальных условий, исключающих возможность контакта пеллетизированной продукции с воздушной средой, которая может явиться источником поступления влаги в пеллеты.

В качестве метода улучшения потребительских характеристик гранулированного топлива из биомассы в настоящее время рассматривается торрефикация. Торрефикацией принято называть термическую обработку биомассы при температурах 250–280 °С в безокислительной среде. При торрефикации (низкотемпературном пиролизе) пеллеты приобретают гидрофобные свойства. Способность поглощать влагу резко снижается, одновременно, за счёт выхода влаги и части летучих, на 25–35 % снижается вес пеллет и на 25–30 % увеличивается их удельная (на единицу массы) теплота сгорания.

В настоящее время считается, что торрефикация пеллетизированной биомассы является основным направлением улучшения потребительских свойств данного вида топлив. Торрефицированное топливо не поглощает воду при хранении, соответственно, не требует соблюдения специальных условий при хранении. Торрефикация позволит создавать долговременные запасы топлив из местных топливно-энергетических ресурсов.

Исследования по разработке технологии торрефикации ведутся во многих научных центрах мира. Но к настоящему времени промышленной технологии торрефикации не создано. Основная проблема при реализации этого процесса заключается в том, что практически невозможно нагреть древесину до температуры 250–280 °С, поскольку при нагреве в биомассе происходят определённые реакции, приводящие к неконтролируемому увеличению температуры перерабатываемой биомассы до 800–1000°С. Увеличение затрат на предотвращение самопроизвольного разогрева перерабатываемого сырья в существующих схемах может не компенсироваться теми преимуществами, которые получает топливо из биомассы в результате торрефикации. Необходима разработка новых подходов для организации режимов нагрева биомассы до требуемого уровня температур, что позволит создать необходимые предпосылки для создания промышленной технологии торрефикации. Это является необходимым условием для вовлечения в топливно-энергетический баланс отходов различных типов. Такая технология также разработана в ОИВТ РАН и в настоящее время находится в стадии опытно-промышленной апробации.

Необходимо отметить, что разработка описанных выше технологий, практическая реализация которых обеспечит возможность создания системы распределённой генерации в стране, была выполнена при поддержке Министерства науки и образования. Без этой поддержки получение данных результатов не было бы возможным.

Следующей задачей, которая требует незамедлительного решения для использования в нашей стране возобновляемых источников энергии, является создание технологий аккумулирования электрической энергии. Возобновляемые источники не работают в постоянном режиме. Проблема аккумулирования является общей для всех промышленно развитых стран. Но в Европе резервирование в настоящее время осуществляется, в основном, за счёт сети. Там тоже придают большое значение созданию технологий резервирования, но ситуация не является критической. Для нашей страны главным “потребителем” возобновляемой энергетики должны стать регионы, в которых не хватает мощности централизованной энергосистемы, либо централизованная энергосистема в этих регионах отсутствует вообще - 70% территории нашей страны не обеспечены централизованным энергоснабжением.

Решение данной задачи требует новых подходов. Определённые разработки в данном вопросе у нас имеются. Необходима государственная поддержка и проблема получит своё решение. При этом есть все основания полагать, что так же, как в описанных выше разработках, будет создано нечто новое, не имеющее аналогов в существующей практике.

Именно на таких технологиях, формирование которых базируется на использовании новых фундаментальных закономерностей, может быть решена задача создания экономически оправданных методов новой энергетики. При этом методы и оборудование для их реализации должны являться товаром, имеющим высокую стоимость на мировом рынке.

Всё необходимое для успешного решения этой задачи у нас есть.

Список литературы

1. http://nnm.me/blogs/assa82/era_nefti_zakanchivaetsya/
2. <http://bemmy.livejournal.com/33529.html>
3. <http://biofile.ru/geo/14098.html>
4. COP21, www.cop21paris.org
5. <http://www.thetrus.com/archive/2014-12-2/oil-age>
6. В.М. Зайченко, А.А. Чернявский. Сравнение характеристик распределённых и централизованных систем энергоснабжения. Промышленная энергетика, 1, 2016, стр. 2-8.
7. <http://www.patriarchia.ru/db/text/4656175>

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТОИМОСТИ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ ЕГО ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю.В. Синяк

Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН

В статье рассмотрены наиболее перспективные технологии производства и транспорта водорода. На базе специально разработанных экономико-технологических моделей построены прогнозные оценки ожидаемой стоимости водорода в централизованных системах производства и транспорта. Оценки отражают вариации исходных параметров в широком диапазоне значений, неопределенность технологических и рыночных условий. В результате анализа выделены наиболее перспективные технологии централизованного производства водорода, которые могут позволить вывести его на внутренний энергетический рынок России в течение ближайших 15-20 лет.

Ключевые слова: водород, топливно-энергетический комплекс, энергетическая стратегия России

Энергия остается важнейшим фактором социально-экономического прогресса. Современная цивилизация в значительной мере базируется на принципе роста материального благосостояния. Развитие материального производства и связанного с ним сектора услуг требуют затрат энергии, источниками которой являются природные невозобновляемые (органические топлива, ядерные топлива) и возобновляемые (солнечная, ветровая, геотермальная, гидравлическая и др.) энергоресурсы. В условиях широкого круга потребителей эти энергоресурсы являются взаимозаменяемыми, хотя соотношение между различными формами энергоресурсов и предпочтительность выбора меняются под влиянием их рыночных свойств (потребительской ценности, потенциалу, затрат на добычу (производство), транспорт и использование, ущербов для окружающей среды и здоровья людей и т.п.). В конце прошлого века в число факторов, определяющих предпочтительность энергоносителей, были включены показатели влияния производства и использования энергоносителей на окружающую среду и здоровье населения (см. например, [20]), что позволило повысить обоснованность выбора рациональных энергоносителей.

На протяжении истории человеческой цивилизации система энергоснабжения претерпела целый ряд эпохальных изменений. В настоящее время мы являемся свидетелями очередной смены парадигмы развития мировой энергетики. Основными факторами, определяющими ее контуры, можно считать: *учет влияния энергетических технологий на экологию и климат; истощение дешевых источников энергии и неизбежность роста цен на традиционные виды энергоносителей; энергетическая безопасность и надежность энергоснабжения как для потребителей энергоресурсов, так и для их производителей; технический прогресс совершенствования технологий добычи, транспорта и использования традиционных энергоносителей и создание новых технологий, учитывающих в полной мере требования социальных и экономических субъектов.*

В свете ожидаемых перемен в энергоснабжении чрезвычайно важная роль принадлежит исследованиям, направленным на поиск альтернативных видов топлива и выбор наиболее перспективных направлений их производства и использования. По убеждению многих специалистов, благоприятная перспектива открывается перед водородом как топливом будущего (см. например, [1,8,15,17 и др.]). Считается, что водород как энергоноситель через пару десятилетия может способствовать решению основных задач перспективного энергоснабжения: сократить зависимость внутренних рынков энергоресурсов от импорта и повысить энергетическую безопасность стран-импортеров нефти и газа; заметно сократить выбросы вредных компонентов в окружающую среду, особенно "тепличных" газов; существенно укрепить инновационный фон развития социально-экономических систем за счет применения

самых передовых решений в области материаловедения, физико-химических процессов, электротехники и т.п. Благодаря своим уникальным свойствам, основными направлениями использования водорода могут стать: *транспортные системы и электроэнергетика*.

Основная проблема, которая стоит на пути перехода к водородной энергетике, заключается в высоких затратах на производство водорода, его доставку к потребителю и хранение по сравнению с затратами на традиционные энергоносители. Тем не менее, даже относительно высокая нынешняя стоимость водорода может оказаться приемлемой при учете внешних эффектов, сопутствующих переходу на водород, как, например, уменьшение загрязнения окружающей среды и предотвращение глобального потепления. В перспективе при неизбежном росте затрат на традиционные энергоресурсы и под влиянием целенаправленных усилий по совершенствованию водородных технологий вполне вероятно ожидать роста эффективности использования водорода. Это заставляет уже сейчас начинать поиски наиболее перспективных областей применения водорода для того, чтобы понять основные "узловые" точки, требующие целенаправленного решения для того, чтобы новые технологии стали вполне конкурентоспособными на определенных рынках. При этом перспективы водорода во многом будут зависеть от локальных условий энергоснабжения отдельных стран и регионов мира.

Существуют две принципиально различные концепции организации производства и использования водорода: *децентрализованные системы*, когда производство водорода приближено к месту его потребления, что исключает транспорт водорода до потребителя (перспективы применения таких систем в электро- и теплоснабжении рассмотрены, например, в [6]) и *централизованное производство*, когда производство сосредоточено в определенных местах, а водород доставляется к потребителям специализированным транспортом.

Каждая из этих схем обладает определенными преимуществами и недостатками. Так, при централизованном производстве водорода имеет место более высокая эффективность преобразования природных энергоресурсов в водород за счет эффекта масштаба, легче обеспечивается безопасность производства, возникает реальная возможность улавливания вредных выбросов. При этом значительно удешевляется стоимость производства водорода, однако возникает необходимость в дорогостоящем транспорте водорода в газообразном или сжиженном виде к непосредственным местам потребления, что увеличивает стоимость водорода у потребителя. Централизованные схемы позволяют использовать широкую гамму энергоресурсов для производства водорода: твердое и газообразное топливо, электроэнергию от энергосистемы или от возобновляемых источников энергии (ВИЭ), ядерную энергию через атомные электростанции или в виде высокотемпературного тепла.

Проблему транспорта водорода решает децентрализованное производство, при котором водород производится в непосредственной близости от потребителя. Это позволяет использовать существующие системы транспорта традиционных энергоресурсов (газ, электроэнергия) до мест производства водорода. Основным преимуществом децентрализованных схем является их гибкость, возможность постепенного наращивания мощностей, исключение небезопасного транспорта водорода. Правда, возможности сырьевой базы для производства водорода в таких системах оказываются ограниченными. По-видимому, в таких системах могут быть использованы только сетевые газ и электроэнергия и некоторые возобновляемые источники энергии. Естественно, за счет меньших производительностей удельные затраты производства в таких системах оказываются выше, чем в централизованных системах.

В данной статье проведена оценка стоимости водорода в условиях его централизованного производства различными методами и доставки его к потребителю в газообразном или сжиженном виде. Расчеты выполнены на основе экономико-технологических моделей различных способов производства и транспорта водорода.

Технологии централизованного получения водорода.

Существует несколько источников для получения водорода:

- *природные органические топлива*: природный газ, уголь, древесина и т.п. Эти источники взаимодействуя с парами воды и (или) воздухом (кислородом) в процессе газификации образуют синтез-газ, смесь состоящую преимущественно из CO и H₂. Из этой смеси на последующих стадиях выделяют водород;
- *органические отходы сельского хозяйства, промышленности и коммунально-бытового хозяйства*, которые в процессе газификации или пиролиза превращаются в синтез-газ, являющийся исходной компонентой для получения водорода;
- получение водорода *из воды* путем разложения ее молекулы на H₂ и O₂ методом электролиза или термохимического разложения;
- *биологический способ получения молекулярного H₂* из смеси воды с питательными веществами за счет энергии солнечного света, как продукта жизнедеятельности сине-зеленых водорослей.

На рисунке . 1 показаны основные процессы производства водорода и источники энергии, используемые при его получении.

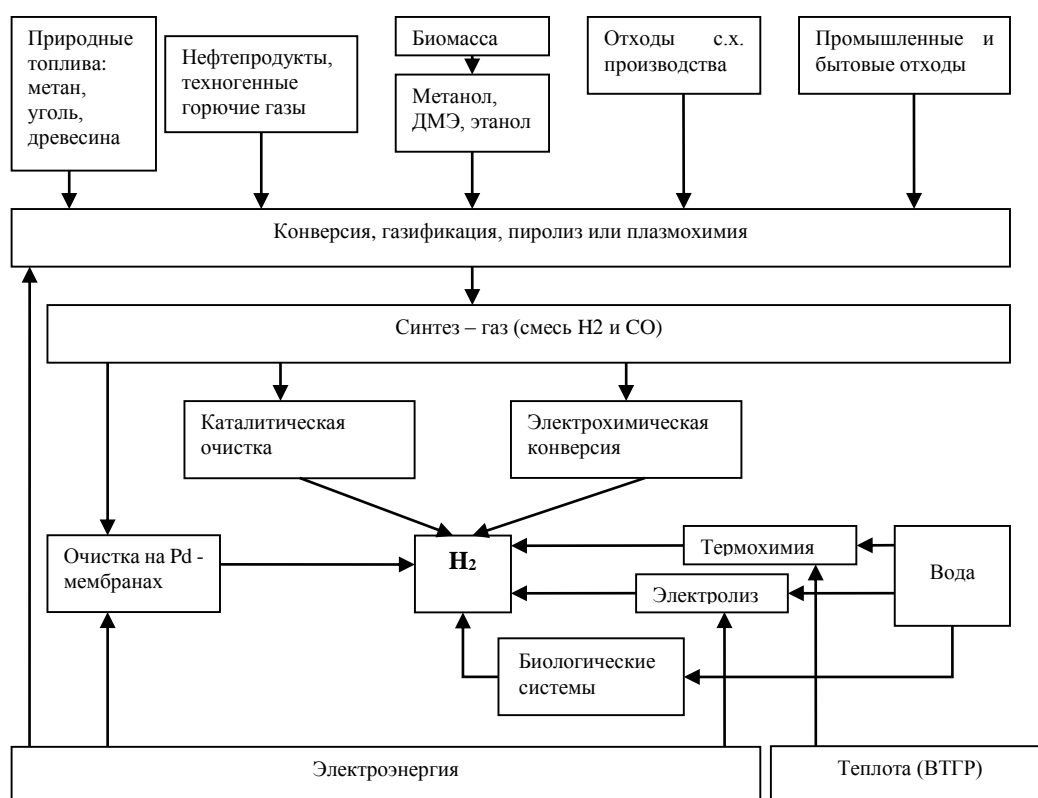


Рисунок 1 - Способы получения водорода

На современном этапе интерес представляют наиболее изученные и освоенные способы. Некоторые из них уже сейчас используются для производства водорода в

химической и нефтеперерабатывающей промышленности.¹ К их числу относятся: *паровая конверсия метана, газификация угля или нефтяных остатков, электролиз воды.*

Паровая конверсия углеводородов. В процессах паровой каталитической конверсии в качестве исходного сырья могут использоваться природный газ, состоящий на 95-99% из метана, сухие газы нефтепереработки, бензин и водяной пар. Полная конверсия проходит в две стадии: первая (частичная конверсия) - конверсия гомологов метана преимущественно в метан на начальном участке реакционной зоны и вторая – конверсия метана с получением водорода и окислов углерода.

При паровой конверсии природного газа (ПКМ) получается синтез-газ, богатый водородом (70-75% по сухой массе) вместе с CO (7-10%), CO₂ (6-14%) и с небольшим количеством метана (2-6%). Основной процесс ПКМ является эндотермическим, т.е. требует дополнительного подвода тепла, которое обеспечивается за счет сжигания некоторого количества природного газа. На последующих стадиях организуются дополнительные процессы, направленные на увеличение выхода водорода и очистку его от примесей. В результате может быть получен водород высокой степени чистоты (99+%). Подробно процесс конверсии метана водяным паром описывается в [17].

При объемах производства 100 т H₂ в сутки (4170 кг/ч) эффективность производства водорода может достигать 70-80% [17]. На рис. 2 показана упрощенная схема паровой конверсии метана с выходом продукта (водорода) в виде сжатого газа. Параметры паровой конверсии для случая получения сжиженного водорода приведены на рис. 3.²

В технологии производства сжатого водорода паровой конверсией метана удельные расходы на 1 кг H₂ составляют: природного газа - 5,0-5,5 м³; воды – 4-4,5 кг; электроэнергии – 0,7-0,9 кВтч. Выбросы CO₂ с учетом потерь природного газа при магистральном транспорте и выработке электроэнергии в энергосистеме достигают 9,5 кг/кг H₂.

В технологии производства сжатого водорода паровой конверсией метана удельные расходы на 1 кг H₂ составляют: природного газа - 5,0-5,5 м³; воды – 4-4,5 кг; электроэнергии – 0,7-0,9 кВтч. Выбросы CO₂ с учетом потерь природного газа при магистральном транспорте и выработке электроэнергии в энергосистеме достигают 9,5 кг/кг H₂.

Технология ПКМ является достаточно эффективной, но имеет ряд проблем, прежде всего, связанных с неуклонным ростом цен на природный газ в связи с истощением дешевых месторождений. Это приведет к неизбежному росту стоимости водорода, получаемого по этому методу. Кроме того, метод не является экологически абсолютно чистым, т.к. ему сопутствуют выбросы CO₂ и других парниковых газов, которые образуются как в самом процессе ПКМ, так и за его пределами в системе транспорта газа и генерирования электроэнергии, вырабатываемой в энергосистеме, где в течение длительного времени еще будут преобладать тепловые электростанции, сжигающие органические топлива.

Между тем, в краткосрочной перспективе (10-15 лет) природный газ является наилучшим и, как показано ниже, наиболее дешевым решением для перехода к водородной энергетике, но в долгосрочной перспективе стратегия производства водорода должна быть нацелена на возобновляемые источники энергии или ядерную

¹ В настоящее время мировое производство водорода составляет около 65 млн. т [20].

² В целях экономии места при описании других схем производства водорода мы будем опускать производство сжиженного водорода, т.к. этот модуль во всех схемах принят одинаковым.

энергию, имеющих значительно более обнадеживающие перспективы с точки зрения снижения затрат и сокращения выбросов CO₂.

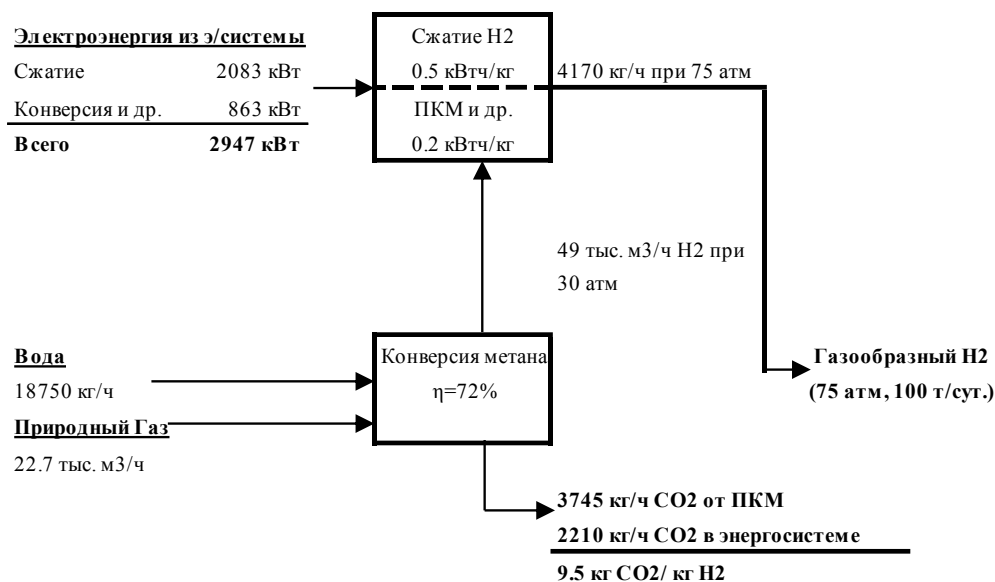


Рисунок 2 - Модель производства сжатого водорода из природного газа

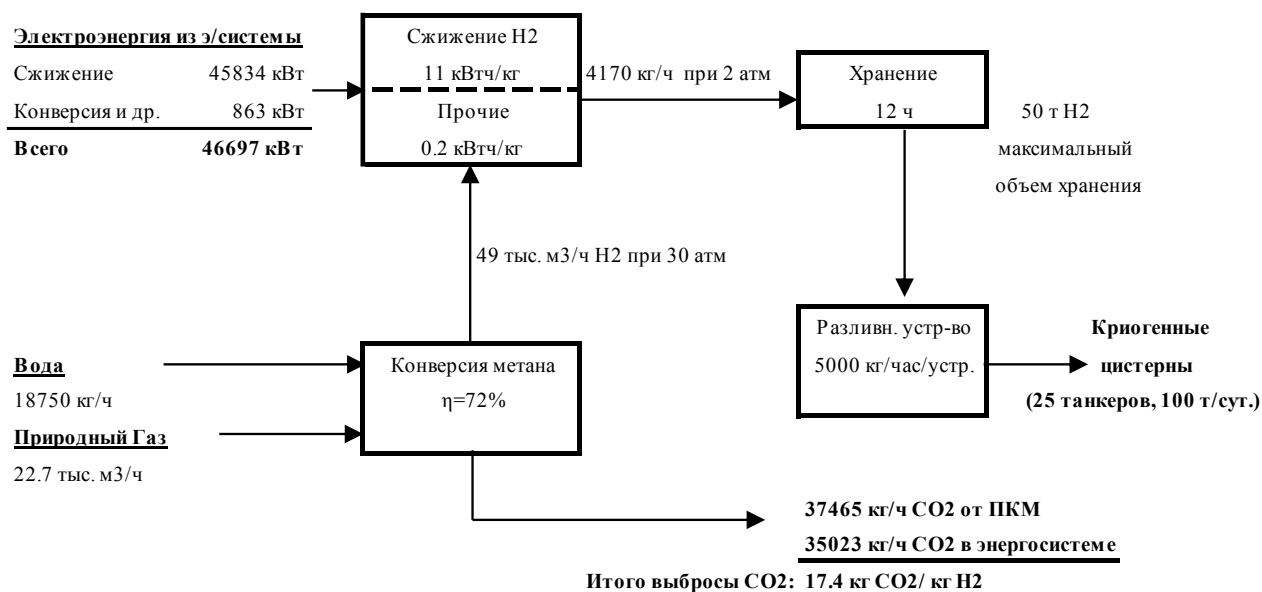


Рисунок 3 - Модель производства сжиженного водорода из природного газа

Газификация твердых топлив. В процессе газификации водород может быть получен из большого количества топлив: уголь, сланцы, торф, твердые органосодержащие отходы производства. Особый интерес для водородной энергетики представляют угли, природные запасы которых огромны и намного превышают запасы остальных органических топлив.

Процесс газификации угля осуществляется в несколько стадий [9]. Итоговая реакция процесса газификации угля является эндотермической и для ее реального осуществления необходимо подводить к системе теплоту (900-1200°C). Эта теплота в конечном итоге может быть получена за счет дополнительного сжигания некоторого количества угля

(автотермический процесс). Подвод теплоты для осуществления реакций окисления углерода может быть организован также через стенку реактора или непосредственным добавлением кислорода и водяного пара в реакционный объем (аллотермический процесс). Продукты парокислородной газификации представляют собой смесь CO_2 , CO и H_2 . На первой стадии обычно не весь углерод оказывается полностью окисленным, что требует организации последующего доокисления окиси углерода до CO_2 с целью получения дополнительного количества водорода.

Установки для газификации угля относительно хорошо освоены. Все эти системы используют пар и воздух (или кислород) для окисления углерода. Наиболее перспективным для промышленной газификации угля на сегодняшний день можно считать высокотемпературный газификатор Винклера с кипящим слоем [9]. Состав газа на его выходе содержит максимальную объемную долю водорода – до 35 %. Тепло- и массообмен в кипящем слое при атмосферном давлении достаточно интенсивны. Это обеспечивает высокую степень окисления углерода топлива (до 90%). В газификаторе Винклера предусмотрено твердое шлакоудаление, что обуславливает сравнительно низкую температуру процесса (около 1000°C). Существуют проекты усовершенствования газификатора Винклера за счет повышения температуры и давления.

На рисунке 4 показана схема производства газообразного водорода по методу газификации угля. По этой технологии удельный расход угля равен $7,0\text{--}7,5$ кг/кг H_2 ; воды – 9 кг; электроэнергии – $0,7\text{--}0,8$ кВтч. Выбросы CO_2 составляют 21,8 кг. Как видно, в процессе газификации угля при одинаковом выходе водорода выбросы CO_2 оказываются в 2,3 раза больше, чем при получении газообразного водорода по методу ПКМ.

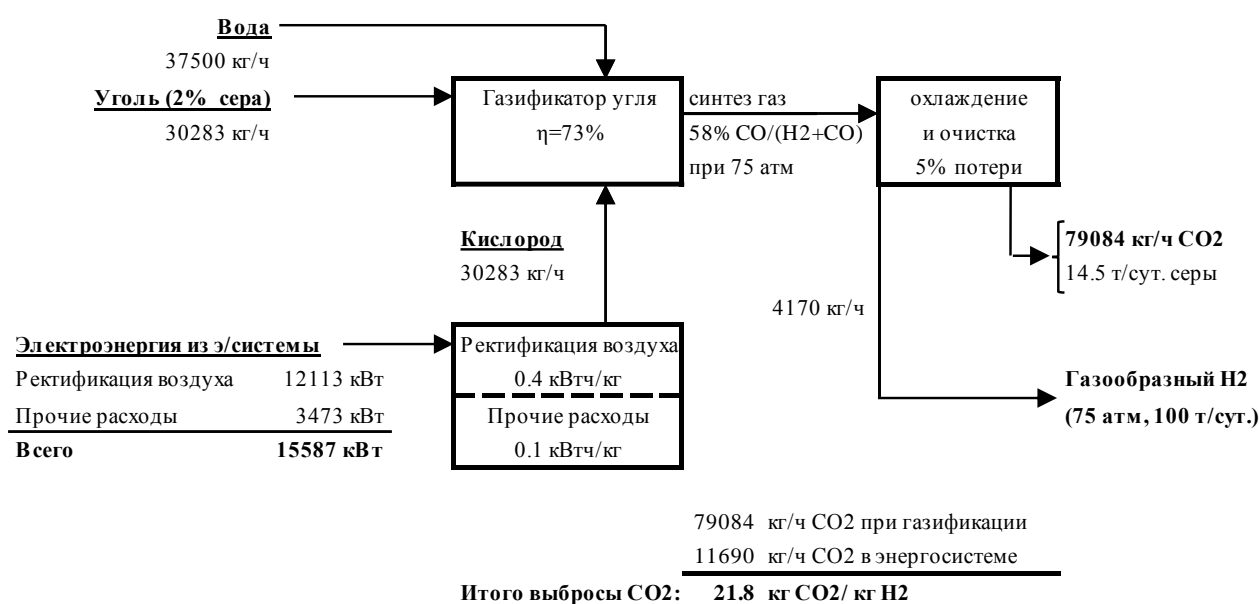


Рисунок 4 - Модель производства сжатого водорода путем газификации угля

Газификация угля может оказаться экономически привлекательной в районах дешевого угля. Однако, в этом способе выделяется много "тепличных" газов, что в условиях жесткого контроля за изменением климата может оказаться малоперспективным. Существующие методы улавливания CO_2 пока плохо разработаны, дороги и связаны с локальными условиями захоронения или использования CO_2 . Трудностей добавляет то, что в связи с неоднородностью состава углей часто требуется дальнейшая очистки водорода от примесей (дисульфид водорода и другие соединения серы, аммиак, CO , смолы, масла, фенолы), не допустимых в установках электрохимического использования водорода, например, в топливных элементах.

Дополнительная очистка водорода от этих загрязнителей усложняет технологический процесс и сильно влияет на стоимостные показатели.

Термохимическое разложение воды при использовании энергии высокотемпературного ядерного реактора (ВТГР). Поскольку многие процессы производства водорода требуют дополнительного подвода тепла, то в качестве такого внешнего источника могут выступать высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы (ВТГР). Существует реальные возможности использования высокотемпературных ядерных реакторов для крупномасштабного производства водорода. Причем, их использование считается одним из перспективных способов энергообеспечения процессов получения водорода в настоящее время. Это обусловлено, во-первых, возможностью подвода высокопотенциальной теплоты в энерготехнологических процессах производства водорода, во-вторых, возможностью обеспечения высокой суммарной термодинамической эффективности использования энергии первичного источника, в данном случае ядерного топлива и, в-третьих, практически полным исключением выбросов CO_2 в атмосферу.

Ниже приведено описание схемы применения ВТГР для термохимического разложения воды. В основе термохимического производства водорода лежит йодно-серный процесс (S-I процесс). Название данный химический цикл получил за счет промежуточных продуктов реакции йода и термически разлагаемой серной кислоты. В целом же S-I процесс состоит из трех химических реакций, реагентом в которых выступает вода, а конечными продуктами водород и кислород. Прохождение двух из трех реакций проходит при температуре $800-1000^\circ\text{C}$ с поглощением теплоты, для подвода которой служит тепло от ВТГР. Электроэнергия для остальных процессов (сжатие или сжижение водорода и др.) поступает от энергосистемы. Эффективность производства водорода в таком процессе может достигать 40-60%. Физико-химические процессы термохимического разложения воды подробно рассмотрены в [12].

Вид и параметры модели производства водорода путем термохимического разложения воды на базе ВТГР представлены на рис. 5. По данной технологии удельный расход теплоты равен $60-65 \text{ кВтч (т)/кг H}_2$; воды – $9-20 \text{ кг}$; электроэнергии – $2,0-2,5 \text{ кВтч}$. Выход кислорода достигает 8 кг ; выбросы CO_2 – $1,7 \text{ кг}$.

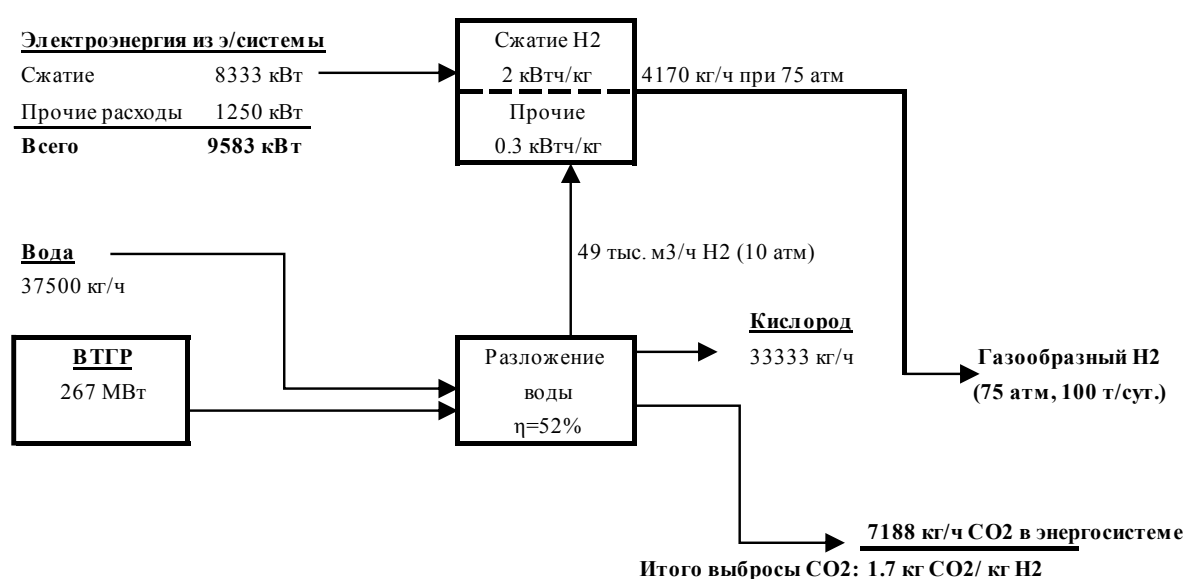


Рисунок 5 - Модель производства сжатого водорода на базе ВТГР путем термического разложения воды

На пути внедрения этой технологии встает негативное отношение населения к использованию ядерной энергии. Тем не менее, как показано ниже, стоимость производства водорода на базе ядерной энергии может вполне конкурировать с другими методами. Правда, в этом случае приходится иметь дело с крупными установками, соответствующими единичной мощности ВТГР не менее 100 МВт (т). Это требует наличия достаточно обширного круга потребителей и развернутой инфраструктуры для доставки водорода.

Электролиз воды. Водород может быть произведен электролизом воды на базе электроэнергии. Хотя этот способ имеет многолетнюю историю, тем не менее, в настоящее время мировой объем производства водорода путем электролиза воды невелик (не более 2-3%), причина этого кроется в относительно низкой суммарной эффективности процесса по сравнению с паровой конверсией метана и газификацией угля.

Важное потенциальное преимущество электролиза заключается в том, что его достаточно легко организовать в условиях маломасштабного производства, приблизив его к потребителям. Это позволяет отказаться от сооружения дорогостоящих систем распределения водорода. Электролизеры обеспечивают производство особо чистого водорода. К недостаткам электролиза относятся низкая суммарная энергетическая эффективность процесса и относительно высокие капитальные затраты. В настоящее время применяется и разрабатываются новые типы электролизеров, позволяющих увеличить эффективность и коммерческую привлекательность процесса электролиза (твердополимерные электролизеры, высокотемпературные и др. [9]).

Наиболее широко используемая технология электролиза основана на применении щелочных электролитов. Усовершенствованные щелочные электролизеры могут быть использованы для крупномасштабного производства водорода из воды с относительно высокой суммарной эффективностью преобразования первичной энергии, равной 28-36% с учетом КПД электростанции на уровне 35-40% [9].

Между тем, перспективы электролиза связаны с применением твердо-полимерных электролизеров (ТПЭ) с платиновыми катализаторами, обеспечивающих более высокий выход водорода. В последнее время ведутся разработки электролизеров с ТПЭ, не содержащих драгоценных металлов, хотя, несмотря на некоторые успехи в решении этой задачи для специальных электролизеров с малым ресурсом работы, приемлемого решения для промышленных электролизеров пока не найдено. ТПЭ электролизеры характеризуются значительно большими удельными капитальными затратами, чем щелочные, но эти затраты уменьшаются при переходе к большим объемам производства. ТПЭ электролизеры имеют преимущества при эксплуатации, чем щелочные, и способны работать в обратном направлении, как топливные элементы для производства электричества из водорода.

Еще один тип электролизеров - высокотемпературные электролизеры. Высокотемпературный электролиз водяного пара происходит при температурах 800-1000°C. Требования к электродным материалам при таких условиях очень высоки. Материалы должны обладать высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью. В некоторых исследованиях предлагается в качестве анодных материалов использовать благородные металлы — золото, платину, серебро, сплавы редкоземельных металлов. Однако, применение этих материалов мало желательно как в связи с их высокой стоимостью, так и вследствие образования летучих окислов и изменения свойств пористой структуры электрода во времени при высоких температурах. Предлагается использовать керамические материалы в качестве электродов в таких электролизерах. Но высокие рабочие температуры усложняют производство керамических материалов с заданными свойствами. В целом, электрохимические способы производства водорода требуют серьезных технических усовершенствований.

В качестве источника электроэнергии для электролиза целесообразно рассматривать несколько вариантов: энергоснабжение от энергосистемы и выработка электроэнергии на месте на базе возобновляемых источников энергии, например, солнечной или ветровой энергии.

Электролиз на электроэнергии от энергосистемы. На рис. 6 показана схема электролиза воды на электроэнергии от энергосистемы. Основные недостатки этого метода заключаются в количестве используемой энергии и сопутствующих выбросах парниковых газов при производстве электроэнергии. Однако, ситуация может измениться в перспективе вследствие изменения структуры генерирующих мощностей в энергосистемах в сторону увеличения доли безуглеродных технологий (ядерной энергии и возобновляемых источников). Это позволяет надеяться, что электролиз воды станет экологически чистым процессом.

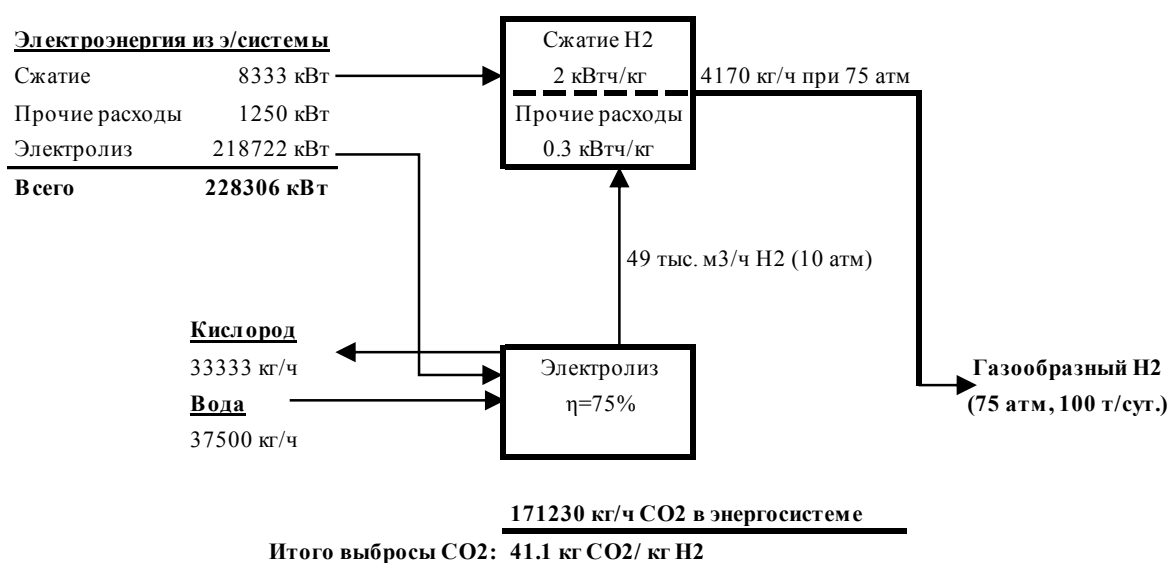


Рисунок 6 - Модель производства сжатого водорода электролизом воды при использовании электроэнергии от энергосистемы

По данной технологии удельный расходы составляют: электроэнергии – 55-60 кВтч/кг H₂; воды – 9 кг. Выход кислорода равен 8 кг/кг H₂; выбросы CO₂ – 41.1 кг/кг H₂.

Электролиз на базе солнечной энергии (рисунок 7). В этом случае источником электроэнергии являются фотоэлектрические преобразователи. Стоимость электролизеров и солнечных батарей остается основной проблемой при выборе этой технологии. Важными особенностями солнечной инсоляции, как энергоисточника, являются относительно низкий поток энергии солнечного излучения в умеренных широтах (около нескольких сотен ватт на квадратный метр в условиях России) и большие суточные и сезонные колебания интенсивности излучения. Это ведет к низкому значению коэффициента использования установленной мощности источника, не превышающие 20-40 %) в средних широтах [10,12]. Это обстоятельство является серьезным препятствием для использования солнечной энергии в производстве электроэнергии и, соответственно, водорода.

При использовании энергии СЭС и ВЭС (описана ниже) основные показатели технологий совпадают с аналогичными величинами модели на базе энергосистемы; выбросы же CO₂ отсутствуют.

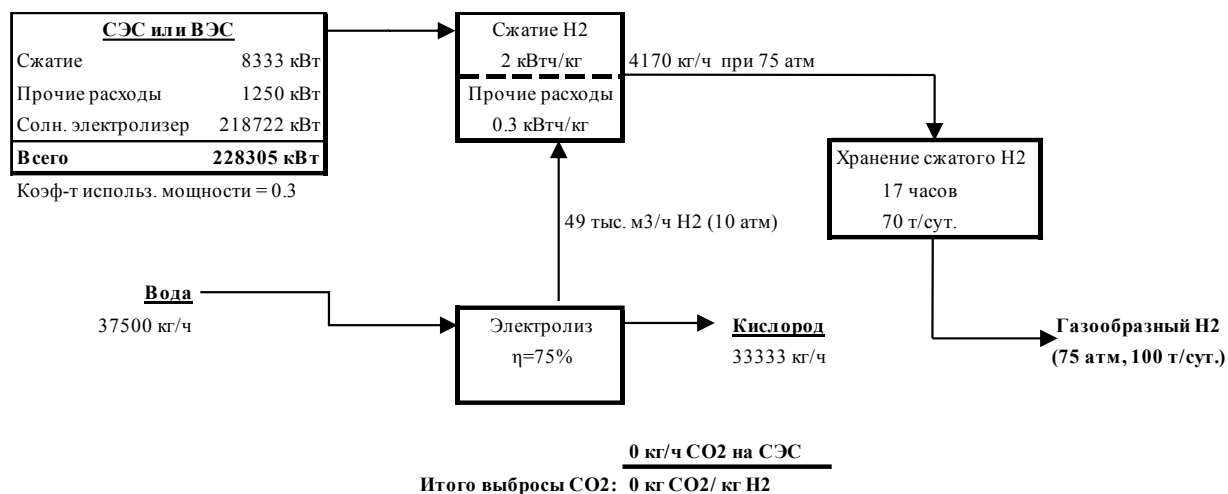


Рисунок 7 - Модель производства сжатого водорода электролизом воды при использовании солнечной и ветровой энергии

Электролиз на базе энергии ветра). Энергия ветра уже активно используется для производства электроэнергии в ряде зарубежных стран (Дания, Германия, Великобритания). Это позволяет рассматривать ветровую энергию как перспективную базу для производства водорода. Определяющее влияние на эффективность генерирования электроэнергии на ветровых установках оказывают скорость ветра и ее равномерность в местах установки. Кроме того, съем электроэнергии во многом зависит от конструкции турбины, надежности установки, расположения и т.п.

При использовании энергии ветра имеют место те же расходные характеристики, что и при получении водорода на базе солнечной энергии. Обе технологии применимы для производительности по водороду не более 10 т/сут., что соответствует мощности ВЭС или СЭС 20-25 МВт (э).

Ниже приведены оценки ожидаемой стоимости производства водорода по описанным выше централизованным технологиям для условий России в период 2020-2030 гг., когда можно рассчитывать на появление реального спроса на водород как энергоноситель [25]. Для расчетов технико-экономических показателей водородных технологий были использованы модели, изображенные на рис. 2-7. Расчеты выполнены для трех возможных уровней цен на сырье для производства водорода и условий производства, что позволило получить *оптимистические (I), умеренные (II) и пессимистические (III)* оценки стоимости водорода.

Моделирование стоимостных показателей централизованного производства водорода

Расчеты проведены для двух вариантов состояния товарного водорода: а) в газообразном виде с транспортом под давлением по системе трубопроводов и б) в сжиженном виде с дальнейшим транспортом до потребителей грузовыми автомобилями в криогенных цистернах.

Вариантная база для расчетов

1) Прогнозные оценки стоимости энергоресурсов для производства водорода на период до 2020-2030 гг. (см. таблицу 1, данные ИНИ РАН)

Таблица 1 - Прогнозные оценки стоимости энергоресурсов для производства водорода на период до 2020-2030 гг.

Расчетные варианты оценок:	I	II	III
	Оптимистический	Умеренный	Пессимистический
Цены энергоносителей:			
природный газ, \$/тыс. м ³	150	300	450
уголь, \$/т.н.э.	50	75	100
электроэнергия от э/системы, \$/кВтч	0,05	0,1	0,15
нефть, \$/баррель	80	100	130
Удельные капиталовложения в новые технологии:			
ВТГР, \$ / кВт (тепловой мощности)	500	1000	1500
СЭС, \$ / кВт	1000	2000	3000
ВЭС, \$ / кВт	500	1000	1500
Среднегодовое использование установленной мощности ВИЭ,%:	45	30	15

2) Удельные капиталовложения в элементы технологии производства водорода:

- Электролизер – 740 долл./кВт [11]
- Установка для реформинга метана – 25-30 долл./кг H₂ [8]
- Водородный компрессор – 2000 долл./кВт [8]
- Хранение H₂ в сжатом виде – 80 - 100 долл./кг H₂ [15]
- Установка по сжижению H₂ – 1100 долл./кг H₂ /сут. [8]
- Хранение жидкого водорода – 15-20 долл./кг H₂ [8]
- Устройство разлива жидкого водорода – 100000 долл. [8].

3) Стоимости транспорта H₂ на 100 км:

- трубопроводный транспорт в сжатом виде – 0,09 долл./кг/100 км [15]
- автомобильный транспорт в сжиженном виде в криогенных цистернах – 0,04 долл./кг/100 км [15].

4) Экономические параметры, использованные для расчета полных инвестиций: энергообеспечение (энергия, вода и т.п.) – 20% от стоимости оборудования; проектирование, наладка и т.п. – 15%; непредвиденные расходы – 10%; оборотные средства, стоимость земли и др. - 7%. Кроме того, прочие переменные затраты, кроме топлива и энергии, приняты в размере 1% в год от полных капиталовложений; постоянные эксплуатационные издержки - 5% в год от полных капиталовложений [8]. Рентабельность инвестиций составляет 12% в год.

5) Удельные выбросы CO₂ рассчитаны по уравнениям реакций. При использовании электроэнергии от энергосистемы они приняты по величине ожидаемых выбросов в электроэнергетике в соответствии с расчетами, приведенными в [25]. В период 2020-2030 гг. они будут составлять в среднем около 0,75 кг CO₂/кВтч. Выбросы при газификации угля достигают около 22 кг CO₂/кг H₂, а при паровой конверсии метана менее 10 кг CO₂/кг H₂.

Как отмечено выше, стоимость водорода сильно зависит от масштабов производства. Для оценки этого факторы в модели был включен масштабный фактор, позволяющий учесть возможные колебания производительности установок на

стоимостные показатели технологии. Расчет масштабного фактора в первом приближении проведен по следующему выражения (закон Хендерсона [22]):

$$C_n = C_0 \cdot (V_n/V_0)^{-a},$$

где V_0 – базовый объем производства, для которого известно значение затрат производимой единицы; V_n – объем производства, исследуемый в модели; C_0 – известное значение затрат производимой единицы при базовом объеме производства; C_n – искомое значение затрат производимой единицы при исследуемом объеме производства; a – эластичность затрат по отношению к выпуску продукции (принята равной 0,75 [8]).

В таблице 2 даны диапазоны оценок технико-экономических показателей производства водорода в централизованных условиях применительно к указанным выше технологическим и экономическим параметрам. Эти оценки были использованы при определении эффективности использования водорода.

Таблица 2 - Оценки технико-экономических показателей централизованного производства водорода

Технологии получения H ₂	Расход энергоресурсов на 1 кг H ₂		Переменные издержки (без энергоресурсов), долл./кг H ₂	Постоянные издержки (без амортизации) долл./кг H ₂	Удельные капиталовложения, тыс. долл./т H ₂
	основной	электроэнергия для вспомогат. нужд			
Паровая конверсия метана	природный газ 5,5-6,5 м3	<u>0,7-0,8</u> 10-12	<u>0,05-0,1</u> 0,4-0,8	<u>0,1-0,3</u> 0,6-0,8	<u>2-8</u> 8-18
Газификация угля	уголь 5-7 кг у.т.	<u>3,7-3,9</u> 14-17	<u>0,3-0,4</u> 0,9-1,1	<u>0,3-0,9</u> 0,6-1,4	<u>7-19</u> 14-30
Термохимическое разложение воды на базе ВТГР	-	<u>2,2-2,5</u> 12-15	<u>0,01-0,05</u> 0,05-0,1	<u>0,5-0,7</u> 0,7-0,9	<u>15-16</u> 20-23
Электролиз от энергосистемы	электроэнергия 50-52	<u>2-2,5</u> 12-15	<u>0,05-0,12</u> 0,15-0,20	<u>0,6-1,0</u> 0,7-1,1	<u>13-23</u> 18-25
Электролиз от ВЭС	электроэнергия 50-52	<u>2-2,5</u> 12-15	<u>0,45-0,5</u> 0,5-0,55	<u>2,2-2,4</u> 2,4-2,7	<u>50-55</u> 55-60
Электролиз от СЭС	электроэнергия 50-52	<u>2-2,5</u> 12-15	<u>0,75-0,9</u> 0,8-1,0	<u>3,9-4,5</u> 4,2-4,4	<u>85-90</u> 90-95

Примечание: в числителе даны значения для газообразного водорода в сжатом виде, в знаменателе – для сжиженного водорода.

Чтобы оценить перспективность применения водорода в российских условиях, следует рассмотреть прогнозную эволюцию цен конкурирующих традиционных энергоносителей. Рассмотрим эту ситуацию применительно к моторным топливам, для которых проблема обеспечения топливом в перспективе стоит наиболее остро. По многим оценкам, цена сырой нефти в мире к 2030 г. в условиях бескризисного развития скорее всего будет находиться на уровне 80-130 долл./бар (в ценах начала XXI века) [23]. Цены моторного топлива (бензин, дизтопливо) на мировых спот-рынках превышают цену сырой нефти в 1,4-1,5 раза (см., например, регулярные данные, публикуемые

еженедельно в [7]).³ В результате такого подхода ожидаемая величина минимальной цены моторного топлива (без налогов) составит 0,7-1,00 долл./л.

Принимая эффективность водородного автомобиля в 2,5 раза выше, чем с двигателем внутреннего сгорания (см. [1, 5]), получаем, что предельная цена водорода при ожидаемых ценах традиционного моторного топлива, должна составлять не более 6-9 долл./кг H₂. Эта оценка учитывает только энергетическую составляющую расходов. В действительности предельная цена водорода будет ниже, т.к. по мнению многих специалистов, стоимость водородного автомобиля с учетом инфраструктуры будет выше, чем традиционного автомобиля.

Сейчас трудно сказать, насколько водородный автомобиль будет дороже традиционного. Существуют различные оценки стоимости водородного автомобиля при его массовом выпуске: в зависимости от класса автомобиля удорожание может составить от 10-15% до 50% [24].

Попробуем оценить *предельную стоимость водорода* для рассматриваемых условий в случае водородного автомобиля с годовым пробегом около 20000 км и сроком службы 12 лет, если удорожание составит 15%, 25% или 50% по сравнению с традиционным автомобилем стоимостью 20 тыс. долл., долл./кг H₂ (таблица 3).

Таблица 3 – Удорожание водородного автомобиля

Удорожание водородного автомобиля	стоимость моторного топлива, долл./л	
	0,6-0,7	0,9-1,0
15%	5,1	8,0
25%	4,1	7,0
50%	1,6	4,5

На рисунке 8 показаны изменения стоимости производства водорода для технологий ПКМ, газификации угля, термохимического разложения воды на базе ВТГР с дальнейшим отпуском его потребителям в виде сжатого газа. Расчеты приведены для умеренных оценок исходных данных в диапазоне производительности от 0,5 до 500 т/сут. по водороду.

Изменение стоимости водорода при использовании технологий электролиза воды приведено на рисунке 9. Расчеты выполнены при умеренных оценках исходных данных для производительности по водороду до 10 т/сут.

Как следует из рисунков 8 и 9, при умеренных оценках исходных параметров технологий централизованного производства водорода наиболее дешевым способом для широкого диапазона производительностей является метод паровой конверсии метана. Он обеспечивает получение водорода по стоимости от 3 долл./кг H₂ при малых производительностях установок до 1,7 долл./кг H₂ при очень высоких производительностях. Ему сильно уступает способ получения водорода методом газификации угля при малых производительностях, хотя при высоких производительностях угольный вариант практически оказывается равноэкономичным с методом ПКМ.

³ Для сравнения цен сырой нефти и моторных топлив целесообразно брать данные спот-рынка моторных топлив, т.к. они в минимальной степени искажены воздействием налоговых инструментов, которые в различных странах увеличивают цену моторного топлива на 25-50%.

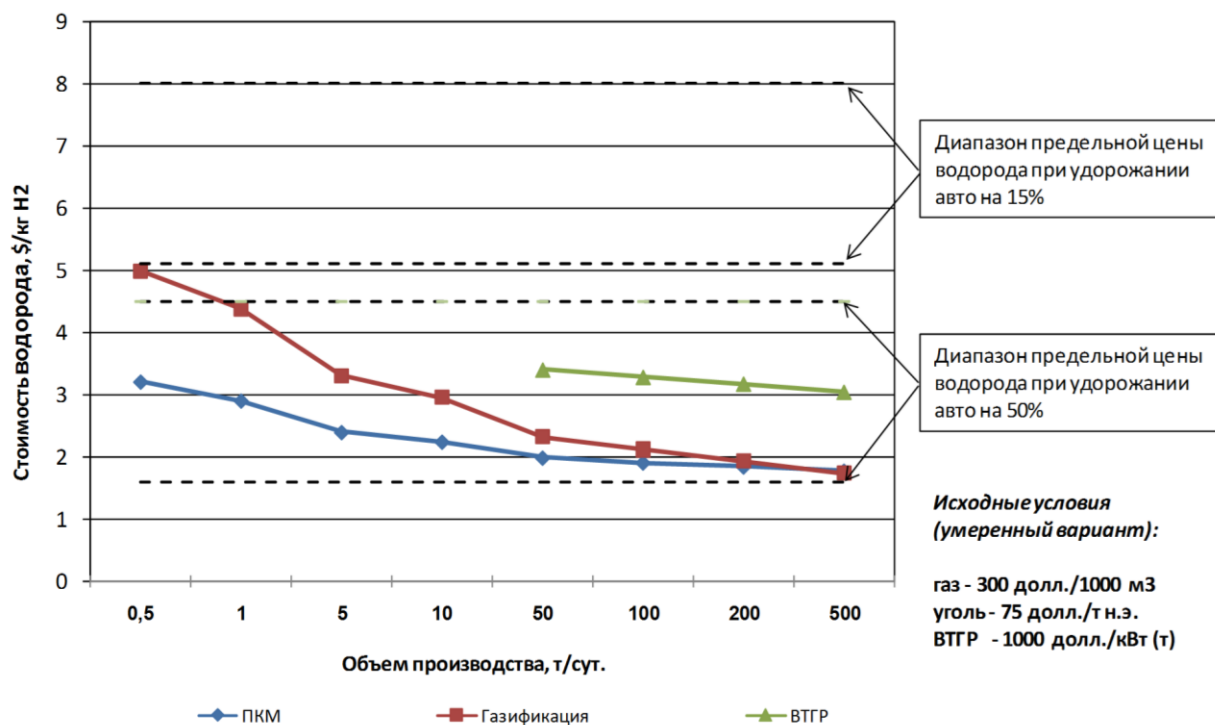


Рисунок 8 - Стоимость производства сжатого водорода для технологий ПКМ, газификации угля и термохимического разложения воды с использованием ВТГР при умеренных оценках исходных параметров.

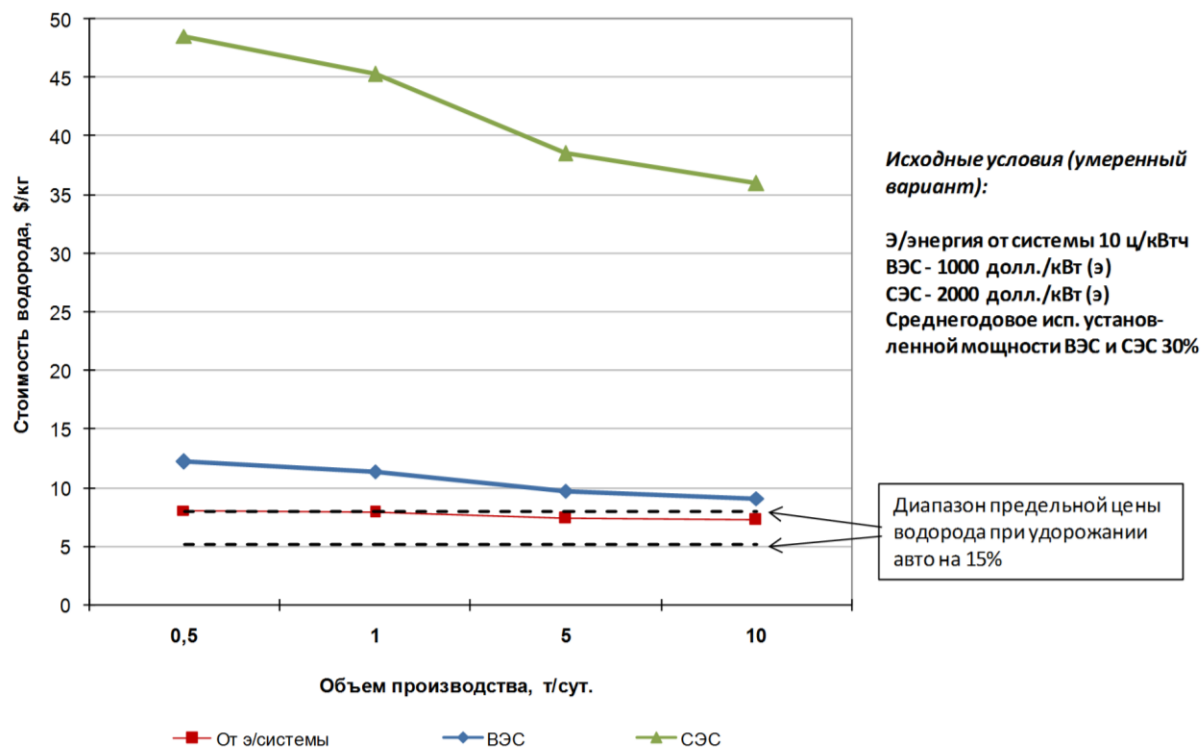


Рисунок 9 - Стоимость производства сжатого водорода для технологий электролиза воды на базе электроэнергии от энергосистемы и возобновляемых источников при умеренных оценках исходных параметров

Как указано выше, метод термохимического разложения воды на базе ВТГР применим только при производительностях более 35-50 т H₂/сут. Стоимость водорода при этом оказывается не ниже 3 долл./кг H₂. Производство водорода на базе электролиза значительно уступает по стоимостным показателям рассмотренные выше методы. Стоимость электролитического водорода оказывается намного выше: от 7-8 долл./кг H₂ при работе на электроэнергии от энергосистемы, 9-13 долл./кг H₂ при получении электроэнергии от ВЭС и 35-50 долл./кг H₂ при использовании в качестве источника электроэнергии фотоэлектрических преобразователей.

Расчеты показывают, что стоимости водорода, получаемого на базе природных топлив (природного газа и угля) и ВТГР вполне сопоставимы с предельно допустимыми ценами водорода, учитывающими конкурентоспособность водорода по сравнению с традиционными моторными топливами и включающими условие удорожания автомобиля с топливным элементом в качестве двигателя вплоть до 50% по отношению к традиционному авто с двигателем внутреннего сгорания. Перспективы электролитического водорода выглядят менее привлекательно, т.к. даже 15%-ое увеличение стоимости авто, делает этот водород экономически неэффективным по сравнению с ожидаемыми стоимостными характеристиками традиционных моторных топлив.

При пессимистических оценках исходных параметров выводы сильно не меняются, хотя можно ожидать, что при больших производительностях (более 50 т/сут.) метод газификации угля становится более экономичным, чем метод ПКМ, который остается достаточно привлекательным даже в условиях 50%-го увеличения стоимости авто. Метод газификации угля приближается к этому уровню только при производительностях более 1 т/сут. При более низких производительностях газификация угля может быть обеспечена при росте цены авто с топливным элементом на 15%.

В таблице 4 приведены расчеты ожидаемой стоимости водорода у потребителя при использовании различных технологий производства и транспорта. Для всех методов принята дальность транспорта 100 км. Это соответствует расположению крупномасштабного производства вдали от большого населенного пункта и снабжении его потребителей водородом в сжатом или в сжиженном виде. Предполагается, что сжатый водород транспортируется по трубопроводу при давлении 75 атм, а для транспорта сжиженного водорода используются криогенные цистерны, перевозимые грузовыми автомобилями.

Как следует из таблицы, стоимость производства водорода на базе возобновляемых источников оказывается значительно более высокой по сравнению с остальными технологиями. Наиболее выгодной с точки зрения стоимости водорода у потребителя является технология производства сжатого водорода при помощи паровой конверсии природного газа (1,2 – 4,4 долл./кг); наименее выгодной – электролиз при использовании солнечной энергии (28,6 – 97,6 долл./кг). Что касается выбросов углекислого газа, то этот показатель варьируется от нулевого значения при электролизе с использованием ВЭС и СЭС, до почти 50 кг CO₂ на 1 кг водорода при электролизе, основанном на электроэнергии от энергосистемы.

Сравнение результатов прогнозных оценок стоимости водорода, полученных на базе расчетных моделей технологий, с данными зарубежных публикаций приведено в табл. 3. Как видно из таблицы, по большинству технологий, значения итоговой стоимости водорода, рассчитанные зарубежными исследователями, оказываются более оптимистичными, чем оценки стоимости водорода у потребителя, рассчитанные в настоящей работе.

Таблица 4 - Оценки стоимости централизованного производства водорода и его доставки до потребителя в газообразном и сжиженном виде, долл./кг H₂

Технология производства		Стоимость производства			Стоимость у потребителя			Выбор осы CO ₂ , кг CO ₂ / кг H ₂
		I	II	III	I	II	III	
Варианты исходных данных		I	II	III	I	II	III	
Сжатый	ПКМ (природный газ)	1,2	1,9	2,6	1,2	2,0	2,7	9,5
	Газификация угля	1,8	2,0	2,2	1,9	2,1	2,3	21,8
	Электролиз сеть	4,3	6,7	9,2	4,4	6,8	9,3	41,1
	Термохимическое разложение с ВТГР	3,3	5,4	7,4	3,4	5,4	7,5	1,7
	Электролиз ВЭС	4,4	9,8	25,8	4,5	9,9	25,9	0,0
	Электролиз СЭС	7,1	17,8	49,9	7,2	17,9	50,07	0,0
Сжиженный	ПКМ (природный газ)	2,9	3,7	4,4	3,0	3,7	4,4	17,4
	Газификация угля	3,8	3,9	4,1	3,8	4,0	4,1	30,0
	Электролиз сеть	5,7	8,6	11,6	5,8	8,7	11,6	48,6
	Термохимическое разложение с ВТГР	5,7	7,9	10,2	5,7	8,0	10,2	9,2
	Электролиз ВЭС	6,07	12,3	31,2	6,0	12,3	31,3	0,0
	Электролиз СЭС	9,1	21,8	59,1	9,2	21,8	59,7	0,0

Выводы

Полученные результаты показывают, что водород в качестве энергоносителя может стать вполне конкурентоспособным в перспективе 15-20 лет по сравнению с традиционными углеводородными топливами. Это требует более тщательного анализа и отбора технологий производства и использования водорода с учетом ожидаемых изменений в энергетическом балансе мира и отдельных стран и требований, предъявляемых к источникам энергии в XXI веке. Приведенные в статье прогнозные оценки стоимости водорода в условиях России могут оказаться полезными для формирования научно-исследовательских программ и энергетических стратегий. Как показали исследования по формированию перспективного топливно-энергетического баланса России до 2030 г. [25], уже к 2030 г. может потребоваться производство 10-15 млн. т H₂ на базе природного газа и ядерной энергии на базе ВТГР для удовлетворения нужд электроэнергетики и транспорта.

Естественно, большинство прогнозных оценок делается при условии значительных усовершенствований, как в технологическом аспекте, так и в области принятия мировым сообществом идеи необходимости и целесообразности перехода на водородную экономику. Однако, уже по современным представлениям в области решения “узких” мест российской энергетики становится ясно, что в обозримом будущем водород вполне может быть занять определенную нишу в энергетическом балансе страны. Это требует интенсификации научных исследований по водородным технологиям и подготовки к их встраиванию в национальную экономику.

Таблица 5 - Сравнение результатов, полученных по расчетным моделям, с зарубежными данными

Технология производства водорода		Стоимость водорода у потребителя, долл./кг H ₂		
		Значения в этой статье	Зарубежные оценки	Источники
Сжатый	ПКМ (природный газ)	1,2-2,7	1,8 - 3,5	[17]
	Газификация угля	1,9-2,3	1,6	[8]
	Электролиз сеть	4,3-9,3	4,7	[17]
	Термохимическое разложение с ВТГР	3,3-7,5	1,0-1,6	[10]
	Электролиз ВЭС	4,4-25,9	3,9 - 7,1	[15]
	Электролиз СЭС	7,1-50,0	6,4 - 25,8	[27]
Сжиженный	ПКМ (природный газ)	2,9-4,4	3,8	[8]
	Газификация угля	3,8-4,1	4,5-5,1	[8], [26]
	Электролиз сеть	5,7-11,6	7,8	[8]
	Термохимическое разложение с ВТГР	5,7-10,2	1,4-2,1	[10]
	Электролиз ВЭС	6,0-31,3	4,5-9,5	[26]
	Электролиз СЭС	9,1-60,0	7,5	[28]

Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского гуманитарного научного фонда (проект 06-02-00124а)

Список литературы

1. Изменение климата, экологически чистая энергетика и устойчивое развитие (План действий «Группы восьми»), принят в Глениглсе, Великобритания, 8 июля 2005 г., <http://www.kremlin.ru/text/docs/2005/07/91154.shtml>
2. Lovins A., Twenty Hydrogen Myths, Rocky Mountain Institute, 20 June 2003, http://www.rmi.org/images/other/Energy/E03-05_20HydrogenMyths.pdf
3. Simbeck D., Chang E., Hydrogen Supply: Cost Estimate for Hydrogen Pathways. Scoping Analysis, SFA Pacific, Inc. Mountain View, California, January 22, 2002 - July 22, 2002, <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32525.pdf>
4. Amos W., Costs of Storing and Transporting Hydrogen, National Renewable Energy Laboratory, November 1998, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/25106.pdf>
5. Lipman T., What Will Power the Hydrogen Economy? Present and Future Sources of Hydrogen Energy, Energy and Resources Group, July 12, 2004, <http://rael.berkeley.edu/files/2004/Lipman-NRDC-Hydrogen-Economy-2004.pdf>
6. Синяк Ю.В., Перспективы применения водорода в системах децентрализованного электро- и теплоснабжения, «Проблемы прогнозирования», №3, 2007.
7. Hydrogen Production & Distribution, IEA Energy Technology Essentials, April 2007, <http://www.iea.org/Textbase/techno/essentials5.pdf>
8. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г., Введение в водородную энергетику, М., Энергоатомиздат, 1984 .

9. Schultz K., Use of the Modular Helium Reactor for Hydrogen Production, World Nuclear Association Annual Symposium, London, 3-5 September 2003, <http://www.world-nuclear.org/sym/2003/pdf/schultz.pdf>
10. Brown L. C., Besenbruch G. E., Funk J. E., Marshall A.C., Pickard P.S., Showalter S.K., High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Energy, A Nuclear Energy Research Initiative (NERI), Project for the U.S. Department of Energy, Hydrogen and Fuel Cells Annual Review, 6 May 2002 <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405d.pdf>
11. Некрасов А.С., Сияк Ю.В. Перспективы развития топливно-энергетического комплекса России на период до 2030 года, Проблемы прогнозирования, № 4, 2007.
12. Levene M., Mann K., Margolis R., Milbrandt A., An Analysis of Hydrogen Production from Renewable Electricity Sources, Preprint J.I. National Renewable Energy Laboratory Prepared for ISES 2005 Solar World Congress Orlando, Florida August 6-12, 2005
13. Henderson B., The Experience Curve, 1974, <https://gsbapps.stanford.edu/researchpapers/library/RP641.pdf>
14. Annual Energy Outlook 2007 with Projections to 2030, DOE/EIA, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, February 2007, <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/notes&sources.pdf>
15. "Oil & Gas Journal Online", <http://www.ogj.com>
16. Tawfik H., Hydrogen Economy & (PEM) Fuel Cells, Institute for Manufacturing Research, September 2003, http://www.ieee.li/pdf/viewgraphs_fuel_cell.pdf
17. Projected Benefits of Federal Energy Efficiency and Renewable Energy Programs (FY 2005-FY 2050), NREL, 2004, <http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37931.pdf>
18. Ogden J., Nitsch J., Solar hydrogen. In: T. B. Johansson et al., Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity, Washington D.C.: Island Press, 1993
19. U. S. Department of Energy, <http://www.energy.gov/>
20. McConnell R., Thompson J., Generating Hydrogen through Water Electrolysis Using Concentrator Photovoltaics, Presented at the 2004 DOE Solar Energy Technologies, Program Review Meeting, Denver, Colorado, October 25-28, 2004, <http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37093.pdf>

ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫЕ ПАРОГЕНЕРАТОРЫ МЕГАВАТТНОГО КЛАССА МОЩНОСТИ

С.П. Малышенко, А.И. Счастливцев, В.И. Борзенко

Объединенный институт высоких температур РАН

Основным новым ключевым элементом водородных систем аккумулирования электроэнергии и покрытия неравномерностей графика нагрузки на АЭС и угольных ТЭС является водородо-кислородный парогенератор высокого давления мегаваттного класса мощности. Динамические характеристики парогенератора обеспечивают выход на номинальную мощность в течение менее 10 сек и в этом отношении разрабатываемые на основе технологии ЖРД парогенераторы находятся вне конкуренции. Учитывая высокие параметры генерируемого водяного пара, а также хорошие динамические характеристики и небольшие затраты на производство, такие установки могут найти широкое применение в различных областях народного хозяйства.

Ключевые слова: водород, водородные энергоустановки, водородо-кислородные парогенераторы, график нагрузки электростанции, модернизация электростанции, автономные энергоустановки

Введение

Исследования и разработки водородо-кислородных парогенераторов были инициированы теоретическими исследованиями, выполненными в конце 70-х начале 80-х годов прошлого столетия в СССР [1], США [2] и Германии [3]. В этих, а также последующих публикациях [4-19] показано, что создание водородных систем аккумулирования электроэнергии и покрытия неравномерностей графика нагрузки – одно из наиболее перспективных направлений разработок технологий, обеспечивающих замыкание баланса мощности в энергосистемах с большой долей АЭС и угольных ТЭС. В этом случае в часы провала графика нагрузки водород и кислород производятся путем электролиза воды, направляются в хранилище и используются в часы пика для производства дополнительной мощности путем сжигания водорода в кислороде и дополнительного перегрева и увеличения расхода пара перед ЦВД и/или ЦНД турбины [5].

Основным новым ключевым элементом водородных систем аккумулирования электроэнергии и покрытия неравномерностей графика нагрузки (прежде всего – производства пиковой и остропиковой мощности) на АЭС и угольных ТЭС является водородо-кислородный парогенератор высокого давления мегаваттного класса мощности. Исследования процессов и разработки этой новой техники выполнялись Германским аэрокосмическим центром (DLR) [8,12-14] и ОИВТ РАН [21,23,15,17,30]. В Японии исследования процессов в водородо-кислородных парогенераторах по программе WE-NET выполнялись на моделях киловаттного класса мощности [20,22,24,25]. В разработках H_2/O_2 – парогенераторов используется опыт ракетных (ЖРД) и авиационных (ГТД) технологий. Обобщенная схема H_2/O_2 – парогенератора на основе ЖРД-технологий представлена на рисунке 1.

Создание этих агрегатов связано с решением следующих научно-технических задач:

- Необходимо обеспечить эффективное смешение компонентов и наиболее полное сгорание водорода в кислороде при высоком давлении и близком к стехиометрическому соотношению их расходов на входе в камеру сгорания (КС). Допустимое содержание недогоревших неконцентрируемых газов на выхлопе огневого блока не должно превышать 2 % (об.). Вместе с тем, при высоких давлениях полнота сгорания водорода в КС ограничивается рядом факторов: обрывом цепей реакции горения за счет гибели активных частиц в результате тройных столкновений и на охлаждаемых стенках КС, а также рядом других механизмов [30]. Кроме того, в результате гидродинамических и тепловых процессов в КС в зону реакции горения может поступать избыточный поток ее продукта – водяного пара, что приведет к

сдвигу реакции в сторону исходных компонентов, т.е. к недогоранию водорода. К такому эффекту, как показано в [24-26], может привести охлаждение стенок КС вдувом пара, подача пара в зону горения вместе с компонентами топлива или избыточная подача воды в КС. Эти эффекты особенно существенны для близких к стехиометрическому составу топливно-окислительных композиций.

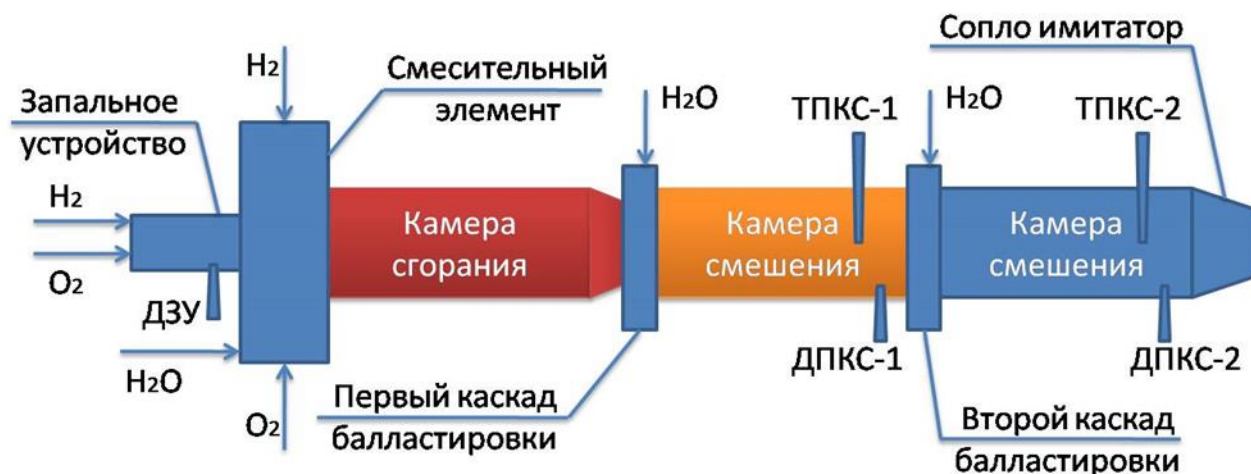


Рисунок 1 - Обобщенная схема огневого блока экспериментального водородно-кислородного парогенератора ОИВТ РАН тепловой мощностью до 25 МВт: ДЗУ – датчик давления в запальном устройстве, ДПКС-1, ДПКС-2 – датчики давления в камерах смешения первого и второго каскадов балластировки, ТПКС-1, ТПКС-1 – датчики температуры в камерах смешения первого и второго каскадов балластировки.

- Должна быть обеспечена стабильная работа огневого блока при экстремальных тепловых нагрузках на его элементы. Это накладывает дополнительные, в ряде случаев весьма жесткие, требования к системе охлаждения стенок КС, в особенности при работе парогенератора на частичных режимах. Поскольку весь охлаждающий стенки КС компонент (вода) смешивается с продуктами сгорания и снижает их температуру, его расход определяется требуемыми параметрами пара на выходе парогенератора и при снижении мощности должен снижаться, что может привести к возникновению кипения и кризиса теплообмена в системе внешнего охлаждения КС [12].
- Высокая скорость диффузии молекул в водородно-кислородных смесях и широкие пределы воспламенения приводят к тому, что фронт активного диффузного горения в КС располагается ближе к форсуночной головке, чем для других топлив. Это приводит к большим тепловым нагрузкам на огневую стенку КС. В процессах смешения компонентов и турбулентного горения, в КС могут возникать обратные вихри горячих газов, обогащенных кислородом, которые при контакте с горячей огневой стенкой КС могут вызывать активное окисление металла и ее разрушение. Конструкция смешительной головки КС и расположение форсунок должны обеспечивать исключение таких процессов.
- Наконец, следует отметить, что возможность анализа и расчета процессов в аппаратах различной размерности (классов тепловой мощности) на основе гидродинамического и теплового подобия процессов в КС и использования результатов экспериментов с H_2/O_2 – парогенераторами киловаттного класса мощности при создании аппаратов мегаваттного класса весьма ограничена. Поэтому надежные результаты могут быть получены только посредством экспериментальных исследований с использованием модельных устройств соответствующей размерности.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на решение этих задач и создание экспериментальных образцов водородо-кислородных парогенераторов мегаваттного класса мощности.

Техника экспериментальных исследований

На предыдущем этапе разработок ОИВТ РАН были созданы экспериментальный H_2/O_2 – парогенератор модели 10М тепловой мощностью до 18 МВт, работающий на газообразном водороде и жидком кислороде, со смесительным элементом с сооснотруйными форсунками, обеспечивающим, в этих условиях, хорошее смешение компонентов и полноту сгорания водорода, а также H_2/O_2 – парогенератор модели 20К тепловой мощностью 20-100 кВт, работающий по схеме топливообеспечения газ-газ, [21,23]. В дальнейшем для работы на газообразных компонентах водорода и кислорода потребовалось перейти к смесительным элементам с пересекающимися струями, обеспечивающим в этом случае наилучшее смешение при минимальной длине камеры сгорания, и к двухкаскадной схеме подачи балластировочного компонента – воды – в камеру испарения и смешения. Для выполнения этих исследований создан экспериментальный H_2/O_2 – парогенератор модели 25М, работающий по схеме топливообеспечения газ-газ, тепловой мощностью до 25 МВт [27, 28]. Внешний вид экспериментального парогенератора на экспериментальном стенде ОАО КБХА представлен на рисунке 2.

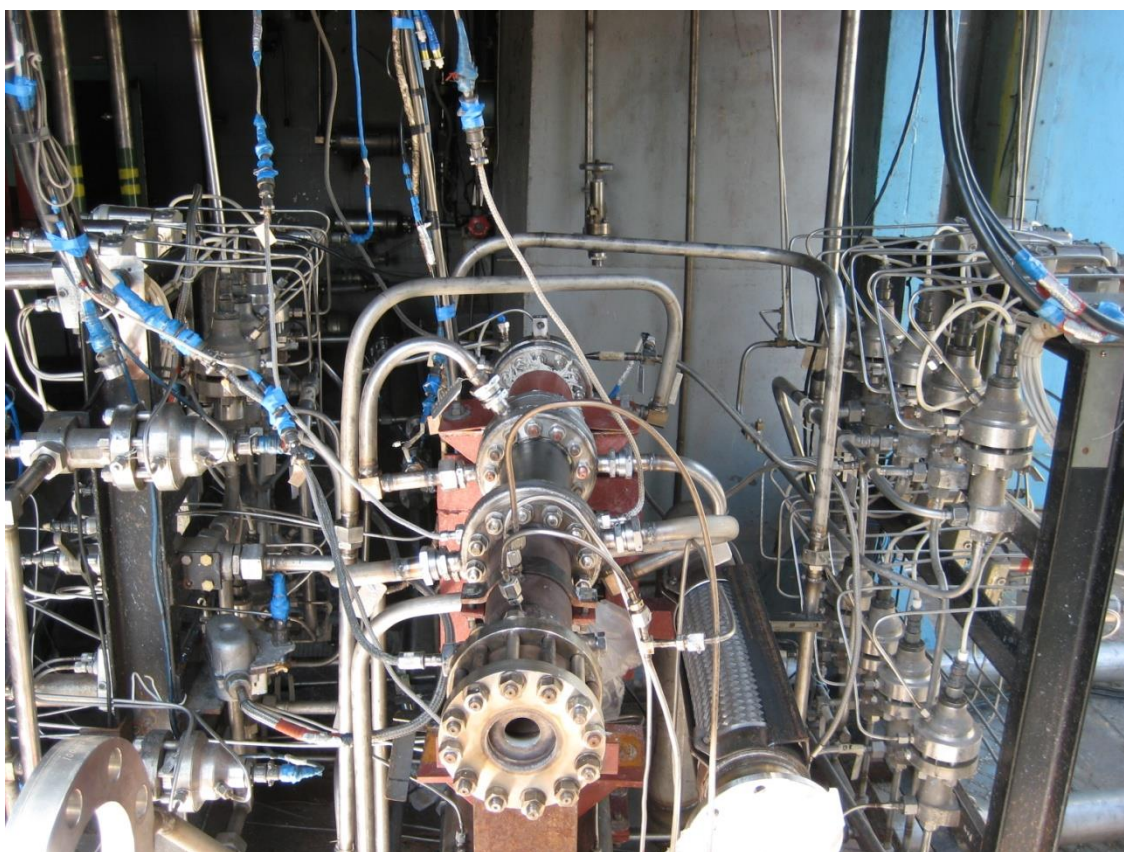


Рисунок 2 - Внешний вид водородо-кислородного парогенератора тепловой мощностью до 25 МВт на экспериментальном стенде

Огневой блок экспериментального водородо-кислородного парогенератора [28] состоит из следующих 4 основных элементов (рисунок 1)

- запального устройства (ЗУ), представляющего собой малорасходную форкамеру, с электроискровым инициированием воспламенения смеси, работающую на тех же

компонентах топлива, что и основной агрегат - газообразных кислороде и водороде. В нем вырабатывается запальный факел, который осуществляет воспламенение основного расхода топлива в камере сгорания огневого блока [32];

- смесительного элемента (огневой стенки КС), в котором расположены форсунки подачи основных расходов компонентов топлива и форсунки подачи воды на завесное охлаждение КС.
- Для выполнения экспериментальных исследований разработаны и изготовлены 4 типа смесительных элементов (СЭ) с различными геометрическими характеристиками и типами форсунок: со струйными форсунками с пересекающимися струями водорода и кислорода под углом θ , со струйными форсунками с пересекающимися струями водорода и кислорода под углом $\theta/2$ и уменьшенными диаметрами форсунок кислорода, со струйными форсунками с пересекающимися струями водорода и кислорода под углом $\theta/2$ и дополнительными периферийными форсунками водорода, а также - с сооснотруйными форсунками специальной конфигурации;
- камеры сгорания (КС), представляющей собой цилиндр длиной 295 мм и внутренним диаметром 80 мм с охлаждаемыми стенками и сужающимся соплом на выходе, обеспечивающим более полное смешение продуктов сгорания с балластировочной водой. Этот элемент является самым теплонапряженным (тепловые потоки в стенки достигают 15 МВт/м^2) и от него в большей степени зависит ресурс и надежность работы всей установки. Камера сгорания (КС) состоит из изготовленной из бронзы БрХ-08 жаровой трубы, размещенной в прочном стальном корпусе и охлаждаемой наружным конвективным потоком воды в каналах системы охлаждения и орошением внутренней поверхности балластировочной водой. Из системы наружного охлаждения вода поступает в камеру испарения, формируемая орошением пленка воды на внутренней поверхности практически полностью испаряется в КС. За счет разделения потоков охлаждающей воды на внутренний и внешний обеспечивается отсутствие избытка воды и пара в КС и достижение максимальной полоты сгорания водорода;
- камеры испарения, в которой происходит смешение продуктов сгорания с балластировочной водой и ее испарение. В огневом блоке водородо-кислородного парогенератора предусмотрено 2 секции камеры испарения и 2 каскада подачи балластировочной воды, что позволяет изменять распределение концентрации жидкой фазы по длине камеры с целью исключения эффектов закалки состава и достижения однородной температуры пара на выходе. Конструктивные решения по основным элементам и парогенератору в целом защищены патентами РФ [28,29,32-35].

Габаритные размеры экспериментального парогенератора тепловой мощностью до 25 МВт: внешний диаметр – 270 мм, общая длина – 1270 мм.

При экспериментальных исследованиях процессов использовалась подача основных компонентов в огневой блок экспериментального водородо-кислородного парогенератора в 2 этапа, что соответствует 2 режимам работы (пусковому и основному), обеспечивающим более плавную работу установки и исключая резкие перепады давления внутри огневого блока. Конструктивно 2 режима обеспечивались установкой 2 электропневмоклапанов для каждого компонента (рисунок 3) и их последовательными открытиями и закрытиями согласно разработанной циклограмме экспериментов.

Запуск экспериментального водородо-кислородного парогенератора и выход на основной режим происходит следующим образом: вначале подаются водород и кислород в запальное устройство и посредством электросвечи происходит первоначальное воспламенение топлива, далее открываются пусковые клапаны водорода и кислорода. Компоненты поступают в смесительный элемент и воспламеняются. Одновременно с

этим подается пусковой расход воды на охлаждение камеры сгорания и балластировку. С открытием основных клапанов, происходит выход на основной режим. После этого ЗУ работает в режиме вентиляции и охлаждения водородом. На выхлопе парогенератора установлено сопло-имитатор для создания требуемого давления внутри водородо-кислородного парогенератора.

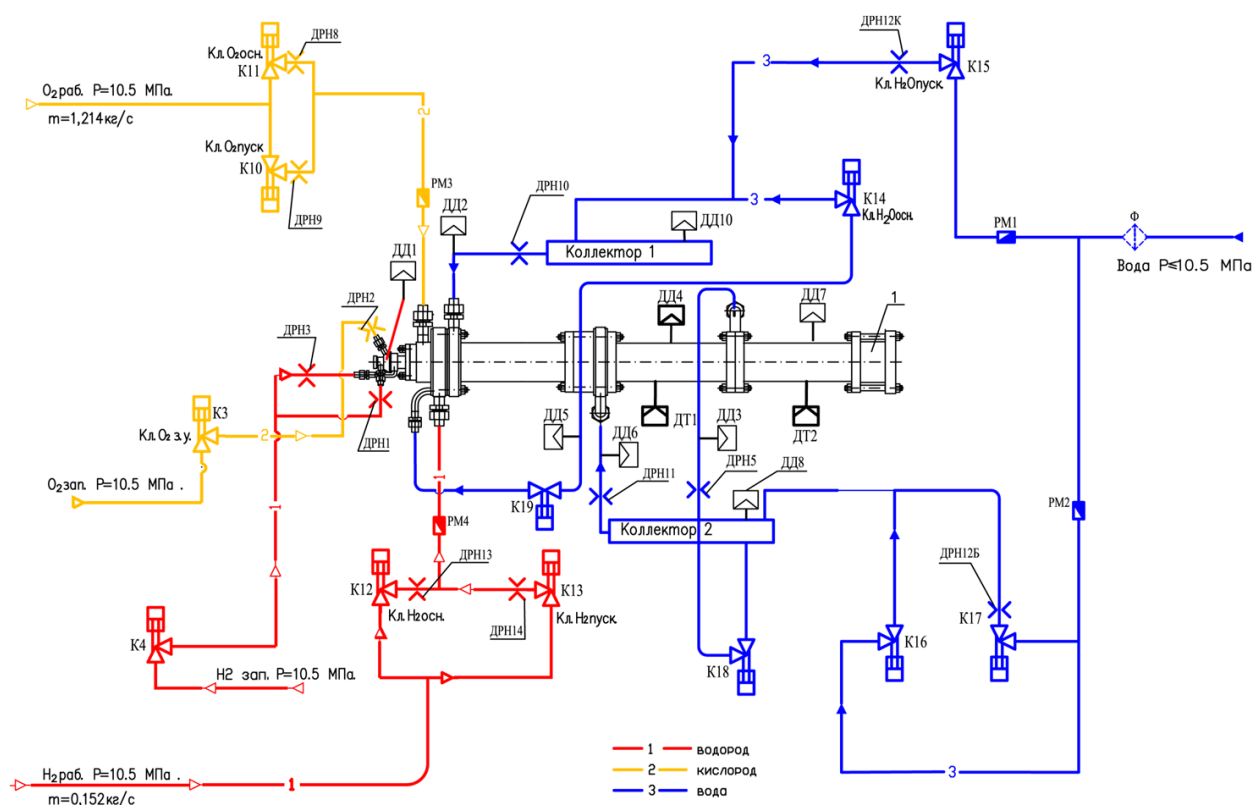


Рисунок 3 - Схема диагностики и подачи основных компонентов экспериментального блока водородо-кислородного парогенератора: ДД1-ДД10 – датчики давления, ДТ1, ДТ2 – датчики температуры, К1-К19 – электро-пневмоклапаны, ДРН1-ДРН14 – дроссельные шайбы

Главными характеристиками водородо-кислородного парогенератора являются выходные параметры водяного пара. В частности, неравномерность поля температур должна составлять не более 40 К по радиусу, должны быть минимизированы вибрационные нагрузки, а суммарное содержание недогоревших компонентов (топлива и окислителя) на выхлопе должно составлять не более 2 % (об.). Для контроля основных параметров процессов установлены датчики температур с четырьмя термopарами (ДТ1, ДТ2 на рисунке 3), определяющие температуру водяного пара по радиусу от центра до стенки КС. Таким образом фиксировалась неравномерность поля температур.

Поскольку определение небольших концентраций недогоревших компонентов водорода и кислорода в среде высокотемпературного водяного пара с высокой точностью при рабочем процессе в КС затруднительно, во время эксперимента проводился отбор пара согласно схеме, показанной на рисунке 3. Далее в конденсаторе большая часть водяного пара конденсировалась и отводилась в бак конденсата, а оставшиеся не сконденсировавшиеся компоненты смешивались с гелием и подавались в контрольный бак, после чего выполнялся хроматографический анализ состава смеси в контрольном баке, и определялась концентрация недогоревших компонентов в паре.

Отбор проводился на основном режиме работы водородо-кислородного парогенератора, и его длительность составляла 4 сек.

Эффективность генерации пара

Существенным отличием H_2/O_2 – парогенераторов от ЖРД является большая массовая доля балластировочного компонента – воды и водяного пара в генерируемом паре на выходе – $g > 70\%$. Основная масса пара образуется в результате смешения воды с продуктами сгорания и её испарения в камере испарения. Тепловые потери от огневого блока пренебрежимо малы, т.к. вся вода из системы охлаждения попадает в камеру испарения. Поэтому отличие параметров генерируемого пара на выходе парогенератора от равновесных, соответствующих полному сгоранию топлива и идеальному смешению, определяется совершенством процессов в камерах сгорания и испарения, т.е. в конечном итоге суммарными эффектами «закалки» состава [21].

Приближенная оценка полноты сгорания топлива может быть получена на основе анализа состава неконденсирующихся газов в паре на выходе парогенератора – водорода, кислорода и продувочного газа – азота. Результаты этих измерений показали, что при работе на основном режиме суммарное содержание неконденсирующихся газов составляло менее 2%(об.), для смесительных элементов с струйными форсунками с пересекающимися струями водорода и кислорода под углом $\theta/2$ и для смесительного элемента с пересекающимися струями и дополнительными периферийными форсунками водорода. При использовании смесительного элемента с сооснотруйными форсунками суммарное содержание неконденсирующихся газов в паре на выходе превышало 2%(об.), что указывает на недостаточную длину камеры сгорания в этом случае.

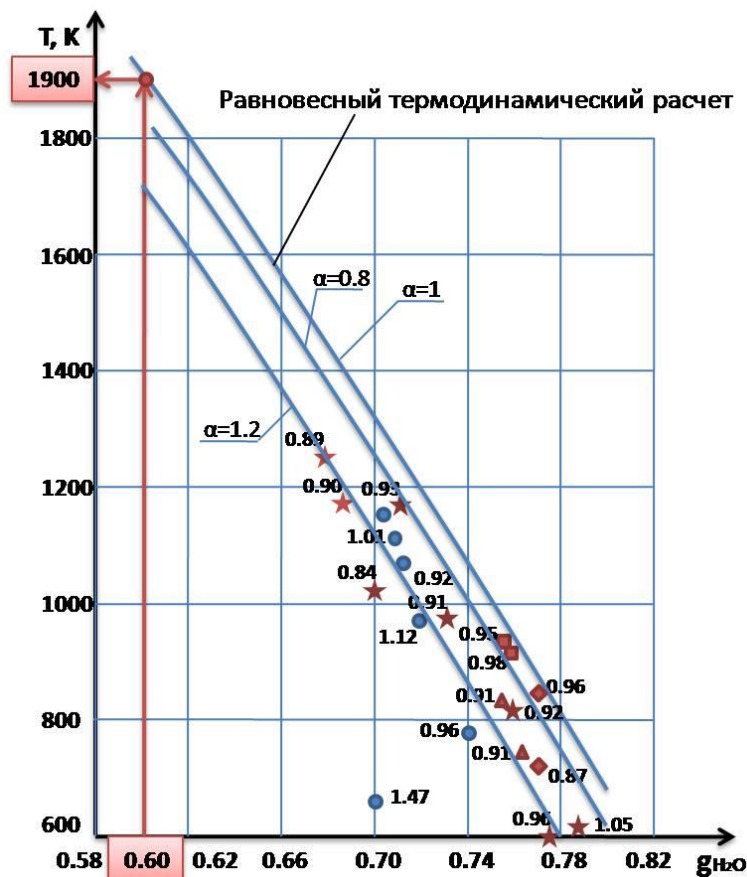


Рисунок 4 - Зависимость температуры пара от массовой доли воды при различных коэффициентах избытка окислителя.

Интегральная оценка совершенства процессов в парогенераторе может быть получена в результате сравнения данных о температуре генерируемого пара с равновесным термодинамическим расчетом при известных расходах компонентов и воды в системе охлаждения и камере испарения. Исследования, выполненные ранее при испытаниях H_2/O_2 – парогенератора 10М тепловой мощностью до 18 МВт(т) с сооснотруйными форсунками, показали, что при массовой доле воды $g \approx 0,7$ и температуре пара $T_p \approx 1200$ К интегральная эффективность процесса генерации пара составляет $\varphi_{пг} \approx 0,95$ и снижается до $\varphi_{пг} \approx 0,9$ при увеличении g от $g = 0,7$ до $g = 0,8$ и температуры пара $T_p = 600$ К [21, 23]. Минимальное значение g , соответствующее максимальной температуре пара T_p , определяется минимальным расходом воды на охлаждение камеры сгорания, который для парогенератора модели 25М составляет 1,9-2 кг/с на номинальной мощности ($g \approx 0,6$). При этом температура пара составит $T_p = 1900$ К и $\varphi_{пг}$ близко к единице. На рис. 6 представлены основные результаты экспериментальных исследований эффективности генерации пара в H_2/O_2 – парогенераторах мегаваттного класса мощности с различными типами смесительных элементов при различных коэффициентах избытка окислителя по данным [21, 23] и результатам настоящей работы.

Из данных рис. 4. можно сделать выводы о допустимых отклонениях состава компонентов на входе в камеру сгорания парогенератора для обеспечения его высокой термодинамической эффективности. Коэффициент избытка окислителя должен находиться в интервале $1,05 > \alpha > 0,93$ при $g \approx 0,7$. При этих условиях параметры генерируемого пара близки к равновесным термодинамическим и суммарная концентрация недогоревших неконденсирующихся газов в паре не превышает 2 % (об.).

Динамические характеристики H_2/O_2 – парогенераторов

Режим работы водородо-кислородного парогенератора от типа смесительного элемента практически не зависит, происходит только некоторое колебание температуры генерируемого пара в зависимости от полноты сгорания водорода. На рисунке 5 показано типичное изменение температуры и давления генерируемого водяного пара во второй камере смешения при испытаниях,

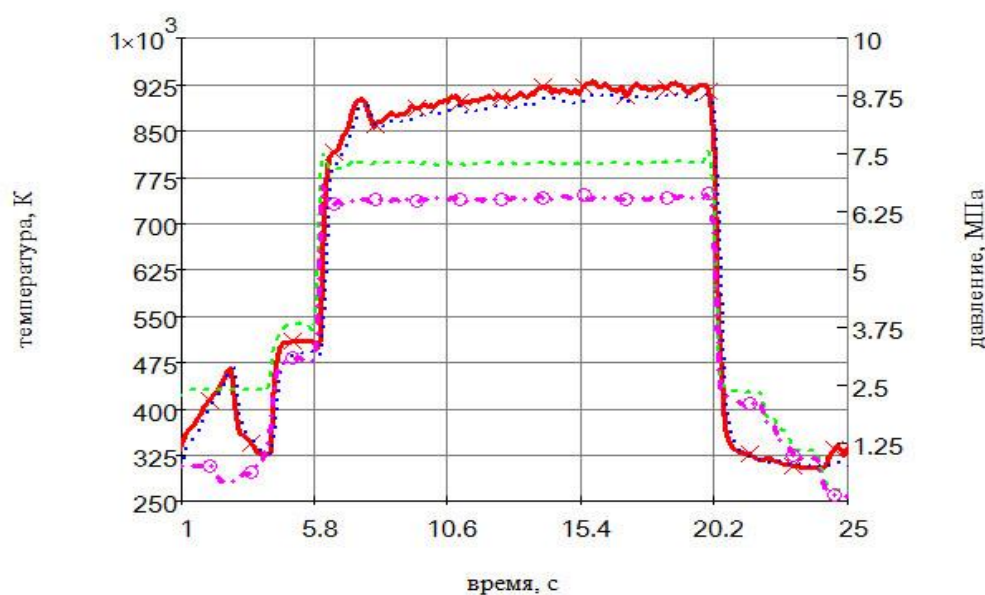


Рисунок 5 - Типичное изменение температуры и давления генерируемого водяного пара во второй камере смешения при испытаниях
 x x x x – температура пара в центре камеры смешения;

- - температура пара у стенки камеры смешения;
- - - - - давление пара в камере сгорания;
- о о о о - давление пара в камере смешения.

Из рисунка 5 видно, что выход водородо-кислородного парогенератора на основной режим с тепловой мощностью 23-25 МВт при «мягком» запуске происходит в 3 этапа:

- с 0 по 4 сек. – запуск и начало работы запального устройства, при котором происходит разогрев камеры сгорания, при этом температура в ней достигает 600-700 К. Со 2 сек. включается система охлаждения пускового режима, в результате чего происходит падение температуры в камере смешения до 325 К;
- с 4 сек. - начинают подаваться пусковые расходы водорода и кислорода, в результате чего температура генерируемого пара повышается до 500-550 К, при этом происходит прогрев водородо-кислородного парогенератора и диагностика основных контрольных параметров;
- с 6 сек. - подаются основные расходы водорода, кислорода и воды и к 8-10 сек. температура генерируемого пара повышается до расчетной и водородо-кислородный парогенератор выходит на проектную мощность в 23-25 МВт.

Таким образом, время выхода водородо-кислородного парогенератора на основной режим при «мягком» запуске составляет менее 10 сек. Отметим, что исследования выполненные DLR [7,8,12], показали, что при запуске может быть исключен пусковой режим и время выхода на основной режим может быть сокращено до 3-5 сек. Малое время запуска подобных установок значительно расширяет область их применения в энергетике в качестве аварийных и резервных источников мощности.

Выводы

Наши экспериментальные исследования показали, что использование смесительных элементов с пересекающимися струями горючего и окислителя при оптимизации углов встречи, импульсов струй и минимизации поступления в камеру сгорания продуктов реакции - воды и водяного пара за счет использования комбинированной системы внутреннего и внешнего охлаждения КС позволяют минимизировать эффекты закалки компонентов и обеспечивают высокую полноту сгорания топлива в H_2/O_2 – парогенераторах мегаваттного класса мощности.

Динамические характеристики парогенератора обеспечивают выход на номинальную мощность в течение менее 10 сек и в этом отношении разрабатываемые на основе технологии ЖРД парогенераторы находятся вне конкуренции.

Учитывая высокие параметры генерируемого водяного пара, а также хорошие динамические характеристики и небольшие затраты на производство, такие установки могут найти широкое применение в различных областях народного хозяйства:

- на предприятиях, имеющих водород в качестве побочного продукта производства для создания автономных систем аккумулирования и производства тепловой и электрической энергии;
- для создания водородных систем аккумулирования энергии и покрытия неравномерностей графика нагрузки для АЭС, угольных ТЭС и энергоустановок с ВИЭ с коэффициентом рекуперации электроэнергии не менее 50% в интервале мощностей от 0,1 до 100 МВт;
- в качестве компактных источников высокотемпературного пара для технологических процессов переработки природных топлив и биомассы.

Список литературы

1. «Основные проблемы водородной энергетики» Доклад комиссии АН СССР по водородной энергетике, М.: Изд. ИВТАН, 1978.

2. Wright D.E., Lucci A.D., Campbell J., Lee J.C. «Hydrogen turbine power conversion system assessment» NASA-CR 135298, 1978.
3. Wojkowsky H., Schnurberger W., Sternfeld H.J.: "Evaluation of attainable efficiencies and for generation of electricity from hydrogen", Commission of the European Community, Contract No. 404-78-7 EHD. Report EUR 7529 DE, 1981.
4. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г.: "Введение в водородную энергетику", М.: Энергоатомиздат, 1984.
5. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А.. «Некоторые термодинамические и технико-экономические аспекты применения водорода в энергетике». Атомно-водородная энергетика и технология. Вып.7 Энергоатомиздат. Москва. 1986.
6. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А.. «Термодинамические аспекты применения водорода для решения некоторых проблем в энергетике» Теплоэнергетика, № 10, с. 43-47, 1986.
7. Sternfeld H.J., Wolfmuller K. "The hydrogen-oxygen spinning reserve system – an approach to the economic generation of electricity from hydrogen" VGB – Kraftwerkstechnik. v.66, pp. 675-683, 1986.
8. Sternfeld H.J., Heinrich P. "A demonstration plant for the hydrogen/oxygen spinning reserve" International Journal of Hydrogen Energy, v.14, № 10, pp. 703-716, 1989.
9. Морозов Г.Н., Корягина Г.М., Старостенко Н.В., Малышенко С.П. «Пиковые энергетические водородо-кислородные энергоустановки» Водородная энергетика и технология. РИЦ «Курчатовский институт», с. 84-88, 1992.
10. Середа И.П., Циклаури Г.В. «О возможности формирования пиковой мощности на базе водородо-кислородных установок» Водородная энергетика и технология, РИЦ «Курчатовский институт», с. 89-94, 1992.
11. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П. «Основные направления использования водорода в энергетике» Российский химический журнал, т. 37, т. 2, с. 10-17, 1993.
12. Hans J Sternfeld : "The DLR H₂/O₂ steam generator and it's application for the power industry", Perspectives in Energy, v.3, p. 17-25, 1994-1995.
13. Kustner H., Exner R., Bergman H. "HYDROSS – The use of hydrogen to provide a spinning reserve in power stations" VGB – Kraftwerks-technik, v. 73, № 5, pp. 375-378, 1993.
14. Frohlike H., Haidn D.J., Kuhl D. "Requirements for H₂/O₂ steam generators" Proc. 3th International conference on new energy systems and conversions, Kazan, 1997. Pp. 63-68.
15. Малышенко С.П. «Водород как аккумулятор энергии в электроэнергетике» Российский химический журнал. 1997. Т.41. С. 112-120.
16. Cicconardi S.P., Jannelli E., Perna A., Spazzafumo G. "A steam cycle with a direct combustion of hydrogen and oxygen, and an isothermal expansion" Proc. International Symp. HYPOTHESIS II, Norway, 1997.
17. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Рачук В.С. «Водородо-кислородные парогенераторы», Современное машиностроение, 2-3 (8-9), 2009.
18. Коротеев А.С., Малышенко С.П., Рачук В.С. «Ракетные технологии в топливно-энергетическом комплексе». // Технополис XXI, № 1(14), 2008.
19. Малышенко С.П. «Исследования и разработки ОИВТ РАН в области технологий водородной энергетики» ОИВТ РАН. Итоги и перспективы. Изд.: ОИВТ РАН, 2010.
20. Noma J., Takahashi S., Furutani H., Iki N. "A closed gas turbine system by using of hydrogen/oxygen combustion" Proc. 11th world hydrogen energy conference, pp. 1909-1912, Stuttgart, 1996.
21. A.G. Volkov, I.N. Bebelin, A.N. Graznov, S.P. Malyschenko. "Development and testing of experimental H₂/O₂ – steam generators", Proc. 11th world hydrogen energy conference, pp. 1913-1919, Stuttgart, 1996.
22. Hashimoto T., Koyama K., Yamagishi M. "Hydrogen combustion characteristics in a model burner with coaxial injector" Proc. 11th world hydrogen energy conference, pp. 1493-1502, Stuttgart, 1996.
23. Бебелин И.Н., Волков А.Г., Грязнов А.Н., Малышенко С.П. «Разработка и исследование экспериментального водородо-кислородного парогенератора мощностью 10 МВт(т)», Теплоэнергетика, № 8, с.48-52, 1997.

24. International clean energy network using hydrogen conversion (WE-NET). Annual summary reports on results. NEDO. Japan, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998.
25. Mouri K. "R&D of 1700 C hydrogen combustion turbine in WE-NET program" Proc. International gas turbine congress, pp. 351-358, Kobe, Japan, 1999.
26. Jericha H., Pirker H.P., Starzer O. "H₂/O₂ Dampferzeugung in kraftwerken – dampfkreislaufe zur thermodynamisch optimalen energiereverwefung von solarem wasserstoff" VDI Berchte 912, VDI Verlag, pp. 271-282, 1992.
27. Malyshenko S.P., Gryaznov A.N., Filatov N.I.: "High-pressure H₂/O₂-steam generators and their possible applications", Int. Journ. Hydrogen Energy, V.29. P.589-596, 2004.
28. Грязнов А.Н., Малышенко С.П., Патент РФ на изобретение № 2309325 от 19.12.2005. «Парогенератор».
29. Грязнов А.Н., Малышенко С.П., Патент РФ на изобретение № 2300049 от 19.12.2005. «Минипарогенератор».
30. Зельдович Я.Б, Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. «Математическая теория горения и взрыва». Наука, М., 1980.
31. Бартльме Ф. «Газодинамика горения», М.: Энергоатомиздат, 1981, 280 с.
32. Грязнов А.Н., Малышенко С.П. Патент РФ на изобретение № 2374560 от 18 марта 2008. «Запальное устройство».
33. Малышенко С.П., Счастливец А.И., Патент РФ на изобретение № 2008122259 от 04.06.2008.» Смесительная головка водородо-кислородного парогенератора».
34. Грязнов А.Н., Малышенко С.П. Патент РФ на изобретение № 2007132542 от 29.08.2007. «Водородный высокотемпературный парогенератор с комбинированным испарительным охлаждением камеры смешения».
35. Грязнов А.Н., Малышенко С.П. Патент РФ на изобретение № 2007132543 от 29.08.2007. «Водородный высокотемпературный парогенератор с комбинированным охлаждением камеры сгорания».

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЕЭС

В.И. Шапиро¹, Е.В. Борисова¹, А.И. Счастливцев²

¹ОАО Институт «ЭНЕРГОСЕТЬПРОЕКТ»

²ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН

Shapiro@delin.ru

Путем анализа отчетов ОАО «СО ЕЭС» за 2010 – 2015 годы показано значительное наращивание генерирующих мощностей, превысившее рост выработки электроэнергии. Основной прирост мощности пришелся на ПГУ, характеризующиеся высокой экономичностью. Отмечен важный недостаток ПГУ: замедленная реакция ее паросиловой части на снижение частоты в энергосистеме, связанная с большой инерционностью котла-утилизатора.

Анализ указанных выше отчетов показал, что в 2013 – 2015 увеличилась общая длительность работы ЕЭС с частотой ниже 49,95 Гц и отмечены случаи длительного, более 15 минут, снижения частоты, нарушающие требования ОАО «СО ЕЭС». Сделано предположение, что указанный выше недостаток стал одной из причин ухудшения качества поддержания частоты.

Для компенсации инерционности паросиловой части ПГУ предложено применение водородно-кислородных парогенераторов (ВКП), которые должны включаться при значительном понижении частоты. Для различных типов широко используемых в России ПГУ предложены соответствующие схемы подключения ВКП.

Предложено использовать линейку ВКП различной мощности, которые можно использовать как поодиночке, так и в любом сочетании. Таким путем обеспечивается адекватная реакция на различные значения снижения частоты. Предусмотрены средства, которые по мере увеличения производительности котла-утилизатора, обеспечивают как ступенчатое, так и плавное уменьшение общей мощности включенных ВКП.

Показано, что ВКП, являясь достаточно мощным и быстро мобилизуемым источником энергии, в случае системной аварии могут быть применены для восстановления работоспособности как собственной ПГУ, так и иного оборудования энергосистемы.

Ключевые слова: частота в энергосистеме, ПГУ, паросиловая часть, газовая турбина, паровая турбина, водородно-кислородный парогенератор, мощность, инерционность.

Введение

В последние годы (2010 – 2015) в энергетике России происходило существенное наращивание генерирующих мощностей. Как видно из материалов отчетов ОАО «СО ЕЭС» [1] разница между вводом и выводом мощностей обгоняет рост выработки электроэнергии. Если мощность ЕЭС России за эти годы выросла на 9,51%, то выработка – только на 2,21%.

В тепловой энергетике ввод мощностей происходил, в основном, за счет строительства ПГУ, значительно более экономичных, чем ПСУ. Одновременно из эксплуатации выводилось выработавшее ресурс неэкономичное паросиловое оборудование. Доля мощности ГТУ и (преимущественно) ПГУ в ЕЭС России за эти годы выросла с 3,6% до 16,4% (Таблица 1).

С точки зрения динамики участия в регулировании частоты ПГУ имеют меньшие возможности, чем ПСУ. Если для ПСУ допустимо практически мгновенное изменение мощности в пределах 5% путем перемещения регулирующих клапанов паровой турбины (ПТ), то для газовой турбины (ГТ), работающей при существенно более высоких температурах, изготовитель оборудования накладывает ограничение на допустимую скорость изменения нагрузки. В значительно большей степени физически ограничена скорость изменения мощности ПТ ПГУ, что связано с большой инерционностью котла-утилизатора (КУ), а также тем, что для повышения экономичности ПТ, имеющая дроссельное парораспределение, постоянно работает с полностью открытыми

клапанами. Показатели инерционности ПТ ПГУ практически на порядок превышают инерционность турбины паросилового энергоблока. Таким образом, почти треть мощностей ПГУ не может участвовать в быстром увеличении частоты.

Технологической особенностью ПГУ является также снижение максимальной мощности при повышении температуры воздуха.

Казалось бы, увеличение отношения генерирующей мощности к выработке электроэнергии должно привести к уменьшению вероятности снижения частоты ниже нормативного уровня. Однако, реальная картина обратная: именно в 2013 -2015 годах увеличилась общая длительность работы ЕЭС с частотой менее 49,95 Гц и произошло по одному случаю длительного, более 15 минут, снижения частоты, что является нарушением требований Стандарта ОАО «СО ЕЭС».

Таблица 1 – Изменение мощности и выработки электроэнергии в ЕЭС РФ по годам

Технические характеристики	ВАГТЭ Хунторф	ВАГТЭ Макинтош	ВВГТСА МВт	Безтопливная ВАГТЭ	ВВГТСА кВт
Метод хранения	Подземное хранилище	Подземное хранилище	Металлические емкости	Подземное хранилище и нагретое масло	Металлические емкости
Давление в хранилище: Номинальное Минимальное	7 МПа 2 МПа	7,62 МПа 4,5 МПа	12 МПа 1,5 МПа	16,5 МПа 4,7 МПа	12 МПа 1,5 МПа
Объем хранилища	310 тыс. м ³	624 тыс. м ³	4436 м ³	н/д	44,6 м ³
Удельная емкость хранилищ	1,87 кВт·ч/м ³	3,2 кВт·ч/м ³	22,51 кВт·ч/м ³	н/д	16,14 кВт·ч/м ³
Мощность ГТУ	290 МВт	110 МВт	50	114,5	0,03
Давление на входе в ТВД/ТНД	4,3/1,1 МПа	4,1/1,1 МПа	4/1,4	4,7/1,9	4/1,4
Использование регенератора	нет	да	да	да	да
Подогрев воздуха перед турбиной	природный газ	природный газ	водород	аккумулированное тепло	водород
Коэффициент рекуперации	46,1	83,2	67/84*	72,5	64/81*

Примечания:

1. в таблице не учитывались мощности передвижных ГТЭС;
2. в отчетах не указаны вводы новых гидроагрегатов С-Ш ГЭС.

Анализ качества поддержания частоты в ЕЭС России и способность ПГУ к участию в ее регулировании

Анализ материалов указанных выше отчетов ОАО «СО ЕЭС» показывает, что с 2010 по 2012 годы нарушений в виде отклонений частоты ниже 49,95 Гц в течение более 15 минут не было. Суммарная за год длительность отклонения частоты ниже 49,95 Гц составила: в 2010 году 61 мин., в 2011 г. 33,5 мин., а в 2012 г. 83,5 мин.

В 2013 - 2015 годах длительные (более 15 минут) отклонения частоты ниже 49,95 Гц, которые рассматриваются как нарушения, наблюдались трижды: 20.08.2013 г.: в течение 16 мин., 11 с; 21.06.2014 г. в течение 15 мин., 34 с и 15.06.2015 г. в течение 25 мин., 20 с. Существенно увеличилась также суммарная за год длительность отклонений частоты ниже 49,95 Гц: 279 мин. в 2013 г., 356 мин. в 2014 г., 347 мин. в 2015 г (таблица 2).

Таблица 2 - Длительность отклонений частоты и нарушений отклонений частоты

год	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Длительность отклонений частоты > 50,05 Гц, мин.	54	43,5	61	127	108	116
Длительность отклонений частоты <49,95 Гц, мин.	61	33,5	83,5	279	356	347
Длительность нарушений: отклонений частоты <49,95 Гц, в течение более 15 мин.	-	-	-	16 мин, 11 с.	15 мин, 34 с	25 мин, 20 с.
Дата нарушения	-	-	-	20.08.13	21.06.14	15.06.15

Следует отметить, что все нарушения происходили в летнее время. В летнее же время 2005 года произошла и системная авария в Московском регионе. В целом, в мире крупные системные аварии чаще происходили в летнее время.

Видимы, по меньшей мере, четыре объективные причины «уязвимости» энергосистемы в летнее время:

- 1) проведение ремонтной кампании;
- 2) увеличение электропотребления кондиционеров и холодильных установок;
- 3) снижение максимальной мощности ПГУ;
- 4) замедленная реакция ПГУ на понижение частоты в энергосистеме.

Так, на причины 2) и 3) прямо указано в отчете ОАО «СО ЕЭС» за 2015 год, когда повышение температуры воздуха на значительной территории одновременно привело к тому, что непрогнозируемое увеличение потребляемой мощности ТЭС достигло 2400 МВт, а ограничение генерирующей мощности ТЭС составило 1200 МВт.

Существует и субъективная причина. Конкурирующие собственники ТЭС стараются поддерживать мощность ПГУ, как наиболее экономичного оборудования, вблизи технологического максимума, соответствующего также максимуму КПД. На паросиловом оборудовании наиболее экономичные энергоблоки также максимально загружают, а менее экономичные останавливают в резерв.

Заметим также, что в 2012 году введены новые нормы ОАО «СО ЕЭС» [2], в которых не указаны значения требуемого резерва мощности для каждого энергоблока, участвующего в НПРЧ.

Одним из путей решения проблемы является повышение маневренности ПГУ в направлении быстрого увеличения мощности.

Возможность быстрого изменения мощности ПГУ только за счет традиционного воздействия на расход топлива приводит к перерегулированию ГТ. Это видно из приведенных в [3] графиков переходных процессов для ПГУ-450 Калининградской ТЭЦ-2. Указанная ПГУ состоит из двух ГТУ мощностью по 158 МВт, двух КУ и паровой турбины (ПТ) мощностью 150 МВт. При требовании увеличения мощности на 10% за первые 150 с. переходного процесса мощность каждой ГТУ увеличивается на 23 МВт, а перерегулирование достигает максимума в 4,6 МВт. Одновременно мощность ПТ увеличивается лишь на 3 – 5 МВт. Заканчивается переходный процесс за 5 минут. Таким образом, для быстрого увеличения мощности требуется постоянная эксплуатация энергоблока с пониженной нагрузкой. Если ПГУ участвует в нормированном первичном регулировании частоты, то в дополнение к резерву, например, в 10% номинальной

мощности необходим резерв на перерегулирование: 9,2 МВт для двух ГТУ и 4,3 МВт для ПТ. В сумме это 13,5 МВт избыточного резерва, что весьма невыгодно собственнику ПГУ, поскольку стоимость установки 1 МВт ПГУ в России достигает 1 млн.\$.

Кроме того, использование перерегулирования снижает ресурс технологического оборудования и регулирующих органов, что увеличивает затраты на проведение ремонтных работ.

Для повышения маневренности ПТ в [4] предложен способ увеличения ее мощности путем использования режима скользящего давления пара с неполным открытием клапанов и динамического их открытия при поступлении команды на увеличение мощности. Однако практически это означает постоянную работу ПТ с дросселированием пара в частично открытых клапанах при соответствующей потере экономичности и вырабатываемой мощности.

Возможности применения водородно-кислородных парогенераторов в регулировании частоты

Избавиться от необходимости поддержания избыточного резерва и обеспечить хорошие динамические характеристики регулирования мощности ПГУ возможно путем подачи дополнительного пара от водородно-кислородных парогенераторов (ВКП) на вход ПТ ПГУ [5, 6]. Применение ВКП может почти в полтора раза увеличить первоначальную реакцию ПГУ на понижение частоты.

Разработкой ВКП высокого давления мегаваттного уровня мощности занимается ОИВТ РАН. Специалисты ОИВТ РАН совместно с ОАО КБХА (Конструкторское бюро химической автоматики) создали ряд ВКП различной мощности [6-8], в частности, тепловой мощностью 10 и 25 МВт. Последний является наиболее продвинутой разработкой. К настоящему времени на экспериментальном образце ВКП мощностью до 25 МВт(т) проведено более 20 пусков. При инспекционной разборке образца никакие повреждения не обнаружены.

С точки зрения участия в регулировании мощности важнейшим свойством ВКП является быстрый пуск с выходом на режим, близкий к номинальному, менее чем за 10 с. (рисунок 1), ранее приведенный в [6]. Другим существенным свойством является простота регулирования температуры генерируемого пара, которая определяется количеством впрыскиваемой балластирующей воды. Это позволяет избежать температурных напряжений при подаче пара от ВКП на вход ПТ.

Безопасность применения ВКП для парогазовых энергоблоков показана в [5].

Главной проблемой интеграции ВКП с ПТ является сложность достижения полного сгорания H_2 в O_2 при стехиометрическом соотношении компонентов. В настоящее время в ОИВТ РАН за счет подачи избыточного кислорода достигнут показатель полноты сгорания водорода более 99%, а суммарное количество непрореагировавших газов в генерируемом паре может достигать 2 % (об.).

Характерным свойством ВКП являются его очень малые массогабаритные характеристики: удельный объем установки менее 10^{-3} м³/МВт. Малые габариты определяют и относительно небольшие капитальные затраты на создание установок с ВКП. Большая часть затрат приходится на систему хранения газов. В [5] предусмотрены также значительные затраты на установку электролизера. Годовая продолжительность работы ВКП оценена в 300 – 400 часов.

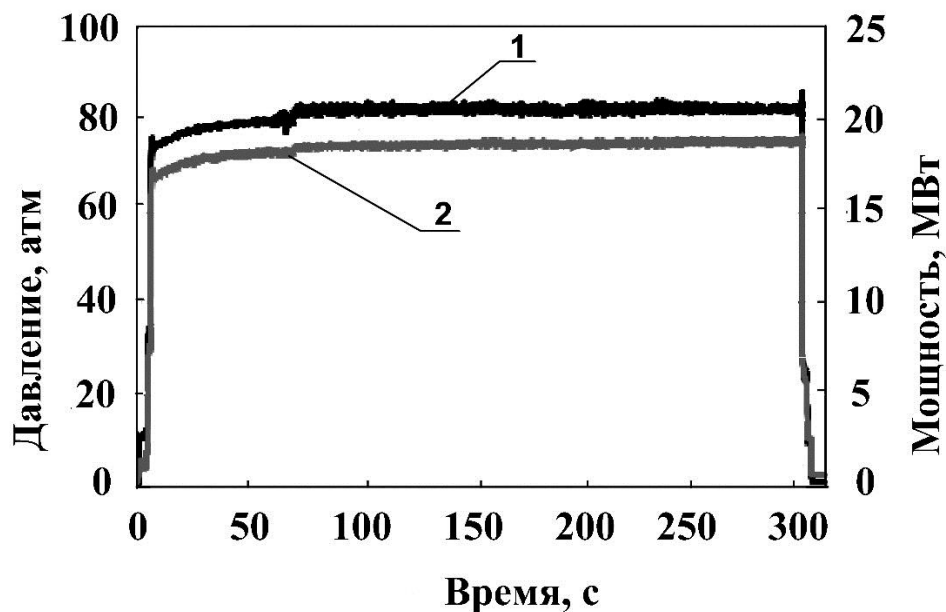


Рисунок 1 - Экспериментальные динамические характеристики ВКП тепловой мощностью до 25 МВт: 1 - тепловая мощность; 2 – давление пара в камере испарения

Однако реальная потребность работы ВКП при снижении частоты ниже 49,95 Гц по данным ОАО «СО ЕЭС» составила порядка 6 часов как в 2014, так и в 2015 годах. Потребность в использовании ВКП весьма неравномерна. В осенне-зимний период - суммарно в течение месяца потребность составляла от 0 до 28 минут. В теплое время - от 1,5 часа до 2,5 часов. В этих условиях применение сложного и дорогостоящего электролизера представляется рациональным лишь в случае отдаленности иных источников H_2 и O_2 , которыми могут быть как специализированные заводы, так и предприятия химической и металлургической промышленности, где эти газы получают попутно с основным производством.

ВКП имеет смысл включать при достаточно значительных снижениях частоты, например, до 49,95 Гц. на время порядка 5 - 7 минут, достаточное для окончания переходного процесса увеличения мощности ПТ.

С учетом указанных факторов затраты на создание дополнительного высокоманевренного парогенерирующего оборудования на основе ВКП оцениваются в 150 \$/кВт электрической мощности. Если учесть, что сама требуемая дополнительная электрическая мощность не превышает 10% мощности ПГУ, увеличение капитальных затрат в ПГУ при включении в ее состав парогенерирующего оборудования на основе ВКП составит порядка 1,5%.

Давление пара, поступающего из ВКП в существующих экспериментальных образцах мегаваттного уровня мощности, составляет порядка 7,7 МПа - через 7 с после его включения [8]. Это давление соответствует давлению пара за котлами-утилизаторами российских ПГУ мощностью 450 и 235 МВт при нагрузках, близких к номинальной. Состав оборудования ПГУ-450 приведен выше, в состав ПГУ-235 МВт входит одна ГТУ-160, один КУ, а также одна ПТ вдвое меньшей мощности, чем в ПГУ-450. Номнеклатура существующих ВКП достаточна для применения на ПГУ-450. Для применения на ПГУ-235 требуется разработка ВКП мощностью порядка 5 – 6 МВт(т).

Далее рассматривается более распространенный парогазовый энергоблок мощностью 450 МВт.

Дополнительная электрическая мощность ΔN_d , которую можно получить при подключении к паропроводам от КУ одного ВКП тепловой мощностью 25 МВт(т) и двух ВКП мощностью по 10 МВт(т), рассчитывается:

$\Delta N_d = N_T * \eta_{\text{трб}} * \eta_{\text{ген}}$, где:

N_T – тепловая мощность ВКП ($N_T = 25 + 2*10$);

$\eta_{\text{трб}}$ – КПД турбины Т-150-7.7 ($\eta_{\text{трб}} = 0,338$);

$\eta_{\text{ген}}$ – КПД генератора ТЗФП-160-2УЗ; ($\eta_{\text{ген}} = 0,985$).

$\Delta N_d = 45 * 0,338 * 0,985 = 14,98$ МВт.

Полученное значение дополнительной мощности практически соответствует необходимому резерву (15 МВт) для участия ПТ энергоблока мощностью 450 МВт в НПРЧ.

Стоимость дополнительного высокоманевренного парогенерирующего оборудования на основе ВКП в соответствии с приведенными выше оценками составляет порядка 2,25 млн. \$, что соответствует 17% затрат на ранее указанную избыточную резервную мощность в 13,5 МВт. Это касается только капитальных затрат.

Фактически при указанных затратах на дополнительное оборудование с ВКП собственник, избавившись от необходимости поддержания избыточного резерва, сможет дополнительно поставлять на рынок указанную мощность.

Рассмотрим режим работы ВКП после включения их в работу. По мере набора нагрузки газовыми турбинами и увеличения расходов пара из КУ производительность ВКП должна уменьшаться путем уменьшения суммарной мощности включенных ВКП:

1. отключается первый ВКП мощностью 10 МВт(т);
2. отключается второй ВКП мощностью 10 МВт(т);
3. отключается ВКП мощностью 25 МВт(т) с одновременным включением обоих ВКП мощностью по 10 МВт(т);
4. отключается первый ВКП мощностью 10 МВт(т);
5. отключается второй ВКП мощностью 10 МВт(т).

. Нормами ОАО «СО ЕЭС» [3] допустимые «броски» мощности энергоблока во время переходного процесса не должны превышать $\pm 1\%$ номинальной мощности. Каждое из указанных переключений изменяет мощность энергоблока не более, чем на 0,74% от номинала.

Технологическая схема подключения ВКП к ПТ показана на рисунке 2.

Для повышения маневренности энергоблоков мощностью 235 МВт актуально создание ВКП мощностью порядка 5 – 6 МВт(т). Однако, его разработка, испытания и доводка потребует значительных финансовых затрат и времени. Промежуточным (менее эффективным) решением может быть использование трех ВКП мощностью по 10 МВт(т), два из которых рассчитаны на давление пара в 7,7 МПа, а один – на давление 3 МПа, с подключением последнего через редуционно-охлаждающую установку (РОУ) к трубопроводу низкого давления ПТ (рисунок 3). Это давление при номинальной мощности составляет 2 МПа.

Рассмотрим теперь возможность использования ВКП для повышения маневренности более современных ПГУ. Наибольшее распространение в России получили мощные ПГУ Siemens и GE. Такие ПГУ включают в свой состав одну ГТ, один КУ и одну ПТ. Суммарная мощность турбин составляет порядка 420 МВт, мощность ПТ типа SST5-3000 Siemens AG - 135 МВт. КПД ПГУ достигает 58%. Для ПТ характерны высокий КПД (39,8%) и существенно большее давление пара перед ЦВД, чем для приведенной выше паровой турбины энергоблока мощностью 450 МВт. Так в ПГУ мощностью 424 МВт Siemens на базе ГТ типа SGT5-4000F и ПТ типа SST5-3000 давление пара перед цилиндром высокого давления ПТ достигает 12,4 МПа при температуре 565°C. Существующие ВКП не рассчитаны на такое давление. Создание ВКП высокого давления нецелесообразно ввиду существенного снижения возможного отбора водорода и кислорода из стандартных баллонов, рассчитанных на давление 20 МПа.

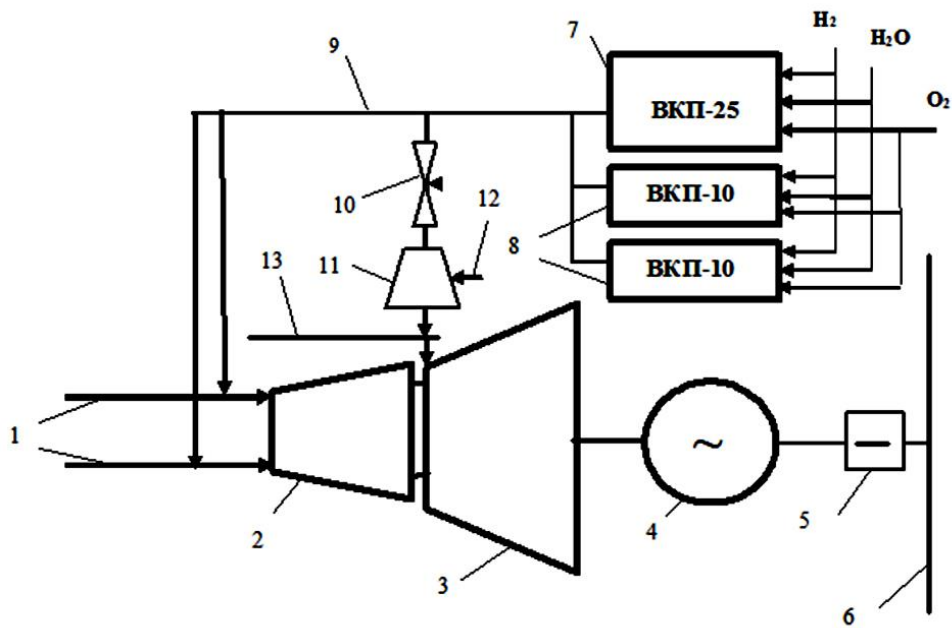


Рисунок 2 - Технологическая схема подключения ВКП к ПТ ПГУ-450:

1- паропроводы высокого давления от котлов-утилизаторов; 2 - часть высокого давления ПТ; 3 - часть среднего-низкого давления ПТ; 4 - генератор; 5 – выключатель; 6 – линия 6 кВ; 7 – водородно-кислородный парогенератор (ВКП) мощностью 25 МВт(т); 8 - ВКП мощностью 10 МВт; 9 – линии подачи пара от ВКП в паропроводы высокого давления; 10 регулирующий клапан линии подачи пара от ВКП в часть среднего-низкого давления ПТ; 11- редукционно-охлаждающая установка (РОУ); 12 – линия подачи воды; 13 – линия подачи пара от котла-утилизатора в часть среднего-низкого давления ПТ

В [10,11] для согласования параметров пара, генерируемого ВКП, с параметрами ПТ ПГУ предложено использовать дополнительное согласующее оборудование: вспомогательную паровую турбину и паровой компрессор, соединенные общим валом (рисунок 4). Пар, от трех ВКП мощностью по 25 МВт(т) разделяется на два потока: в направлении компрессора и вспомогательной паровой турбины. Пар, сжатый компрессором, направляется на вход части высокого давления ПТ ПГУ, а пар, отработавший во вспомогательной турбине – на вход в часть среднего давления ПТ ПГУ.

Расчеты показали, что предложенное решение увеличивает мощность ПТ ПГУ лишь на 11,14 МВт, что меньше нормированного резерва в 10%. Данное решение признано авторами неэффективным.

Существенно более простым решением является подключение ВКП к паропроводу среднего давления от КУ к ПТ (рисунок 4). Давление в этом паропроводе при номинальной мощности составляет ~ 3 МПа. Перепад давления в ЦВД ПТ относительно небольшой. За счет промежуточного перегрева пара его температура повышается до 565°С. Соответственно не слишком высоки потери мощности из-за подключения ВКП к паропроводу среднего давления. При этом дросселирование пара должно быть исключено.

Решение задачи облегчается тем, что в существующих экспериментальных образцах ВКП мощностью 10 и 25 МВт(т) давление 3 МПа достигается на пусковом режиме и для оптимизации конструкции под это давление потребуется лишь небольшая ее доработка и перенастройка системы управления.

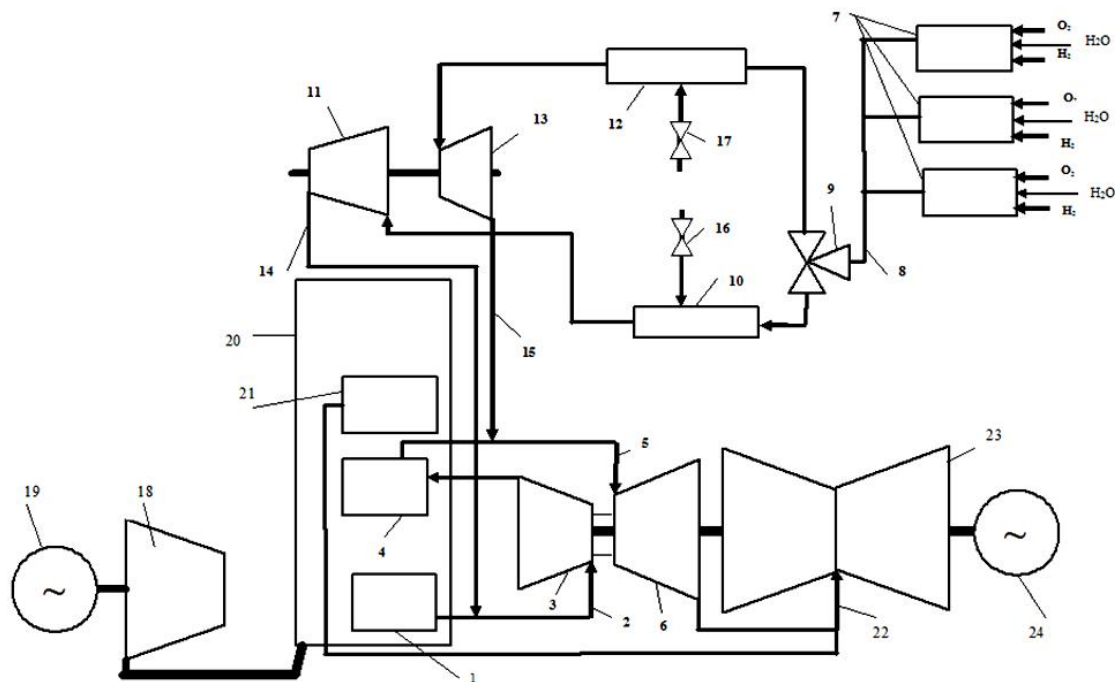


Рисунок 3 - Технологическая схема подключения ВКП к ПТ ПГУ-420:

1 – контур высокого давления КУ; 2 – паропровод высокого давления КУ; 3 – часть высокого давления ПТ; 4 - контур среднего давления КУ с пароперегревателем; 5 - паропровод среднего давления КУ; 6 - часть среднего давления ПТ; 7 – ВКП; 8 – коллектор пара от ВКП; 9 – распределительный запорно-регулирующий клапан; 10 – впрыскивающий пароохладитель 1; 11 – паровой компрессор; 12 - впрыскивающий пароохладитель 2; 13 – вспомогательная турбина; 14 – паропровод от парового компрессора; 15 – паропровод от вспомогательной турбины; 16,17 – регулирующие клапаны впрыска в пароохладители 1 и 2; 18 – газовая турбина; 19 – генератор газовой турбины; 20 – КУ; 21 – контур низкого давления КУ; 22 – паропровод низкого давления; 23 – часть низкого давления ПТ; 24 – генератор ПТ.

Расчеты показали, что применение двух ВКП мощностью по 10 МВт(т) и одного мощностью 25 МВт(т) обеспечивает увеличение генерируемой мощности ПТ ПГУ на 13,7 МВт, то есть, практически на 10 % ее номинальной мощности. Режим переключений ВКП по мере увеличения паропроизводительности КУ полностью совпадает с приведенным выше для ПГУ-450.

Таким образом, данное решение существенно эффективнее предыдущего и не требует дополнительного крупногабаритного оборудования. Кроме того, применение ВКП пониженного давления позволяет полнее использовать емкости хранения водорода и кислорода.

Возможности применения ВКП для предупреждения и ликвидации системной аварии

Использование ВКП может рассматриваться как одно из средств предупреждения системной аварии при снижении частоты в условиях неблагоприятно высоких температур наружного воздуха, когда максимальная мощность ГТ, а соответственно и ПТ снижены. Включение ВКП позволяет временно увеличить мощность ПТ, не выходя за ограничение. Так для ПГУ-450 увеличение составит до 3.7% общей мощности ПГУ, а для ПГУ-420 – до 3,2%.

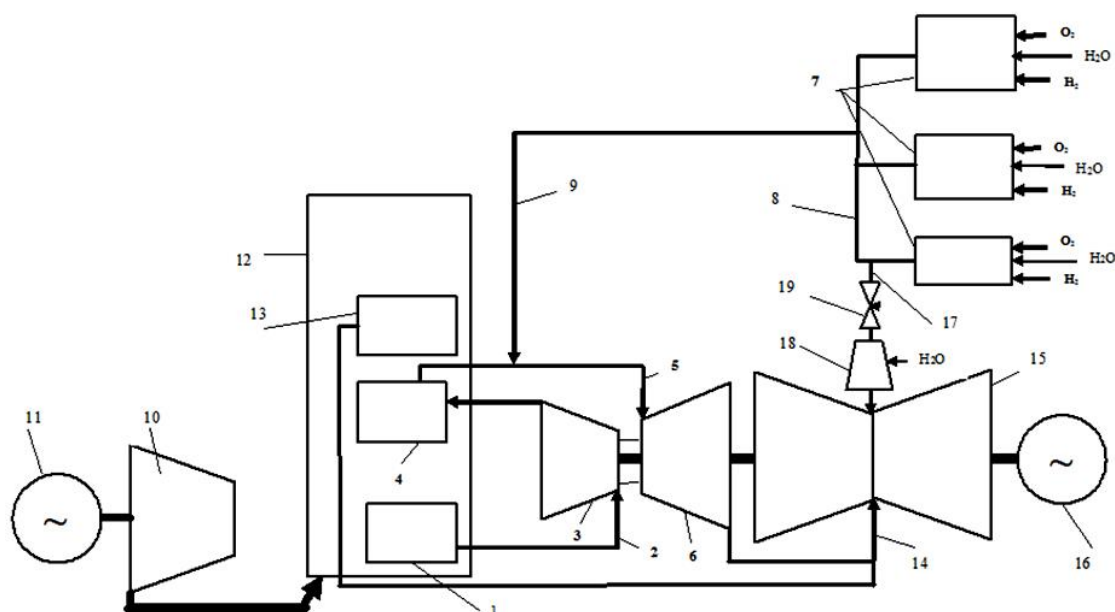


Рисунок 4 - Технологическая схема подключения ВКП к паропроводу среднего давления ПТ ПГУ-420: 1 – контур высокого давления КУ; 2 – паропровод высокого давления КУ; 3 – часть высокого давления ПТ; 4 - контур среднего давления КУ с пароперегревателем; 5 - паропровод среднего давления КУ; 6 - часть среднего давления ПТ; 7 – ВКП различной мощности; 8 – коллектор пара от ВКП; 9 – линия подачи пара от ВКП в паропровод среднего давления ПТ; 10 - газовая турбина; 11 - генератор газовой турбины; 12 – КУ; 13 - контур низкого давления КУ; 14 - паропровод низкого давления; 15 - часть низкого давления ПТ; 16 - генератор ПТ; 17- линия отвода пара от ВКП в часть низкого давления ПТ; 18 – редукционно-охлаждающая установка (РОУ); 19 – регулирующий клапан.

Недостаток такого решения состоит в кратковременности его действия. Более эффективный способ предотвращения аварии будет рассмотрен в отдельной статье.

Применение ВКП в качестве независимого от КУ источника пара позволяет решить весьма важную для энергетики задачу: обеспечение собственных нужд (СН) электростанции при аварийном понижении частоты сети, приводящем к срабатыванию защит дожимных компрессоров с отключением газовых турбин.

В этом случае генератор паровой турбины может быть переключен на питание только СН блока и местных потребителей с восстановлением частоты в сети выделенной «минисистемы» [5]. При этом ПТ переводится в режим поддержания частоты с прикрытием регулирующих клапанов. По мере исчерпания аккумулированной в КУ теплоты, в работу включаются ВКП, поддерживая еще некоторое время необходимый для питания СН расход пара. Этого времени и мощности должно хватить на запуск дожимных компрессоров и подключение ГТ к режиму обеспечения СН блока с выдачей избытка энергии в сеть. Запускается управляемый процесс ускоренного восстановления работоспособности других тепловых электростанций, для которых критически важно не допустить расхолаживания оборудования.

ПГУ играют особую роль в ликвидации системной аварии еще и по той причине, что их СН требуют не более ~2,5% - 3% установленной мощности, в то время как паросиловое оборудование требует ~5% - 8%.

«Исследование выполнено при поддержке грантом Российского научного фонда (проект номер 14-50-00124)».

Выводы

1. Показано, что качество поддержания частоты в ЕЭС России в 2013 – 2015 годах ухудшилось по сравнению с периодом с 2010 по 2012 год (по материалам ежегодных отчетов ОАО «СО ЕЭС»), одной из причин которого явилась массовая замена паросилового оборудования на менее маневренное парогазовое

2. Разработан метод повышения маневренности парогазового оборудования и синхронизации процессов увеличения мощности паровой и газовой турбин ПГУ путем применения дополнительного высокоманевренного парогенерирующего оборудования на основе водородно-кислородных парогенераторов (ВКП) для доставки дополнительного пара в паровую турбину ПГУ.

3. Для выполнения требования быстрого увеличения мощности ПТ ПГУ предложен режим одновременного включения группы ВКП и их последовательного отключения по мере увеличения паропроизводительности котла-утилизатора.

4. Разработанные и рассмотренные варианты схем подключения ВКП к наиболее широко применяемым в энергетике России типам ПГУ показали целесообразность дальнейшего расширения ряда мощностей линейки ВКП с давлением пара ~ 7,7 МПа, а также модернизированной линейки ВКП с давлением ~ 3 МПа.

5. Использование ВКП позволяет:

- а) исключить необходимость поддержания избыточного резерва мощности ПГУ;
- б) может предупредить аварию с «погашением» энергосистемы или, по меньшей мере, радикально ускорить ее ликвидацию.

Список литературы

1. ОАО «СО ЕЭС». Отчеты о функционировании ЕЭС России в 2010 – 2015 годах.
2. Биленко В.А., Маневская О.А., Меламед А.Д. «Результаты испытаний автоматического регулирования частоты и мощности энергоблока ПГУ-450 Калининградской ТЭЦ-2» // Теплоэнергетика. №10, 2008, С. 52 – 60
3. Патент № 61349 «Система автоматического регулирования парогазовой установкой с воздействием на регулирующие органы газотурбинной установки и паровой турбины» / Давыдов Н.И., Зорченко Н.В., Давыдов А.В., Радин Ю.А. // Изобретения. 2007. №6
4. Патент № 2395696 Тепловая паротурбинная электростанция с парогенерирующей водородно-кислородной установкой (варианты) / Шапиро В.И., Малышенко С.П. // Изобретения. 2010 №21
5. Шапиро В.И., Малышенко С.П., Реутов Б.Ф. «Повышение маневренности ПГУ при использовании водородно-кислородных парогенераторов» // Теплоэнергетика. №9, 2011, С. 35 – 40.
6. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Рачук В.С. «Водородно-кислородные парогенераторы» // Современное машиностроение. 2-3 (8-9) 2009 г., С. 54 - 59.
7. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Савич А.Р., Счастливцев А.И., Ильичев В.А., Назарова О.В. «Эффективность генерации пара в водородно-кислородных парогенераторах мегаваттного класса мощности» // Теплофизика высоких температур, 2012, том 50, № 6, с. 820-829.
8. Malysenko S.P., Rachuk V.S., Prigozin V.I., Gryaznov A.N., Nazarova O.V., Schastlivtsev A.I. «Hydrogen steam generators for stationary energy applications». 17th World Hydrogen Energy Conference. Brisbane. Australie. 15-19 June 2008. CD-ROM.
9. Системный оператор единой энергетической системы. «Стандарт организации. Регулирование частоты и перетоков активной мощности в ЕЭС России. Нормы и требования. СТО 59012820.27.100.003-2012». (в редакции изменения, введенного в действие приказом ОАО «СО ЕЭС» от 29.07.2014 №201)

-
10. Патент № 2563559. «Парогазовый энергоблок с парогенерирующими водородно-кислородными установками» / Шапиро В.И., Борисова Е.В.// Изобретения. 2015 №26
 11. В.И. Шапиро, Е.В. Борисова. «Применение водородно-кислородных парогенераторов для повышения маневренности современных ПГУ» // Энергия, №6, 2014, С. 33-37.
 12. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. «Термодинамические аспекты использования водорода для решения некоторых задач энергетики» // Теплоэнергетика. №10, 1986, С. 43-47.

ФИЗИКОХИМИЯ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

В статье представлен обзор современного состояния методов хранения водорода. Рассмотрены плюсы и минусы различных технологий, особое внимание уделено твердофазному хранению водорода, а также возможным применениям металлгидридных технологий.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, металлгидриды, интерметаллические сплавы

Введение

Водород-аккумулирующие материалы представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, поскольку поиск новых составов для хранения водорода в связанном состоянии и создание систем на их основе являются одной из важнейших проблем химии и физики водорода, водородной энергетики и водородного материаловедения [1–6].

Фундаментальность проблемы исследования водород-аккумулирующих материалов связана с необходимостью установления закономерностей взаимодействия твердого тела с водородом, построения диаграмм состояния, определения состава и структуры образующихся водородсодержащих соединений.

Прикладной аспект водород-аккумулирующих материалов связан с потребностями в компактных и безопасных системах хранения сверхлегкого и взрывоопасного водорода, поскольку водород в больших количествах используется в химической (синтез аммиака, метанола, углеводородов, альдегидов, кетонов), нефтехимической (производство жидких топлив, гидроочистка, гидрокрекинг, рафинирование нефти), металлургической (получение высокочистых металлических порошков различной дисперсности и фазового состояния) и биохимической (гидрирование жиров) промышленности.

Организация технически и экономически эффективного метода хранения и транспортировки водорода является проблемой, успешное решение которой во многом определяет дальнейший прогресс в развитии водородной энергетики, в основу которой положено преобразование химической энергии окисления водорода в электрическую, поскольку компрессионные и криогенные методы хранения водорода не удовлетворяют современным требованиям техники безопасности.

1. Методы хранения водорода

Водород является одним из самых энергоемких, экологически чистых и технологически гибких энергоносителей, но при обычных условиях это газ с чрезвычайно низкой плотностью (~ 0.09 кг/м³ при комнатной температуре и атмосферном давлении). На практике это выражается в том, что для обеспечения 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах, работающих на водороде, необходимо иметь на борту порядка 33 м³ этого газа. Чтобы увеличить плотность водорода, необходимо либо применить механическую работу для его компримирования до высоких давлений, либо охладить его ниже критической температуры (-239.8°C), или же уменьшить силы отталкивания между его молекулами путем взаимодействия водорода с другим материалом [5–11]. Первые два подхода реализуются в физических методах (сжатый газ или криогенная жидкость). Третий подход (химические или физико-химические методы) – хранение водорода в связанном состоянии – основан на взаимодействии водорода (молекулярного или атомарного) с материалом среды хранения (адсорбция, абсорбция, химическая реакция) (таблица 1).

Широкомасштабная промышленная реализация к настоящему времени освоена для физических методов: газобаллонного и криогенного. Другие методы сейчас имеют статус перспективных, в основном, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного промышленного производства.

Имеющиеся методы хранения водорода существенно отличаются по своим техническим показателям – весовой и объемной плотности, а также по условиям хранения (табл. 1). Последний фактор определяет энергозатраты на реализацию того или иного метода: чем выше давление хранимого водорода и чем больше температура хранения отличается от температуры окружающей среды (включая процессы приема водорода от внешнего источника и его выдачи потребителю), тем эти энергозатраты выше. Оптимальный метод должен сочетать высокие весовую и объемную плотности хранения водорода с низкими энергозатратами, однако такое сочетание далеко не всегда возможно.

Таблица 1 - Существующие методы хранения водорода

ФИЗИЧЕСКИЕ	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ	ХИМИЧЕСКИЕ
Молекулярный H ₂ : отсутствие взаимодействия с материалом хранения	Связанная молекула H ₂ : слабое взаимодействие с материалом хранения	Атомарный H: сильное взаимодействие с материалом хранения
Сжатие: - газовые баллоны; - стационарные системы хранения, включая подземные; - стеклянные микросферы. Сжижение: - стационарные или мобильные криогенные танки	Адсорбция: - цеолиты; - металл-органические каркасы (МОФ); - активированный уголь; - углеродные наноматериалы	Химическая реакция: - гидриды металлов; - аланаты; - гидрофуллерены; - углеводороды; - аммиак и метанол; - H ₂ O + Al, Si, Mg

Различные области использования водорода предъявляют разные требования к системам его хранения. Низкий общий вес (т.е. высокая весовая плотность хранимого водорода) является существенным для автотранспорта и, особенно, для аэрокосмической техники, но не так важен для стационарных приложений, например для заправочных станций. Низкий объем (высокая объемная плотность) также критичен для малого транспорта (легковые автомобили), но менее важен для стационарных применений, таких как автономные энергосистемы, использующие возобновляемые источники энергии. Поэтому каждый из перечисленных методов хранения водорода может найти свою "экономическую нишу".

2. Физические методы хранения водорода

Хранение газообразного водорода в больших количествах при давлениях 1–1.5 МПа не слишком отличается от хранения природного газа. На практике для этого применяют газгольдеры, естественные и искусственные подземные резервуары и т.д. Общая емкость таких систем может достигать нескольких миллионов кубометров H₂, так что они остаются единственной альтернативой для хранения больших количеств водорода с продолжительным циклом заправки хранилища и отбора из него водорода.

Газообразный водород обычно хранят и перевозят под давлением до 15–35 МПа в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких тысяч кубических метров. Такие емкости подвозятся к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах. Поскольку внутри баллона находится только сжатый газ, такая система хранения характеризуется предельной весовой плотностью хранимого водорода и объемной плотностью, определяемой уравнением состояния. Снижение показателей хранения в реальных системах обусловлено дополнительным весом и объемом оболочки баллона. Толщина последней определяется избыточным давлением газа и прочностью материала оболочки. Увеличение избыточного давления влечет за собой рост толщины стенки и соответственно объема оболочки баллона. Это приводит к некоторому снижению объемной плотности хранения водорода и существенному уменьшению весовой плотности. Для увеличения весовой плотности хранения водорода необходимо выбирать легкие материалы с высокой прочностью, а для повышения объемной плотности – увеличивать давление.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15–20 МПа. Весовая плотность хранения водорода в таких баллонах не превышает 1.2–1.5 масс. %, а объемная – 10–12 кг Н/м³. Прогресс в материаловедении обусловил разработку нового поколения газовых баллонов, состоящих из тонкой алюминиевой или пластиковой оболочки, покрытой снаружи композитным пластиком, армированным стеклянным либо углеродным волокном. Такие баллоны позволяют хранить водород под давлением до 35–69 МПа, что соответствует весовой плотности свыше 6 масс. % Н и объемной – до 30 кг Н/м³. Композитные баллоны на давление 35–50 МПа выпускаются фирмами Dynetec (Канада – Германия), Quantum (США), ВОС (Великобритания) и др. [7, 8]. Основными преимуществами газобаллонного хранения водорода являются простота работы потребителя и отсутствие энергозатрат на выдачу газа. Компримирование водорода характеризуется довольно высокими энергозатратами (10–15% от теплотворной способности водорода), но при росте давления энергопотребление растет нерезко. Низкая объемная плотность и проблемы безопасности (взрывоопасный газ под высоким давлением) являются существенными недостатками хранения водорода в газообразном состоянии. Кроме этого, компримирование водорода до высоких давлений является довольно сложной инженерной проблемой, связанной с возможными утечками газа через подвижные уплотнения, а также с водородной коррозией нагруженных конструкционных материалов.

Системы хранения жидкого водорода представляют значительный интерес в силу высоких объемной и весовой плотностей водорода в таких системах. Жидкий водород хранится в специальных резервуарах с двойными стенками (сосуды Дьюара). Водород в виде криогенной жидкости существует в узком интервале температур – от точки кипения –252.77°С до точки замерзания –259.19°С [10]. Жидкий водород из-за низкой критической температуры (–240°С) можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных контейнерах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более 0.2–0.3 МПа. В противном случае давление в закрытой системе хранения при комнатной температуре может возрасти до ~10⁴ атм. По этой же причине систему хранения жидкого водорода никогда не заполняют полностью, оставляя не менее 5% объема резервуара для создания газовой "подушки". Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения. Потери эти можно снизить за счет увеличения размера танка – до ~0.4% в день для сосудов с объемом хранения 50 м³, до 0.2% – для танков емкостью 100 м³ и до 0.06% – для танков емкостью 20000 м³. Использование специальных систем теплоизоляции и дополнительного охлаждения позволяет снизить потери водорода и в достаточно малых криогенных танках. Так, жидководородный автомобильный бак, разработанный фирмой Linde, позволяет

обеспечить хранение водорода без существенных потерь при неработающем двигателе в течение ~12 суток.

Одной из проблем длительного хранения жидкого водорода является необходимость проведения его орто-пара конверсии, поскольку спонтанное превращение орто-модификации, доля которой в равновесном (нормальном) газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в пара-водород (стабильный при криогенных температурах) сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающим теплоту испарения жидкого водорода (921 Дж/моль). Так, при криогенном хранении жидкого водорода нормального орто-пара состава потери на испарение за 7 суток составляют 50%, в то время как при тех же условиях и за этот же период жидкий водород, содержащий 92% пара-модификации, испаряется только на 8%.

В настоящее время технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии являются хорошо отработанными. В результате недавних разработок были созданы высокоэффективные криогенные резервуары, инфраструктура для их заправки, улучшены меры безопасности. Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимальной, по сравнению с альтернативными методами, весовой плотности хранения водорода – более 15–20 масс. % для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении размера системы хранения этот показатель значительно возрастает, достигая 86 масс. % в крупных криогенных баках для аэрокосмических систем. Основным недостатком криогенного метода хранения жидкого водорода являются высокие затраты энергии на его реализацию, поэтому данный метод хранения конкурентоспособен лишь в аэрокосмической технике.

Помимо описанных промышленно освоенных методов, существует ряд физических методов хранения водорода, реализованных на уровне технологических разработок. Одним из таких методов является хранение водорода в микрокапсулированном виде. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35–65 МПа), где роль "баллонов" выполняют стеклянные микросферы диаметром 5–500 мкм и толщиной стенки порядка 1 мкм. При повышенной температуре (200–400°C) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет проводить заправку системы хранения водородом и выдачу его потребителю. Метод характеризуется весовой плотностью хранимого водорода до 10 масс. % и объемной плотностью до 20 кг Н/м³. Метод требует дополнительных затрат энергии на нагрев микросфер при заправке хранилища и отборе из него водорода, к тому же возможны высокие потери водорода за счет разрушения стеклянных микросфер при транспортировке.

Более перспективным является хранение водорода в криогенных сосудах высокого давления. Сущность метода заключается в использовании стандартных композитных баллонов высокого давления (алюминиевая гильза, покрытая армированным пластиком), размещаемых в криогенной теплоизолирующей оболочке. Такие баллоны могут заполняться либо жидким водородом, либо газообразным при пониженной температуре. В последнем случае достигаются более высокие объемные и весовые плотности водорода, чем в газовых баллонах, работающих при комнатной температуре.

Физические методы хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа в большинстве случаев оказываются недостаточно экономически эффективными, удобными и безопасными. Особую проблему составляет эффект водородного охрупчивания металлических составляющих систем хранения водорода, что требует применения дорогих высоколегированных материалов, гарантии правильной сварки, защиты от электрохимической коррозии, применения ингибиторов и покрытий и пр. Разработка конкурентоспособной, максимально компактной и безопасной технологии хранения в условиях, близких к условиям окружающей среды, позволит водороду более эффективно конкурировать с использующимися в настоящее время природными и синтетическими видами топлива. Реализация такой технологии возможна путем

использования физико-химических и химических методов, когда водород хранится в связанном виде.

3. Адсорбционные методы хранения водорода

Все материалы, которые способны хранить связанный водород, условно можно разделить по энергии связи его атома или молекулы с материалом среды хранения (табл. 2–4). Это физически адсорбированный или абсорбированный водород с наименьшей прочностью связи, хемосорбированный и валентно связанный водород.

Таблица 2 - Современные методы хранения водорода в связанном состоянии

Сорбенты водорода	Обратимые гидриды, соединения, композиты	Необратимые гидриды и соединения	Водо-реагирующие металлы и гидриды
Активированная сажа, углеродные нанотрубки и нановолокна, металл-органические каркасные структуры, цеолиты, клатраты, ...	Металлы, интерметаллические соединения, сплавы, органические соединения, нанокомпозиты: гидриды, МН - MNH_2 , МН - углерод, МН - «органика» ...	AlH_3 , NH_3BH_3 , $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $LiNH_2$, H_2O , CH_3OH , CH_3OCH_3 , CH_4 , C_2H_4 , ...	Al , Mg , MgH_2 , Ca , CaH_2 , $LiAlH_4$, $NaBH_4$, NaH , LiH , $Al + LiH$, $Si + LiH$, ...

Водород состоит из ковалентно связанных неполярных молекул, способных взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил. Указанное взаимодействие является достаточно слабым (1–10 кДж/моль), и выше критической температуры его глубина не превышает одного монослоя. Поэтому материалы для адсорбционного хранения водорода должны характеризоваться высокими значениями удельной поверхности, причем существенные адсорбционные емкости будут наблюдаться только при пониженных температурах.

Особое внимание исследователей в области адсорбционного хранения водорода привлекают углеродные адсорбенты. Приводились данные о том, что такие адсорбенты способны поглощать до 7–8 масс. % водорода при давлении порядка 4 МПа и температуре (–208°C)–(–195°C) [9]. Огромное число публикаций посвящено сорбции водорода углеродными наноструктурами (фуллеренами, нанотрубками и нановолокнами) (табл. 5) [11–18]. Однако в последнее время опровергаются данные о чрезвычайно высокой водородсорбционной емкости углеродных наноматериалов. Большинство исследователей полагают, что эта величина прямо пропорциональна удельной поверхности и существенно не зависит от типа углеродной наноструктуры. Увеличение водородсорбционной емкости возможно лишь путем создания металлгидрид–углеродных композитов [19].

Таблица 3 - Характеристики способов хранения водорода

	Содержание Н, масс. % (без тары)	Объемная плотность, кг Н ₂ /м ³	Температура, °С	Давление, атм	Состояние водорода	Особенности
Газообразный водород под давлением	100	40	20	800	Н ₂	Баллон - легкий (полимерный или композитный).
Жидкий водород	100	70	-252	1	Н ₂	Потеря водорода 0.5-1% в сутки
Адсорбированный водород	0.05-2	1-20	-80	10-100	Н ₂	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс - обратимый.
Обратимые гидриды	1.2-7	100-120	20-300	1-100	Н ₂	Процесс - обратимый.
Комплексные гидриды металлов	7-18	100-150	>100	1	[AlH ₄] ⁻ , [BH ₄] ⁻	Десорбция - при высоких температурах, абсорбция - при высоких давлениях.
Легкие металлы и их гидриды	10-30	120-150	20	1	H ⁻	Выделение водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс - необратимый.

Таблица 4 - Условия и компактность различных систем хранения водорода

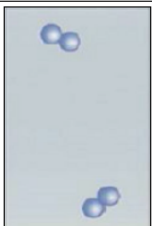
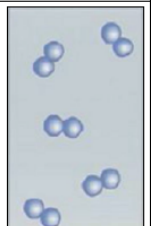
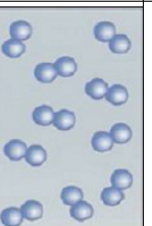
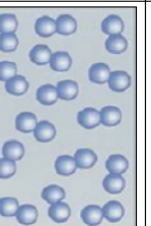
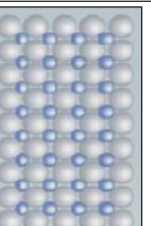


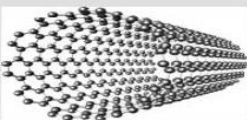
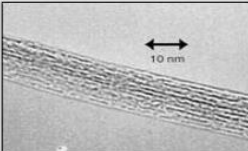
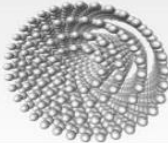
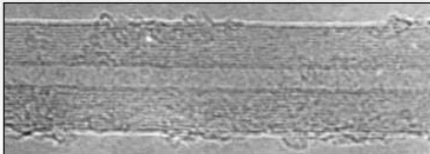
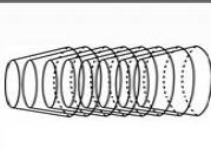

Состояние водорода	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в гидриде
Давление, атм	1	350	700	1	1
Температура, К	300	300	300	20	300
Расстояние Н ₂ -Н ₂ или Н-Н, нм	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов, ат./см ³	5,6·10 ¹⁹	1,3·10 ²²	2,3·10 ²²	4,2·10 ²²	10,7·10 ²²
Схема расположения молекул или атомов водорода					

Таблица 5 - Водородсорбирующие углеродные наноструктуры

		Фуллерены: C₆₀, C₇₀ и др.
		Одностенные нанотрубки
		Многостенные нанотрубки
		Графеновые нановолокна

Одним из классов материалов-адсорбентов водорода являются цеолиты – природные и синтетические алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрическими фрагментами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами размером 0.2–1.5 нм (рис. 1); в последних находятся молекулы H_2O и катионы металлов, аммония, алкиламмония и др. Цеолиты – нестехиометрические соединения, их составы изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов; общая формула $\text{B}_x\text{C}_y[\text{Al}_{x+2}\text{Si}_z\text{O}_{2x+4y+2z}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов, например анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, гейландит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, клиноптилолит $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, ломонтит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, морденит $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, шабазит $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, эрионит $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{4.5}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [20–21]. Несмотря на имеющиеся сообщения о высокой водородсорбционной емкости таких высокопористых соединений, мы полагаем, что содержание адсорбированного водорода при комнатной температуре не может превышать 0.5 масс. %, а при температуре жидкого азота – 2.0 масс. %, что ставит под сомнение их конкурентоспособность в системах хранения водорода.

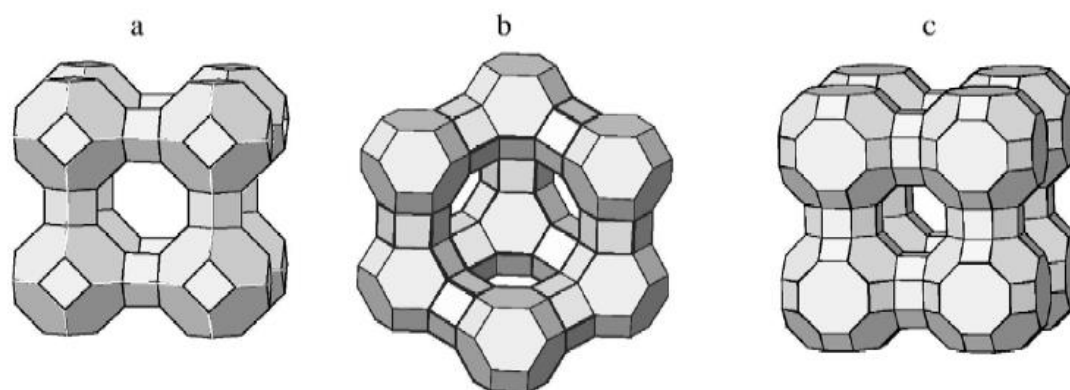


Рисунок 1 - Цеолиты разных типов: а – цеолит А, b – цеолиты X и Y, с – цеолит RHO

Несколько лучшими показателями характеризуются исследованные в последнее время высокопористые металлоорганические каркасные соединения (в англоязычной литературе – "Metal Organic Frameworks") (рис. 2) [22–24]. Так, соединение $Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$, имеющее удельную поверхность до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$, при давлении водорода 2 МПа адсорбирует до 1 масс. % водорода при комнатной температуре и до 4.5 масс. % при -203°C .

Metal Organic Frameworks (MOF, МОФ) - высокопористые каркасные материалы, в которых ионы металлов связаны полидентатными мостиковыми лигандами MOF-5

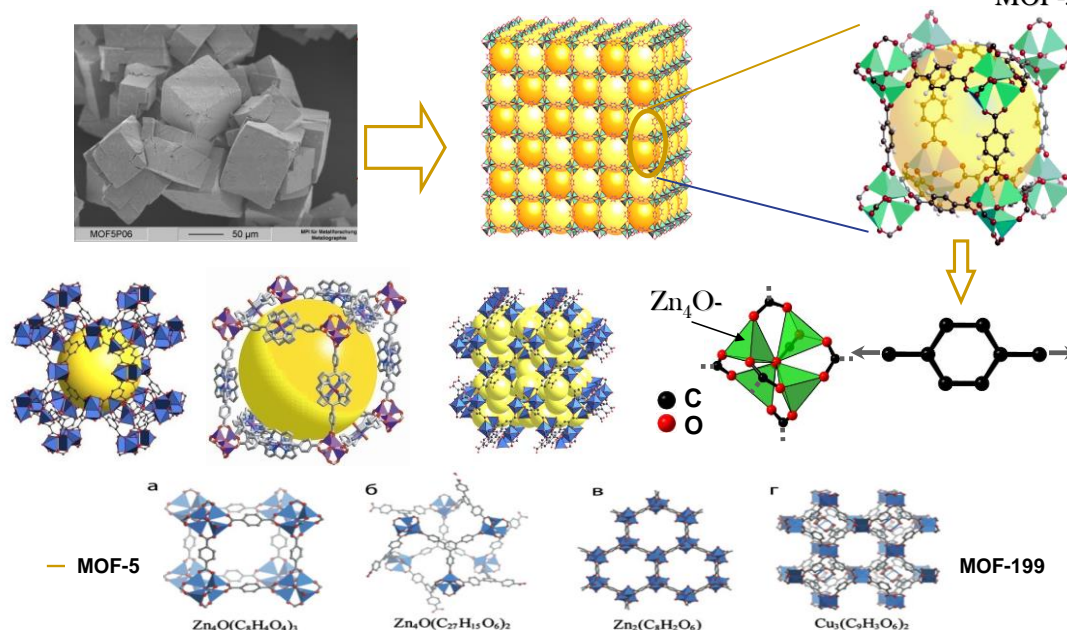


Рисунок 2 - Высокопористые металлоорганические каркасные соединения

На основании анализа литературных данных и собственных экспериментов мы сомневаемся в перспективности металлоорганических каркасных соединений в качестве высокоэффективных сорбентов водорода.

В настоящее время определенное внимание уделяется газовым гидратам или клатратам – соединениям включения клатратного типа, которые получают при определенных термобарических условиях из воды и газа и каркас которых образован молекулами воды, а в качестве "гостя" выступают молекулы газов или легколетучих жидкостей. Долгое время считалось, что малые молекулы, такие как водород, не могут скоординировать вокруг себя воду и образовать гидратную структуру. Лишь в 1993 году гидратное соединение водорода было получено экспериментально с использованием сверхвысоких давлений. Содержание водорода в этом соединении составило около 10 масс. %, что вызвало к нему особый интерес как к потенциальному экологически чистому материалу для хранения водорода. В результате дальнейших исследований удалось снизить барический диапазон существования гидратов водорода, однако в двойной системе H_2-H_2O нижним пределом устойчивости клатратных фаз является давление 80–100 МПа, что существенно ограничивает перспективы их практического использования [25–29]. Можно повысить стабильность водородсодержащих гидратных соединений путем введения второго компонента-гостя – например тетрагидрофурана, способного формировать устойчивый при условиях, близких к нормальным, водный каркас с заполнением части его пустот.

4. Химические методы хранения водорода

Водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющиеся средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на две группы. К первой относятся вещества, имеющие в своем составе химически связанный водород и способные в определенных условиях (повышенная температура и действие катализатора) выделять его. Примерами являются каталитические реакции разложения аммиака при $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$ и обратимое гидрирование ненасыщенных углеводородов.

Ко второй группе относятся так называемые "водород-генерирующие вещества", способные выделять его в процессе гидролиза. Классическим примером является губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при $550\text{--}600^\circ\text{C}$. Другими примерами энергоаккумулирующих веществ являются алюминий, кремний и ряд других элементов, гидролиз которых в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях – вплоть до комнатной температуры. Наиболее перспективными являются сплавы на основе таких элементов, содержащие небольшие добавки металла-активатора (например Al–Ga). Варьируя состав сплава и внешние условия в реакторе-генераторе водорода, можно добиться достаточно быстрой и легко управляемой кинетики выделения водорода в мягких условиях. Это делает данный метод весьма перспективным в ряде специфических применений, например в автономных генераторах водорода, работающих в полевых условиях. Также возможен гидролиз соединений, содержащих в своем составе химически связанный водород. Генерирование водорода из ковалентных соединений имеет место при повышенных температурах ($\sim 400^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора аналогично материалам первой группы.

Основные преимущества хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии – например в форме аммиака, метанола, этанола – состоят в высокой плотности объемного содержания водорода ($\sim 100\text{ кг/м}^3$). Весовая плотность хранения также является достаточно высокой: например для получения 1 кг водорода затрачивается 5.65 кг аммиака (17.7 масс. % H). Экономичность такого хранения и транспортировки достигается не только возможностью использования аммиачного трубопровода (вместо водородного, что в два раза дешевле), но и меньшими энергетическими затратами. При КПД компрессора 75% (для обоих случаев) компрессор для сжатия водорода требует в 20–25 раз меньшей установочной мощности, чем компрессор для сжатия аммиака. Тем не менее, выигрыш в стоимости передачи аммиака появляется только при транспортировке на дальние расстояния. Использование метанола в качестве сырья для получения водорода и восстановительных газов позволяет сократить расходы на транспортировку и хранение водорода. Затраты на получение водорода из метанола на 20% ниже, чем из природного газа.

Основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии – трудность многократного использования среды хранения водорода. Исключением являются ненасыщенные углеводороды, для которых можно реализовать обратимые процессы каталитического гидрирования/дегидрирования. Близким к данному методу хранения водорода ("органические гидриды") также является каталитическое гидрирование/дегидрирование двойных C=C связей. Так, в последнее десятилетие активно исследуются фуллерены и их соединения, имеющие большое количество двойных связей [30–33]. Фуллерены представляют собой молекулы в виде выпуклых замкнутых многогранников, в которых атомы углерода расположены в вершинах шести- и пятиугольников. В фуллерене C_{60} углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч. Все атомы в C_{60} эквивалентны. Длина связи C=C, являющейся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 0.139 нм, а длина связи C-C, общей для шести- и

пятиугольника, равна 0.144 нм. Фуллерен C_{70} отличается от C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода, в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и похожей на мяч для регби. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода, имеют сложный изомерный состав: C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} и т.д. Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, удерживающихся в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, принято называть фуллеритами. При комнатной температуре кристалл C_{60} имеет гранцентрированную кубическую решетку с постоянной 1.415 нм, молекулы C_{60} хаотично вращаются вокруг центра равновесия. Фуллерит C_{70} в обычных условиях имеет объемно-центрированную решетку.

В результате многочисленных исследований установлено, что фуллерен C_{60} может обратимо связывать значительные количества водорода и, следовательно, являться перспективным материалом для аккумулялирования водорода в связанном состоянии. Однако взаимодействие чистых фуллеритов с водородом без катализатора протекает только при высоких давлениях. Допирование фуллерена палладием и платиной приводит к понижению температуры (вплоть до 100°C) адсорбции водорода по сравнению с недопированным образцом C_{60} при одинаковом давлении газа (H_2 или D_2) в 100 МПа. При нагревании до 500°C практически весь водород выделяется из продуктов реакции, а образующаяся смесь фуллерита с металлом (Pd, Pt) может быть прогидрирована повторно.

Процессы гидрирования/дегидрирования "органических гидридов" могут быть реализованы только при повышенных температурах (~400°C) и давлениях водорода (~10 МПа), что сопряжено с высокими энергозатратами. В случае фуллеренов также представляет проблему побочный процесс полимеризации, снижающий обратимую водородоемкость системы в процессе циклической работы.

Гидролиз бинарных и комплексных гидридов металлов, как правило, протекает в более мягких условиях. Последние соединения также могут быть использованы для генерирования водорода путем их разложения при умеренно повышенных (100–300°C) температурах (термолиз).

Для водореагирующих водород-генерирующих веществ выход водорода по отношению к весу гидрореагирующего материала может составлять 10–15 масс. %. Этот способ представляется перспективным для создания систем хранения водорода, при эксплуатации которых вес установки и вес используемой для получения H_2 воды не играет решающей роли.

Практический интерес представляют реакции гидролиза гидрида лития и смесей Al или Si с LiH. В последних случаях в реакторе создается щелочная среда, способствующая растворению гидроксида алюминия и гидрата оксида кремния. Однако высокая стоимость соединений лития и низкая управляемость этой реакцией делают применение этих процессов на практике малопривлекательным. Более реальным представляется использование реакции гидролиза комплексных боро- и алюмогидридов натрия, поскольку они производятся в значительных количествах, но имеются определенные сложности при организации генерации водорода с регулируемой скоростью.

5. Металлогидридный способ аккумулялирования водорода

Серьезной альтернативой вышеописанным методам хранения и транспортировки водорода является металлогидридный способ, т.е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений [5, 34–39].

Открытие во второй половине XIX века способности ряда металлов обратимо поглощать значительные количества водорода породило целый ряд технических идей по практическому использованию данного явления. Причиной этого является уникальное сочетание свойств систем "металл–водород", включая возможность достижения экстремально высоких объемных концентраций атомов H в матрице металла, широкий

диапазон рабочих давлений и температур, селективность процессов поглощения/выделения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитическую активность и целый ряд других нетривиальных особенностей. Все они являлись предметом многочисленных исследований. В дальнейшем интенсивность исследований в данной области неуклонно повышалась, испытав к тому же резкий подъем после открытия гидридов интерметаллических соединений, обратимо взаимодействующих с водородом при "умеренных" температурах и давлениях. Доступная по адресу <http://hydpark.ca.sandia.gov> база данных содержит сведения о свойствах около 2000 гидридов металлов и интерметаллических соединений из 1500 литературных источников (табл. 6).

Обратимая реакция образования металлгидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически. В большинстве приложений металлгидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый процесс. Вторым процессом используется в электрохимических приложениях, главным образом включающих химические источники тока с металлгидридными электродами.

Таблица 6 - Металлические фазы – накопители водорода

Материал	Обратимая водородоемкость, масс. %	Плотность, г/см ³		Изменение объема эл. ячейки, %
		материала	гидридной фазы	
AB ₅	1.3	8.27	6.66	24.2
AB ₂	1.8	6.32	5.18	22.0
AB	1.5	6.56	5.65	16.1
ОЦК-сплавы V	1.8	6.08	4.52	34.5
ОЦК-сплавы Ti-Cr	3.0	5.55	4.42	25.6
Mg ₂ Ni	3.4	3.44	2.70	27.4
Mg	7.0	1.74	1.45	20.0
NaAlH ₄	5.6	1.87	1.30	43.8
AlH ₃	10.0	2.70	1.48	82.4
Mg-Li-N	9.1	1.63	1.07	52.3

Процесс абсорбции водорода включает в себя следующие стадии: (1) транспорт молекул водорода к поверхности материала и их последующая физическая адсорбция; (2) диссоциация адсорбированных молекул H₂ и последующий переход образовавшихся атомов H в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза); (3) образование гидрида (β -фаза) (рисунок 3). Концентрация атомов водорода в α -фазе невелика, и они статистически распределены по междоузлиям (пустотам) металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с небольшим (2–5%) увеличением объема. β -Гидрид, напротив, характеризуется высоким содержанием водорода (H/M = ~1) и упорядоченным расположением его атомов (рисунок 3).

Концентрация водорода в α -фазе, представляющей собой твердый раствор водорода в матрице металла (интерметаллического соединения), определяется давлением P газообразного водорода и температурой T в соответствии с законом Генри-Сивертса:

$$C = K(T)P^{1/2}.$$

После достижения некоторого верхнего предела концентрации водорода в насыщенном твердом растворе дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием гидрида – β -фазы. В соответствии с правилом фаз Гиббса, процесс является равновесным при постоянном давлении водорода P_D , что соответствует появлению плато на изотерме давление–состав (рис. 3). После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода осуществляется путем образования его твердого раствора в β -фазе, при этом равновесная концентрация водорода снова возрастает с ростом давления, асимптотически приближаясь к верхнему пределу, определяемому водородоемкостью металла (т.е. числом доступных для внедрения водорода пустот металлической матрицы, отнесенным к числу атомов металла). Из условий равновесия в области плато (равенство химических потенциалов водорода в газовой и двух твердых фазах – α - и β -фазах) выведено уравнение Вант Гоффа, определяющее температурную зависимость давления плато:

$$\ln P = -\Delta S^0/R + \Delta H^0/RT,$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – соответственно стандартные энтальпия и энтропия гидридообразования, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода. Зависимость давления плато от температуры в координатах $\ln P - 1/T$ представляет собой прямую с наклоном, пропорциональным ΔH^0 , отсекающую на оси давления (при $1/T = 0$) отрезок, пропорциональный значению ΔS^0 (рис. 3).

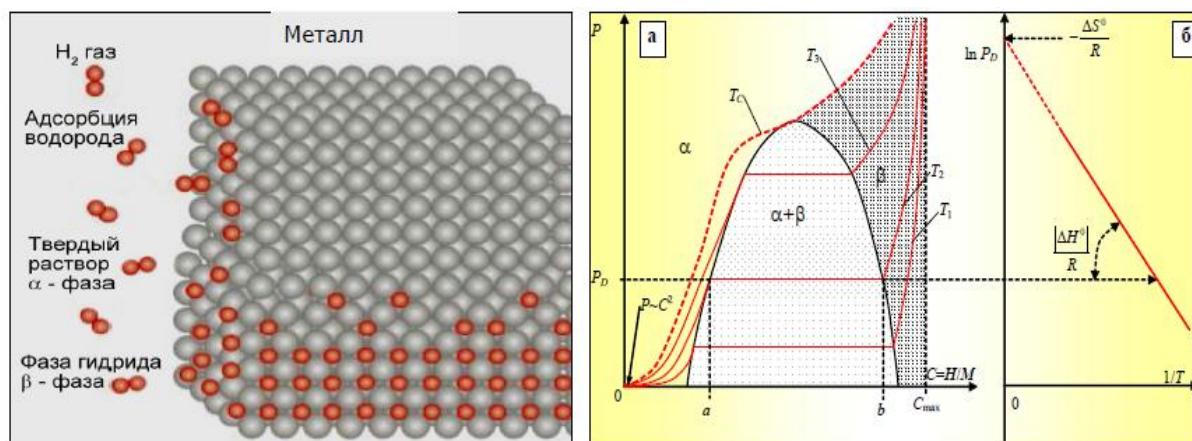


Рисунок 3 - Схематическое изображение характеристики систем металлическая фаза – водород

Концентрационные пределы существования двухфазной ($\alpha+\beta$) области плато давления являются температурно зависимыми. Они сближаются по мере роста температуры и стягиваются в одну точку, когда температура достигает некоторого критического значения T_C . При этом плато вырождается в точку перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в виде α -твердого раствора (рис. 3).

В зависимости от природы связи металл-водород, структура металлической матрицы может либо претерпевать существенные изменения во взаимном расположении атомов металла, либо сохранять свою исходную геометрию с увеличением расстояния между атомами металла. Основными характеристиками систем металлическая фаза – водород являются следующие: содержание водорода в гидридных фазах, изотермы "давление водорода – состав гидридной фазы", зависимость давление фазового перехода от температуры $\lg P = A - B/T$, теплота гидрирования и дегидрирования, кинетика сорбции

и десорбции H_2 , стабильность циклирования "сорбция \leftrightarrow десорбция H_2 ", кристаллическая структура гидрида.

Водород непосредственно реагирует с большинством металлов, образуя бинарные гидриды MH_x . К настоящему времени бинарные гидриды синтезированы практически для всех элементов (металлов) Периодической системы, за исключением некоторых переходных металлов VI–VIII групп [5, 34–38]. По типу химической связи водород-металл гидриды подразделяются на три класса, существенно различающихся по физико-химическим свойствам.

К первому классу относят ионные гидриды – солеобразные соединения с ионным типом связи, где водород присутствует в виде гидрид-аниона H^- , а металл – в виде катиона. Типичными представителями ионных гидридов являются гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например KH и CaH_2 . Кроме того, ионными являются тригидриды редкоземельных элементов состава RH_3 и дигидриды EuH_2 и YbH_2 . Ионные гидриды могут быть легко синтезированы путем взаимодействия исходного металла с газообразным водородом при повышенных (сотни градусов Цельсия) температурах и давлениях 0.1–10 МПа и проявляют свойства, типичные для ионных соединений. Они достаточно стабильны: например гидрид лития LiH является единственным из известных гидридов, температура разложения которого ($895^\circ C$ при $P_{H_2} = 0.1$ МПа) выше температуры плавления ($688^\circ C$). Плотность упаковки атомов металла в ионных гидридах выше, чем в исходных металлах, т.е. гидридообразование сопровождается сжатием металлической матрицы. В твердом состоянии ионные гидриды являются диэлектриками, однако в растворе (в не взаимодействующих с гидридом неводных полярных растворителях) или расплаве они диссоциируют на гидрид-анион и катион металла, в результате чего раствор или расплав становится электропроводным. Ионные гидриды могут образовывать с ковалентными гидридами комплексные соединения, например $Li[AlH_4]$ и $Na[BH_4]$ [39].

Второй класс составляют ковалентные гидриды, в которых атомы металла и водорода связаны ковалентной связью. К ковалентным гидридам также формально относят все водородные соединения неметаллов: CH_4 , H_2O и т.п. За единичными исключениями (AlH_3 , прямой синтез которого был осуществлен при высоких, более 30 ГПа, давлениях водорода, а также путем бомбардировки алюминия пучками ионов водорода высоких энергий), ковалентные гидриды не образуются при взаимодействии водорода с исходным металлом, и для их синтеза используют методы "мокрой" препаративной химии. Так, например, гидрид бериллия получают путем взаимодействия диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира. Ковалентные гидриды склонны к полимеризации с образованием трехцентровых "мостиковых" связей $M...H...M$.

Многочисленным и практически важным классом гидридов металлов являются металлические гидриды, в которых водород отдает свой электрон в зону проводимости металла, тем самым реализуя металлический тип связи. Иными словами, металлические гидриды можно формально рассматривать как сплавы металлического водорода – в пользу такого подхода свидетельствует сохранение металлических свойств в данном виде соединений (в частности их высокая тепло- и электропроводность). Металлические гидриды образуют почти все переходные металлы. Состав металлических гидридов, как правило, характеризуется нестехиометричностью. В зависимости от химической природы гидридообразующего металла стабильность металлических гидридов может изменяться в очень широких пределах: от чрезвычайно устойчивых дигидридов РЗМ (температура разложения выше $1000^\circ C$ при $P_{H_2} = 0.1$ МПа) до гидридов 3d- и 4d-элементов, равновесные давления диссоциации которых при комнатной температуре достигают десятков килобар.

Приведенная классификация достаточно хорошо отражает общие закономерности физикохимии гидридов металлов. Вместе с тем, она является весьма идеализированной, поскольку в реальных гидридах часто реализуется смешанный тип связи водород–металл. Типичным примером ионно-ковалентного гидрида является гидрид магния. В гидридах переходных металлов часто реализуется ионно-металлический тип связи. Так, дигидриды и (вдали от стехиометрического состава) тригидриды РЗМ являются типичными соединениями с металлическим типом связи, в то время как с приближением к стехиометрии RH_3 связь R–H приобретает ионный характер. Изменение типа связи вызывает обратимое изменение электрических, оптических и других свойств гидрида в последовательности металл \leftrightarrow полупроводник \leftrightarrow диэлектрик.

Образование бинарных гидридов сопровождается существенными изменениями во взаимном расположении атомов металла. Данный процесс сопряжен со значительными энергозатратами и может быть осуществлен только при образовании прочных химических связей M–H. Это имеет место для стабильных бинарных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов и актинидов, элементов подгруппы титана и др. Для данных металлов реакция гидрирования является обратимой только при повышенных температурах. Другим экстремальным случаем является образование нестабильных бинарных гидридов переходных металлов со слабыми связями M–H. Такие гидриды могут быть синтезированы либо взаимодействием металла с газообразным водородом при высоких, порядка нескольких ГПа, давлениях, либо электрохимически при высоких перенапряжениях.

Помимо бинарных, важное значение имеет другой многочисленный класс гидридов – гидриды интерметаллических соединений. Данные гидриды можно представить общей формулой $A_mB_nH_x$, где A_mB_n – соединение двух или более металлов (интерметаллид), по крайней мере, один из которых (A) имеет высокое сродство к водороду и образует стабильный бинарный гидрид, а другие (B) в обычных условиях с водородом не взаимодействуют. Гидридообразующие интерметаллиды принято классифицировать исходя из соотношения m/n их гидридообразующих (A) и негидридообразующих (B) компонентов. Из большого числа семейств гидридообразующих интерметаллидов наибольшее практическое значение имеют AB_5 (структурный тип $CaCu_5$), AB_2 (фазы Лавеса), AB (структурный тип $CsCl$) и A_2B (структурный тип B_2Al). В соединениях AB_5 в качестве компонента A используются редкоземельные элементы и/или кальций, в AB_2 и AB – элементы подгруппы титана, в A_2B – главным образом магний. Компонент B во всех семействах преимущественно включает переходные металлы (Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т.д.).

Наиболее перспективные для аккумулялирования водорода металлические материалы – металлы, интерметаллические соединения и сплавы – представлены в табл. 7. Там же приведены рабочие интервалы давлений и температур, при которых происходит обратимое гидрирование, и содержание водорода в гидридных фазах [40–57].

Образование гидридов интерметаллидов сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расширением кристаллической решетки. Типичным примером являются гидриды RNi_5H_6 (R – РЗМ), где атомы H занимают тетраэдрические пустоты R_2Ni_2 и RNi_3 структуры исходного интерметаллида (рис. 4). Такое поведение типично и для бинарных гидридов с металлическим типом связи металл–водород. Основным отличием является то, что число различных видов междоузлий в структурах гидридообразующих интерметаллидов, как правило, существенно превышает соответствующее количество типов междоузлий в бинарных гидридах [40].

Типичные значения увеличения объема элементарной ячейки при образовании интерметаллических гидридов варьируются в пределах от 10–15 до 20–25% (табл. 6). Как правило, симметрия металлической матрицы в ходе гидрирования существенно не

изменяется. В случае гидридов RNi_5H_6 расширение изотропно, а в случае гидридов RNi_3H_4 – анизотропно (рис. 4 и 5).

Таблица 7 - Характеристики материалов для аккумулялирования водорода

Материал	Состав	Рабочий интервал		H в гидриде, масс. %
		T, °C	P, атм	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Интерметаллические соединения	AB_6 (A - La, Mm, Ca; B - Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1-150	1.2-1.5
	AB_2 (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	-70-150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A_2B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

При увеличении содержания компонента А гидрирование интерметаллида сопровождается более заметными изменениями во взаимном положении атомов металла, что приводит к существенной перестройке металлической матрицы (TiFe, Mg_2Ni) или же к ее полной деградации (гидрогенолизу) с образованием смеси стабильного бинарного гидроксида компонента А и интерметаллида, обогащенного компонентом В (Mg_2Cu). Гидриды интерметаллидов характеризуются превосходной кинетикой поглощения/выделения водорода в мягких условиях. Из рассматриваемых классов металлгидридов гидриды интерметаллических соединений имеют наибольшее прикладное значение для создания систем хранения водорода.

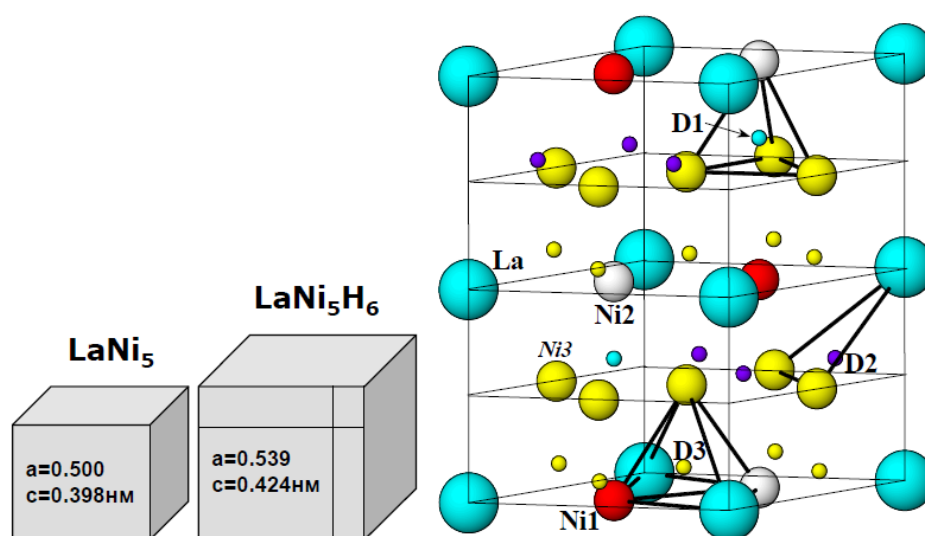


Рисунок 4 - Расширение кристаллической структуры $LaNi_5$ при гидрировании

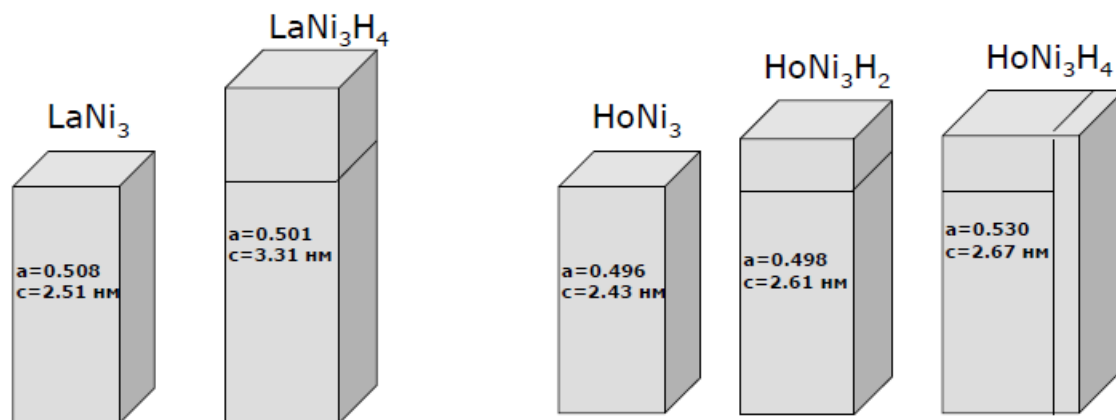


Рисунок 5 - Расширение элементарных ячеек LaNi_3 и HoNi_3 при гидрировании

Поглощение водорода металлами и интерметаллидами сопровождается "охлаждением" исходного материала и образованием мелкодисперсных порошков металлгидридных фаз. Этот метод получения металлических порошков, основанный на использовании химической реакции металлической фазы с водородом высокой чистоты и развиваемых при этом в материале внутренних напряжений, получил название метода гидридного диспергирования [53]. Однако данное обстоятельство несколько усложняет технические решения металлгидридных аккумуляторов водорода – возникает необходимость введения газовых фильтров либо создания непылящих металлгидридных композитов. Вместе с тем, оно может быть эффективно использовано в некоторых смежных приложениях, где требуется тонкодисперсное измельчение металлических материалов, например при производстве постоянных магнитов.

Еще одним классом металлгидридов являются координационные соединения, в которых водород присутствует как лиганд. Как уже указывалось, данные соединения (комплексные гидриды), как правило, могут быть синтезированы только методами препаративной химии и не пригодны для использования в качестве материала для обратимого хранения водорода. Исключением являются системы на основе аланата натрия NaNH_4 , где путем использования катализаторов (переходные металлы и их соединения) можно добиться обратимой сорбции/десорбции водорода [39].

На рис. 6 показаны типичные соотношения между объемной и весовой водородоемкостями различных металлгидридов. Для сравнения также приведены соответствующие показатели для криогенного метода хранения водорода в жидком состоянии (LH_2), а также для хранения газообразного водорода под давлением в современных композитных баллонах (CGH_2). Видно, что металлгидридный метод может успешно конкурировать с традиционными методами в отношении компактности хранения водорода, но уступает им по весовому показателю. Что касается весового показателя, то он существенно выше для гидридов легких элементов (группа II). Однако их использование в качестве материалов для хранения водорода в большинстве случаев является проблематичным, поскольку разложение некоторых из таких гидридов (BeH_2 , LiBH_4) является необратимым процессом, а образование/разложение других (MgH_2) происходит при слишком высоких температурах и требует значительных энергозатрат.

Помимо водородоемкости, важной для практики характеристикой металл-водородных систем являются их термодинамические свойства. Они определяют условия (температура, давление водорода, энергозатраты), при которых могут быть практически реализованы процессы поглощения и выделения водорода гидридообразующими материалами. Кроме этого, важна стабильность водородсорбционных характеристик при многократном повторении циклов сорбция↔десорбция H_2 и низкая чувствительность к сопутствующим водороду примесным газам.

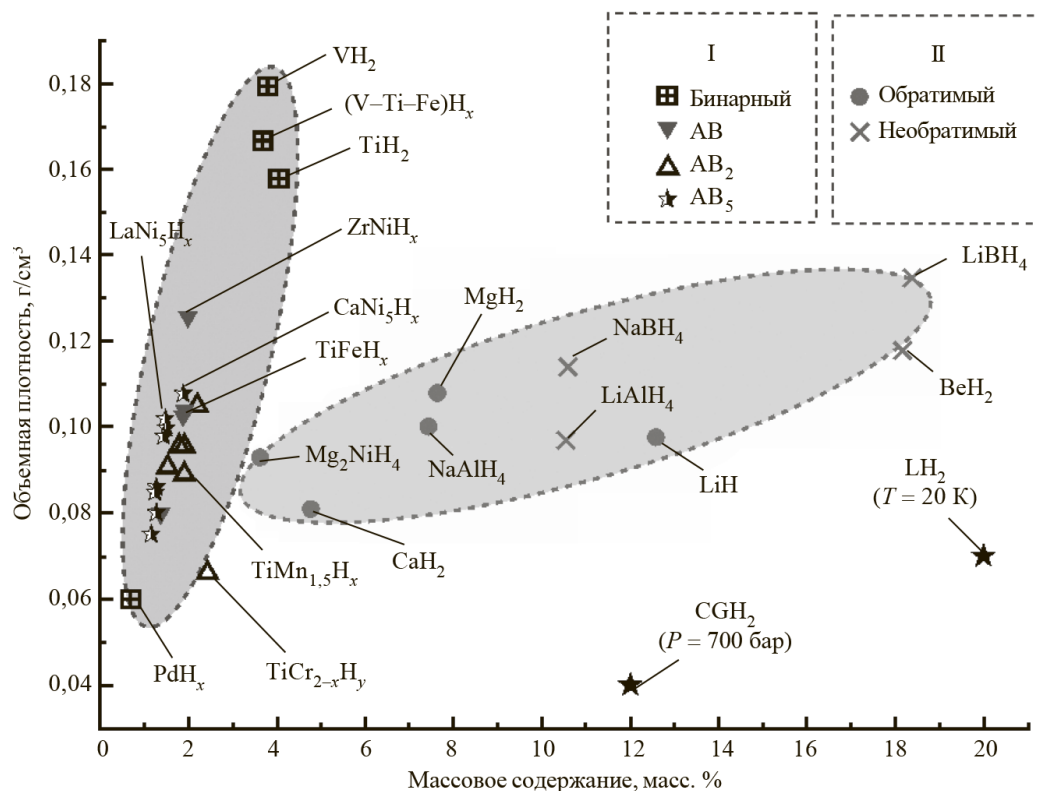


Рисунок 6 - Соотношения между объемной и весовой водородоемкостями различных металлгидридов

6. Металлогидридные аккумуляторы и термокомпрессоры водорода

В последние годы в ИПХФ РАН совместно с партнерами в рамках ФЦП Минобрнауки и РФФИ разработаны, приготовлены и аттестованы интерметаллические соединения с различными водород-аккумулирующими характеристиками. На их основе изготовлены и протестированы компактные и безопасные металлгидридные аккумуляторы водорода многократного действия, обеспечивающие работу низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов мощностью 2, 100, 500 и 5000 Вт (табл. 8).

Таблица 8 - Требования к металлгидридным аккумуляторам и термокомпрессорам

Требования к аккумуляторам водорода для топливных элементов				
Мощность ТЭ, Вт	Рабочая температура, °С	Давление H ₂ , атм	Поток H ₂ , л/мин	Количество H ₂ , л
2	10-40	1.0-1.5	0.1-0.2	4-8
100	0-50	1-2	1-2	200-300
500	0-50	2-5	4-8	600-1000
5000	0-80	5-10	40-80	6000-9000
компактность, безопасность, отсутствие систем нагрева и охлаждения				
Требования к термосорбционному компрессору электролизного водорода				
Входное давление H ₂ , атм	Выходное давление H ₂ , атм	Температура сорбции, °С	Температура десорбции, °С	Поток H ₂ , м ³ /ч
2-5	150-160	10-20	150	15
бесшумность, надежность, отсутствие вибрации и загрязнений				

На основе научных предложений ИПХФ РАН создан, сертифицирован и внедрен в линию опытно-экспериментального производства водорода в СКТБЭ металлгидридный термосорбционный компрессор водорода производительностью 15 м³/ч, повышающий давление электролизного водорода от 2–5 до 150–160 атм (табл. 8).

Достоинствами металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия являются высокое объемное содержание, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность. Они удобны для хранения, очистки, компримирования и транспортировки небольших количеств водорода, в качестве источника водорода в препаративной и каталитической химии, для обеспечения питанием топливных элементов и в автономных системах энергообеспечения.

Металлогидридные термокомпрессоры имеют существенные преимущества перед механическими компрессорами из-за отсутствия движущихся частей и смазывающих материалов: проще конструкция, выше надежность и безопасность, отсутствие дополнительных примесей в сжатом водороде, меньше вероятность утечек водорода, низкий уровень шума и вибрации.

В качестве рабочих материалов для металлгидридного аккумулирования водорода для низкотемпературных топливных элементов и компримирования электролизного водорода до 150 атм предложены гидридообразующие интерметаллические соединения $La_{1-x}Mm_xNi_5$ и $La_{1-x}Ce_xNi_5$: они легко активируются, образуют только одну гидридную фазу, имеют высокую скорость обратимой сорбции водорода и узкий гистерезис, циклически стабильны, не отравляются примесями в электролизном водороде (табл. 9). Установлено, что давление обратимого фазового перехода сплав \leftrightarrow гидрид можно легко регулировать варьированием соотношения лантан:мишметалл и лантан:церий.

Для обеспечения питанием портативного водородно-воздушного топливного элемента мощностью 2 Вт изготовлен водородный картридж многократного действия, выделяющий водород под давлением 1–1.2 атм (рис. 7).

Для заправки водородного картриджа сконструирована металлгидридная система на основе интерметаллического соединения $La_{0.67}Mm_{0.33}Ni_5$ с давлением десорбирующегося водорода 4–4.5 атм (рис. 7).

Для низкотемпературного топливного элемента мощностью 100–500 Вт разработаны металлгидридные аккумуляторы на основе $La_{0.75}Mm_{0.25}Ni_5$ и $La_{0.75}Ce_{0.25}Ni_5$ с давлением десорбирующегося водорода 3.5 и 4–5 атм, работающие без дополнительных систем нагрева и охлаждения (рис. 8).

Таблица 9 - Разработанные материалы с требуемыми водород-аккумулирующими характеристиками

Интерметаллическое соединение	Давление дегидрирования при 20°C, атм	Интерметаллическое соединение	Давление дегидрирования при 20°C, атм
LaNi ₅	1.2	LaNi ₅	1.2
La _{0.75} Mm _{0.25} Ni ₅	3.5	La _{0.75} Ce _{0.25} Ni ₅	4-5
La _{0.67} Mm _{0.33} Ni ₅	4-4.5	La _{0.67} Ce _{0.33} Ni ₅	8-10
La _{0.5} Mm _{0.5} Ni ₅	8-9	La _{0.5} Ce _{0.5} Ni ₅	12-15
La _{0.33} Mm _{0.67} Ni ₅	13-15	La _{0.33} Ce _{0.67} Ni ₅	20-23
La _{0.25} Mm _{0.75} Ni ₅	20-23	La _{0.25} Ce _{0.75} Ni ₅	30-35
MmNi ₅	35-40	CeNi ₅	50-60

Для топливных элементов мощностью 5 кВт изготовлены модульные системы очистки и хранения водорода, состоящие из 5 двухлитровых композиционных баллонов с водород-аккумулирующим материалом $\text{La}_{0.5}\text{Mm}_{0.5}\text{Ni}_5$: общее количество хранимого водорода в модуле 6 м³, давление водорода на выходе 5–8 атм, скорость выделения водорода 50–80 л/мин, чистота водорода 99.999%. Компактные и безопасные в работе металлгидридные аккумуляторы водорода были испытаны в составе соответствующих топливных элементов и показали высокую эффективность (рис. 9).

Разработана конструкция и изготовлен металлгидридный термосорбционный компрессор, повышающий давление водорода от 2–5 до 150–160 атм (рис. 10).



Рисунок 7 - Водородный картридж для портативного топливного элемента мощностью 2 Вт и зарядное устройство для картриджей



Рисунок 8 - Металлогидридные аккумуляторы водорода для топливных элементов мощностью 100-500 Вт



Рисунок 9 - Система очистки и хранения водорода для питания топливного элемента мощностью 5 кВт

I ступень				II ступень			
Сплав	T, °C	P _{абс} , атм	P _{дес} , атм	Сплав	T, °C	P _{абс} , атм	P _{дес} , атм
LaNi_5	15-20	3-5		$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$	15-20	15-25	
	140-150		40-60		140-150		150-160

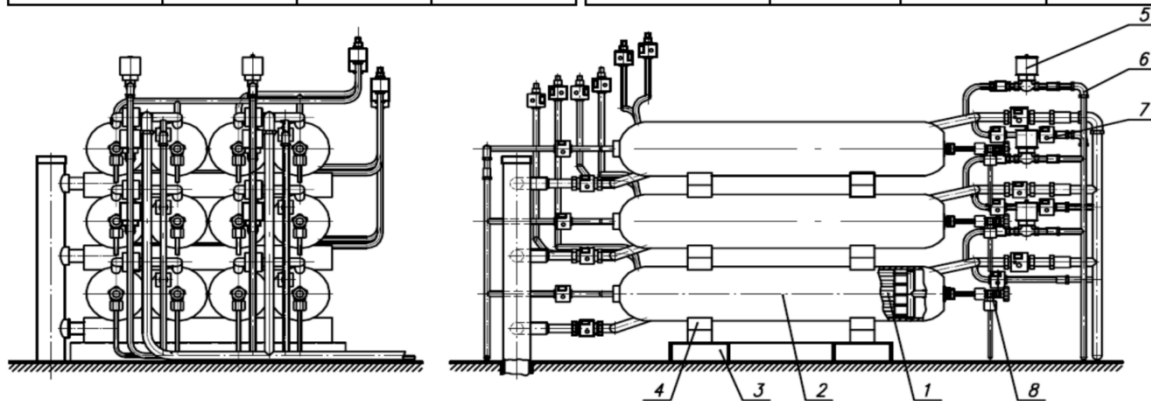


Рисунок 10 - Двухступенчатый металлогидридный темсорбционный компрессор водорода: 1 – модуль с металлогидридом, 2 – рубашка теплоносителя, 3 – рама, 4 – опора, 5 – паровой электромагнитный клапан, 6 – линии подачи и отвода теплоносителя, 7 – шаровой кран электроприводом, 8 – водородный вентиль.

Электролизный водород поступает в охлаждаемый водой модуль I ступени со сплавом LaNi_5 и гидрирует его при 10–15°C; затем модуль с гидридом нагревается до 150°C перегретым водяным паром, а выделяющийся при этом водород под давлением 30–40 атм поступает в охлаждаемый водой модуль II ступени со сплавом $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ и гидрирует его; при последующем нагревании этого модуля водяным паром до 150°C давление десорбируемого водорода достигает 150–160 атм.

Для реализации непрерывного компримирования электролизного водорода в ОАО «СКТБЭ» спроектирована технологическая схема, приготовлены в необходимом количестве водород-аккумулирующие сплавы, предложены оригинальные системы

теплообмена, разработаны оптимальные конструкционные решения и изготовлен металлгидридный компрессор производительностью 15 м³/ч. Проведены его испытания и получен Сертификат соответствия.

Список литературы

1. Veziroglu T.N., Barbir F. Hydrogen: the wonder fuel // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1992. Vol. 17. № 6. P. 391-404.
2. Ramachandran R., Menon R.K. An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23. № 7. P. 593-598.
3. Dresselhaus M.S., Thomas I.L. Alternative energy technologies // *Nature*. 2001. Vol. 414. № 15. P. 332-337.
4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. № 6. С. 5-18.
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. № 6. С. 34-48.
6. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. 2001. Vol. 414. P. 353-358.
7. Hydrogen Composite Tank Program. – Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405.
8. Dynetek. Advanced Lightweight Fuel Storage Systems TM. Composite Cylinders Latest Developments. – Asia-Pacific Natural Gas Vehicles Summit, Brisbane, Australia. Tuesday, April 10, 2001. Rene Rutz, VP Marketing & Business Development.
9. Chahine R., Bose T.K. Low-pressure adsorption storage of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1994. Vol. 19. P. 161-164.
10. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / Под ред. Д.Ю. Гамбурга и Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
11. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkendale T.A. et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature*. 1997. Vol. 386. P. 377.
12. Ye Y., Ahn C.C., Witham C. et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 2307.
13. Hirscher M., Becher M. Hydrogen storage in carbon nanotubes // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2003. Vol. 3. № 1/2. P. 3-17.
14. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 2. С. 149-166.
15. Hirscher M., Becher M., Haluska M., von Zeppelin F., Chen X., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S. Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium? // *J. Alloys and Comp.* 2003. Vol. 356-357. № 1-2. P. 433-437.
16. Orimo S., Zuttel A., Schlapbach L., Majer G., Fukunaga T., Fujii H. Hydrogen interaction with carbon nanostructures: current situation and future prospects // *J. Alloys and Comp.* 2003. Vol. 356-357. № 1-2. P. 716-719.
17. Panella B., Hirscher M., Roth S. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 10. P. 2209-2214.
18. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obraztsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.-J. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi₂ catalysts // *Carbon*. 2003. Vol. 41. № 7. P. 1357-1364.
19. Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Володин А.А. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов // *Изв. АН, сер. Хим.* 2011. № 7. С. 1237-1249.
20. Weitkamp J., Fritz M., Ernst S. Zeolites as media for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 20. № 12. P. 967-970.
21. Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R., Book D., Speight J.D., Edwards P.P., Gameson I., Anderson P.A., Harris I.R. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO // *J. Alloys and Comp.* 2003. Vol. 356-357. P. 710-715.

22. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 56-72.
23. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks // Science. 2003. Vol. 300. P. 1127-1129.
24. Rowsell J.L.C., Millward A.R., Park K.S., Yaghi O.M. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. № 18. P. 5666-5667.
25. Panella B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in metal-organic porous crystals // Advanced Materials. 2005. Vol. 17. № 5. P. 538-541.
26. Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Klyamkin S.N. Temperature–pressure phase diagram of a D₂O–D₂ system at pressures to 1.8 kbar // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 7026-7031.
27. Lokshin K.A., Zhao Y. Fast synthesis method and phase diagram of hydrogen clathrate hydrate // Appl. Phys. Letters. 2006. Vol. 88. P. 131909-1–131909-3.
28. Schüth F. Hydrogen and hydrates // Nature. 2005. Vol. 434. P. 712-713.
29. Lee H., Lee J., Kim D.Y., Park J., Seo Y., Zeng H., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage // Nature. 2005. Vol. 434. P. 743-746.
30. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П., Шульга Ю.М. Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов // Изв. АН, сер. Хим. 1998. № 10. С. 2093-2096.
31. Шульга Ю.М., Тарасов Б.П. Фуллерит C₆₀ с "растянутой" гцк-решеткой // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 3. С. 239-242.
32. Hall L.E., McKenzie D.R., Attalla M.I., Vassallo A.M., Davis R.L., Dunlop J.B., Cockayne D.J.H. The structure of C₆₀H₃₆ // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. № 21. P. 5741-5744.
33. Talyzin A.V., Jacob A. Hydrogen adsorption by ball milled C₆₀ // J. Alloys and Comp. 2005. Vol. 395. № 1-2. P. 154-158.
34. Bowman R.C., Jr., Fultz B. Metallic hydrides: hydrogen storage and other gas-phase applications // Mat. Res. Bull. 2002. Vol. 27. P. 688-693.
35. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 244 с.
36. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы – накопители водорода. М.: Metallurgy, 1995. 384 с.
37. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 157-165.
38. Latroche M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage // J. Physics and Chemistry of Solids. 2004. Vol. 65. № 2-3. P. 517-522.
39. Mosher D.A., Arsenault S., Tang X., Anton D.L. Design, fabrication and testing of NaAlH₄ based hydrogen storage systems // J. Alloys and Comp. 2007. Vol. 446-447. P. 707-712.
40. Яртысь В.А., Рябов О.Б., Лотоцкий М.В. Матеріалознавство та структурна хімія інтерметалічних гідридів. Львів: СПОЛОМ, 2006. 288 с.
41. Dantzer P. Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications // Mat. Science and Eng. 2002. Vol. A329–331. P. 313-320.
42. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. О возможности выделения и аккумуляирования водорода высокой чистоты с помощью гидридообразующих интерметаллических соединений // Ж. прикладной хим. 1995. Т. 86. № 1. С. 21-26.
43. Tanaka K. Hydride stability and hydrogen desorption characteristics in melt-spun and nanocrystallized Mg-Ni-La alloy // J. Alloys and Comp. 2008. Vol. 450. P. 432-439.
44. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. H₂ storage efficiency and sorption kinetics in composite materials // J. Phys. and Chem. of Solids. 2008. Vol. 69. P. 2160-2163.
45. Huot J., Liang G., Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 187-195.
46. Клямкин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А. Водородсорбирующие композиты на основе магния // Материаловедение. 2005. № 9. С. 53-56.
47. Woolf H., Brown I., Bowden M. Light metal hydrides – potential hydrogen storage materials // Cur. Appl. Phys. 2008. Vol. 8. P. 459-462.

48. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Borisov D.N., Lototsky M.V., Yartys V.A., Pedersen Allan Schröder. Metallography and hydrogenation behaviour of the alloy Mg-72 mass%–Ni-20 mass%–La-8 mass% // *J. Alloys and Comp.* 2007. Vol. 446-447. P. 183-187.
49. Denys R.V., Poletaev A.A., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. № 7. P. 2510-2519.
50. Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. № 1. P. 1196-1199.
51. Kushch S.D., Kuyunko N.S., Nazarov R.S., Tarasov B.P. Hydrogen-generating compositions based on magnesium // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. № 1. P. 1321-1325.
52. Borisov D.N., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Influence of carbonaceous additives to hydrogen sorption properties of Mg-RE-Ni "pseudoalloys" // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. № 1. P. 1326-1329.
53. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. Химические методы диспергирования металлических фаз // *Изв. АН, сер. Хим.* 2011. № 7. С. 1228-1236.
54. Poletaev A.A., Denys R.V., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. Microstructural optimization of LaMg₁₂ alloy for hydrogen storage // *J. Alloys and Comp.* 2011. Vol. 509S. P. S633-S639.
55. Graetz J., Reilly J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future // *J. Alloys and Comp.* 2011. Vol. 509S. P. S517-S528.
56. Poletaev A.A., Denys R.M., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy: Microstructure, crystal structure and hydrogenation properties // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. № 4. P. 3548-3557.
57. Denys R.V., Poletaev A.A., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy. II. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen absorption-desorption behaviours // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. № 7. P. 5710-5722.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМНОЙ ИНТЕГРАЦИИ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ УСТРОЙСТВ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

В.И. Борзенко, В.Д. Жемерикин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия

В результате исследований тепломассообмена при сорбции водорода гидридообразующими материалами типа AB_5 на основе $LaNi_5$ создан металлгидридный реактор хранения водорода РХ-1 с улучшенными динамическими характеристиками. В работе представлены результаты проведенной серии экспериментов по исследованию совместной работы серийного твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ) GenCore 5(T/B)48 и металлгидридного реактора хранения водорода РХ-1. Показана применимость металлгидридных систем для топливообеспечения ТПТЭ и определены дальнейшие пути системной интеграции.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, топливные элементы, металлгидриды

Введение

Рост интереса к водородным энергетическим технологиям последнего времени в большой степени связан с успехами в разработке и создании электрохимических генераторов (топливных элементов), преобразующих водород и кислород воздуха в электрическую энергию с высоким КПД. Из всех типов топливных элементов наиболее перспективными видятся системы на основе полимерэлектролитных ячеек (твердополимерные топливные элементы, ТПТЭ), характеризующиеся низкими рабочими температурами, высокой плотностью потока энергии в единичной ячейке и большим сроком службы при правильной эксплуатации. К настоящему времени в мире создано большое число успешных демонстрационных и промышленных систем на основе ТПТЭ, в том числе транспортных, однако дальнейшее развитие технологии сдерживается рядом технических проблем, где ключевой является проблема хранения водорода, как на борту транспортного средства, так и в стационарных энергетических установках.

Среди разрабатываемых новых технологий и устройств хранения водорода наиболее экономически приемлемыми и безопасными могут стать устройства и системы, основанные на использовании обратимых металлгидридов – интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород. При этом основная масса водорода в системе находится в связанном твердофазном состоянии, что обеспечивает повышенную безопасность при эксплуатации. Водород поглощается ИМС с отводом тепла и выделяется при нагреве, причем большой тепловой эффект реакции обеспечивает весьма сильную зависимость равновесного давления водорода над сплавом от температуры – для низкотемпературных систем оно может изменяться от долей атмосферы до величины порядка 1 МПа при изменении температур от 20°C до 80-90°C. Это позволяет обеспечить проведение процессов поглощения и выделения водорода за счет имеющихся в системе энергообеспечения ресурсов горячей и холодной воды и осуществить безмашинное компримирование газообразного водорода за счет использования низкопотенциального тепла потерь в топливном элементе. Поскольку ИМС избирательно поглощают только водород, в циклическом процессе сорбции/десорбции осуществляется очистка водорода от примесей. Для низкотемпературных гидридов ИМС весовое содержание водорода в металлгидридах относительно невелико (1-2%), но объемная плотность (более 75 кг H_2/m^3) превышает плотность жидкого водорода. По низшей теплоте сгорания это соответствует более 2,5 МВт·ч/ m^3 среды хранения энергии. Поэтому металлгидридные системы очистки и хранения водорода на основе низкотемпературных гидридов весьма перспективны для

создания систем аккумулирования энергии для стационарных энергоустановок, в том числе на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

На основании изученных особенностей технологии металлгидридного хранения и очистки водорода можно выделить следующие перспективные сферы их применения: в качестве систем хранения водорода для энергоустановок резервного питания различных объектов в сочетании с ТЭ или ДВС; в качестве систем аккумулирования энергии для автономных энергоустановок на основе солнечной и ветровой энергии [1, 2]; в качестве систем очистки водорода различного происхождения, например биоводорода, в автономных системах энергообеспечения или когенерационных (производство электроэнергии, тепла и водорода) [3]; в качестве источника водорода для аналитических систем, требующих соблюдения условий безопасности хранения водорода в помещении, например в хроматографии [4]; в качестве портативных источников питания для военных применений [5], и др.

Наблюдаемый в настоящее время массовый выход на рынок, в том числе российский, эффективных, надежных и экономичных систем резервного питания на основе ТПТЭ [6], преимущественно рассчитанных на использование баллонного хранения, позволяет утверждать, что исходные предпосылки для коммерциализации альтернативных баллонному хранению металлгидридных систем уже созданы. При наличии источника водорода металлгидридные системы хранения, в силу своей универсальности, могут быть адаптированы в качестве систем промежуточного хранения энергии и сглаживания режимов производства и потребления электроэнергии в автономных энергоустановках на основе ВИЭ [7], рисунок 1. Во многих случаях использование хранения энергии в водороде становится экономически оправданным. Например, исследования, проведенные для климатических условий Южной Калифорнии, показали, что в случае увеличения доли ветровых электростанций до 18% к 2020 г., использование водородного аккумулирования становится наиболее привлекательным [7, 8]. Уже сейчас аккумулирование энергии в водороде может быть более эффективным, чем использование лучших образцов литий-ионных аккумуляторных батарей [8]. Развитие водородного транспорта еще более увеличит выгоду от использования водородного аккумулирования энергии, получаемой от ВИЭ.

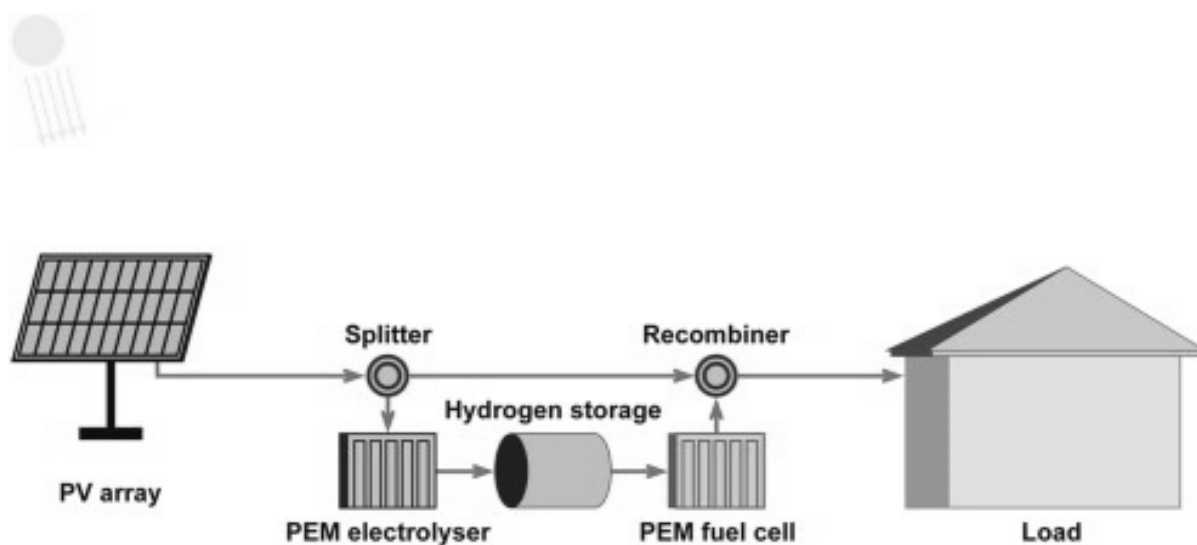


Рисунок 1 - Автономная энергоустановка на основе солнечной энергии, в которой непрерывность снабжения электроэнергией обеспечивается электролизом, хранением водорода и выработкой электроэнергии в ТЭ

Основным лимитирующим процессом, определяющим эффективность работы металлгидридных реакторов, является тепломассообмен в металлгидридной засыпке при сорбции/десорбции. Теория тепломассообмена в мелкодисперсных средах при наличии фазовых превращений и реакции сорбции/десорбции, учитывающая размерные и масштабные эффекты, в настоящее время отсутствует. В этой связи важнейшими задачами становятся экспериментальные исследования процессов тепломассообмена в реакторах и разработка эффективных методов их математического моделирования и инженерных методик оптимизации конструктивных решений.

Другой, не менее важный класс научных и технических задач, связан с разработкой эффективных технологий системной интеграции металлгидридных устройств для хранения и очистки водорода с энергоустановкой на основе ТПТЭ с учетом требований потребителей энергии (график потребления, требуемая электрическая и тепловая мощность), а также с источниками водорода. Для таких систем необходима оптимизация как схемы автономной энергоустановки в целом, так и режимов работы ее агрегатов, исходя из графиков электрической и тепловой нагрузки конкретных потребителей.

Перспективными материалами для хранения и очистки водорода являются обратимые гидриды интерметаллических соединений, которые можно представить общей формулой $A_mV_nH_x$, где А – металл, образующий стабильный бинарный гидрид, а металл В в обычных условиях с водородом не взаимодействует (обычно переходный металл, например, Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т.д.) [9-28]. Наибольшее практическое значение представляют гидриды типов AB_5 (А – редкоземельные металлы, Са), AB_2 и АВ (А – элементы подгруппы титана), A_2B (А – обычно Mg).

Среди преимуществ хранения водорода в гидридах металлов можно назвать высокую безопасность, поскольку водород хранится в твердофазном связанном состоянии, высокую объемную плотность хранения (выше, чем у жидкого водорода), возможность подбора равновесных температур и давлений реакции поглощения/выделения водорода в широком диапазоне. Среди минусов главный – низкая массовая плотность хранения, не превышающая на практике 1 - 2% масс., однако для стационарных применений это не является существенным ограничением.

Концепция интегрированной системы топливообеспечения

Проблема интеграции созданных в ОИВТ РАН металлгидридных устройств хранения и очистки водорода с серийным ТПТЭ в выбранной концепции (рисунок 2) состоит из трёх основных направлений: управления потоками массы (водород, охладитель), управления тепловыми потоками в целях утилизации низкопотенциального тепла системы охлаждения ТПТЭ и тем самым повышения суммарной эффективности энергоустановки, и адаптации системы управления ТПТЭ к стандартам и алгоритмам управления металлгидридной системы хранения и очистки водорода.

В качестве ЭХГ экспериментальной установки был выбран топливный элемент на 5 кВт электрической мощности, входящий в промышленную систему резервного питания GenCore 5(T/B)48 производства PlugPower Inc, США (рисунок 3). Основные характеристики системы приведены в Таблице 1.

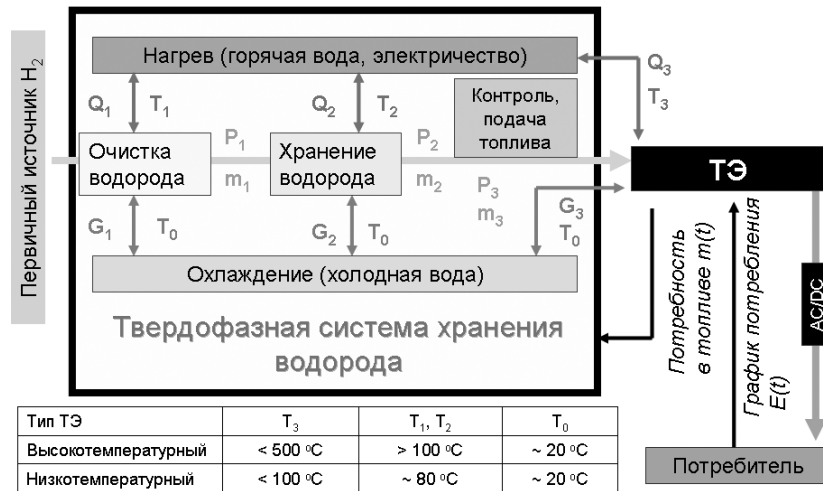


Рисунок 2 - Концепция обратимой твердофазной системы хранения и очистки водорода для использования совместно с энергоустановками на основе топливных элементов.



Рисунок 3 - ТПТЭ GenCore 5B48

Таблица 1. Основные характеристики системы GenCore 5(Т/В)48

Рабочие характеристики	Мощность	0 – 5 кВт
	Регулируемое напряжение	42 – 56 В
	Диапазон рабочих напряжений	42 – 60 В
	Диапазон тока	0 – 109 А
Топливо	Водород	99,95 % (минимум)
	Давление на входе	4,4 – 6,5 атм
	Температура на входе	- 40 – 46 °С
	Расход топлива	40 нл/мин при 3 кВт 75 нл/мин при 5 кВт
Состав газа		промилле, максимум
	Вода	34
	N ₂	400
	O ₂	10
	THC	10
	CO	10

Поскольку, в качестве ТПТЭ был выбран серийный аппарат, имеющий свою отлаженную систему управления, нацеленную на создание 5 кВт электрической мощности в случае отключения основного питания, вмешательство в его систему управления нецелесообразно. В данном исследовании имеет смысл ограничиться рассмотрением ТПТЭ как “черного ящика” с несколькими потоками электрической и тепловой энергии на входе и выходе. Несомненно, в перспективных системах топливообеспечения ТПТЭ системы хранения водорода и, при необходимости очистки, должна быть проведена максимальная интеграция систем управления, включая, при наличии и систему управления источника водорода или электрической энергии (например на основе ВИЭ). Для обеспечения непрерывной работы топливного элемента на максимальной мощности необходим поток водорода 75 нл/мин. При практической емкости водородопоглощающего сплава типа АВ₅ в 1% вес. это приводит к необходимости использования около 10 кг сплава для обеспечения выработки мощности в 1 кВт в течение 1 часа работы. Мощность потока тепла, вызванной теплотой реакции поглощения/выделения, соответствующая этому расходу водорода равна 300-400 Вт на 1 кВт мощности энергоустановки. В системе предлагается использование реакторов хранения и очистки водорода и металлгидридных накопителей водорода типа РХ-1.

Испытания ТПТЭ с использованием баллонной системы хранения водорода

При подготовке к экспериментальным исследованиям совместной работы металлгидридной системы хранения водорода и ТПТЭ, были проведены пробные запуски ТПТЭ от газораспределительной системы комплексного экспериментального стенда (КЭС), состоящей из 6 баллонов с чистым водородом. На рисунках 4 и 5, представлены результаты типичного запуска топливного элемента в составе КЭС. В качестве модельной нагрузки использовалась группа ламп мощностью по 500 Вт, в ходе эксперимента определялись основные параметры энергоустановки: производительность стека, затраты на собственные нужды, производительность отдельных ячеек стека, температура элементов энергоустановки и охладителя. Эксперименты показывают, что температура охладителя в ходе экспериментов поддерживается на уровне 52°C, и в случае выхода на уровень мощности, превышающий 1 кВт, возникает необходимость в дополнительном охлаждении, которое осуществляется с помощью воздушного радиатора. Разомкнув контур охлаждения, и подключив к нему подсистему хранения водорода, становится возможным использовать тепловую энергию теплоносителя на осуществление десорбции водорода. Это позволит существенно повысить КПД интегрированной системы, состоящей из системы хранения и очистки водорода и энергоустановки на базе ТЭ.

По результатам экспериментов был рассчитан КПД энергоустановки:

$$\eta = \frac{P_{\text{стека}} - P_{\text{собств.нужд}}}{Q_n^P \cdot m_{H_2}},$$

где $P_{\text{стека}}$ – мощность, вырабатываемая стеком топливного элемента, $P_{\text{собств.нужд}}$ – энергия, потребляемая энергоустановкой на собственные нужды (прокачка теплоносителя, вентиляция, работа систем топливоподачи и т.п.), Q_n^P – теплота сгорания водорода, m_{H_2} – расход водорода на входе в ТЭ. Результаты представлены на рисунке 6. В большинстве режимов КПД топливного элемента оказывается выше 50%, снижаясь до 48% с достижением максимальной мощности.

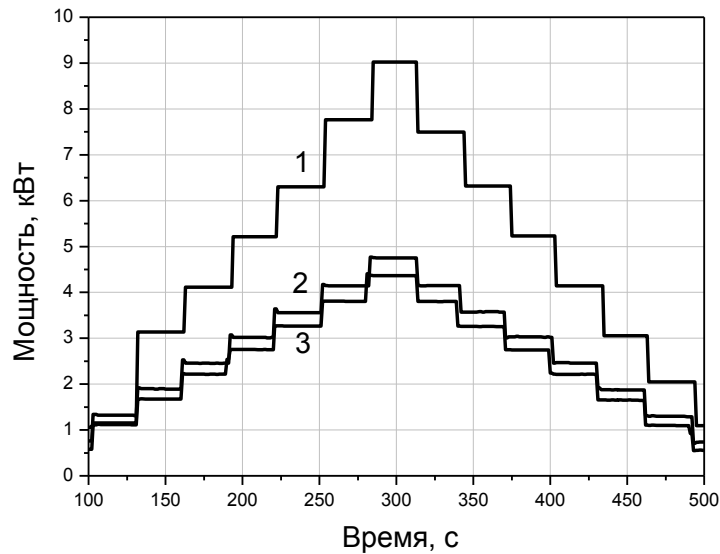


Рисунок 4 - Работа ТПТЭ в составе КЭС. 1- потребляемая мощность, посчитанная по теплоте сгорания водорода; 2- мощность стэка; 3- выходная мощность (перед инвертором).

В то же время, результаты испытаний работы энергоустановки GenCore 5B48 в составе комплексного стенда показали, что паспортные требования по обеспечению водородом завышены на величину порядка 25-30% по сравнению с реальным потреблением топлива, что обеспечивает разрабатываемую систему топливообеспечения необходимым запасом надежности.

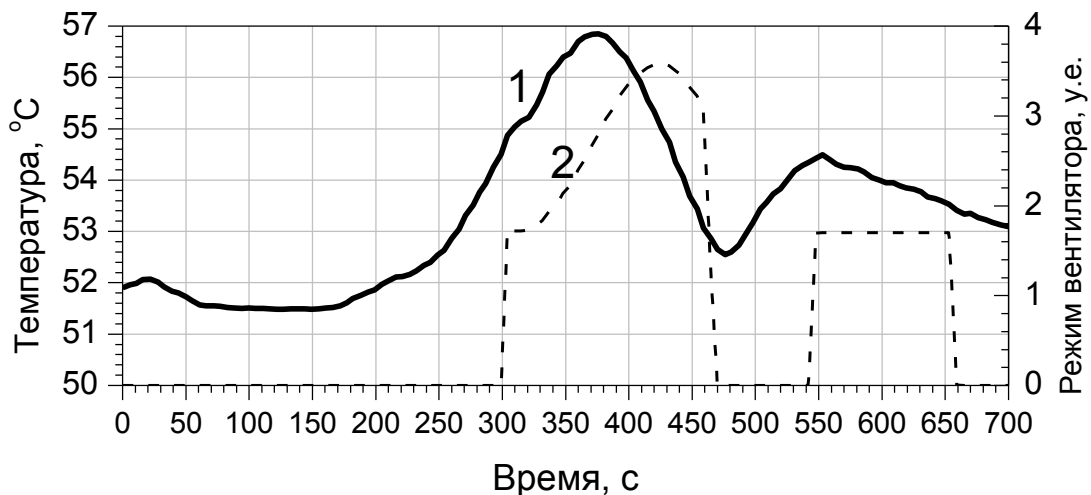


Рисунок 5 - Работа ТПТЭ в составе КЭС. 1- температура хладагента; 2-режим работы вентилятора радиатора.

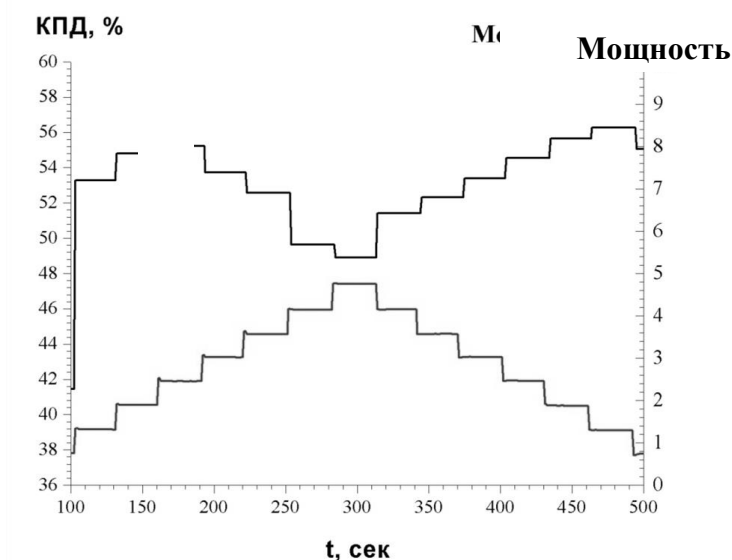


Рисунок 6 - Работа ТПТЭ в составе КЭС.1 - КПД энергоустановки на основе ТПТЭ; 2 - мощность вырабатываемая стэком ТПТЭ.

Испытания ТПТЭ с использованием металлгидридной системы хранения водорода

Основной целью испытаний была демонстрация возможности успешной работы энергоустановки на основе ТПТЭ (GenCore 5T48) совместно с металлгидридной системой хранения чистого водорода на основе реактора РХ-1. Для этого полностью заправленный реактор РХ-1, был соединен с ТПТЭ в рамках КЭС, через редуктор. Давление на редукторе выставлялось в соответствии с паспортными требованиями энергоустановки (0,56 МПа (изб.)), которые, однако не связаны с особенностями работы стэка ТПТЭ, а вызваны исключительно необходимостью оставлять некоторое давление в пустых водородных баллонах при их замене.

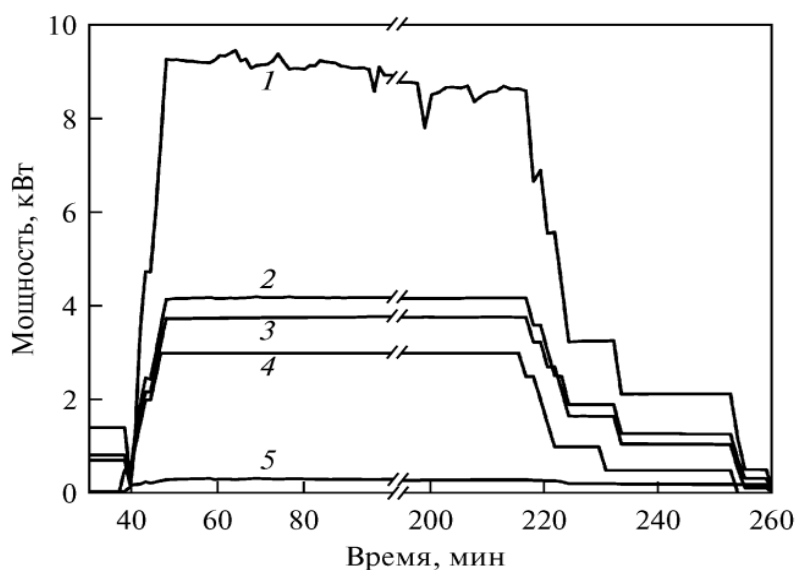


Рисунок 7 - Энергетические характеристики совместной работы металлгидридной системы хранения водорода с ТПТЭ. 1 – тепловая мощность потока водорода (по нижней теплоте сгорания); 2 – электрическая мощность батареи ТЭ; 3 – мощность перед инвертором; 4 – электрическая мощность потребителя; 5 – мощность, потребляемая на собственные нужды энергоустановки.

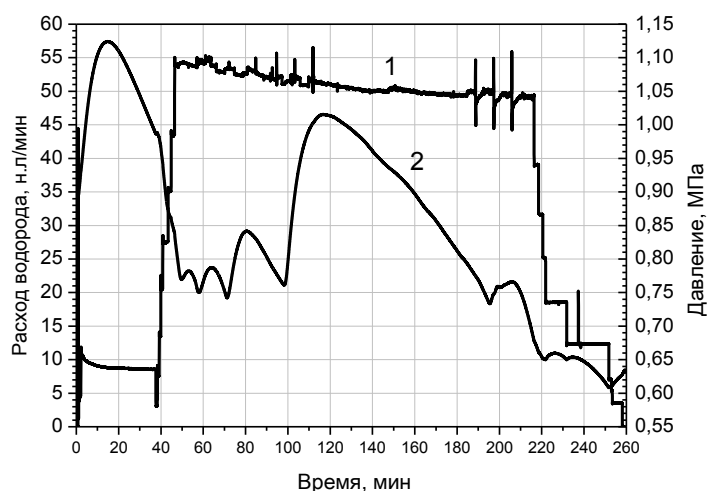


Рисунок 8. Совместная работа ТПТЭ и металлогидридного реактора РХ-1. 1 – расход водорода на выходе из РХ-1 (на входе в ТПТЭ); 2 – давление в РХ-1.

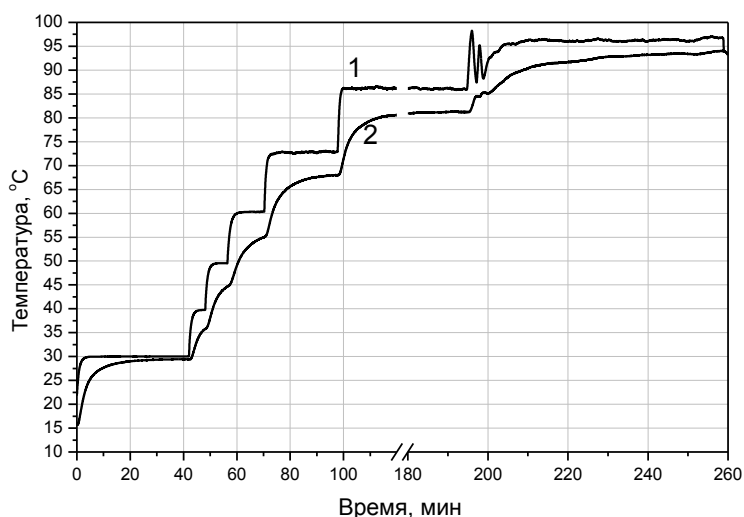


Рисунок 9. Совместная работа ТПТЭ и металлогидридного реактора РХ-1. 1 – температура воды на входе в РХ-1; 2 - температура воды на выходе из РХ-1.

Особенностью эксперимента было изменение температуры нагревающей воды в реакторе РХ-1 от минимально возможных значений (30 °С) до значений, обеспечивающих наибольший разряд реактора и тем самым наибольшую продолжительность эксперимента

Электрическая нагрузка на энергоустановку создавалась включением ламп мощностью по 500 Вт (220 В), установленных после инвертора постоянного напряжения в переменное (220 В, 50 Гц). На рисунках 7-10 представлены результаты совместной работы ТПТЭ и РХ-1..

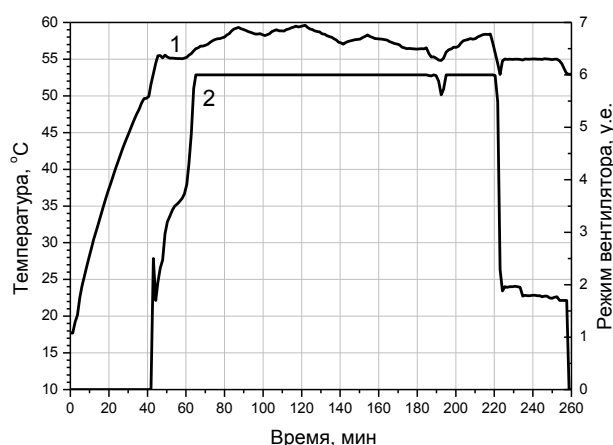


Рисунок 10. Совместная работа ТПТЭ и металлогидридного реактора РХ-1. 1 – температура охладителя GenCore; 2 – режим работы вентилятора радиатора GenCore.

Несомненно, особенный интерес для целей исследования представляют данные по тепловым процессам в РХ-1 и способности поддержания необходимого давления в реакторе РХ-1.

Полученные результаты

Основные результаты выполненной серии экспериментов по исследованию совместной работы ТПТЭ и металлогидридного реактора хранения водорода РХ-1:

- Металлогидридный реактор РХ-1 продемонстрировал емкость по водороду более 13 н.м³ и обеспечил работу ТПТЭ на номинальной мощности в течении более 3-х часов при нагреве в диапазоне 30 – 85 °С.
- При производительности системы топливообеспечения на уровне 9 кВт (в пересчете на низшую теплоту сгорания водорода) и КПД топливного элемента (47-48)% общий КПД энергоустановки мощностью 5 кВт с учетом потерь на преобразование тока и прочих составляет около 35%.
- Тепловые потери в ТПТЭ существенно превышают тепловые мощности, необходимые для обеспечения работы металлогидридного аккумулятора и системы очистки водорода.
- Динамические характеристики системы при работе на переменных режимах вполне приемлемы для автономных потребителей энергии мощностью до 5 кВт(э).

Паспортное рабочее давление на входе в энергоустановку на основе ТПТЭ GenCore 5T48 гораздо выше рабочего давления стэка по водороду, т.е. при исключении входного редуктора из энергоустановки, не будет необходимости поддерживать высокие значения температуры охлаждающей воды в РХ-1.

Выводы

В результате исследования процессов, разработки и создания металлогидридной системы хранения и очистки водорода интегрированной с энергоустановкой на основе ТПТЭ киловаттного класса мощности подтверждена возможность интеграции по потокам тепловой энергии ТПТЭ и металлогидридного реактора хранения водорода. Достигнутые значения времени автономной работы реактора хранения РХ-1 при снабжении водородом ТПТЭ превысили 3 ч. Основным направлением модернизации структурной схемы системы топливообеспечения должно быть перенаправление

потоков низкопотенциального тепла системы охлаждения ТПТЭ для нужд десорбции в металлогидридной системе хранения водорода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01738).

Список литературы

1. *Фортов В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. 168 с
2. *да Роза А.* Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2010. 704 с
3. *Meher Kotay S., Das D.*, 2008. Biohydrogen as a renewable energy resource--Prospects and potentials.// *International Journal of Hydrogen Energy* 33, p. 258-263.
4. *Yang F.S., Wang G.X., Zhang Z.X., Meng X.Y., Rudolph V.* Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues. // *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 35, 8, 2010, p. 3832–384.
5. *Cowey K., Green K.J., Mepsted G.O., Reeve R.* Portable and military fuel cells. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, i. 5, 2004, p. 367-371.
6. Развертывание опытной зоны и исследование вопросов применения энергоустановок на топливных элементах на объектах сети сотовой связи ОАО «Мобильные ТелеСистемы», отчет по НИР, ОАО Телеком, М. – 2008, Том 1. Системный проект, 798 с.
7. *Gray A., Webb C.J., Andrews J., Shabani B., Tsai P.J., Chan S.L.I.* Hydrogen storage for off-grid power supply. // *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, i. 1, 2011, p. 654–663.
8. *Beaudin M., Zareipour H., Schellenberglabe A., Rosehart W.* Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review. // *Energy for Sustainable Development*, v. 14, 2010, p. 302-314.
9. *Мальшиенко С.П., Назарова О.В.* Аккумуляция водорода // Атомно-водородная энергетика и технология, Москва: Энергоатомиздат, 1988
10. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода.// *Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2006, т. L, №6, с. 34-48.
11. *Zuttel A.* Materials for hydrogen storage.// *Materials Today*, Volume 6, Issue 9, September 2003, p. 24-33.
12. *Verbetsky V.N., Malysenko S.P., Mitrokhin S.V., Solovey V.V., Shmal'ko Yu.F.* *Metal Hydrides: Properties and practical applications* // Review of the works in CIS-countries. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998, V.23. No 12. P.1165-1177.
13. *Sandrock G.*, 1999. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view.// *Journal of Alloys and Compounds* 293-295, 877-888.
14. *Uehara I., Sakai T., Ishikawa H.* The state of research and development for applications of metal hydrides in Japan. *Journ. of Alloys and Compounds*. v. 253-254 (1997) 635-641
15. Сплавы — накопители водорода. Справочное издание: Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. — М.: Металлургия, 1995 г
16. *Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. Т. 12. С. 14-37.
17. *Rudman, P.S., Sandrock, G.D., Goodell, P.D.*, 1983. Hydrogen separation from gas mixtures using LaNi₅ pellets.// *Journal of the Less Common Metals* 89, 437-446
18. *Huston E.L., Sandrock G.D.* Engineering properties of metal hydrides.// *J. Less-Common Met*, 74, 1980, p. 435-443.
19. *Zhao Shuang*, Lin Qin, Chen Ning, Ma Li, Ye Wen.* Calculation and prediction for the hydriding properties of LaNi_{5-x} Mx alloys.// *Journal of Alloys and Compounds* 287, 1999, p. 57–61.
20. *Achard J.C., Percheron-Guegan A., Dias H., Briacourt F.* Rare earth ternary hydrides. Hydrogen storage applications.// 2nd int. Congress on hydrogen in metals (Paris, 6-11 June 1977): Proc.-Pergamon Press., Oxford: 1978.
21. *Van Vucht J.H.N., Kuijpers F.A., Bruning H.C.A.M.* Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds.// *Philips Res. Repts.*, 1970, V. 25, P.133-140.

-
22. *Kuijpers F.A., Van Mal H.H.* Sorption hysteresis in the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ and $\text{SmCo}_5\text{-H}$ systems.// *J. Less-Common Met*, 1971, V.23, P.395-398.
 23. *Bushcow K.H.J., Velge W.A.J.J.* Phase relation and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system.// *J. Less-Common Met.*, 1972, V.29, P.203-210.
 24. *Masahiro K.* Hydrogen absorption and desorption by LaNi_4 .// *Jap. J.Appl. Phys.*, 1977, V.16, №8, P.1477-1478.
 25. *Van Mal H.H.* Stability of ternary hydrides and some applications.// *Philips Res. Repts.Suppl*, 1976, V.1, P.1-88.
 26. *Van Mal H.H., Bushcow K.H.J., Miedema A.R.* Hydrogen absorption in LaNi_5 and related compounds: experimental observation and their explanation.// *J. Less-Common Met*, 1974, V.35, P.65-76.
 27. *Bushcow K.H.J., Van Mal H.H., Miedema A.R.* Hydrogen absorption in intermetallic compounds of thorium.// *J. Less-Common Met*, 1975, V.42, P.163-178.
 28. Аккумуляция водорода. Атомно-водородная энергетика и технология: Сб. статей. Вып. 8. — М.: Энергоатомиздат, 1988. стр. 155—205.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛОГИДРИД

В.И. Артемов, К.Б. Минко, Г.Г. Яньков

ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

В работе представлены результаты численного моделирования процесса очистки водорода методом продувки через засыпку металлогидрида. Проанализировано влияние некоторых режимных и геометрических параметров металлогидридного реактора на эффективность данного способа очистки водорода.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, металлогидриды, моделирование, тепломассообмен, оптимизация

Введение

Способность некоторых интерметаллических соединений селективно и обратимо поглощать большие объемы водорода с образованием гидридных фаз является одним из эффективных способов отделения водорода от некоторых загрязняющих его примесей [1-5]. Наличие примесей в газовой фазе негативно сказывается на кинетике сорбции водорода [6-10]. Основными факторами, снижающими скорость сорбции, являются уменьшение эффективной теплопроводности металлогидридной засыпки по сравнению со случаем, когда газовая фаза представляет собой чистый водород, ухудшение теплоотвода, перегрев аккумулирующей среды и снижение парциального давления водорода при накоплении примесей в системе [10–12]. В настоящее время наиболее распространёнными методами очистки водорода при помощи металлогидридов являются метод короткоциклового абсорбции [3] и метод продувки смеси водорода с примесями сквозь металлогидридную засыпку [4]. Исследования, выполненные в ОИВТ РАН [13-16], показали, что для очистки водорода, содержащего малое количество примесей, эффективным является метод короткоциклового абсорбции, в то время как для смеси водорода с большим содержанием загрязняющих примесей более эффективен проточный метод очистки. В настоящей работе представлены результаты численного моделирования процесса очистки водорода методом продувки через засыпку металлогидрида. Рассмотрено влияние интенсификации тепломассопереноса внутри металлогидридного реактора с помощью внедрения в засыпку поглощающего интерметаллического сплава (ИМС) высокопористого каркаса из материалов с высокой теплопроводностью на эффективность очистки.

Математическая модель

Модель включает в себя в общем случае систему трехмерных нестационарных уравнений сохранения массы и энергии для твердой и газовой фаз, а также уравнение сохранения импульса для газовой фазы. При этом предполагается, что газовая фаза представляет собой гомогенную смесь, состоящую из N компонентов, одним из которых является водород. Твердая фаза неподвижна и может состоять из непроницаемых структур (стенки реактора и охлаждающих каналов и т.п.), проницаемых «пассивных» структур (перфорированные стенки), не поглощающих водород, и «активных» структур (слои частиц ИМС). Изменение объема твердой фазы в процессе сорбции не учитывается. Детальное описание используемой математической модели дано в [10,12].

Модель была верифицирована на доступных литературных данных как для случая сорбции/десорбции чистого водорода, так и для случая сорбции водорода, загрязненного примесями. Результаты верификации приводятся в работах [17,18].

Результаты исследований, представленные в настоящей работе, получены с использованием параллельной версии CFD-кода ANES [19], развиваемого на кафедре инженерной теплофизики НИУ «МЭИ».

Постановка задачи

Схема расчетной области показана на рисунке 1. Основные геометрические и режимные параметры представлены в таблице 1.

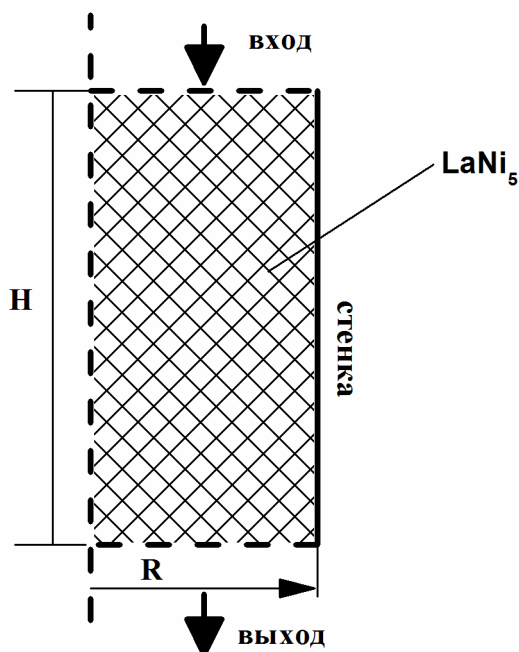


Рисунок 1 – Схема расчетной области

Таблица 1– Основные геометрические и режимные параметры

Параметры	Значение
Размер R, мм	5-20
Высота металлгидридной засыпки H, мм	400
Пористость металлгидридной засыпки	0,55
Масса металлгидрида в системе, кг	0,120-1,9
Мольная доля водорода на входе	0,75
Мольная доля азота на входе	0,25
Удельный расход смеси G_m , н.л./(m^2c)	26,5-398,0
Температура стенки, °C	10

В начальный момент времени реактор был заполнен смесью азота с небольшим количеством водорода (мольные доли равнялись 0,95 и 0,05). Начальное давление в системе – 8 атм. В качестве граничных условий на входе задавалось постоянное значение давления (8 атм.) и мольная доля водорода, которая в течение первых 10 сек. увеличивалась с 0,05 до 0,75. Плавное изменение мольной доли водорода было использовано для того, чтобы избежать скачков концентрации в системе. На выходе задавалось значение давления, величина которого определялась с помощью специально разработанного алгоритма, моделирующего работу регулятора расхода. Данный алгоритм выполнял плавную корректировку выходного давления таким образом, чтобы выдерживать постоянное значение расхода на входе.

Было выполнено моделирование процесса очистки для трех реакторов №1, №2, №3 с радиусом засыпки равным 5, 10, 20 мм, соответственно. Для каждого из указанных реакторов моделировались несколько режимов с фиксированным значением расхода смеси на единицу площади (плотностью массового расхода G_m). Основные

характеристики сплава LaNi_5 , используемые при моделировании, представлены в таблице 2. Размер частиц определялся по данным о перепаде давления при прокачке чистого азота через металлгидридную систему, описанную в работе [15]. Проницаемость слоя металлгидрида определялась по соотношению:

$$k = \frac{\varepsilon^2 \bar{d}_p^2}{200 \cdot (1 - \varepsilon)^2}$$

Таблица 2 – Основные параметры характеристики LaNi_5

Параметры	Значение
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	420
Плотность, кг/м ³	8400
Пористость	0,55
Диаметр частиц, мкм	10
Тепловой эффект, кДж/моль,	30,1

Результаты моделирования

Далее реакторы для очистки водорода с радиусами равными 5 мм, 10 мм и 20 мм называются реактор №1, реактор №2, реактор №3. На рисунках 2-4 представлены зависимости мольной доли водорода на выходе от массовой доли прореагировавшего сплава для различных значений плотности массового расхода G_m .

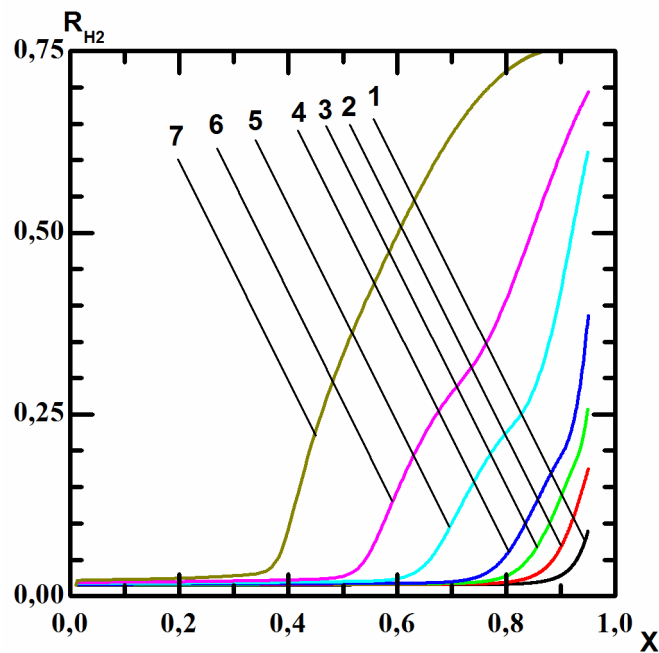


Рисунок 2 – Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №1 (5 мм). G_m , н.л./м²с): 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

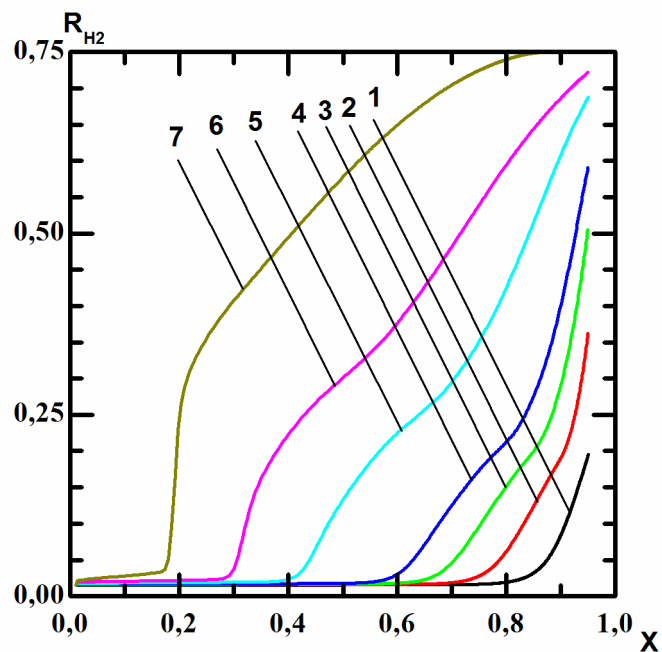


Рисунок 3 –Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №2 (10 мм). G_m , н.л./(m^2c): 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

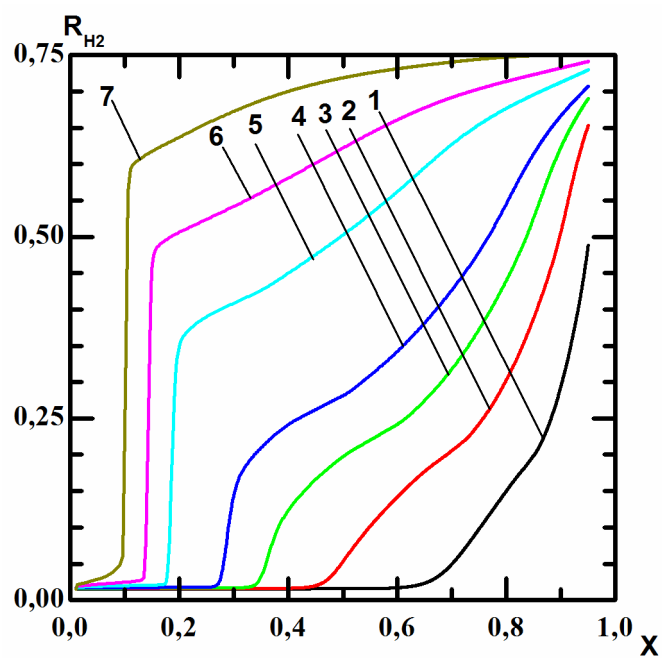


Рисунок 4 –Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №3 (20 мм). G_m , н.л./(m^2c): 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

На рисунке 5 представлена зависимость доли прореагировавшего сплава в момент времени, когда величина потерь водорода резко возрастает, от расхода смеси на единицу площади. Данный момент времени соответствовал времени, когда мольная доля водорода на выходе достигала 0,05.

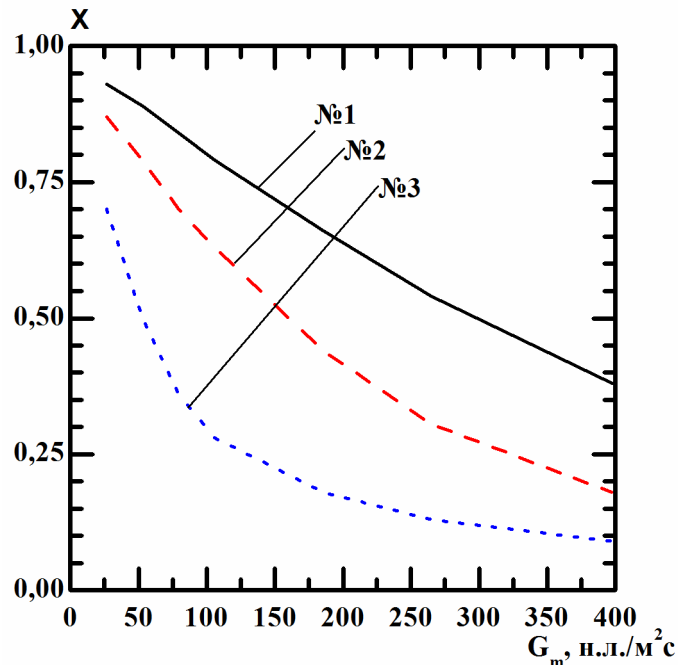


Рисунок 5 – Зависимость доли прореагировавшего материала в момент времени, когда мольная доля водорода на выходе равна 0,05, от плотности массового расхода G_m .

В рассматриваемой задаче характерным перепадом давления является разность между давлением на входе и равновесным давлением на плато при температуре стенки $\Delta p_w = 6,9$ атм.

Максимальное значение перепада давления между входом и выходом меняется с 0,5 атм при $G_m = 26,5$ н.л./(м²с) до 5,0 атм. при $G_m = 265,0$ н.л./(м²с).

Видно, что перепад давления при прокачке смеси через слой металлгидрида значителен и сопоставим с рабочей разностью давления в системе.

Система очистки водорода с металлическим каркасом

Был выполнен анализ процесса очистки водорода в проточном металлгидридном реакторе, в котором для интенсификации процессов тепло- и массопереноса использовался алюминиевый каркас.

В качестве модельных рассматривались реакторы, аналогичные рассмотренным выше. На рисунках 6-8 представлены зависимости мольной доли водорода на выходе от массовой доли прореагировавшего сплава для различных значений плотности массового расхода G_m .

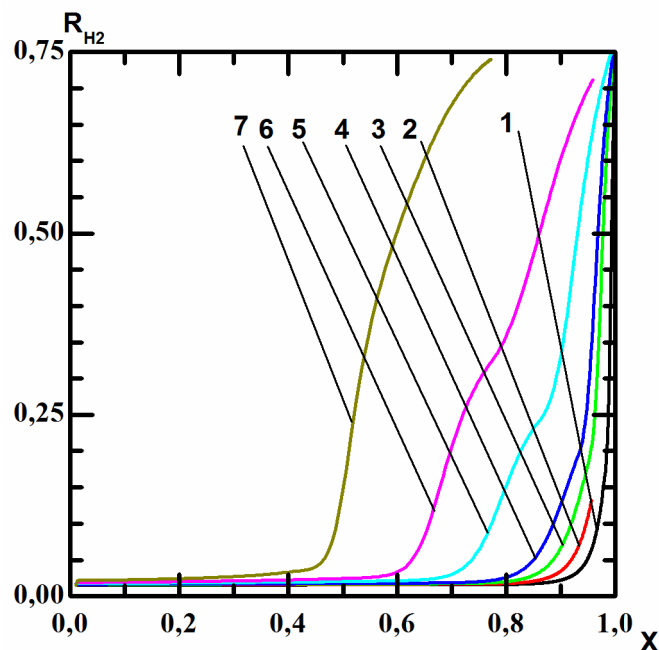


Рисунок 6 –Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №3 (5 мм) с алюминиевым каркасом. G_m , н.л./(m^2c): 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

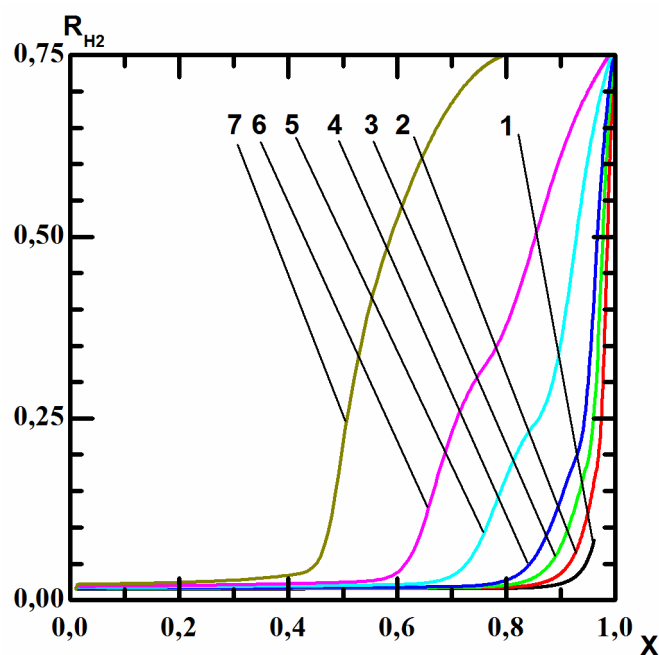


Рисунок 7 –Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №3 (10 мм) с алюминиевым каркасом. G_m , н.л./(m^2c): 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

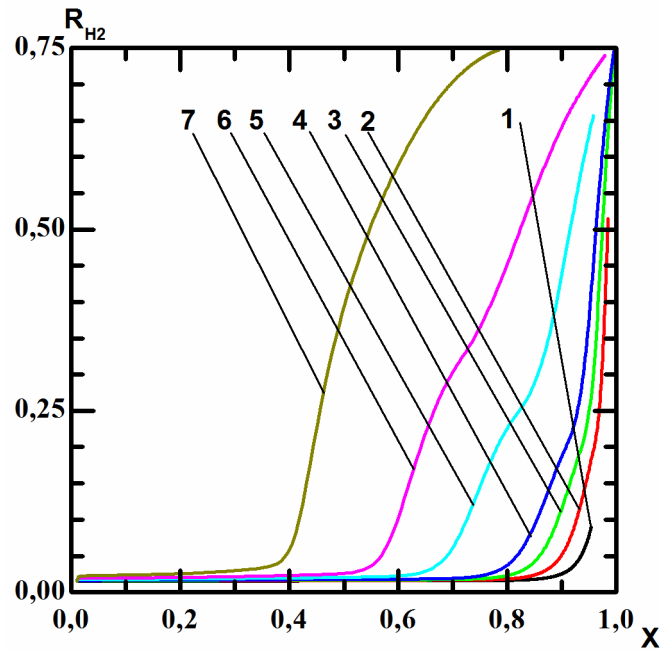


Рисунок 8 – Зависимость мольной доли водорода на выходе от доли прореагировавшего сплава. Реактор №3 (20 мм) с алюминиевым каркасом. G_m , н.л./м²с: 1 – 26,5; 2 – 53,0; 3 – 79,5; 4 – 106,0; 5 – 185,5; 6 – 265,0; 7 – 397,5

На рисунке 9 представлена зависимость доли прореагировавшего сплава в момент времени, когда величина потерь водорода резко возрастает, от расхода смеси на единицу площади. Данный момент времени соответствовал времени, когда мольная доля водорода на выходе достигала 0,05. Данные представлены для двух систем – с алюминиевым каркасом и без него.

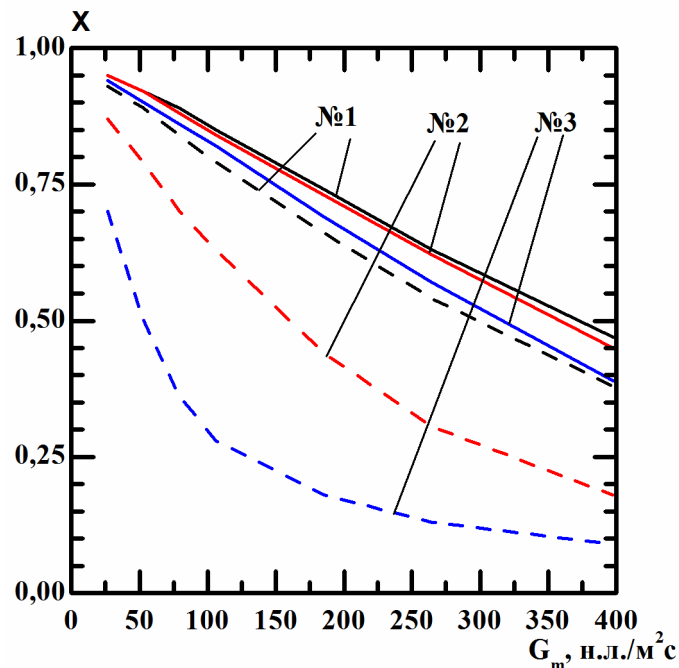


Рисунок 9 – Зависимость доли прореагировавшего материала в момент времени, когда мольная доля водорода на выходе равна 0,05, от плотности массового расхода G_m . Сплошная линия – металлогидрид и алюминиевый каркас, пунктир – металлогидрид

На рисунке 10 представлена зависимость максимальной температуры в реакторе для различных значений плотности массового расхода G_m .

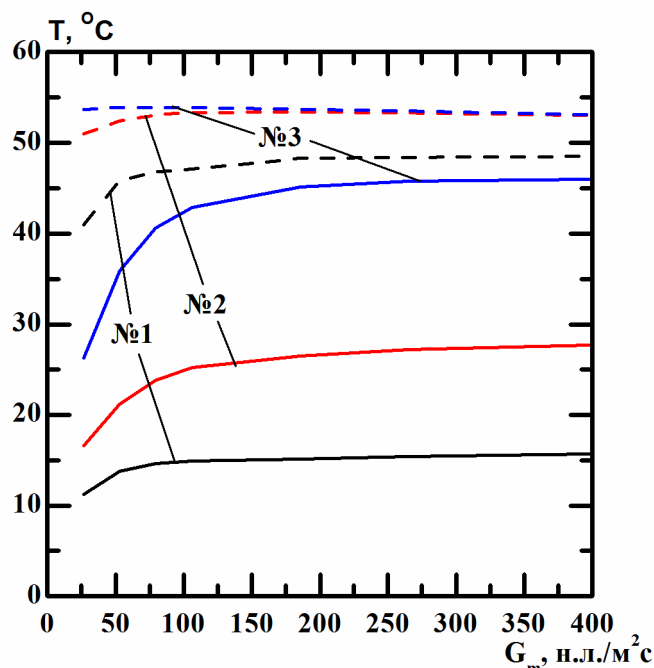


Рисунок 10 – Зависимость максимальной температуры в реакторе для различных значений плотности массового расхода G_m . Сплошная линия – металлгидрид и алюминиевый каркас, пунктир – металлгидрид

Вывод

Численно исследованы системы для очистки водорода методом продувки через металлгидрид. Основными факторами, снижающими скорость сорбции, а, следовательно, и эффективность работы системы, являются разогрев засыпки вследствие низкой теплопроводности последней и падение давления вниз по течению газа при фильтрации смеси через слой металлгидрида с низкой проницаемостью. Показано, что использование алюминиевого каркаса позволяет существенно интенсифицировать процессы тепло- и массопереноса в системе. При этом улучшение производительности системы в значительной степени компенсирует ухудшение ее массогабаритных характеристик.

Список литературы

1. Sheridan J. J. et al. Hydrogen separation from mixed gas streams using reversible metal hydrides // J. Less Common Metals. 1983. V. 89 №2 P. 447-455.
2. Au M. et al. The recovery, purification, storage and transport of hydrogen separated from industrial purge gas by means of mobile hydride containers // Int. J. Hydrog. Energy. 1996. V. 21. №1. P. 33-37.
3. Saitou T., Sugiyama K. Hydrogen purification with metal hydride sintered pellets using pressure swing adsorption method // J. Alloy. Compd. 1995. V. 231 №1. P. 865-870.
4. Rudman P. S., Sandrock G. D., Goodell P. D., Hydrogen separation from gas mixtures using LaNi₅ pellets // J. Less Common Metals. 1983. V. 89. №2. P. 437-446.
5. Chen X. Y. et al. A Review on the Metal Hydride Based Hydrogen Purification and Separation Technology // Appl. Mech. and Mater. 2014. V. 448 P. 3027-3036.
6. Sandrock G. D., Goodell P. D. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: overview and engineering considerations // J. Less Common Metals. 1984. V. 104 №1. P. 159-173.

7. Schweppe F., Martin M., Fromm E. Hydrogen absorption of LaNi₅ powders precovered with O₂, CO, H₂S, CO₂ or N₂ // *J. of Alloy. and Compd.* 1997. V. 253 P. 511-514.
8. Modibane K. D. et al. Poisoning-tolerant metal hydride materials and their application for hydrogen separation from CO₂/CO containing gas mixtures // *Int. J. Hydrog. Energy* 2013. V. 38. №23. P. 9800-9810.
9. Lototsky M. et al., Application of surface-modified metal hydrides for hydrogen separation from gas mixtures containing carbon dioxide and monoxide // *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 580. P. S382–S385.
10. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлгидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода / В.И. Артемов, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков и др. // *ТВТ.* 2004. Т. 42. № 6. С. 972–979.
11. Shmal'ko Y. U. F. et al. Mathematical simulation of heat-and-mass transfer processes in “metal hydride-hydrogen gas impurities” systems // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1998. V. 23 №6. P. 463–468.
12. Minko K.B., Artemov V.I., Yan'kov G.G. Numerical simulation of sorption/desorption processes in metal-hydride systems for hydrogen storage and purification. Part I: Development of a mathematical model, *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V. 68. P. 683-692.
13. Металлогидридные технологии водородного аккумулирования энергии для автономных систем энергообеспечения на основе возобновляемых источников энергии / С.П. Малышенко, В.И. Борзенко, Д.О. Дуников, О.В. Назарова // *Теплоэнергетика.* 2012. № 6. С. 50–60.
14. Металлогидридная технология очистки водорода для водородоохлаждаемых турбогенераторов / В.И. Борзенко, Д.О. Дуников, С.П. Малышенко, Л.И. Чубраева // *Изв. РАН. Энергетика.* 2012. № 3. С. 151–166.
15. Очистка водорода методом продувки через металлгидрид / Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. // *Вестник МЭИ* 2012. №2. С. 44-49.
16. Dunikov D., Borzenko V., Malysenko S. Influence of impurities on hydrogen absorption in a metal hydride reactor // *Int. J. Hydrog. Energy* 2012. V.37. №18. P.13843-13848.
17. Minko K.B., Artemov V.I., Yan'kov G.G. Numerical simulation of sorption/desorption processes in metal-hydride systems for hydrogen storage and purification. Part II: Verification of the mathematical model // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V.68. P. 693-702.
18. Моделирование работы термосорбиционного металлгидридного компрессора с интенсификацией теплообмена / Минко К. Б., Артемов В. И., Бочарников М. С., Тарасов Б. П. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2013. №10. С. 15-22.
19. <http://anes.ch12655.tmweb.ru/>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛОГИДРИД

Д.В. Блинов, В.И. Борзенко, Д.О. Дуников

Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия

Представлены результаты экспериментальных исследований тепловых процессов, происходящих при абсорбции водорода из смеси H_2+CO_2 методом фильтрации через пористую засыпку металлгидрида с использованием вертикального металлгидридного реактора хранения и очистки водорода.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, очистка водорода, металлгидриды, АВ5

Введение

Проблема обеспечения автономных потребителей электроэнергией и теплом актуальна для Российской Федерации. На регионы с нецентрализованным энергоснабжением приходится около 70% территории, где проживает порядка 20 млн. человек и находится до 15% основных фондов [1]. Использование дорогого привозного ископаемого топлива в энергоустановках на двигателях внутреннего сгорания отличается низкой эффективностью и наносит существенный вред окружающей среде.

Решением может стать использование доступных на местах возобновляемых источников энергии в сочетании с аккумулярованием энергии в виде химической энергии универсального и экологически чистого вторичного энергоносителя – водорода, который может быть с высокой эффективностью преобразован в электричество в топливных элементах (ТЭ) [2].

Биомасса, рассматривается как перспективный возобновляемый источник энергии для мировой экономики. При этом в настоящее время более 60% биомассы используется традиционным способом для приготовления пищи и обогрева. В целом около одной пятой населения Земли не имеет доступа к энергоснабжению и около трети использует биомассу устаревшими методами. Прогнозируется, что величина традиционного использования биомассы должна уменьшиться к 2035 г. до 37% за счет перехода на современные технологии производства и переработки биомассы и на основе правительственной поддержки в различных странах мира [3].

В последнее время во многих странах в рамках государственных программ по увеличению доли использования возобновляемых источников энергии, в том числе и в России, растет интерес к перспективному направлению переработки биомассы с помощью микроорганизмов в метан или водород («биоводород») [4]. Преимуществом таких методов является экологическая чистота и возможность переработки органических отходов. Биоводород рассматривается как топливо для транспорта и автономных энергоустановок на базе низкотемпературных ТЭ [5, 6]. Оценки показывают, что для обеспечения работы энергоустановки мощностью 5 кВт будет достаточно биореактора объемом $1 \dots 10 \text{ м}^3$ [5], что вполне соответствует возможностям отдельного хозяйства.

Среди биологических методов производства водорода наиболее перспективным является темновая ферментация, преимуществами которой являются возможность использования в качестве субстрата различные органические отходы в виде целлюлозы, различных пищевых, промышленных отходов и сточных вод, высокая по сравнению с другими биологическими методами производительность водорода, независимость от светового излучения, получение ценных побочных продуктов [7]. К тому же системы темновой ферментации выгодно отличаются от других систем получения биоводорода простотой конструкции и низкими энергетическими затратами.

Однако, прямое использование биоводорода в энергоустановках на базе ТЭ невозможно из-за высокого содержания примесных газов, в основном диоксида

углерода, низкого содержания водорода в биогазе, низкой производительности по водороду, необходимости поддержания температуры биореактора выше температуры окружающей среды, что может сместить энергобаланс системы в отрицательную сторону, низкого парциального давления получаемого водорода, связанного с протеканием процесса при атмосферном давлении [8-11].

Перспективными материалами для комплексного решения проблем аккумулирования, очистки и повышения давления водорода перед использованием в ТЭ могут быть сплавы низкотемпературных интерметаллических соединений (ИМС) семейства LaNi_5 . Сплавы этой группы отличаются высокой устойчивостью к примесным газам, циклической стабильностью, возможностью использования сетевой (водопроводной) воды [12]. Варьирование состава позволяет подобрать сплав с необходимыми давлениями абсорбции/десорбции в диапазоне температур 0 – 100 °С для удовлетворения требований как по очистке [13], так и по начальному компримированию водорода [14].

В лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН были разработаны эффективные реакторы хранения и очистки водорода, работающие по методу фильтрации смеси через пористую засыпку ИМС, для обеспечения питания низкотемпературного ТЭ [13, 15, 16].

1. Экспериментальная техника и методика проведения эксперимента

В разработанных реакторах проточной очистки водорода РХО-8 и РХО-8И использовано конструкторское решение ранее созданных реакторов хранения и очистки водорода [16]. Схемы организации внутреннего и внешнего теплообмена рассчитывались с привлечением математической модели процессов тепломассопереноса в металлгидридных пористых засыпках при сорбции/десорбции водорода с примесями, созданной совместно с МЭИ (ТУ) [17, 18]. Конструкции разработанных реакторов представлены на рисунке 1.

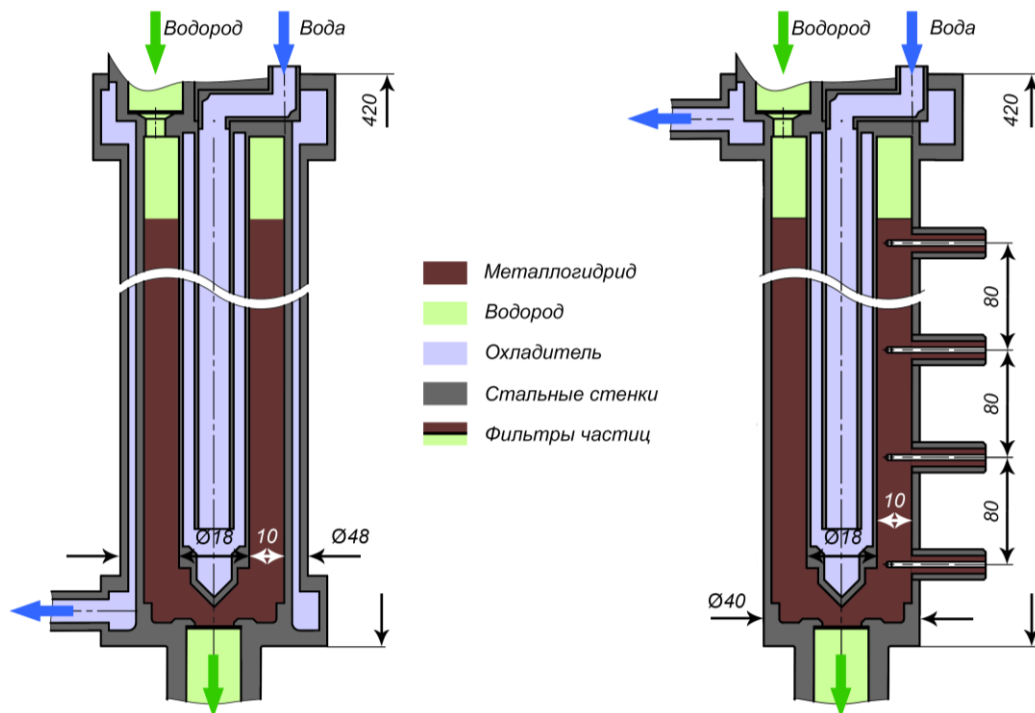


Рис.1. Экспериментальный исследовательский реактор РХО-8 (слева) и РХО-8И (справа).

Реактор РХО – 8И (рисунок 1) представляет собой вертикально расположенный цилиндр, выполненный из нержавеющей стали, внутри которого находится трубка Фильда, для отвода/подвода тепла с помощью жидкого теплоносителя (вода) от/к засыпке водородпоглощающего сплава. Сплав измельченный до размера зерна ~ 10 мкм засыпан в кольцевой зазор между внешней трубкой реактора и внутренней трубкой Фильда. Во внешнем корпусе реактора предусмотрены технологические отверстия для расположения датчиков температур по длине реактора (4 шт). Использование трубки Фильда позволяет уменьшить толщину сорбирующего слоя и увеличить удельную площадь теплообмена.

Реактор РХО – 8 представляет собой аналогичную конфигурацию предыдущего реактора, но для более эффективного охлаждения/нагрева имеет внешнюю “рубашку” теплообменника.

В исследованиях [19, 20] было показано, что наиболее устойчивыми к действию примесей являются интерметаллиды на основе редкоземельных металлов, с высоким содержанием второго (негидридообразующего) компонента, в первую очередь это LaNi_5 и его производные. Поэтому выбор сплавов ограничивался низкотемпературными сплавами типа AB_5 на основе La и Mn.

Для экспериментальных исследований в работе использовался водородопоглощающий сплав $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$ (Рис. 2 и 3). Сплав обладает сравнительно высоким массовым содержанием водорода в гидридной фазе ($\sim 1,3$ масс.%), высоким давлением десорбции ($P_{\text{дес}} = 0,45 \div 0,6$ МПа) в рабочем диапазоне температур ($80 \div 100^\circ\text{C}$).

Диаграмма состояния данного сплава (давление-концентрация-температура) представлена на рисунке 4.



Рисунок 2 - Изображение сплава $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$, полученное с помощью микроскопа Hitachi TM1000. Увеличение $\times 1000$ раз.

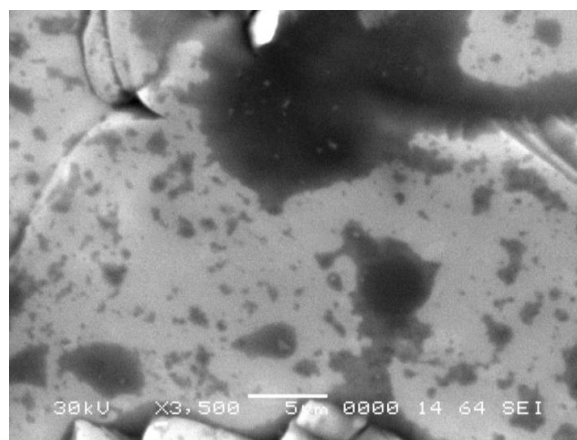


Рисунок 3 - Изображение сплава $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$, полученное с помощью микроскопа Hitachi TM1000. Увеличение $\times 3500$ раз.

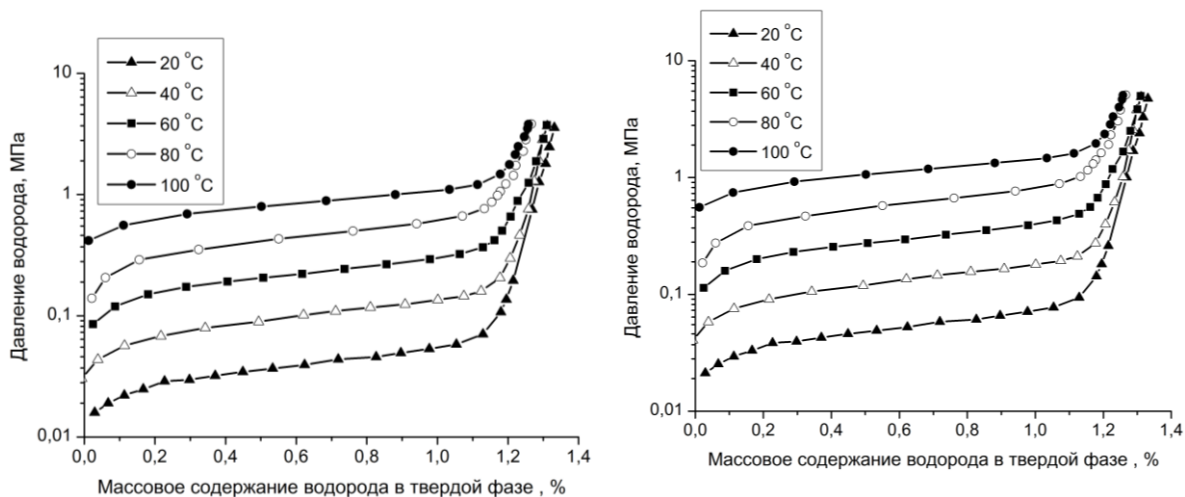


Рисунок 4 - P-C-T-диаграмма десорбции (а) и сорбции (б) водородопоглощающего сплава $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$ [21]

Экспериментальные исследования тепловых процессов в реакторе проточного типа при очистке водорода проводились на отдельном участке (рисунок 5) комплексного экспериментального стенда лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН, который состоит из рампы для подготовки газовой смеси (1), исследуемого экспериментального реактора РХО-8И (2), вакуумного насоса (3), модуля анализатора потока (4), регуляторов расхода газа (РР), клапанов (В), редуктора (Р) и датчиков давления (ДД).

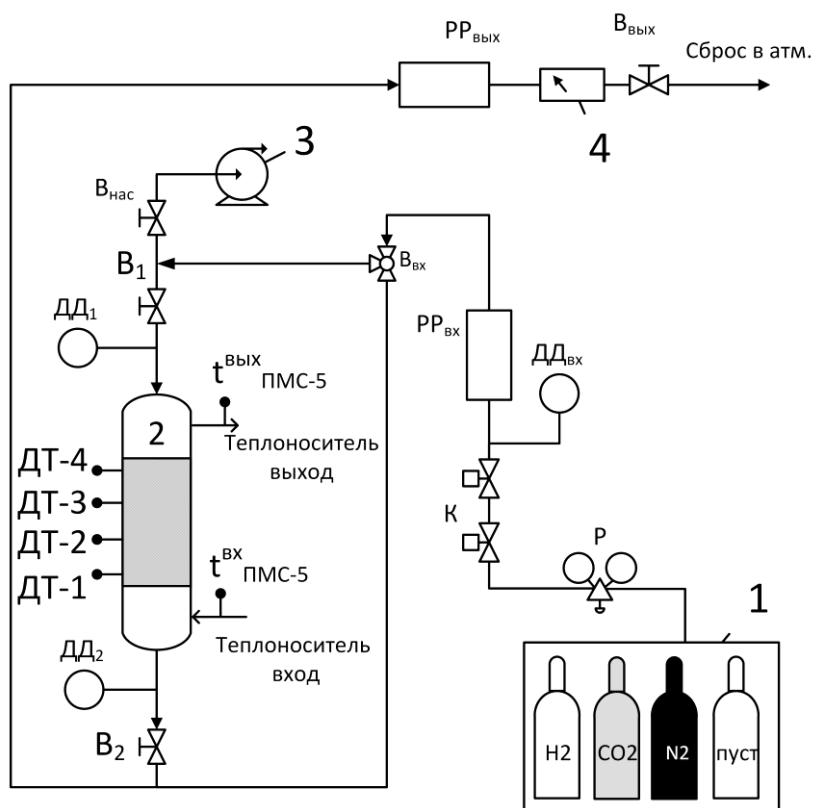


Рисунок 5 - Принципиальная схема экспериментальной установки. 1- рампа для подготовки газа, 2 – реактор, 3 – насос, 4 – газоанализатор, ДТ – датчик температуры.

Эксперименты проводились следующим образом: заранее подготовленная смесь газов (состав смеси, моделирующий состав биоводорода, полученного темновой ферментацией: $H_2/CO_2 \sim 50/50$ % об.), подается на входной клапан реактора РХО-8И (рис.3 клапан B_1) с постоянным расходом (вх.); фильтруется сквозь засыпку водородопоглощающего материала; и выбрасывается через выходной клапан (B_2) с ограниченным расходом (вых. < вх.). Водород поглощается засыпкой, которая охлаждается жидким теплоносителем через внутреннюю рубашку реактора. В теплообменник реактора подается теплоноситель (полиметилсилоксан ПМС-5, расход $g = 22$ л/мин, температура $T_{хол} = 20^\circ C$). Расход газа на входе в реактор и выходе из реактора регистрируется регуляторами – расхода ($PP_{вх}$ и $PP_{вых}$) компании Bronkhorst серии EL – FLOW. Доля водорода, прошедшего через выходной клапан, регистрируется газоанализатором 4 проточного типа.

2. Результаты экспериментальных исследований

Объем водорода рассчитывается как интеграл от расхода водорода, прошедшего через входной или выходной клапан, определенного как доля от общего расхода газа за все время эксперимента:

$$V_{H_2} = \int j_{H_2} dt = \int C_{H_2} j dt,$$

где

j_{H_2} – расход водорода, норм. л/мин

C_{H_2} – объемная доля водорода в смеси, об. %

j – общий расход смеси, норм. л/мин

Результаты продувки смеси водорода и углекислоты через засыпку сплава $LaFe_{0.1}Mn_{0.3}Ni_{4.8}$ для вариантов с подачей и без подачи теплоносителя в реактор представлены на рисунке 6.

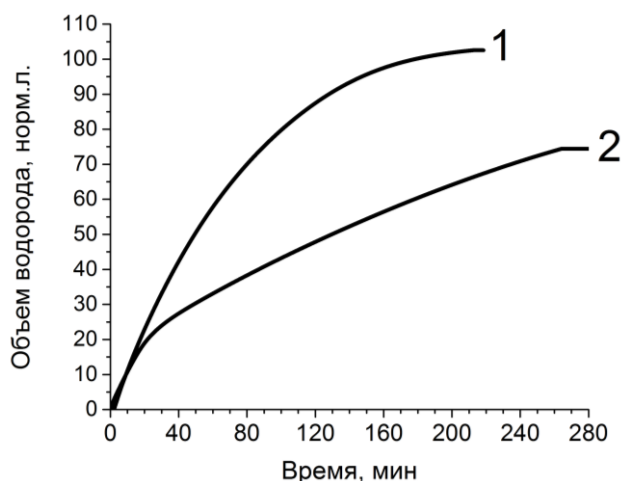


Рисунок 6 - Результаты продувки смеси 52% H_2 + 48% CO_2 через засыпку сплава $LaFe_{0.1}Mn_{0.3}Ni_{4.8}$. Закаченный объем водорода: 1 – с охлаждением реактора, 2 - без охлаждения реактора.

В ходе испытаний выполнен цикл очистки водородсодержащей смеси 52% H_2 + 48% CO_2 через засыпку сплава с помощью реактора РХО – 8И. Эффективность процесса очистки можно определить по уровню потерь водорода. Интегральное значение коэффициента извлечения (КИ) водорода:

$$\dot{\eta} = 1 - \frac{V_{H_2}^{потери}}{V_{H_2}}$$

$V_{H_2}^{\text{потери}}$ – объем водорода, прошедший через выходной клапан, норм. л.,

V_{H_2} – объем водорода, прошедший через входной клапан, норм. л.

На рисунке 7 приведены значения интегральных КИ водорода из смеси 52% H_2 +48% CO_2 в зависимости от степени зарядки реактора. И на рисунках 8 и 9 представлено распределение температур по длине реактора во время проведения эксперимента. Рисунок 10 демонстрирует интегральные КИ водорода для смеси $H_2 - CO_2$ различных концентраций в зависимости от ограничения расхода смеси на входе $J_{H_2}^{\text{вх}}$.

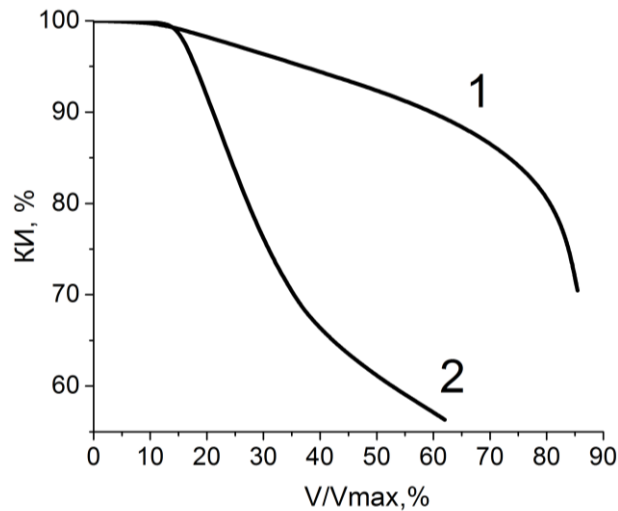


Рис. 7. Интегральные значения КИ водорода в зависимости от степени зарядки реактора: 1 – с охлаждением реактора, 2 - без охлаждения реактора.

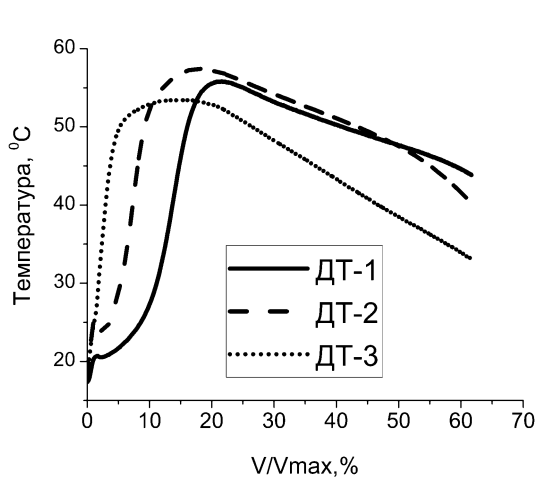


Рисунок 8 - Изменение температур внутри реактора для смеси 52% H_2 + 48% CO_2 . Без охлаждения реактора.

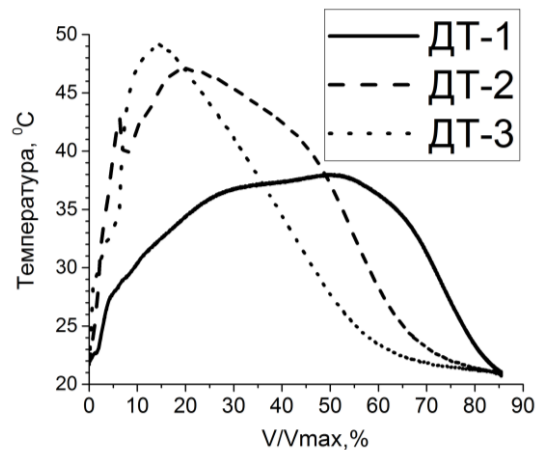


Рисунок 9 - Изменение температур внутри реактора для смеси 52% H_2 + 48% CO_2 . С охлаждением реактора.

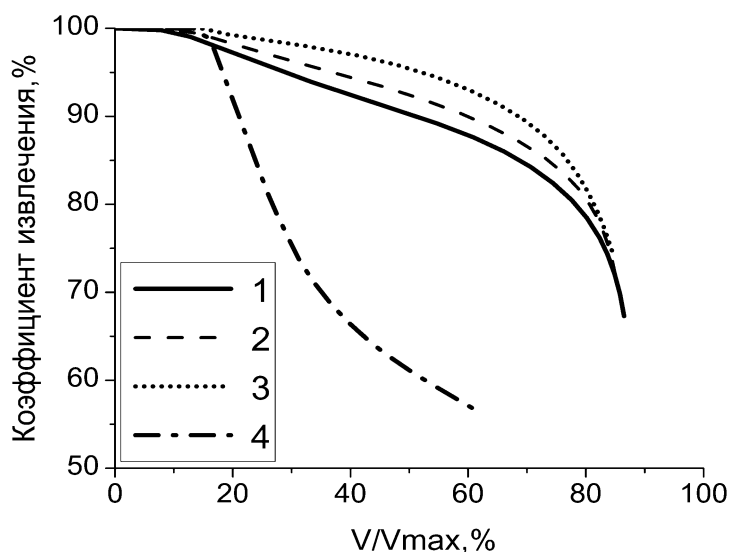


Рисунок 10 - Изменение интегрального КИ водорода в зависимости от степени зарядки реактора для смеси $H_2 - CO_2$ различных концентраций ($j_{H_2}^{BX}$ – норм. л/мин): 1 – ($j_{H_2}^{BX}=20$): 59% $H_2+41\%CO_2$; 2 – ($j_{H_2}^{BX}=3$): 55% $H_2+45\%CO_2$; 3 – ($j_{H_2}^{BX}=10$): 41% $H_2+59\%CO_2$; 4 – ($j_{H_2}^{BX}=3$): 52% $H_2+48\%CO_2$ без охлаждения.

Анализ результатов показал, что в момент прогрева верхнего слоя металлгидрида при отсутствии охлаждения температура засыпки сплава достигает значения, соответствующего давлению выше равновесного при $V/V_{max} = 12\%$ (рис. 9), что вызывает кризис массообмена [21,22], проявляющийся в остановке процесса сорбции. По мере движения смеси вниз и перехода водорода в твердую фазу понижается его парциальное давление. Перепад давления для обеспечения условий сорбции водорода в условиях прокачки через слой металлгидрида (разность входного давления и среднего равновесного давления сорбции при данной температуре сплава на плато $P-C-T$ диаграммы сплава) уменьшается, что приводит к невозможности абсорбции водорода сплавом и к падению эффективности очистки водорода (рисунок 10). Вследствие низкой эффективной теплопроводности засыпки отвод тепла, выделяющегося в процессе сорбции, затруднен. В отсутствие интенсивного охлаждения зоны реакции профиль температуры имеет более высокие значения и растянут во времени (рисунок 8), в отличие от случая с интенсивным охлаждением реактора (рисунок 9).

Выводы

Выполнено разделение смеси водорода и углекислого газа, моделирующей состав водорода биологического происхождения. Показано, что кризисные явления приводят к снижению интенсивности тепломассопереноса, снижению скорости поглощения водорода, и, как следствие, прорыву водорода через засыпку металлгидрида, увеличению потерь водорода и снижению эффективности работы металлгидридных проточных реакторов очистки и хранения (рис.8 и 10). Определены КИ водорода из смеси, показано, что в бескризисных режимах возможно достижение интегральных значений КИ водорода свыше 85% при высокой степени заполнения реактора $V/V_{max} \leq 80\%$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-08-01592 А).

Список литературы

1. Фортов В.Е., Попель О.С. Энергетика в современном мире. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 168 с.
2. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М. Издательство МЭИ. 2005. – 280 с.
3. International Energy Agency - World Energy Outlook 2010. Presentation to the press London, 9 November 2010. http://www.iea.org/workshop/cop/cop16/IEA_Day_WEO2010.pdf
4. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года: утв. распоряжением Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. №1715-р // СЗ РФ. 2009. № 48. Ст. 5836.
5. Levin D.B., Pitt L., Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. V. 29. P. 173-185.
6. Show, K.Y., et al., Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(20): p. 15616-15631.
7. Das, D. and T.N. Veziroglu, Advances in biological hydrogen production processes. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(21): p. 6046-6057.
8. Sandrock, G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. Journal of Alloys and Compounds, 1999. 293-295: p. 877-888.
9. Elsharnouby, O., et al., A critical literature review on biohydrogen production by pure cultures. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. 38(12): p. 4945-4966.
10. Lin, C.-Y., et al., Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(20): p. 15632-15642.
11. Lo, Y.-C., et al., Sequential dark-photo fermentation and autotrophic microalgal growth for high-yield and CO₂-free biohydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(20): p. 10944-10953.
12. Dunikov D.O. et al., Perspective technologies for using biohydrogen in power installations on the basis of fuel cells (a review). Thermal Engineering, 2013(3): p. 202-211.
13. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Очистка водорода методом продувки через металлгидрид // Вестник МЭИ. 2012. №2. с. 44 – 49.
14. Lototskyu, M.V., et al., Metal hydride hydrogen compressors: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(11): p. 5818-5851.
15. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О. Разработка проточного металлгидридного реактора хранения и очистки водорода с улучшенными теплообменными характеристиками // Тез. докл. 6-ой Рос. нац. конф. по теплообмену, М.: Изд. дом МЭИ, 2014, Т.1. с. 259 – 260.
16. Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Металлогидридный патрон для хранения водорода. Патент РФ №80702, 2008.
17. Artemov V.I., Borovskih O.V., Lazarev D.O., Yankov G.G.V.I. Borzenko, D.O. Dunikov. Mathematical model and 3D numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride reactors // 17th World Hydrogen Energy Conference. Brisbane Convention and Exhibition Centre, Queensland, Australia, 15-19 June 2008. CD-ROM.
18. Артемов В. И., Минко К. Б., Яньков Г.Г. Численное моделирование процессов тепломассообмена в системах твердофазного аккумулирования водород // Национальная конференция «Повышение эффективности, надежности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС» 4-6 апреля 2012 г: Тезисы докладов, М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
19. Соловей В. В., Шмалько Ю. Ф., Степанов В. Ю. Очистка водорода с помощью гидридов интерметаллических соединений // Пробл. машиностроения. – 1982. – № 17. – С. 103–106.
20. Шмалько Ю. Ф., Соловей В. В., Питулько С. Е. Энерготехнологическая переработка водорода с помощью обратимых металлгидридов // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Атом.-водород. энергетика и технология. – 1983. – № 2 (15). – С. 35–37.
21. Blinov D.V., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Romanov I.A. Experimental investigations and a simple balance model of a metal hydride reactor // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. T. 39. № 33. — С. 19361-19368.
22. Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Кризисные явления в металлгидридных устройствах хранения водорода // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 2. — С. 256-264.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВОДОРОДПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ОЧИСТКИ И ХРАНЕНИЯ БИОВОДОРОДА

А.Н. Казаков, Д.О. Дуников

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

Представлены результаты исследований новых водородопоглощающих материалов для хранения и очистки водорода, производимого биологическим путем из возобновляемых источников.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, очистка водорода, биоводород, металлгидриды

Введение

Развитию использования новых возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и энергоносителей отводится существенная роль в Энергетической стратегии развития России на период до 2030 г [1]. Вовлечение в топливно-энергетический баланс таких новых возобновляемых источников энергии, как геотермальная, солнечная, ветровая энергия, биоэнергия и др., позволит в ряде регионов страны сбалансировать энергетический спрос и снизить экологическую нагрузку со стороны предприятий энергетики на окружающую среду. В то же время для увеличения использования возобновляемых источников в энергетике требуются новые технологии производства и хранения энергии [2].

Одним из перспективных направлений является водородное аккумулирование энергии. Данный подход рассматривается в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку [3]. Относительно применения с ВИЭ эта цепочка сводится как правило к получению водорода путем электролиза, хранению водорода в сжатом или твердофазном связанном виде и получению электрической энергии с использованием топливных элементов или водородосжигающих установок (включая двигатели внутреннего сгорания) [4, 5]. Другим перспективным методом является производство водорода биологическим путем («биоводород»), его очистка и дальнейшее использование в топливных элементах [6-8]. Процессы получения биоводорода могут быть экологически безопасными, так как биопроцессы катализируются микроорганизмами в водной среде при температуре и давлении окружающей среды. Более того, эти методики хорошо подходят для децентрализованного получения энергии в регионах, где доступна биомасса или отходы, что позволяет избежать энергопотерь и затрат на транспортировку. Однако, анализ показывает, что использование биоводорода в энергоустановках наталкивается на ряд трудностей, связанных с его биологическим происхождением:

- низкое содержание водорода в биогазе, производимом с использованием темновой ферментации, редко превышающее 50%. Использование такого биоводорода невозможно в энергоустановках на базе топливных элементов с твердополимерным электролитом, требующих чистоты водорода свыше 99,95% [9];
- низкое парциальное давление получаемого водорода, связанное с протеканием процесса при атмосферном давлении.

Среди разрабатываемых новых технологий и устройств очистки и хранения водорода для автономной энергетики экономически приемлемыми и безопасными могут стать устройства и системы, основанные на использовании обратимых металлгидридов (МГ) – интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород [10]. При этом основная масса водорода в системе находится в связанном твердофазном состоянии, что обеспечивает повышенную безопасность при эксплуатации.

Отличительной чертой ИМС семейства AB_5 от других групп ИМС (например, AB_2 , AB и т.д.) является возможность использования их в умеренных условиях при температурах $0-100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях $1-10$ бар. Для различных сплавов РСТ-свойства могут изменяться в широких пределах. Сплавы AB_5 легко активируются, не образуют защитных оксидных пленок, что является преимуществом, которое дает AB_5 стойкость к малым количествам O_2 и H_2O в H_2 . Эти примеси не отравляют AB_5 , всего лишь слегка понижают емкость. CO , H_2S являются сильным ядом, но восстановление исходных свойств сплава достигается нагреванием ($100\text{ }^\circ\text{C}$) и пропусканьем чистого H_2 через сплав [10].

Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью вариации их состава позволяет использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, создания термохимических тепловых насосов и водородных компрессоров [10-13].

Данная работа посвящена разработке и исследованию новых водородопоглощающих материалов для хранения и очистки водорода, производимого биологическим путем из возобновляемых источников. Для эффективного поглощения водорода из продуктового газа выбраны интерметаллические соединения с низкими равновесными давлениями ($0.03 - 0.06$ МПа) при умеренных температурах.

Приготовление образцов интерметаллических соединений

Выплавка образцов интерметаллических соединений семейства $LaNi_5$ проводилась в электродуговой печи фирмы Cianflone модели 2701 с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном кристаллизаторе в аргоновой атмосфере (рисунок 1).

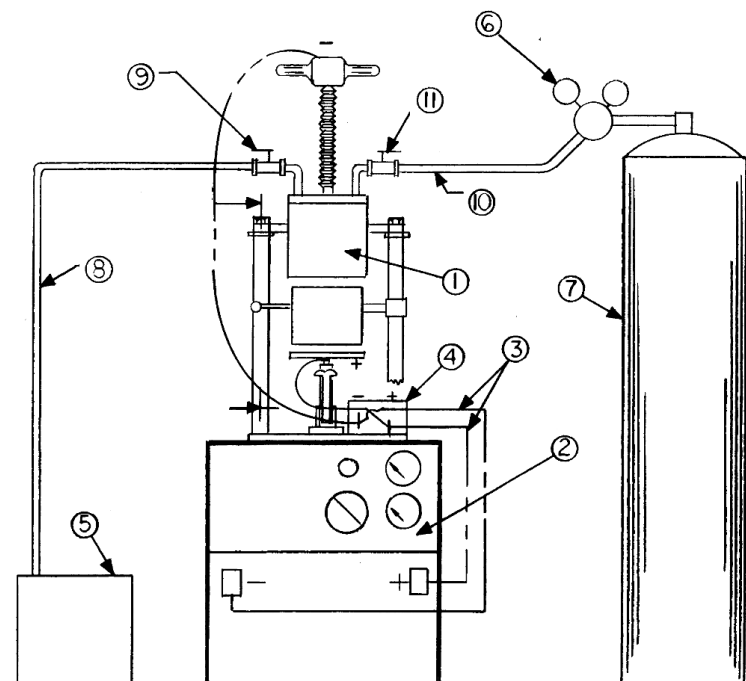


Рисунок 1 - Схема электродуговой печи: 1 – ЭДП 2701; 2 – трансформатор; 3 – силовые кабели; 4 – распределительная коробка; 5 – вакуумный насос; 6 – аргоновый редуктор; 7 – баллон с аргоном; 8 – вакуумный шланг; 9 – вакуумный клапан; 10 – газовый шланг; 11 – газовый клапан

В качестве исходных компонентов использовали металлы с указанной чистотой: La(99.9%), Ni (свыше 99.9%), Al (свыше 99.9%), Sn (99.9%), Fe (99.9%), Mn (99.9%), рассчитанные массы которых загружались в ячейку для плавки. В каждом случае к рассчитанной массе La, Al, Sn, Mn добавляли 1-2% избытка для компенсации испарения во время плавления.

Методика включает вакуумирование рабочей камеры до остаточного давления порядка $4 \cdot 10^{-5}$ Па, продув и напуск аргона, дуговое плавление в медном поду с водным охлаждением в аргоновой атмосфере. Методика позволяет варьировать силу тока при плавлении, тем самым достигается контроль условий плавления и отсутствие разбрызгивания расплава и загрязнения медного кристаллизатора. Малый объем рабочей камеры и интенсивный продув аргоном способствует полному удалению примесных газов из рабочей среды и заменяет предварительное плавление титанового геттера. Непрерывная подача инертного газа под давлением 41 кПа поддерживает стабильность дуги даже при высоких значениях силы тока.

Электродуговой метод на ЭДП-2701 позволил получить корольки интерметаллических сплавов семейства LaNi_5 со средним диаметром 30 мм и толщиной 4...6 мм (рисунок 2).

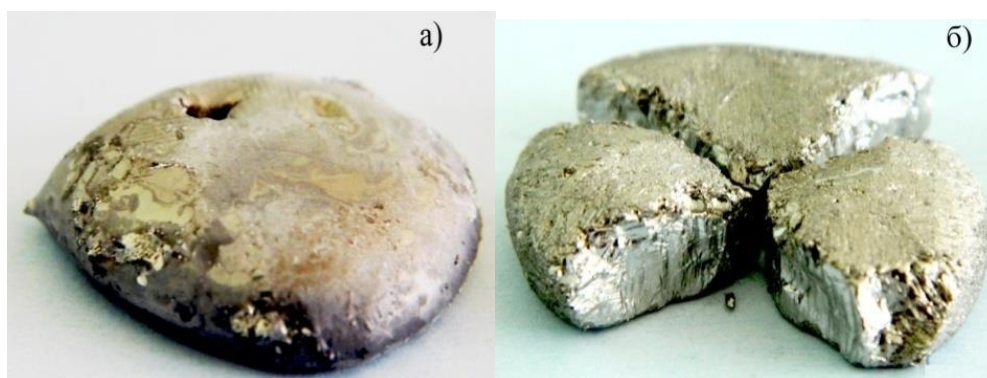


Рисунок 2 - Корольки ИМС: а) после плавки; б) после очистки.

Для определения фазового состава и параметров кристаллической структуры использовались порошки сплавов, полученные перетиранием в фарфоровой ступке. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с медным излучением ($K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$). Шаг измерения составлял 0.02 градуса, время экспозиции 60.8с в точке. Измерение 2θ -углов находилось в диапазоне от 10° до 120° . Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась в программных средах Jana2006 и Search-Match.

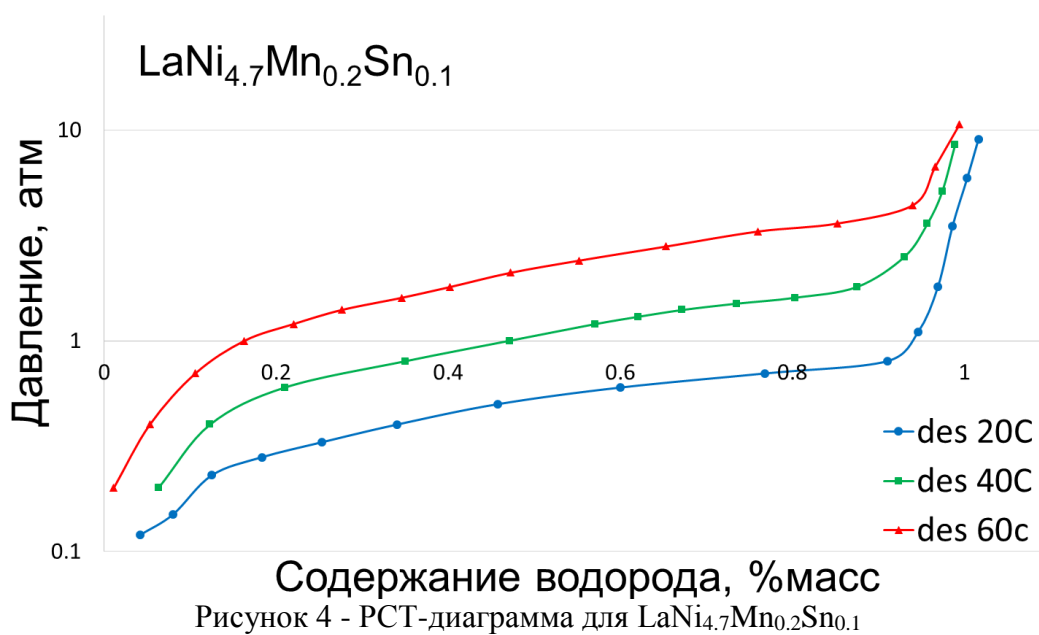
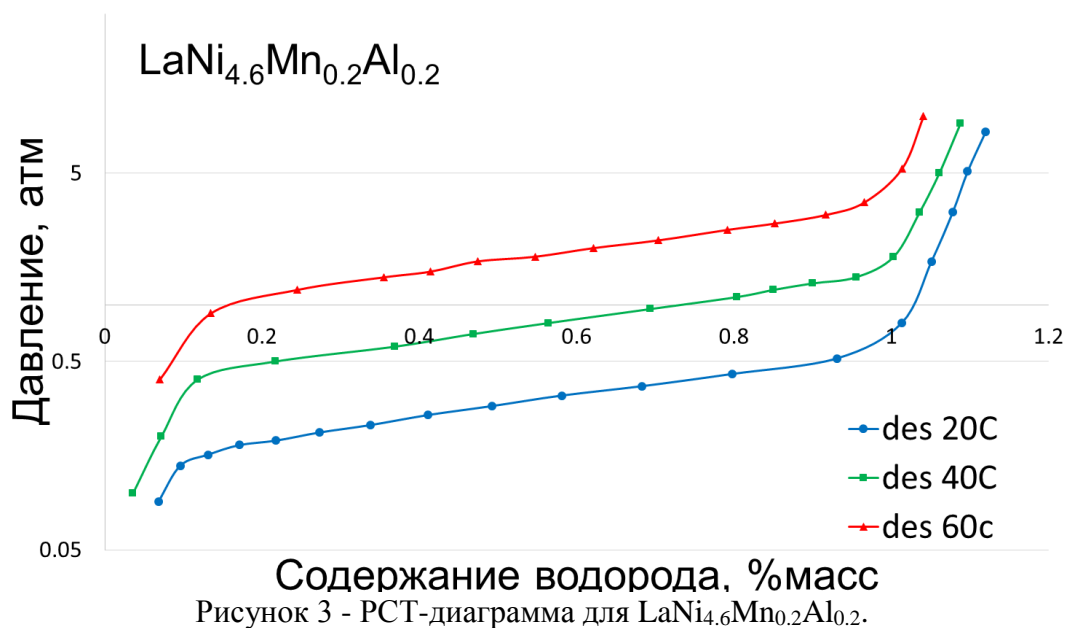
Рентгенофазовый анализ приготовленных интерметаллических соединений показал высокую однородность образцов. Параметры кристаллической решетки, рассчитанные из рентгенограмм, представлены в таблице 1. Замещение атомов Ni на более крупные атомы Sn и Al приводит к увеличению размеров кристаллической решетки соответствующих образцов ИМС по сравнению с кристаллической структурой LaNi_5 .

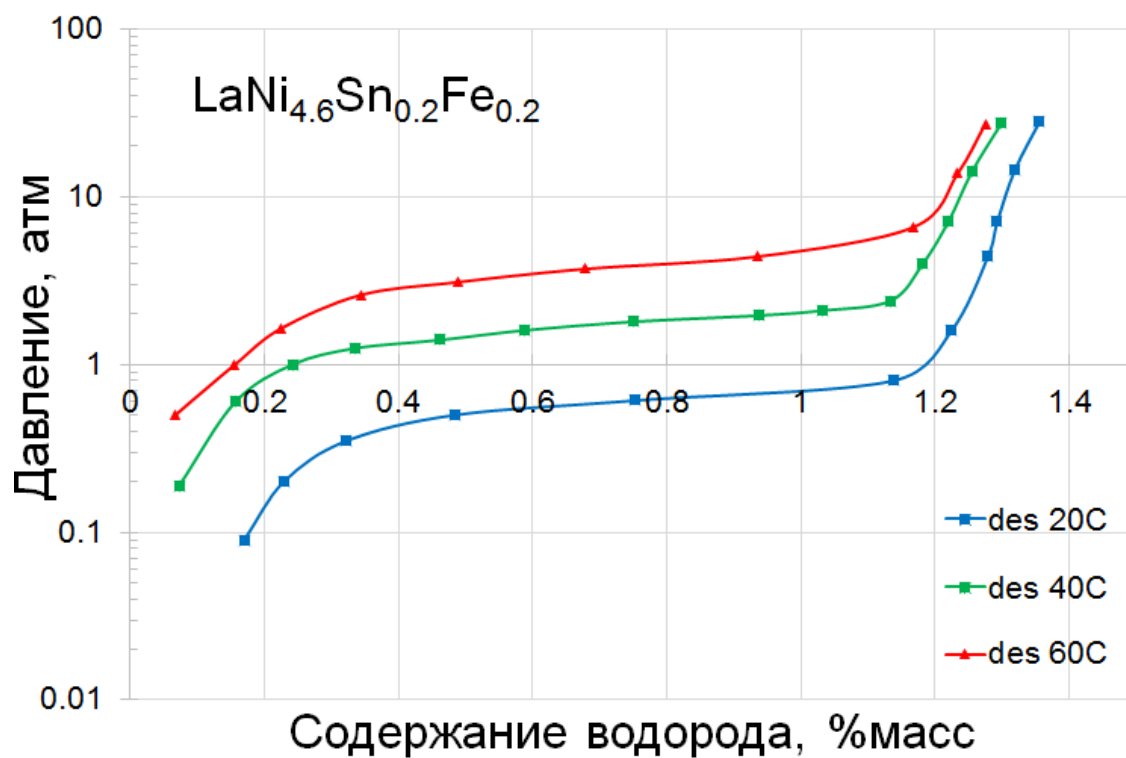
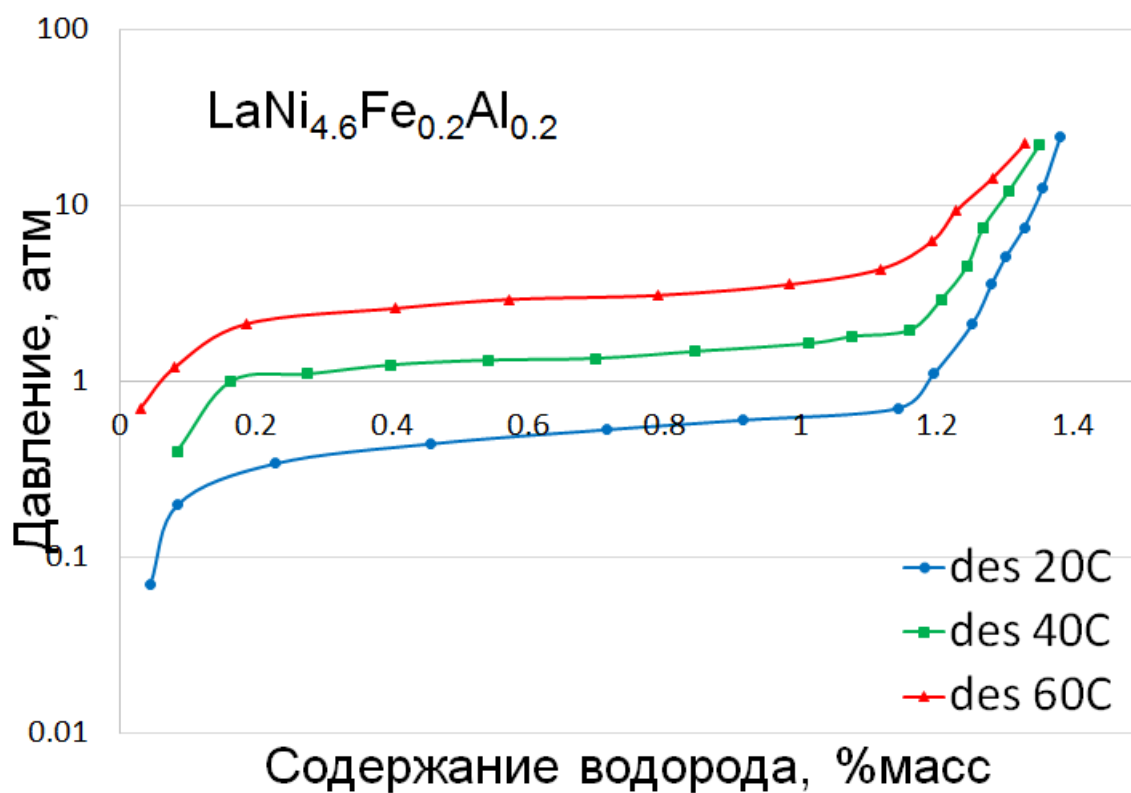
Исследование водородсорбционных свойств образцов ИМС

После активации приготовленные сплавы поглощали водород с высокой скоростью. Время достижения равновесия не превышало 15-20 минут. После гидрирования корольки сплавов превращались в мелкодисперсные порошки темно-серого цвета, активные на воздухе. Серии изотерм лабораторных образцов при температурах 20 – 60 $^\circ\text{C}$ представлены на рисунках 3-6.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры ИМС.

Интерметаллическое соединение	Параметры		Плотность г/см ³	Объем элементарной ячейки Å ³
	a , Å	c , Å		
LaNi _{4.8} Mn _{0.2} Sn _{0.1}	5.041(4)	4.015(5)	8.337	88.3(3)
LaNi _{4.6} Mn _{0.2} Al _{0.2}	5.042(3)	4.017(4)	7.981	87.6(2)
LaNi _{4.6} Sn _{0.2} Fe _{0.2}	5.040(5)	4.011(5)	8.349	88.2(2)
LaNi _{4.6} Fe _{0.2} Al _{0.2}	5.031(2)	4.005(2)	8.285	87.8



Рисунок 5 - PCT-диаграмма для LaNi_{4.8}Sn_{0.2}Fe_{0.2}.Рисунок 6 - PCT-диаграмма для LaNi_{4.8}Fe_{0.2}Al_{0.2}.

Для всех приготовленных образцов характерны широкая область равновесного давления и незначительный наклон плато, что важно для использования в технических устройствах. Данные, полученные в ходе РСТ-измерений представлены в Таблице 2.

Таблица 2. – Водородсорбционные свойства интерметаллических соединений

ИМС	Т, °С	Давление, атм	Давление (прогн), атм	Обратимая емкость при 20 °С, %масс	Энтальпия десорбции ΔН, кДж/моль	
					теор.	эксп.
LaNi _{4.6} Sn _{0.2} Fe _{0.2}	20	0.55	0.4	1.0	32.9	36.9
	40	1.7				
	60	3.72	1.65			
LaNi _{4.4} Mn _{0.2} Al _{0.2}	20	0.29	0.21	0.9	37.9	41.6
	40	0.7				
	60	1.7	1.1			
LaNi _{4.6} Fe _{0.2} Al _{0.2}	20	0.49	0.34	1.1	36.1	36.8
	40	1.35				
	60	3	1.6			
LaNi _{4.7} Mn _{0.2} Sn _{0.1}	20	0.5	0.25	0.8	35.6	33.8
	40	1.0				
	60	2.1	1.2			

Значения равновесных давлений при 20 °С и энтальпий десорбции для всех исследованных образцов ИМС хорошо согласуются с прогнозируемыми. Равновесные давления при 60 °С довольно сильно отличаются от прогнозируемых. Это возможно связано с тем, что база данных используемая для расчета оперирует значениями равновесных давлений и энтальпий, измеренных при близких к нормальным условиям.

Главными характеристиками для использования сплавов в очистке биоводорода являются низкое равновесное давление водорода и обратимая емкость сплава. На основе этих требований нами выделены два сплава наиболее удовлетворяющих этим требованиям: LaNi_{4.6}Fe_{0.2}Al_{0.2} и LaNi_{4.6}Mn_{0.2}Al_{0.2}. Низкие равновесные давления этих сплавов при температуре окружающей среды благоприятны для непосредственного поглощения водорода из биогаза, производимого в ходе темновой ферментации. Все приготовленные образцы отличаются высокой стабильностью, что важно при использовании сплавов в циклической работе.

Равновесные давления десорбции для исследуемых сплавов находятся в интервале 0.03 – 0.06 МПа при 293 К, что указывает на перспективность использования данных сплавов в металлгидридных реакторах очистки водорода, производимого биологическим путем. Сплавы LaNi_{4.6}Fe_{0.2}Al_{0.2} и LaNi_{4.6}Mn_{0.2}Al_{0.2}, обладающие низкими равновесными давлениями и высокой обратимой емкостью, наиболее интересными для извлечения водорода из продуктового биогаза.

Выводы

На основе сформулированных требований к свойствам водородсорбционных материалов и анализе литературных данных по интерметаллическим соединениям (ИМС) с низкими равновесными давлениями были изготовлены лабораторные образцы перспективных ИМС состава LaNi_{5-x}M_x (M – Al, Sn, Mn, Fe; x = 0.1 – 0.3) Частичное замещение Ni на другие металлы (Al, Co, Mn, Fe, Sn) повышает устойчивость

получаемых соединений $AB_{5-x}M_x$ к влиянию примесных газов, в частности диоксида углерода. Рентгенофазовый анализ подтвердил однородность образцов и отсутствие посторонних примесей.

Водородпоглощающие свойства приготовленных ИМС измерены с помощью метода Сивертса в диапазоне температур и давлений 293 - 333 К и 0 – 3.5 МПа, соответственно. Максимальная обратимая емкость исследованных соединений достигает 1.1 %масс. по водороду. Из данных РСТ-диаграмм рассчитаны термодинамические параметры для систем ИМС- H_2 . Исследованные гидриды ИМС обладают высокой стабильностью (энтальпия десорбции $\Delta H \approx 34-37$ кДж/моль). Для выбранных составов ИМС значения равновесных давлений составляли 0.03-0.06 МПа при 293 К. Образцы ИМС, обладающие низкими равновесными давлениями и высокой обратимой емкостью, могут быть подходящими для извлечения водорода из газовой смеси, производимой в ходе темновой ферментации.

Список литературы

1. Российская Федерация. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. : Распоряжение Правительства РФ от 13.11.2009 N 1715-р, 2009.
2. Ferreira H.L., Garde R., Fulli G., Kling W., Lopes J.P. Characterisation of electrical energy storage technologies // *Energy*. 2013. Т. 53. № 0. — С. 288-298.
3. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. — М. : Энергоатомиздат, 1984. — 264.
4. Zoulias E.I., Lymberopoulos N. Hydrogen-based autonomous power systems: techno-economic analysis of the integration of hydrogen in autonomous power systems. : Springer, 2008.
5. Tzamalis G., Zoulias E.I., Stamatakis E., Varkaraki E., Lois E., Zannikos F. Techno-economic analysis of an autonomous power system integrating hydrogen technology as energy storage medium // *Renewable Energy*. 2011. Т. 36. № 1. — С. 118-124.
6. Kim D.-H., Kim S.-H., Kim K.-Y., Shin H.-S. Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Т. 35. № 4. — С. 1590-1594.
7. La Licata B., Sagnelli F., Boulanger A., Lanzini A., Leone P., Zitella P., Santarelli M. Bio-hydrogen production from organic wastes in a pilot plant reactor and its use in a SOFC // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Т. 36. № 13. — С. 7861-7865.
8. Morra S., Arizzi M., Allegra P., La Licata B., Sagnelli F., Zitella P., Gilardi G., Valetti F. Expression of different types of [FeFe]-hydrogenase genes in bacteria isolated from a population of a bio-hydrogen pilot-scale plant // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Т. 39. № 17. — С. 9018-9027.
9. Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Mølnvik M.J. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Т. 34. № 5. — С. 2350-2360.
10. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Т. 293-295. — С. 877-888.
11. Дуников Д.О., Борзенко В.И., Малышенко С.П., Блинов Д.В., Казаков А.Н. Перспективные технологии использования биоводорода в энергоустановках на базе топливных элементов (обзор) // *Теплоэнергетика*. 2013. № 3. — С. 48-57.
12. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Очистка водорода методом продувки через металлгидрид // *Вестник МЭИ*. 2012. № 2. — С. 44-49.
13. Lototsky M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman Jr R.C. Metal hydride hydrogen compressors: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Т. 39. № 11. — С. 5818-5851.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ ЗАСЫПКИ НА ЕЕ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, МАСШТАБНЫЙ ЭФФЕКТ

И.А. Романов, А.Н. Казаков

Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия

В связи с введением в эксплуатацию значительного количества энергоустановок, использующих водород в качестве топлива, акцент исследований в сфере обратимого твердофазного хранения водорода сместился от лабораторных исследований перспективных интерметаллических соединений (ИМС) для хранения водорода в сторону разработки и тестирования реальных устройств с количествами ИМС во много раз превосходящими лабораторные образцы. В ходе подобных исследований был обнаружен ряд особенностей сорбционного поведения мелкодисперсных металлгидридных засыпок в зависимости от количества ИМС и геометрии устройства хранения водорода.

Ключевые слова: водород, хранение водорода, металлгидриды, структура засыпки, масштабный эффект

Введение

Значительное расширение сплава в ходе сорбции водорода, порядка 20-25% вызывает быстрое диспергирование порошка ИМС [1,2], в ходе проведения последовательных циклов абсорбции-десорбции водорода возникают локальные внутренние напряжения, которые могут привести к деформации или даже разрушению реакторов с порошком металлгидрида. Исследованию этих процессов в реакторах различной конструкции в последние годы уделяется все больше и больше внимания [3,4]. В литературе описываются следующие процессы, происходящие в металлгидридных засыпках в ходе повторяющихся циклов абсорбции-десорбции водорода: расширение и диспергирование частиц металлгидрида [1,2]; седиментация частиц малого размера (менее 20 мкм) вследствие действия силы тяжести и движения частиц по мере их разрушения и изменения размеров из-за сорбции/десорбции водорода [5]; локальные уплотнения частиц; возникновение и последовательное накопление локальных напряжений [6-8].

Экспериментальные исследования металлгидридных засыпок различного масштаба показали, что водородсорбционные свойства интерметаллидов зависят от размера металлгидридной засыпки. Обнаружена заметная разница PCT-изотерм десорбции водорода образцами массой 100 и 500 г: равновесное давление десорбции водорода образцом массой 500 г существенно ниже (до 0,5 МПа при 423 К) по сравнению с образцом массой 100 г. Предположительно причиной данного явления являются внутренние напряжения, которые возникают при взаимном влиянии частиц мелкодисперсной засыпки друг на друга из-за значительного изменения их размеров в ходе процессов сорбции и десорбции водорода. Влияние кинетически взаимодействия ИМС с водородом было исключено благодаря проведению длительных экспериментов. Тем не менее, на изотермы десорбции могли оказать влияния и другие факторы: различная история образцов, нестехиометричность состава, неравномерность состава, которую невозможно исключить при изучении образцов большого масштаба.

Ключевое отличие образцов различной массы в условиях проводимого эксперимента – толщина слоя ИМС, на которую можно влиять, изменяя не только массу образца, но и геометрию. Для исключения влияния посторонних факторов, таких как неомогенность состава и история образца, на водородсорбционные свойства ИМС, в данной работе исследовался один образец массой 500 г при различной геометрии засыпки.

1. Детали эксперимента

В данной работе был исследован образец ИМС АВ₅-типа на основе LaNi₅ состава: La_{0,9}Ce_{0,1}Ni₅ массой 500.517 г при горизонтальной и вертикальной ориентации рабочего

автоклава с помощью измерения PCT-изотерм сорбции и десорбции водорода по методу Сивертса.

Рабочий автоклав установки для измерения PCT-изотерм представляет собой стальной цилиндр высотой 180 и диаметром 45 мм соответственно (рис.1). В крышке автоклава предусмотрена трубка для термопары, которая позволяет максимально точно измерять температуру металлгидридной засыпки в ходе процессов сорбции и десорбции водорода. Цилиндрическая конструкция типична для систем твердофазного хранения и очистки водорода, некоторые из которых (схема труба в трубе) также подразумевают осесимметричный теплообменник внутри реактора.

Образец помещался в автоклав в виде частиц размером около 2 мм. Далее проводилась его активация с помощью проведения 10 циклов абсорбции-десорбции водорода при избыточном давлении и температуре до 373 К. В ходе активации образец рассыпался до состояния мелкодисперсного порошка.

При горизонтальной ориентации автоклава засыпка ИМС имеет форму полуцилиндра с радиусом 22,5 мм и высотой 180 мм. При вертикальной ориентации автоклава образец представляет собой кольцевую засыпку с внутренним радиусом 3 мм, внешним радиусом 22,5 мм и высотой 90 мм соответственно.

Таким образом, сравнение PCT-изотерм сорбции и десорбции водорода проводилось для одного и того же образца при разной геометрии засыпки. Это позволяет непосредственно изучить влияние масштаба и геометрии металлгидридной засыпки на ее водородсорбционные свойства и исключить влияние каких-либо посторонних факторов.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ ИМС

Для определения гомогенности и постоянства состава и структуры ИМС был проведен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ нескольких образцов ИМС $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$ до и после проведения экспериментов. Полученные данные о рентгеновской плотности интерметаллида также необходимы для построения PCT-изотерм.

полученный спектр хорошо описывается теоретически рассчитанным. Положения линий совпадают с расчетными и отсутствуют пики (интенсивность которых бы превышала интенсивность фона) принадлежащие другим фазам. Структура ИМС принадлежит типу CaCu_5 . Параметры элементарной ячейки: $a = 4,996 \text{ \AA}$, $c = 3,994 \text{ \AA}$, $V = 86,35 \text{ \AA}^3$, $d = 8,315 \text{ г/см}^3$. Сравнение результатов исследования образцов до измерения PCT-изотерм и после окончания эксперимента показало их полное совпадение.

2.2. Измерение PCT-изотерм сорбции и десорбции водорода

Измерение PCT-изотерм сорбции и десорбции водорода проводилось по методу Сивертса на установке УС-150 при температуре 333 и 353 К. Для поддержания температуры в ходе эксперимента использовался жидкостной термостат, ванна которого была достаточно велика для проведения и вертикального и горизонтального эксперимента.

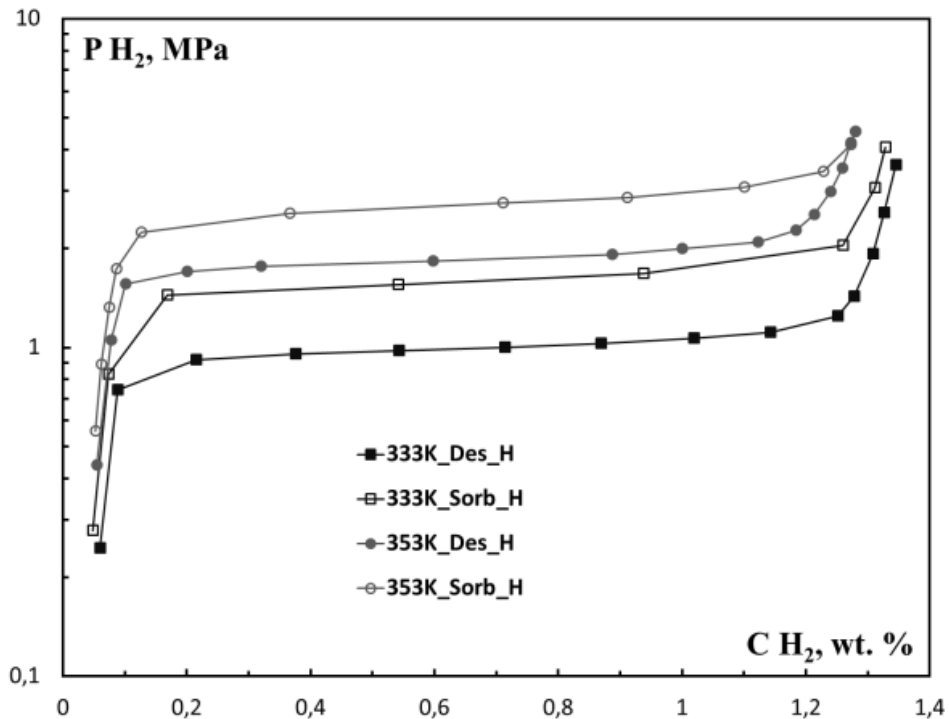


Рисунок 1 - PCT-изотермы ИМС ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ при горизонтальной ориентации образца.

Поскольку проведенные ранее эксперименты показали, что циклирование крупных образцов при вертикальной ориентации приводит к уплотнению засыпки в ее нижней части, на первом этапе измерялись изотермы сорбции и десорбции водорода при горизонтальной ориентации рабочего автоклава (рисунок 1), а на втором - для вертикальной (рисунок 2).

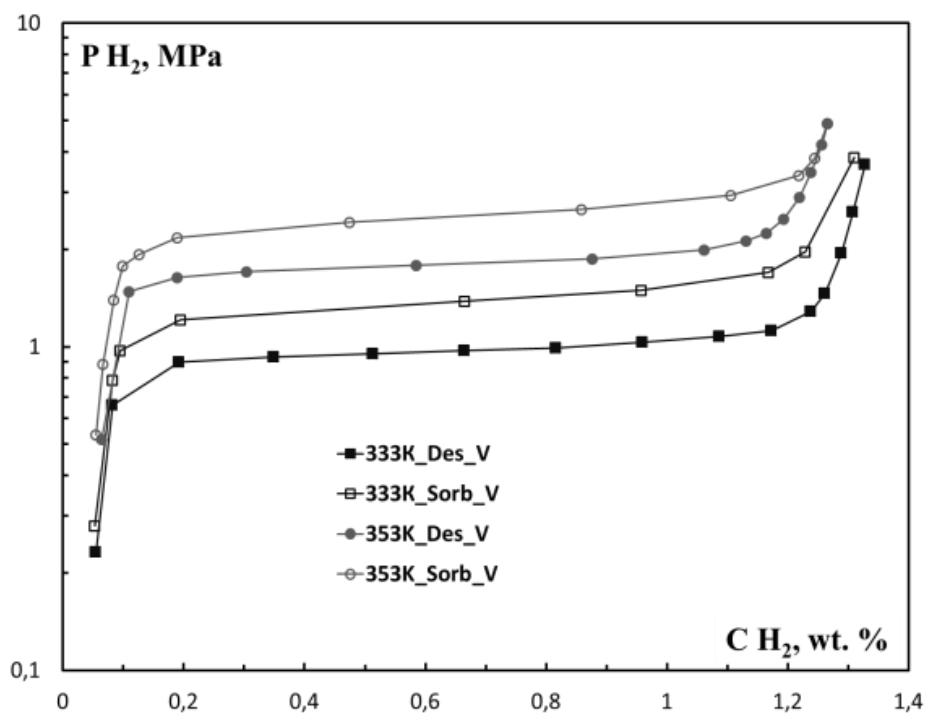


Рисунок 2 - PCT-изотермы ИМС ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ при вертикальной ориентации образца.

Полученные в результате экспериментов РСТ-изотермы показывают, что смена ориентации образца с горизонтальной на вертикальную приводит к снижению равновесного давления абсорбции водорода в среднем на 0,22 МПа (около 15%) при температуре 333 К и 0,2 (около 8%) МПа при температуре 353 К. Давление десорбции снижается на 0,02 МПа (около 2%) при температуре 333 К и 0,04 МПа (около 2,5%) при температуре 353 К. Значение энтальпии абсорбции водорода снижается на 10%, а энтропии – на 7%. Энтальпия десорбции снижается на 4%, а энтропия десорбции - на 3,5%.

Экспериментальные данные со всей очевидностью доказывают, что изменение толщины слоя порошка ИМС, которое происходит при изменении геометрии засыпки, существенно влияет на ее водородсорбционные свойства. При вертикальной ориентации образца незначительно уменьшается содержание водорода в гидриде, равновесное давление десорбции, а также величины энтропии и энтальпии сорбции и десорбции водорода. Давление сорбции водорода снижается в значительно большей степени. Падение равновесного давления сорбции и десорбции водорода в области плато при изменении геометрии образца представлено на рис. 3.

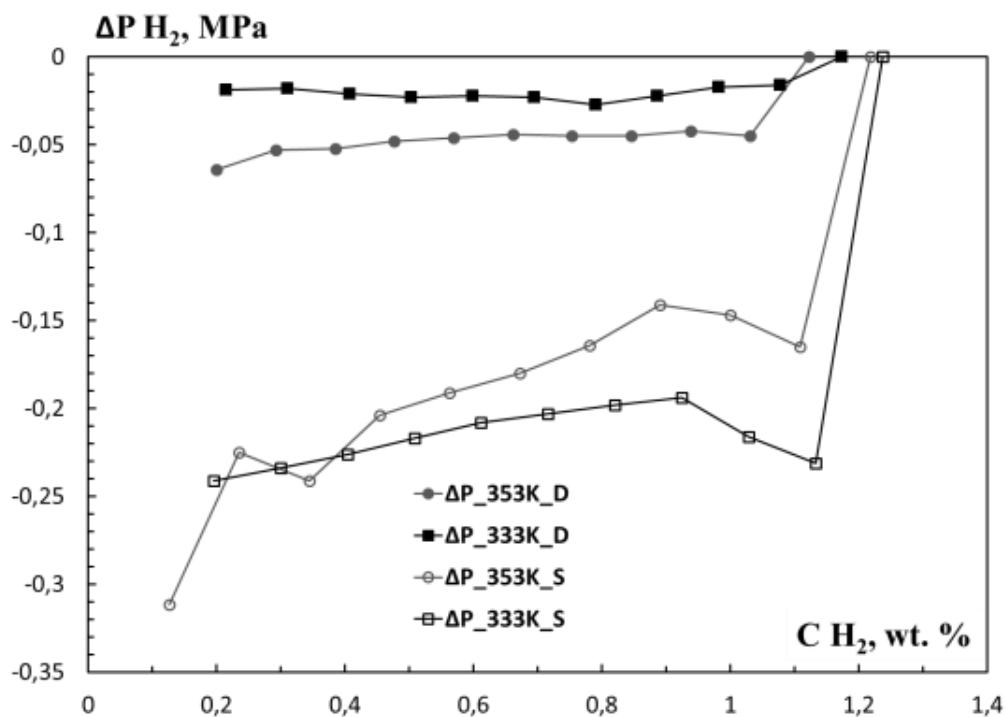


Рисунок 3 - Разница равновесного давления при переходе от горизонтальной к вертикальной ориентации образца для процессов сорбции и десорбции водорода.

Авторы предлагают следующий механизм влияния внутренних напряжений на поведение ИМС: в нижней части мелкодисперсной засыпки из-за плотности упаковки и трения о стенки сосуда невозможна полная релаксация обратимых эластических деформаций, что приводит к возникновению внутренних напряжений и искажению кристаллической структуры ИМС. Частицы с искаженной кристаллической решеткой обладают повышенной внутренней энергией по сравнению с неискаженными, поэтому энергия активации реакции гидрирования у таких частиц меньше. Соответственно этому снижается и равновесное давление водорода над частицами, причем влияние на процесс сорбции значительно сильнее, поскольку деформация и расширение кристаллической

решетки при занятии водородом межатомных пустот в процессе абсорбции требует больше энергии, чем сжатие решетки после ухода атома водорода при десорбции.

Оценить изменение внутренней энергии частиц ИМС можно с помощью изменения химического потенциала водорода в газовой фазе при изменении масштаба или геометрии засыпки (рисунок 4). Поскольку в состоянии равновесия химический потенциал в газовой и твердой фазе равны, его изменение должно соответствовать изменению внутренней энергии ИМС.

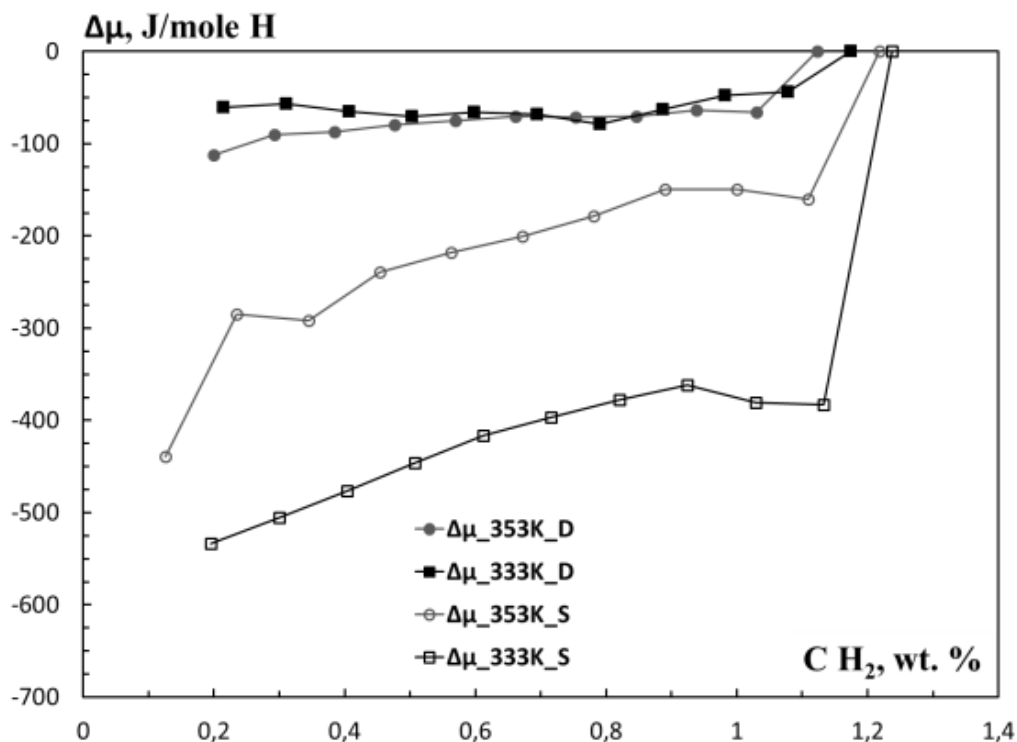


Рисунок 4 - Влияние геометрии образца на химический потенциал водорода в ходе процессов абсорбции и десорбции

Кроме того, искажение кристаллической решетки из-за внутренних напряжений приводит к тому, что часть межатомных пустот блокируются для атомов водорода, что приводит к падению сорбционной емкости ИМС.

Сравнение РСТ-изотерм абсорбции и десорбции водорода, измеренных с интервалом в 10 циклов показало накопление внутренних напряжений в вертикальной засыпке ИМС, которое приводит к дальнейшему снижению емкости и равновесного давления абсорбции водорода.

2.3. Исследование морфологии засыпки после измерения РСТ-изотерм

Анализ состояния образца после проведения экспериментов показывает, что при циклировании образца с вертикальной ориентацией из-за седиментации и самопрессования происходит образование агломераций частиц в нижней части рабочего автоклава, которая достигает размеров около 25% всей засыпки (рисунок 5).

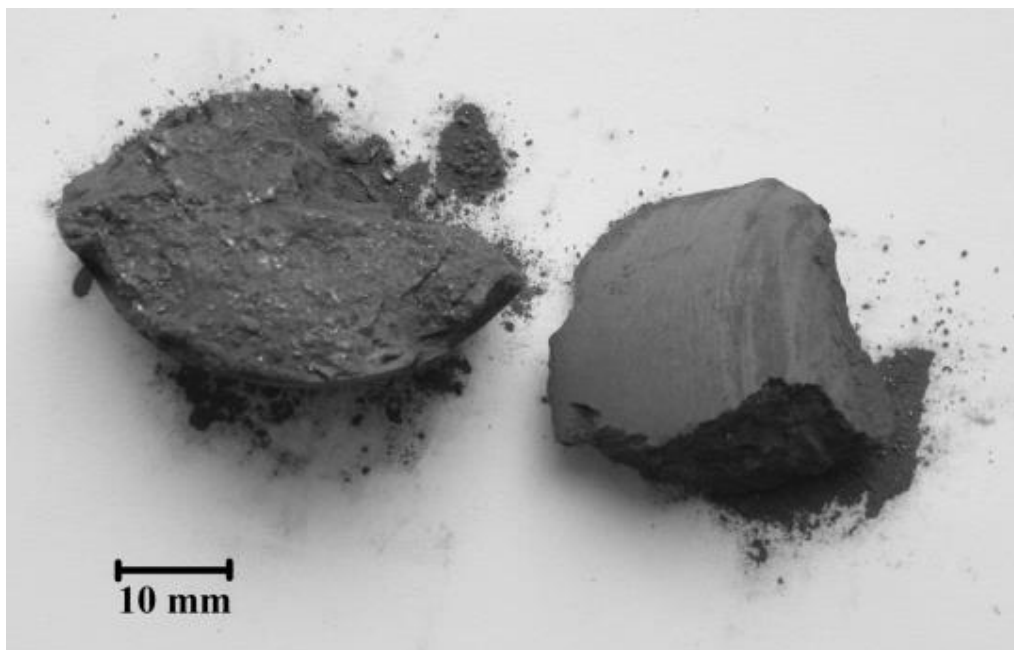


Рисунок 5 - Фрагменты агломерации частиц ИМС со дна рабочего автоклава.

Были сделаны микрофотографии образцов засыпки ИМС, отобранных на высоте 10, 45 и 80 мм от дна рабочего автоклава. Они показывают, с одной стороны, уменьшение размеров частиц при приближении к дну, а с другой, в образце у дна автоклава обнаружены макрочастицы (рис. 6) размером до нескольких сотен мкм, которые растрескались до характерного размера микрочастиц, однако плотность агломерации не позволила им рассыпаться. Данный факт позволяет предположить, что формирование агломерации в нижней части автоклава происходит достаточно быстро, и некоторые частицы не успевают рассыпаться.

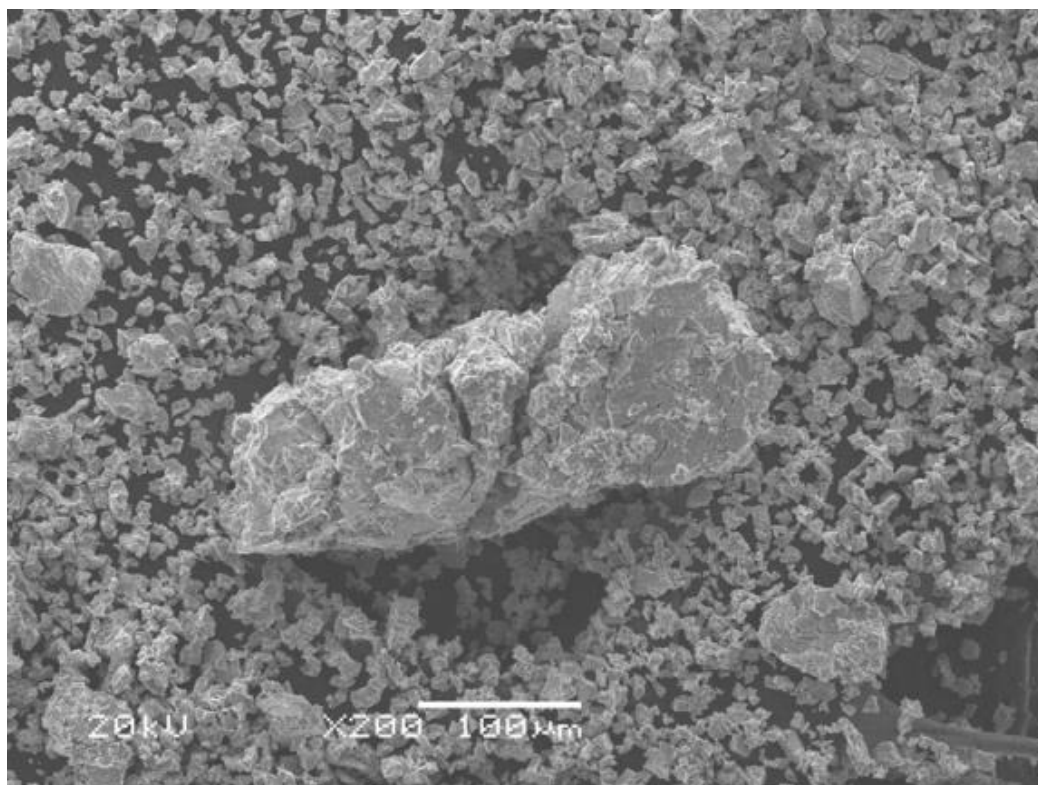


Рисунок 6 - Макрочастица ИМС из образца с высоты 10 мм от дна рабочего автоклава.

Выводы

Данная работа доказывает, что внутренние напряжения, которые возникают в мелкодисперсной засыпке ИМС большого масштаба, влияют на ее водородсорбционные свойства. Они приводят к снижению равновесного давления водорода, а также энтальпии и энтропии абсорбции и десорбции водорода и уменьшению гистерезиса давления за счет значительно более сильного снижения равновесного давления абсорбции по сравнению с десорбцией. Исследование образца ИМС состава $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ массой 500.517 г при горизонтальной и вертикальной ориентации рабочего автоклава, т.е. при различной толщине и геометрии металлгидридной засыпки, позволяют исключить влияние посторонних факторов на поведение образца.

В нижней части мелкодисперсной засыпки из-за плотности упаковки и трения о стенки сосуда невозможна полная релаксация обратимых эластических деформаций, что приводит к возникновению внутренних напряжений и искажению кристаллической структуры ИМС. Частицы с искаженной кристаллической решеткой обладают повышенной внутренней энергией по сравнению с неискаженными, поэтому энергия активации реакции гидрирования у таких частиц меньше.

Оценить изменение внутренней энергии частиц ИМС можно с помощью изменения химического потенциала водорода в газовой фазе при изменении масштаба или геометрии засыпки. Поскольку в состоянии равновесия химический потенциал в газовой и твердой фазе равны, его изменение должно соответствовать изменению внутренней энергии ИМС. Искажение кристаллической решетки также приводит к тому, что часть межатомных пустот блокируются для атомов водорода, что приводит к падению сорбционной емкости ИМС.

В образце обнаружены макрочастицы размером до нескольких сотен мкм, которые растрескались до характерного размера микрочастиц (менее 20 мкм), однако плотность агломерации не позволила им рассыпаться, что свидетельствует о быстром уплотнении засыпки в течении первых циклов абсорбции-десорбции водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-08-01592 А).

Список литературы

1. Y. Nakamura, K. Sato, S. Fujitani, K. Nishio, K. Oguro and I. Uehara Lattice Expanding Behavior and Degradation of LaNi_5 -Based Alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 267, No. 1-2, 1998, pp. 205-210.
2. B. Y. Ao, S. X. Chen and G. Q. Jiang A Study on Wall Stresses Induced by LaNi_5 Alloy Hydrogen Absorption-Desorption Cycles // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, No. 1-2, 2005, pp. 122-126.
3. F. T. Block, A. Dey, H. Kappes and K. Reith Hydrogen Purification with Metal Hydrides in a New Kind of Re-actor // *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 131, No. 1-2, 1987, pp. 329-335.
4. O. Bernauer and C. Halene Properties of Metal Hydrides for Use in Industrial Applications // *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 131, No. 1-2, 1987, pp. 213- 224.
5. Xiaochen Hu, Zhaogang Qi, Feng Qin, Jiangping Chen Mechanism Analysis on Stress Accumulation in Cylindrical Vertical-Placed Metal Hydride Reactor // *Energy and Power Engineering*, 2011, 3, pp. 490-498.
6. Q. D. Wang, J. Wu, C. P. Chen and Z. P. Li An Investigation of the Mechanical Behavior of Hydrogen Storage Metal Beds on Hydriding and Dehydriding and Several Methods of Preventing the Damage of Hydride Containers Caused by the Expansion of Hydrogen Storage Metals // *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 131, No. 1-2. 1987, pp. 399-407.
7. T. Saito, K. Suwa and T. Kawamura Influence of Expansion of Metal Hydride during Hydriding-Dehydriding Cycles // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 253-254, 1997, pp. 682-685.
8. K. Nasakao, Y. Ito, N. Hirotsu and M. Osumi Relaxation of Internal Stress Generated in Hydrogen Absorbing Alloy Vessels // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 10, 19

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАРОТУРБИННАЯ УСТАНОВКА НА ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

О.О. Мильман, Б.А. Шифрин

ЗАО «Научно-производственное внедренческое предприятие «Турбокон», г. Калуга

Радикальное повышение начальных температур и энергоэффективности цикла в паротурбинных энергоблоках может быть достигнуто за счет сжигания топлива в среде водяного пара. Выход на температуры, свойственные современным газотурбинным технологиям, позволяет для энергоустановок мощностью ~25 МВт обеспечить КПД_{нетто} 51%, а для установок мощностью 300...500 МВт на ультрасверхкритические параметры 54...56%, уменьшив при этом вдвое удельные выбросы тепла в атмосферу.

Ключевые слова: водород, паротурбинная установка, природный газ

Введение

Повышение начальных параметров пара остается одним из основных направлений повышения энергоэффективности паротурбинных энергоустановок [1-3]. Между тем, повышение температуры рабочего тела при традиционном способе подвода тепла в значительной степени сдерживается тяжелыми условиями работы теплообменных труб котлов и высокими требованиями к их материалам. В настоящее время газотурбинные технологии, использующие подвод тепла сжиганием топлива непосредственно в среде рабочего тела, по уровню освоенных начальных температур существенно опережают паротурбинные [4]. С другой стороны современные ГТУ работают в области низких давлений, а их собственный КПД не превышает 41÷42%. Приблизиться к этому уровню температур и радикально повысить параметры паротурбинных энергоблоков невозможно без реализации сжигания топлива в среде водяного пара умеренной температуры, полученного традиционным способом.

Энергоблоки с водородным перегревом водяного пара

Вполне естественным выглядит использование для этих целей водород-кислородного топлива. Продуктом его горения является высокотемпературный водяной пар, который после смешения с основным не изменяет состава расширяющейся в турбине среды и не приносит в рабочий процесс принципиально новых по сравнению с паровыми турбинами особенностей.

Ранние работы в этом направлении принадлежат С.П. Малышенко [5,6], который предложил водород-кислородный перегрев низкотемпературного пара, получаемого на атомных энергоблоках. Дальнейшее развитие водородное направление получило в работах [7,8].

В то же время детальные проработки различных вариантов тепловых схем с водород-кислородным перегревом, выполненные в ЗАО НПВП «Турбокон», показали, что использование водородного топлива затруднено высокими энергозатратами получения его компонентов, а компенсация этих затрат в значительной мере ослабляет преимущества высокотемпературных циклов. Так при получении водорода из природного газа необходимо включение в энергокомплекс агрегатов, реализующих паровую конверсию метана и отделение полученного водорода от других ее продуктов. Для энергокомплексов непрерывного производства водорода и электроэнергии потребуются хранилища водорода, необходима будет и реализация затратных мер по обеспечению их пожаро- и взрывобезопасности.

Энергоблоки с метано-кислородным перегревом водяного пара

Использование сжигания природного газа с кислородом в среде водяного пара в значительной мере ослабляет эти проблемы, хотя и не устраняет их вовсе. Преобраз

такой установки предложен американскими инженерами [9]. Здесь для промперегрева пара используется горение синтез-газа, являющегося продуктом газификации каменного угля в среде водяного пара. По оценке авторов предложенная установка может иметь преимущества перед ПГУ в энергокомплексе производства электроэнергии и утилизации углекислого газа. В работе [10] показано, что газовая надстройка для паротурбинных блоков с угольными котлами способна обеспечить более высокую эффективность использования природного газа, чем в традиционных ПГУ.

Для установок с метано-кислородным перегревом водяного пара отпадает необходимость паровой или парокислородной конверсии природного газа. Продукты горения содержат значительное количество неконденсирующихся газов, преимущественно CO_2 (до 20% в зависимости от параметров цикла), которые в смеси с водяным паром участвуют в процессе расширения и производства механической работы. После конденсации водяного пара в условиях вакуума, эти газы должны быть сжаты для удаления из конденсатора, как минимум до атмосферного давления.

На рисунке 1 приведена тепловая схема газопаротурбинной установки мощностью 25 МВт. Для нее газовый перегрев острого пара с начальным давлением 14 МПа намечен на уровне до 1000°C , а промежуточный газовый перегрев при давлении 3 МПа – до 1250°C .

Проработка проточной части турбины показала следующее.

Применение одновальной схемы турбины с частотой вращения 3000 об/мин неизбежно приводит к увеличению числа охлаждаемых ступеней и числа охлаждаемых лопаток в каждой ступени, что в совокупности ведет к неприемлемому (приблизительно на порядок) увеличению расходов охладителя и жаропрочных материалов. Для энергоустановки данной мощности выбран вариант совмещенного цилиндра высокого и среднего давлений с частотой вращения 25000 об/мин. Здесь пятиступенчатая турбина ЦСД выполнена с тремя охлаждаемыми ступенями. Передача мощности на генератор со стандартной частотой вращения 3000 об/мин осуществляется через редуктор. Возможен вариант с высокооборотным генератором и последующим преобразованием частоты тока к стандартной.

В качестве охлаждающей среды для высокотемпературных ступеней ЦСД в данной схеме используется газопаровая смесь, температура которой близка к температуре насыщения. Эту газопаровую смесь удобно получать как остаточный продукт после конденсации регенеративного отбора пара в подогревателе питательной воды. Такой подогреватель совмещает функцию регенерации и подготовки охладителя. Расход на охлаждение по оценке составляет 10% от расхода пара в турбину.

В газопаровой высокотемпературной турбине нет проблемы влажного пара в последних ступенях ЦНД. Наоборот, пар на входе в конденсатор оказывается перегретым, при этом нагружается конденсатор, увеличивается отводимое в нем тепло и ухудшаются показатели цикла. Для полезного использования избыточного тепла в тепловую схему введен пароохладитель, посредством которого часть тепла пара отводится в питательную воду. Таким образом, пароохладитель является последней ступенью регенерации тепла. Характеристики пароохладителя выбираются такими, чтобы газопаровая смесь на выходе из ЦНД имела состояние, близкое к насыщенному.

При углублении вакуума увеличиваются затраты на газоудаление из конденсатора, в связи с чем применение традиционных для паротурбостроения эжекторов становится неоправданным по соображениям экономичности. Большие объемные расходы удаляемых газов требуют использования в системе газоудаления осевых и центробежных компрессоров, а заметные в общем балансе мощностей энергозатраты на газоудаление заставляют применять процесс сжатия с промежуточным охлаждением.

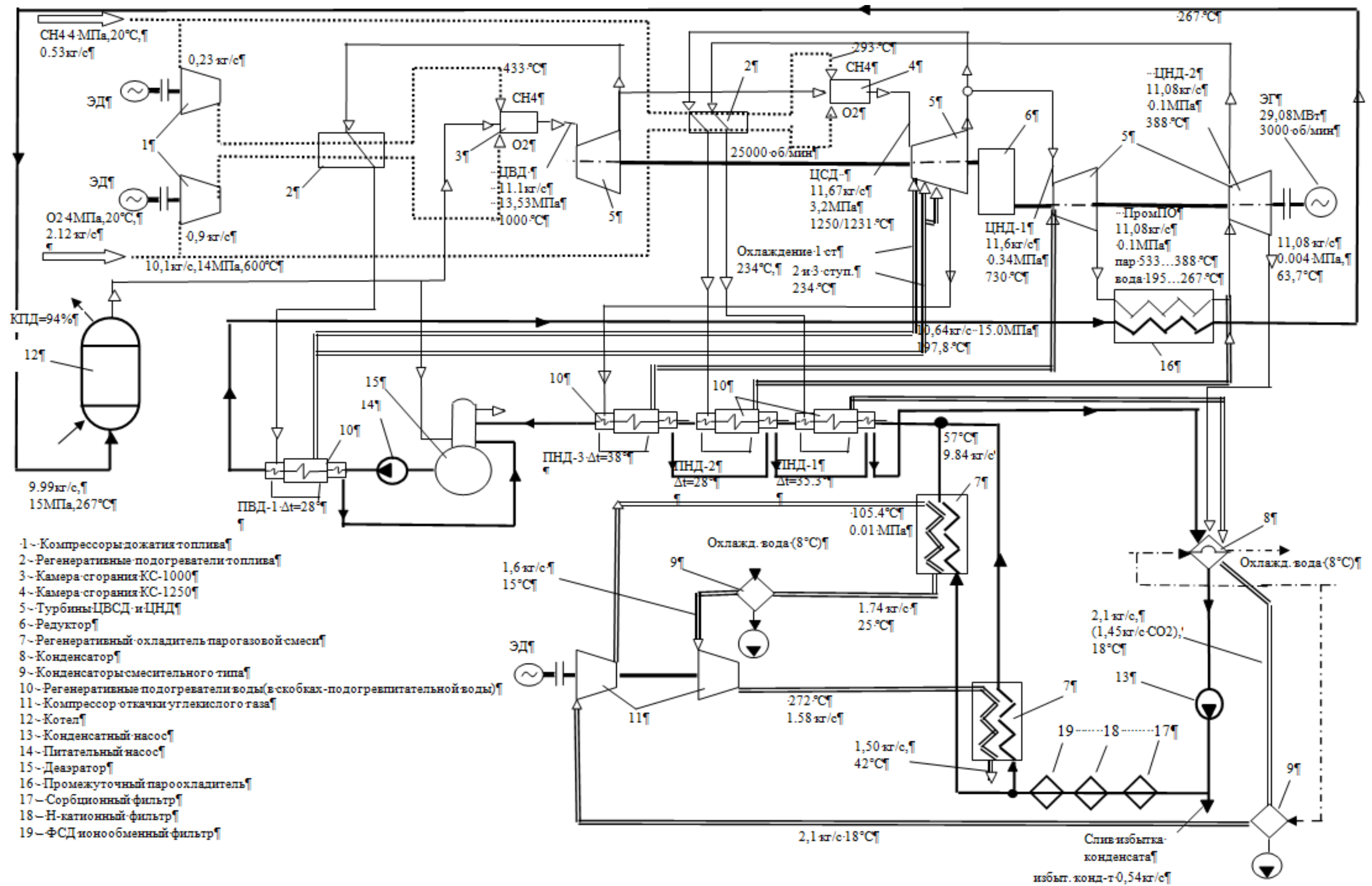


Рисунок 1 -Тепловая схема ГПТУ-25

По совокупности всех факторов целесообразный уровень давления в конденсаторе для газопаротурбинных установок по сравнению с паротурбинными смещается в сторону более высоких величин.

Нижней ступенью системы регенерации тепла является нагрев конденсата теплом охлаждения сжатых неконденсирующихся газов, удаляемых из конденсатора. В систему регенерации также входит нагрев метана и кислорода теплом из регенеративных отборов в подогреватели. При отдаче части тепла отборов в нагрев компонентов топлива увеличивается расход в отборы, обеспечивающий заданный подогрев конденсата.

Тепловой расчет по схеме, приведенной на рисунке 1, показал, что расход свежего пара в высокотемпературную турбину в 2-2.5 раза меньше, чем для серийных паровых турбин той же мощности. Только за счет этого на базе эксплуатируемых котлов мощность энергоблока при модернизации с заменой турбины может быть увеличена в той же пропорции, при этом отвод тепла в атмосферу при конденсации пара практически не увеличится.

КПД_{нетто} такой энергоустановки с учетом затрат на производство кислорода и на газоудаление достигает 51%, а для турбины большой мощности на сверхкритические параметры пара и с увеличенной температурой его перегрева до 1250/1450°C (300...600 МВт) вполне достигим КПД_{нетто} 54...56%.

Основные параметры таких газопаровых установок приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование, размерность	ГПТУ-25	ГПТУ-300
Расход питательной воды, кг/с (т/ч)	10.0 (36)	108.9 (392)
Температура питательной воды	267	350
Начальное давление, МПа	14	30
Перегрев острого пара - температура, °С	1000	1250
ЦВД		
Расход охладителя, % от G	-	10
Мощность, МВт	6.8	104.8
Промперегрев-температура, °С	1250	1450
Давление на выходе, МПа	3	5
ЦСД		
Расход охладителя, % от G	10	22
Давление на выходе, МПа	0.31	0.13
Мощность, МВт	12.8	212.8
ЦНД		
Давление на выходе, кПа	4	4
Число ступеней	12	2×5
Мощность, МВт	10.9	63.7
Затраты мощности на собственные нужды, МВт:		
Производство кислорода	3.0	44.3
Сжатие и подача топлива в КС	0.26	5.2
Привод насосов	0.22	5.4
Откачка неконденсирующихся газов	0.64	8.5
Мощность потребителю, МВт	25	300
Расход метана на перегрев, кг/с (нм ³ /ч)	0.52 (2620)	7.84(39350)
Расход кислорода, кг/с (нм ³ /ч)	2.09 (5960)	31.4 (79065)
КПД _{брутто}	0.56	0.612
КПД _{нетто}	0.51	0.543

Отметим, что в предложенном проекте имеются некоторые резервы для дальнейшего повышения КПД. Это полезное использование тепла воздуходелительной установки для получения кислорода, использование в ней турбопривода вместо электропривода и др.

К экологическим преимуществам газопаровой установки по отношению к установкам других типов относится и то, что неконденсирующиеся газы не содержат азота. На выходе из нее после конденсации пара может быть получен практически чистый диоксид углерода, что упрощает его улавливание и утилизацию. Поэтому дальнейшее совершенствование рабочего процесса необходимо вести в направлении объединения процессов производства электроэнергии и утилизации диоксида углерода в единый комплекс. Несомненно, что такой комплекс по совокупности всех показателей, включая экологические, должен приобрести новые конкурентные свойства по отношению к энергоустановкам других типов, в том числе к ПГУ.

Необходимо отметить, что уровень температур газового перегрева пара, заложенный в проект газопаротурбинной установки, не превышает уровня, уже освоенного в газотурбостроении, а размеры лопаток, дисков и других элементов охлаждаемых ступеней соответствуют таковым в турбинах отечественных авиационных двигателей и не потребуют уникальных, отсутствующих на отечественных предприятиях, технологий и оборудования.

Работы по созданию опережающего научно-технического задела для создания таких энергоустановок уже начаты.

В рамках Соглашения с Минобрнауки о предоставлении субсидии от 26.08.2014г. №14.576.21.0049 выполнен ряд экспериментальных работ в этом направлении.

Опыты по сжиганию метано-кислородной смеси в среде слабо перегретого пара выполнялись в ИТ СО РАН [11].

ЗАО НПВП «Турбокон» успешно выполнен начальный этап отработки пуска и набора режима камеры сгорания со сжиганием метано-кислородного топлива в среде водяного пара тепловой мощностью 60 кВт. Газопаровая турбина мощностью 100 кВт испытана на смеси водяного пара и диоксида углерода. Выполнены испытания экспериментального образца конденсатора, отличительной чертой которого служит переменное проходное сечение, позволяющее по мере уменьшения объемных расходов в процессе конденсации пара из газопаровой среды сохранять высокими скорости ее движения [12].

Вместе с тем, создание пилотного образца крупной газопаротурбинной установки связано с определенным риском, поскольку новизна конструкторско-технологических решений при реализации проекта очевидна: для паротурбостроения это новый уровень температур и материалов, для авиационного газотурбостроения – более высокий уровень давлений и увеличенный ресурс работы.

Требуют дальнейшего развития работы по совершенствованию процесса горения, по оптимизации охлаждения высокотемпературных ступеней турбины и отвода тепла в конденсаторе. Отдельный вопрос – новый тип системы управления и регулирования, требующей согласованного управления подачей пара и топлива в камеры сгорания.

Эффективное преодоление этого риска видится прежде всего в последовательном создании вначале маломощной (~ 100 кВт) демонстрационной установки с газовым перегревом водяного пара, затем опытно-промышленной установки средней мощности (25...50 МВт) и, далее, пилотного промышленного образца крупной газопаровой турбины на ультрасверхкритические параметры пара. Первичный опыт эксплуатации газопаротурбинной установки может быть приобретен при практическом осуществлении проекта умеренного газового перегрева без серьезной модернизации турбинной части на

одной из действующих паровых турбин. Каждый следующий этап выполняется на основе опыта, приобретенного на предыдущем, и на основе предшествующей этому поузловой отработке основных составных частей и оборудования: камер сгорания, охлаждаемой турбины, компрессоров системы газоудаления. Уровень температуры перегретого пара вначале должен устанавливаться умеренным, затем последовательно повышаться на основе совершенствования системы охлаждения и используемых материалов.

Выводы

1 Радикальное повышение начальных температур и энергоэффективности цикла в паротурбинных энергоблоках может быть достигнуто за счет сжигания топлива в среде водяного пара.

2 Использование природного газа в качестве горючего позволяет отказаться от технологии выделения водорода из его состава, но приводит к увеличению концентрации неконденсирующихся газов и необходимости организации развитых систем газоудаления из конденсатора

3 Выход на температуры, свойственные современным газотурбинным технологиям, позволяет для энергоустановок мощностью ~25 МВт обеспечить КПД_{нетто} 51%, а для установок мощностью 300...500 МВт на сверхкритические параметры 54...56%, уменьшив при этом вдвое удельные выбросы тепла в атмосферу.

4 После конденсации пара в газопаровой турбине на выходе может быть получен диоксид углерода практически в чистом виде, что облегчает его утилизацию и, тем самым обеспечивает экологические преимущества установкам данного типа по отношению к другим, в том числе и к ПГУ.

5 Создание крупных газопаровых энергоблоков с сверхкритическими начальными параметрами должно выполняться на основе научно-технического задела, полученного при экспериментальных исследованиях определяющих процессов, и с учетом опережающего опыта создания и эксплуатации таких установок невысокой мощности с умеренными параметрами.

Список литературы

1. Свен Кьяер. Опыт проектирования и эксплуатации энергоблоков на сверхкритические параметры в Дании. – Перспективы энергетики, 2002, т. 6, с.241-251.
2. Ольховский Г.Г. Технологии для тепловых электростанций // Газотурбинные технологии. 1999. Сентябрь-октябрь. С.4-7.
3. Мошкарин А.В., Алексеев Д.В., Полежаев А.В., Полежаев Е.В. Анализ параметров и тепловых схем энергоблоков на давление 40 МПа// Теплоэнергетика. 2005. № 10. С.24-27.
4. Ольховский Г.Г. Энергетические ГТУ за рубежом // Теплоэнергетика. 2004. № 11. С.71-76.
5. Мальшенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. Термодинамические аспекты использования водорода для решения некоторых задач энергетики // Теплоэнергетика. 1986. № 10. С.43-47.
6. Мальшенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. Некоторые термодинамические и технико-экономические аспекты применения водорода как энергоносителя в электротехнике. Сб. «Атомно-водородная энергетика и технология». 1986. М., Энергоатомиздат. Вып.7. С.105-126. Там же, 1988. Вып.8. С.16-38.
7. Фаворский О.Н., Мильман А.И., Федоров В.А., Мильман О.О. Энергоэффективное непрерывное производство электроэнергии с комбинированным использованием органического и водородного топлива. Международный форум «Водородные технологии для производства энергии». Тезисы докладов.2006. С.233-235.
8. В.А. Федоров, О.О. Мильман, Б.А. Шифрин Высокоэффективные технологии производства электроэнергии с использованием органического и водородного топлива. М. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007
9. Газопаровая энергоустановка со сжиганием топлива в кислороде.// Теплоэнергетика. 2010. №2.С.75-77.

-
10. Мильман О.О., Клименко А.В., Шифрин Б.А. Высокотемпературная газопаротурбинная установка на базе комбинированного топлива.// Теплоэнергетика. 2015. №11. С.43-52.
 11. Прибатурин Н.А., Федоров В.А., Алексеев М.В., Богомолов А.Р., Сорокин А.Л., Азиханов С.С., Шевырев С.А. Экспериментальное исследование процесса горения смесей водород–кислород и метан–кислород в среде слабopегретого водяного пара.// Теплоэнергетика, 2016. № 5. С. 31-36. DOI: 10.1134/S0040363616050088.
 12. Мильман О.О., Крылов В.С., Птахин А.В., Кондратьев А.В., Яньков Г.Г. Высокоэффективный конденсатор пара из парогazовой смеси.// Теплоэнергетика. 2017. №12.С.1-11.

ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНАЯ ГАЗОТУРБИННАЯ СИСТЕМА АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

А.И. Счастливец, О.В. Назарова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

h2lab@mail.ru

В статье рассмотрена водородно-воздушная газотурбинная система аккумулирования энергии, которая может быть использована как в автономной, так и в централизованной энергетике, однако, наиболее перспективным является ее использование для энергоустановок на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Основной особенностью рассмотренной системы аккумулирования является комбинированное накопление энергии в виде сжатого при помощи компрессоров воздуха, а также в водороде и кислороде, полученных методом электролиза воды. Такая схема позволяет сделать накопление энергии более гибким, особенного для энергоустановок на основе ВИЭ, выработка энергии на которых может значительно изменяться в течение дня, а также снижает удельную стоимость системы за счет снижения требуемого объема хранилищ. Уменьшение объема хранилищ позволяет строить эти системы независимо от рельефа местности, в отличие от воздушно-аккумулирующих газотурбинных электростанций, для которых нужны подземные хранилища большого объема. Следует отметить, что при обратном получении энергии происходит подогрев воздуха, поступающего из хранилища, при помощи сжигания водорода в кислороде, в результате чего в выхлопе газовой турбины практически отсутствуют опасные для человека или загрязняющие окружающую среду вещества. В статье представлены результаты анализа водородно-воздушной газотурбинной системы аккумулирования энергии. Приведены схема и описание ее принципа работы и рассчитаны основные параметры. Проведен анализ основных узлов, оценена их стоимость и коэффициент рекуперации системы в целом, который может составить более 60%. По результатам анализа показано, что практически все основные элементы водородно-воздушной газотурбинной системы аккумулирования энергии в настоящее время известны и не требуют существенных затрат на проведение НИР. Новым элементом в данном случае является H_2O_2 - камера сгорания, сложность изготовления которой заключается в необходимости обеспечения как можно более полного сгорания водорода в кислороде и предотвращения образования окислов азота.

Ключевые слова: водород, аккумулирование энергии, газотурбинная установка, коэффициент рекуперации.

Введение

Потребность в создании эффективных аккумулирующих систем растет с каждым годом. В централизованной энергетике с установленной мощностью в десятки гигаватт это связано с необходимостью сглаживания неравномерности суточных, недельных и сезонных графиков энергопотребления. В автономной энергетике, по мере развития и увеличения доли энергоустановок на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ), проблема с аккумулированием электроэнергии стоит наиболее остро. При этом к 2013 г. суммарная мощность действующих энергоустановок на ВИЭ достигла 500 ГВт – в полтора раза больше мощности всех атомных электростанций в мире [1].

Для решения проблем неравномерности производства и потребления энергии в централизованной энергетике, а также для обеспечения гарантированного энергоснабжения в автономной, необходима установка систем аккумулирования энергии. Наибольшее распространение в настоящее время получили гидроаккумулирующие (ГАЭС) и воздушно-аккумулирующие газотурбинные электростанции (ВАГТЭ). Для автономной энергетике наибольшее распространение имеют электрохимические аккумуляторы, что связано в первую очередь с их надежностью, высоким коэффициентом рекуперации и безопасностью. Однако, в данных системах есть и существенные недостатки среди которых наибольшее значение имеют высокая стоимость и низкий ресурс, ограниченный несколькими тысячами циклов заряда-разряда. Это гарантирует их работу, в случае использования на энергоустановках ВИЭ, в течении 3...5 лет, а далее требуется их полная замена. Таким

образом, разработка дешевого и эффективного аккумулятора, обладающего высоким ресурсом (более 20 лет), является актуальной задачей.

Постановка задачи

За основу рассматриваемой далее схемы взяты воздушно-аккумулирующие газотурбинные электростанции, обладающие относительно хорошими эксплуатационными характеристиками: высоким коэффициентом рекуперации (65...80%) [2], сравнимым с ГАЭС, и низкой стоимостью киловатта установленной мощности (400...800 \$/кВт) [3].

Принцип работы ВАГТЭ заключается в закачивании сжатого воздуха в специальные резервуары за счет использования электроэнергии, производимой в часы «провального» энергопотребления. В часы «пикового» энергопотребления сжатый воздух, подогреваемый сжиганием природного газа, используется для привода газотурбинной энергоустановки, вырабатывающей дополнительную электроэнергию. К настоящему времени в мире построено 2 электростанции такого типа, первая ВАГТЭ Хунторф эксплуатируется с ноября 1978 г. на ТЭС в Германии [4], вторая ВАГТЭ Макинтош с середины 1991 г. в США. Стоимость ВАГТЭ Макинтош составила 65 млн. долл., а удельная стоимость - 590 долл./кВт. В настоящее время удельная стоимость аналогичных электростанций оценивается в 800...850 долл./кВт [5]. Основными недостатками подобных установок являются потребность в больших объемах хранилищ и наличие вредных выбросов в атмосферу из-за сжигания природного газа.

Существуют варианты без потребления топлива, т.н. адиабатические (безтопливные) ВАГТЭ [6,7]. В этом случае, для подогрева воздуха используется только теплота, аккумулированная после его сжатия в компрессорах. Такие установки не создают вредных выбросов в атмосферу при работе, однако, для них характерен меньший диапазон регулирования мощности, большая удельная стоимость и наличие потерь в аккумуляторах тепла, зависящих от времени хранения. При этом остается проблема, связанная с необходимостью наличия больших емкостей хранения. Расчетный коэффициент рекуперации для такой установки мощностью 115 МВт и давлением воздуха в хранилище до 17 МПа составляет до 72,7% [5].

В данной работе предлагается комбинированная схема воздушно-аккумулирующей газотурбинной электростанции, в которой для подогрева воздуха перед турбиной используется теплота сжигания водорода в кислороде, полученных путем электролиза.

Водород как аккумулятор энергии обладает рядом преимуществ по сравнению с другими системами аккумулирования: высокая плотность запасаемой энергии (до 38 кВт·ч/кг (т)), отсутствие вредных выбросов при работе, широкое распространение в природе. Продуктом сжигания водорода в кислороде является водяной пар высокой температуры, что позволяет использовать его для подогрева воздуха из хранилища путем смешения, исключая образование вредных веществ, в отличие, например, от сжигания водорода непосредственно в воздухе.

Использование водорода позволяет решить основную проблему ВАГТЭ, связанную с большими объемами хранилищ и использованием дополнительного топлива для подогрева, путем создания комбинированной водородно-воздушной газотурбинной системы аккумулирования (ВВГТСА).

Принцип работы ВВГТСА, упрощенная схема которой представлена на рисунке 1, заключается в следующем. Во время «провального» энергопотребления, аккумулирование происходит по двум направлениям. Первый - получением водорода и кислорода методом электролиза воды и последующим закачиванием их в хранилища. В случае использования электролизера высокого давления дожимной компрессор для водорода и кислорода может либо не понадобиться, либо понадобится компрессор с небольшой степенью повышения давления. Второй – путем сжатия воздуха

компрессорами, приводимыми в действие мотор-генератором. Компрессорная группа может состоять из нескольких (как показано на рисунке 1) компрессоров среднего и высокого давления либо одного осевого компрессора с промежуточными отводами тепла. Отведенное при сжатии воздуха тепло может быть направлено в тепловой аккумулятор либо использоваться напрямую - для отопительных нужд и т.д. Охлажденный воздух после компрессоров поступает в хранилище.

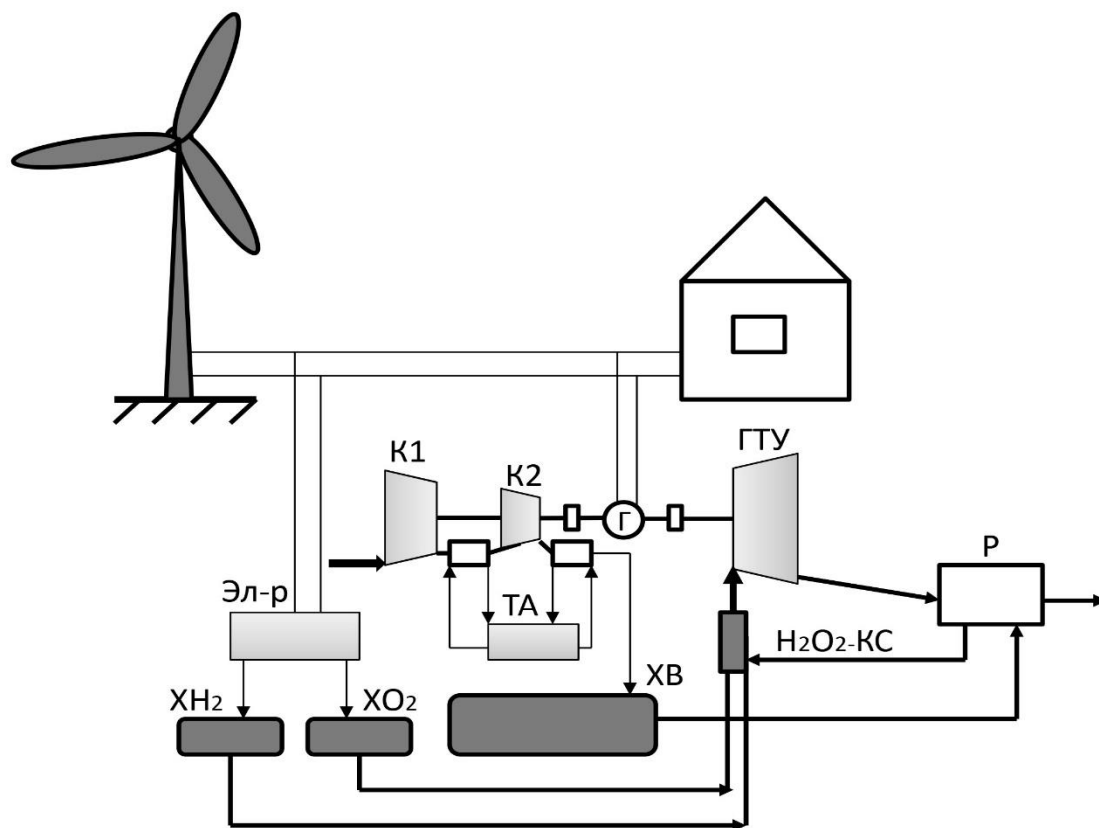


Рисунок 1 – Упрощенная схема ВВГТСА: К1, К2 – компрессорная группа, ХН₂ – хранилище водорода, ХО₂ – хранилище кислорода, ХВ – хранилище воздуха, ТА – тепловой аккумулятор, Г – генератор, ГТУ – газотурбинная установка, Р – рекуператор, H₂O₂-КС – водородно-кислородная камера сгорания

В режиме выработки электроэнергии воздух из хранилища вначале поступает в регенератор, где происходит его подогрев выхлопными газами ГТУ до температуры 200...350 °С. Далее воздух поступает в H₂O₂-камеру сгорания, где происходит его нагрев до 850...950 °С за счет теплоты сгорания водорода в кислороде. В H₂O₂-камере сгорания осуществляется предварительное сжигание водорода в кислороде с последующим смешением полученного высокотемпературного водяного пара с воздухом, в результате чего происходит его нагрев до требуемой температуры. Такой способ исключает образование каких-либо вредных выбросов при работе, в частности NO_x.

Следует отметить, что практически все основные элементы ВВАГТЭ в настоящее время известны и не требуют существенных затрат на проведение НИР, новым элементом в данном случае является H₂O₂ - камера сгорания. Сложность ее изготовления заключается в том, что для повышения эффективности её работы необходимо обеспечить как можно более полное сгорание водорода в кислороде при стехиометрическом соотношении компонентов и плавный подогрев воздуха, для предотвращения образования окислов азота. При этом, температура нагретого воздуха должна быть менее

1200 °С, для чего необходимо обеспечить предварительное снижение температуры генерируемого пара до 1500...1800 °С за счет отвода теплоты от камеры сгорания, и далее производить его постепенное смешение с основным расходом воздуха. Неоднородность температур в нагретом таким образом воздухе не должна превышать 40 градусов, чтобы исключить возникновение сильных термических напряжений в лопатках ГТУ. Прототипы таких камер сгорания мегаваттного и киловаттного уровней мощности, охлаждаемых водой, тепловой мощностью от 50 кВт до 25 МВт разработаны в ОИВТ РАН совместно с ОАО КБХА [8, 9], но требуют доработки в соответствии с вышеприведенными требованиями.

Расчет основных параметров ВВГТСА

Основными параметрами любой аккумулирующей системы являются ее стоимость, удельная емкость, коэффициент рекуперации и ресурс. Учитывая, что одним из основных минусов воздушно-аккумулирующих газотурбинных электростанций является большой объем хранилищ воздуха, начнем с определения этого важного параметра. Для определения требуемой массы воздуха в хранилище воспользуемся техническими характеристиками современных газотурбинных установок. Например, в газовой турбине компании Siemens STG-100 мощностью 4,7 МВт удельный расход воздуха при степени сжатия компрессора 14.1:1 составляет около 4 кг/с на 1 мегаватт номинальной электрической мощности [10]. При повышении степени сжатия и увеличении единичной мощности ГТУ компрессора удельный расход воздуха снижается. В газовой турбине GT24 компании ALSTOM мощностью 193,3 МВт и степенью повышения давления 33.8:1 он составляет около 2,34 кг/с на 1 МВт номинальной электрической мощности [11]. Заметим, что около 50 % мощности, вырабатываемой газовой турбиной, потребляется компрессором, для сжатия воздуха. С учетом этого, для ВВАГТЭ, где воздух подается уже с требуемым давлением, удельный расход воздуха составит 2 и 1,17 кг/с на 1 МВт для вышеуказанных турбин. Эти данные также подтверждаются опытом эксплуатации газовых турбин, установленных на ВВАГТЭ Хунторф и Макинтош, для которых удельный расход воздуха составляет 1,44 и 1,41 кг/с на 1 МВт номинальной электрической мощности при давлении на входе в турбину 43 и 42 атм соответственно [5]. Следует отметить, что данные аккумулирующие станции были построены более 20 лет назад и возможно этим объясняются более высокие показатели удельного расхода воздуха по сравнению с турбиной ALSTOM. Тем не менее, для расчета примем значение 1.4 кг/с на 1 МВт. Таким образом, массу воздуха, необходимую для аккумулирующей системы ёмкостью $E_{акк}$ [кВт·ч] можно определить следующим образом:

$$M_{возд} = g_{возд} \cdot E_{акк} \quad (1)$$

где $g_{возд}$ – удельный расход воздуха [кг/(с·Вт)].

Определив массу воздуха рассчитаем массы водорода и кислорода, требуемые для его нагрева от температуры T_1 [К] до температуры T_2 на входе в газовую турбину:

$$M_{H_2} = \frac{c_p \cdot M_{возд} \cdot (T_2 - T_1)}{q_{H_2}} \quad (2)$$

$$M_{O_2} = M_{H_2} \cdot 7,96 \quad (3)$$

где c_p – удельная изобарная теплоемкость воздуха, $q_{H_2}=120 \cdot 10^6$ – низшая теплота сгорания водорода [Дж/кг], 7,96 – стехиометрический коэффициент, определяющий количество полученного кислорода при разложении воды.

Объем хранилищ, с учетом того, что минимальное давление в них P_{\min} [Па] будет определяться минимальным давлением на входе в газовую турбину, а максимальное P_{\max} параметрами хранилища и компрессоров, определим следующим образом:

$$V_{xp} = \frac{M_{H_2}}{\rho_{\max} - \rho_{\min}} \quad (4)$$

где ρ_{\max} и ρ_{\min} – плотность газа [кг/м³] при давлениях P_{\max} и P_{\min} соответственно.

Отметим, что при сжатии воздуха в компрессоре происходит его нагрев до 250...470 °С, а перед подачей в хранилище его необходимо охладить до 30...50 °С для уменьшения удельного объема. Отведенное тепло, может быть использовано различными способами. Во-первых, для отопления, подогрева воды или технологических нужд. Во вторых оно может быть запасено в тепловом аккумуляторе и впоследствии использовано для подогрева воздуха перед турбиной, что повысит коэффициент рекуперации. В третьих это тепло может быть сброшено в атмосферу, что позволит снизить стоимость аккумулирующей системы. Выбор того или иного варианта зависит от потребителя и требует оптимизации. Затраты на сжатие и потери теплоты для водорода и кислорода будут существенно ниже, с учетом их меньшего объема, а также наличием избыточного давления после электролизера (более 40 атм. [12]), что потребует меньшей степени повышения давления в компрессоре.

Выбор типа хранилищ также требует проведения оптимизационных расчетов. Возможны 2 основных варианта хранения сжатого воздуха: при низком (до 18 атм.) или при высоком давлении (более 80 атм.). В первом случае не возникает проблем с безопасностью, а цена таких хранилищ может быть очень низкой, но потребуются существенное увеличение необходимого объема хранилищ, и установка дополнительного компрессора перед турбиной. Например, можно закачать воздух в хранилище под давлением 8 атм., а при его подаче в турбину повышать давление до 18...40 атм. в компрессоре, но в этом случае увеличится расход водорода и кислорода. Во втором случае объем хранилища снижается, но возрастает его стоимость, появляются затраты на установку компрессора высокого давления и проблемы, связанные с обеспечением безопасности при работе с высоким давлением. При этом влияние давления аккумулирования на КПД наиболее велико при значениях до 12,4 МПа [5], поэтому в дальнейшем для расчета примем значение давления в хранилище равное 12 МПа.

Рассмотрим вопрос с определением коэффициента рекуперации ВВГТСА. Для этого необходимо учитывать, что в такой схеме используется 2 разных типа хранения энергии: физический – в сжатом воздухе и химический – в водороде и кислороде, поэтому и оценивать их необходимо по отдельности. Начнем с физического способа. КПД современных винтовых компрессоров достигает 80...90 % и более, для поршневых этот показатель составляет 65...80 %. На первый взгляд более выгодным является использование винтовых компрессоров, однако их стоимость на 30...50 % выше, чем у поршневых, при этом поршневые компрессоры способны обеспечивать большую удельную степень сжатия. Потери в компрессоре преобразуются в тепловую энергию, которая также может быть использована потребителем, однако, для определения электрического КПД будем руководствоваться значением 70...90 %. Потери на трение в трубах, камере сгорания, дросселирование и т.д. можно оценить в 3...4 %. КПД преобразования в современных газовых турбинах составляет 89...92 %. Таким образом,

суммарный коэффициент рекуперации для воздуха составит 61...79 %. Далее определим коэффициент рекуперации для химического способа хранения энергии. КПД современных электролизеров достигает 75...80 %, при давлении газов на выходе более 40 атм., что позволяет снизить затраты на сжатие. С учетом высокой удельной плотности энергии водорода, потери на трение, дросселирование и сжатие составят менее 2 %. КПД водородно-кислородной камеры сгорания составляет более 98,5 % при охлаждении водой, а с учетом использования в качестве охладителя воздуха, он будет близок к 100 %, поэтому данными потерями можно пренебречь. КПД преобразования тепловой энергии, полученной при сгорании водорода в кислороде, в газовой турбине составит 63...72 % (при условии, что энергия на работу компрессора не затрачивается). Таким образом, коэффициент рекуперации для химического способа составит 48...59 %. Из приведенного анализа видно, что для повышения общего коэффициента рекуперации всей системы аккумулирования необходимо увеличивать долю энергии, запасаемую в сжатом воздухе. Это достигается путем повышения давления на входе в газовую турбину, снижением температуры рабочего тела и использованием регенерации выхлопных газов.

Наиболее сложной задачей является оценка стоимости ВВГТСА, что связано с отсутствием аналогов подобных установок в мире. Однако следует учесть, что основные узлы, определяющие более 80 % стоимости всей системы доступны на рынке и их стоимость известна. Узлом с наиболее высокой удельной стоимостью является электролизер, его стоимость может быть оценена на уровне 700...2000 \$/кВт [13]. Стоимость компрессоров высокого давления можно оценить в 400...800 \$/кВт, в зависимости от типа компрессора. Стоимость хранилищ высокого давления составляет 150...190 \$/кВт·ч для воздуха и 12...15 \$/кВт·ч для водорода и кислорода [13]. Стоимость теплообменного оборудования, трубопроводов и регенератора будет зависеть от оптимизационных расчетов, определяющих их размеры и обосновывающих необходимость их установки, но суммарная их доля в стоимости всей системы составляет не более 3...5 %. Стоимость ГТУ оценивается в 450...1200 \$/кВт в зависимости от мощности, однако, в данном случае потребуется ГТУ без компрессора, системы охлаждения, камеры сгорания и на более низкие рабочие температуры, что может существенно снизить ее стоимость. К примеру, стоимость ВАГТЭ мегаваттного уровня мощности, с хранением воздуха в подземных хранилищах в настоящее время оценивается в 700...900 \$/кВт [5, 13], из которых стоимость газотурбинного оборудования, включая камеру сгорания, составляет около 55 %. Таким образом, можно принять удельную стоимость газовой турбины 385...495 \$/кВт.

Учитывая вышеизложенное, общую стоимость ВВГТСА рассчитаем по следующему выражению:

$$C_{ВВГТСА} = (C_{эл} \cdot N_{эл} + C_{к} \cdot N_{к} + C_{ГТУ} \cdot N_{ГТУ} + C_{хр.в} \cdot E_{хр.в} + C_{хр.Н2О2} \cdot E_{хр.Н2О2}) \cdot 1,05 \quad (5)$$

где $C_{эл}$, $C_{к}$, $C_{ГТУ}$ – удельная стоимость электролизера, компрессора, ГТУ [\$/кВт], $C_{хр.в}$, $C_{хр.Н2О2}$ – удельная стоимость хранилища воздуха и хранилищ водорода и кислорода соответственно [\$/кВт·ч], $N_{эл}$, $N_{к}$, $N_{ГТУ}$ – мощность электролизера, компрессора и ГТУ соответственно [кВт], $E_{хр.в}$, $E_{хр.Н2О2}$ – емкость хранилища воздуха и водорода и кислорода соответственно [кВт·ч].

Проведем расчет основных параметров ВВАГТЭ киловаттного и мегаваттного уровней мощности. В таблице 1 представлены результаты расчета в виде сравнения ВВАГТЭ с ВАГТУ Хунторф и Макинотош, для систем мегаваттного уровня мощности и с безтопливными ВАГТУ для киловаттного.

Таблица 1 – Сравнение параметров ВАГТЭ и ВВГТСА

Технические характеристики	ВАГТЭ Хунторф	ВАГТЭ Макинтош	ВВГТСА МВт	Безтопливная ВАГТЭ	ВВГТСА кВт
Метод хранения	Подземное хранилище	Подземное хранилище	Металлические емкости	Подземное хранилище и нагретое масло	Металлические емкости
Давление в хранилище: Номинальное Минимальное	7 МПа 2 МПа	7,62 МПа 4,5 МПа	12 МПа 1,5 МПа	16,5 МПа 4,7 МПа	12 МПа 1,5 МПа
Объем хранилища	310 тыс. м ³	624 тыс. м ³	4436 м ³	н/д	44,6 м ³
Удельная емкость хранилищ	1,87 кВт·ч/м ³	3,2 кВт·ч/м ³	22,51 кВт·ч/м ³	н/д	16,14 кВт·ч/м ³
Мощность ГТУ	290 МВт	110 МВт	50	114,5	0,03
Давление на входе в ТВД/ТНД	4,3/1,1 МПа	4,1/1,1 МПа	4/1,4	4,7/1,9	4/1,4
Использование регенератора	нет	да	да	да	да
Подогрев воздуха перед турбиной	природный газ	природный газ	водород	аккумулированное тепло	водород
Коэффициент рекуперации	46,1	83,2	67/84*	72,5	64/81*

* - с учетом использования тепла, полученного при сжатию

Из таблицы 1 видно, что удельная емкость хранилищ для ВВАГТЭ мегаваттного уровня мощности более чем в 12 и 7 раз выше чем для ВАГТУ Хунторф и Макинтош соответственно. В первом случае это связано с более низким коэффициентом рекуперации. Следует отметить, что для подземных хранилищ минимальное и максимальное давление воздуха и скорость его изменения ограничены особенностями подземного хранения [14] в результате чего требуемый объем увеличивается.

В таблице 2 приведены исходные данные для расчета ВВГТСА мегаваттного и киловаттного уровней мощности, а в таблице 3 результаты расчета. Для примера взяты данные, ориентированные на средние показатели современных газовых турбин и систем аккумулирования на основе ВАГТЭ, которые могут не отражать оптимальные параметры ВВГТСА. Для их определения требуются дальнейшие многопараметрические оптимизационные расчеты. С учетом начальных параметров, рассмотренных в данном случае для ВВГТСА мегаваттного уровня мощности распределение аккумулированной энергии показано на рисунке 2.

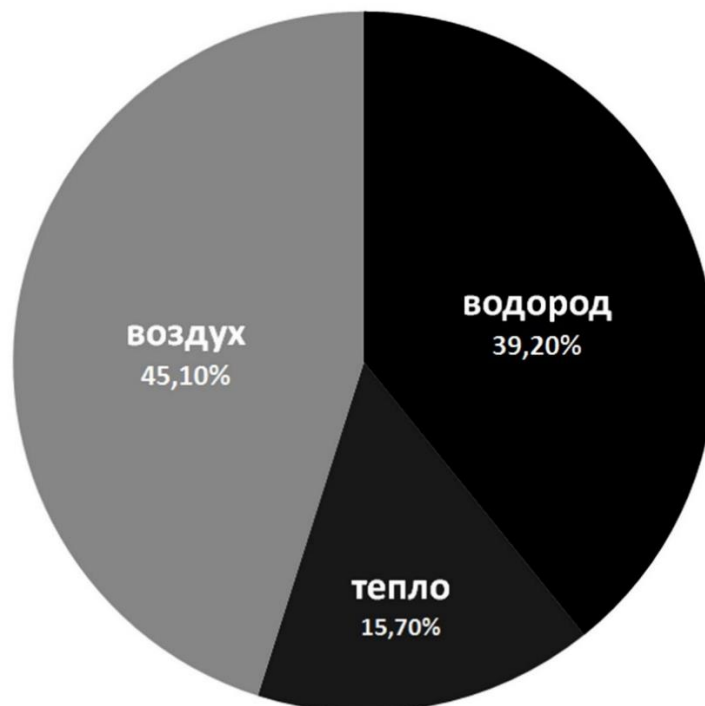


Рисунок 2 – Распределение аккумулированной энергии в ВВГТСА

Таблица 2 – Исходные данные для расчета основных параметров ВВГТСА

Параметр	Киловаттный уровень мощности	Мегаваттный уровень мощности
Номинальная мощность энергоустановки, кВт	50	100000
Максимальная мощность, потребляемая ВВГТСА в режиме аккумулирования энергии, кВт	50	20000
Максимальная мощность, вырабатываемая ВВГТСА в режиме выработки энергии, кВт	30	50000
Максимальная мощность, потребляемая электролизером, кВт	5	2000
Максимальная мощность, потребляемая компрессорами, кВт	45	18000
Максимальная ёмкость аккумулирования энергии, кВт·ч	720	100000
что соответствует времени работы ВВГТСА на номинальной мощности, ч	24	2

Таблица 3 – Результаты расчета основных параметров ВВГТСА

Параметр	Киловаттный уровень мощности	Мегаваттный уровень мощности
Требуемая рабочая масса воздуха в хранилище, кг	4925	504011
Максимальный объем хранилища воздуха, м ³	39,4	4038
Требуемая рабочая масса водорода в хранилище, кг	22,8	2333
Максимальный объем хранилища водорода, м ³	2,6	268,7
Требуемая рабочая масса кислорода в хранилище, кг	182,4	18660
Максимальный объем хранилища кислорода, м ³	1,32	135,5
Стоимость ВВГТСА, тыс. \$	111,09	112630

Выводы

ВВГТСА может найти широкое применение как в централизованной, так и в автономной энергетике в диапазоне мощностей от десятков киловатт до сотен мегаватт. Использование водорода и хранения воздуха в металлических емкостях при давлении до 12 МПа позволяет снизить требуемый объем хранилищ более чем в 7 раз, по сравнению с традиционными ВАГТЭ. Вместе с тем для мегаваттного уровня мощности требуемый объем хранилищ остается все еще относительно большим и для повышения конкурентоспособности более оптимальным будет хранение воздуха в подземных резервуарах. Установки киловаттного уровня мощности требуют относительно небольших объемов хранилищ, обладают высокой маневренностью, являются экологически чистыми и не зависят от рельефа местности, что позволяет им найти широкое применение особенно на энергоустановках на основе ВИЭ.

Предложенная схема ВВГТСА является более эффективной и обладает меньшей удельной стоимостью по сравнению с безтопливной ВАГТЭ, вместе с тем в данном случае происходит её усложнение, что требует разработки более сложной системы управления. Кроме этого, в данной схеме используется H₂O₂ – камера сгорания, которая требует разработки.

"Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект номер 14-50-00124)".

Список литературы

1. Фортов В.Е., Попель О.С. «Состояние развития возобновляемых источников энергии в мире и в России» // Теплоэнергетика» №6, 2014, с. 4-13.
2. Finkenrath M, Pazzi S, D'Ercole M. «Status and technical challenges of advanced Compressed Air Energy Storage (CAES) technology». In: Int. workshop on environment and alternative energy; 2009.
3. Chen H, Cong TN, Yang W, Tan C, Li Y, Ding Y. «Progress in electrical energy storage system: a critical review». Progress in Natural Science 2009;19:291–312.
4. Raju M, Kumar Khaitan S. «Modeling and simulation of compressed air storage in caverns: a case study of the Huntorf plant». Applied Energy 2012;89:474–81.
5. Ольховский Г.Г., Казарян В.А., Столяревский А.Я. «Воздушно-аккумулирующие газотурбинные электростанции (ВАГТЭ)». М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2011. – 360 с.
6. Hartman N., Vohringer O., Kruck C., Eltrop L. « Simulation and analysis of different adiabatic Compressed Air Energy Storage plant configuration». Applied Energy 2012;93:541-548.
7. Kim Y.M., Favrat D. « Energy and exergy analysis of a micro-compressed air energy storage and air cycle heating and cooling system». Energy 2010;35:213-220.

8. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Счастливцев А.И., Игнатов А.С. «Исследование и оптимизация тепловых процессов в водородно-кислородных парогенераторах киловаттного класса мощности», *Тепловые процессы в технике*, 2014, №1, с. 12-19.
9. Малышенко С.П., Пригожин В.И., Савич А.Р., Счастливцев А.И., Ильичев В.А., Назарова О.В. Эффективность генерации пара в водородно-кислородных парогенераторах мегаваттного класса мощности // *Теплофизика высоких температур*. 2012. том 50. № 6. С. 820-829.
10. <http://www.energy.siemens.com/co/en/fossil-power-generation/gas-turbines/sgt-100.htm>
11. <http://www.alstom.com/products-services/product-catalogue/power-generation/gas-power/gas-turbines/gt24-gt26-gas-turbines/>
12. Carmoа M., Fritza D., Mergela J., Stoltena D. «A comprehensive review on PEM water electrolysis». *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, V. 38, I. 12, P. 4901–4934.
13. Schoenung S.M. Characteristics and Technologies for Long-vs. Short-Term Energy Storage. A Study by the DOE Energy Storage Systems Program // SAND2001-0765. 2001. (<http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2001/010765.pdf>).
14. Ольховский Г.Г., Казарян В.А., Столяревский А.Я. «Методы регулирования неравномерности электропотребления». М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. – 712 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА МИКРОВОДОРОСЛЯМИ

В.И. Гречаник

Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино.

vi.semina@gmail.com

Быстрый рост спроса на энергию, глобальное потепление и изменение климата привели к поиску альтернативных возобновляемых источников энергии с меньшим воздействием на окружающую среду. Выделение водорода микроводорослями, привлекает коммерческий интерес из-за его потенциала как альтернативного, надежного и возобновляемого источника энергии. Данный обзор рассматривает состояние исследований в области светозависимого выделения водорода микроводорослями и намечает пути дальнейших исследований.

Ключевые слова: Микроводоросли, биоводород, гидрогеназа, фотосинтез

1. Введение

Энергетический сектор во всем мире вынужден быстро меняться из-за глобального потепления. Наиболее используемые источники энергии основаны на ископаемых топливах, несмотря на то, что хорошо известно, что запасы нефти, газа, угля или урана будут исчерпаны через 55-75 лет (Stephens *et al.*, 2010). Использование ископаемого топлива оказывает негативное влияние на окружающую среду, вызванное парниковым эффектом и выбросами в атмосферу CO₂, что способствует глобальному потеплению и подкислению океанов (Pragya *et al.*, 2013; Logan, 2010).

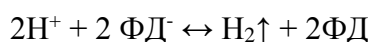
Долгосрочным решением таких экологических проблем является разработка возобновляемых технологий для производства энергии, которая сократит выбросы CO₂ (Pachauri *et al.*, 2014). Существует много вариантов для производства возобновляемой энергии, и одним из них является использование способности микроводорослей к запасанию солнечной энергии. Микроводоросли являются фотосинтетическими микроорганизмами, которые обладают способностью накапливать липиды, углеводороды, и т. д., которые подходят для производства биодизеля, метана, водорода, этанола, и прочих. Исследования показывают, что развитие этой биотехнологии может обеспечить до 30% мирового спроса на топливо (International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2015). Микроводоросли являются одной из групп фотосинтезирующих микроорганизмов, перспективных для фотобиологического производства водорода (Tsygankov, Abdullatypov, 2015; Nagarajan *et al.*, 2017). Ряд микроводорослей, принадлежащих родам *Botryococcus*, *Chlamydomonas*, *Chlorococcum*, *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Synechocystis*, *Tetraspora*, *Anabaena*, *Nostoc* и т.д., содержат фермент гидрогеназу, который играет ключевую роль в выделении биоводорода (Eroglu and Melis, 2011). Они могут расти в простых питательных средах, фиксировать CO₂ из атмосферы в качестве источника углерода, а также использовать солнечный свет как единственный источник энергии для производства водорода. Биологические процессы производства водорода имеют ряд преимуществ перед традиционными химическими и/или физическими процессами производства. Микроводоросли снабжены мощным фотосинтетическим механизмом, необходимым для производства биоводорода (Eroglu and Melis, 2016, He *et al.*, 2017). Кроме того, водород может непосредственно использоваться в топливном элементе для выработки электроэнергии. Таким образом, микроводоросли являются перспективными биологическими системами для преобразования солнечной энергии. Данный обзор рассматривает состояние исследований в области светозависимого выделения водорода микроводорослями и намечает пути дальнейших исследований.

2. Метаболизм водорода у микроводорослей.

2.1. Светозависимое выделение водорода.

Зеленые микроводоросли являются фотосинтезирующими микроорганизмами. Они содержат молекулы пигмента, способные поглощать солнечную энергию и превращать ее в химическую энергию путем одновременного разделения воды на молекулярный кислород (O_2) и протоны (H^+) (Yilmaz *et al.*, 2016). Фотосинтез представляет собой сложные окислительно-восстановительные реакции, протекающие в тилакоидных мембранах хлоропласта зеленых водорослей (Singh *et al.*, 2015). Фотосинтетический перенос электронов представляет собой две стадии: световую и темновую. Световая стадия связана с получением электронов путем расщепления воды в водоразлагающем комплексе, связанном с фотосистемой II (ФСII), и их переносом через электрон-транспортную цепь от ФСII через пул пластохинона (PQ), цитохромный комплекс b_6f (Cyt b_6f) и пластоцианин, в фотосистему I (ФСI) до ферредоксина (Fd), который приводит к образованию АТФ и сильных восстановителей (НАД(Ф)Н). В темновой стадии CO_2 фиксируется и восстанавливается до органических соединений (у зеленых водорослей в виде крахмала) с использованием химической энергии, полученной в световой стадии (Allahverdiyeva *et al.*, 2014). Выделение водорода связано с фотосинтезом через конечный акцептор электронов из световой реакции, ферредоксин, который переносит электроны на ферменты, вовлеченные в водородный метаболизм (Eroglu and Melis, 2016).

Таким образом, ферредоксин является точкой разветвления между обычным фотосинтезом, заканчивающимся синтезом углеводов, и светозависимым выделением водорода (Eroglu and Melis, 2011). Ферредоксин является единственным донором электронов для гидрогеназы микроводорослей.



Однако, показано, что многие микроводоросли кодируют не один ферредоксин. Так, микроводоросль *C. reinhardtii* способна синтезировать по меньшей мере 6 ферредоксинов, кодируемых разными генами и которые по-разному регулируются (Winkler *et al.*, 2010). При этом показано, что ферредоксин, кодируемый геном *petF* и присутствующий в клетках в наибольшем количестве, является основным донором электронов гидрогеназе.

Следует отметить, что фотосинтез и светозависимое выделение водорода – конкурирующие процессы. При этом выделение водорода происходит только в анаэробных условиях (Voichenko *et al.*, 2004). В этих условиях индуцируется синтез гидрогеназы, ключевого фермента в выделении водорода. Кислород не только репрессирует синтез гидрогеназы, но и необратимо инактивирует этот фермент.

Считается, что выделение водорода необходимо микроводорослям для сброса избытка восстановителя при переходе от анаэробных темновых условий к световым. Действительно, микроводоросли, адаптированные к темновым анаэробным условиям, не способны к фиксации углекислоты (в темноте при брожении происходит его выделение) и имеют избыток НАДФН. При включении света фотосинтез затруднен вследствие перевосстановленности ЭТЦ. Более того, само перенасыщение клеток восстановителем — опасное явление из-за возможного появления активных форм кислорода, которые могут разрушить фотосинтетический аппарат. Для ускорения перехода от темнового анаэробного метаболизма к оксигенному фотосинтезу гидрогеназа позволяет клеткам осуществлять фотосинтез со скоростью, близкой к максимальной с образованием АТФ, без перенасыщения клеток восстановителем (Tsygankov and Abdullatypov, 2015).

2.2 Темновое выделение водорода.

Микроводоросли способны к выделению водорода и в темноте в анаэробных условиях. В этих условиях они сбрасывают накопленный крахмал. При этом в выделении водорода участвует та же гидрогеназа HydA1 и тот же ферредоксин, PetF (Hemschmeyer, Harper, 2011). При этом разные виды микроводорослей выделяют водород в темновых анаэробных условиях с разной скоростью, что обусловлено различиями в механизмах брожения. Например, основными продуктами брожения у *C. reinhardtii* являются формиат, ацетат и этанол (Melis et al., 2000), хотя возможно образование и других продуктов (Mus et al., 2007). Выделение водорода в этих условиях незначительно. В то же время *C. moewisii* проявляли наибольшую скорость разложения крахмала, синтеза гидрогеназы и выделения водорода (Meiser et al., 2009).

2.3 Гидрогеназа

Гидрогеназой называют фермент, активирующий молекулу H_2 . К настоящему времени известно более 450 генов, ответственных за синтез гидрогеназ. Несмотря на удивительное разнообразие этих ферментов по свойствам (субъединичный состав, наличие кофакторов и металлов, специфичность к различным донорам и акцепторам, зависимость активности от редокс-потенциала среды), их можно разделить на три группы по наличию металлов в активном центре. Это [NiFe] -гидрогеназы, содержащие в активном центре железо и никель, [FeFe] -гидрогеназы, содержащие в активном центре 2 атома железа, и Fe-гидрогеназы, содержащие лишь один атом железа, расположенный в кофакторе. При этом оказалось, что группы гидрогеназ, выделенные по наличию металлов, различаются и по функциональному белковому ядру, консервативному для каждой группы и необходимому для функционирования активного центра (Vignais and Billoud, 2007). Таким образом, деление гидрогеназ по наличию металлов оправдано и с точки зрения их структурно-функциональных особенностей.

К настоящему времени у микроводорослей обнаружены лишь гидрогеназы, относящиеся к [FeFe] -типу, основная функция которых — выделение водорода. Поэтому в данном разделе будут рассмотрены лишь эти гидрогеназы (Tsygankov and Abdullatypov, 2015).

Гены, кодирующие гидрогеназы, локализованы в геноме, расположенном в ядре (Forestier et al., 2003). При этом сами ферменты [FeFe] -гидрогеназы HydA1 и HydA2 локализованы в хлоропласте зеленых микроводорослей (Winkler et al., 2002). Каталитическая активность HydA1 выше на 1-3 порядка по сравнению с [NiFe] -гидрогеназами бактерий и цианобактерий (Florin et al., 2001; Frey, 2002). Активный сайт фермента [FeFe] -гидрогеназы, называемый H-кластером, работает при довольно отрицательном окислительно-восстановительном потенциале и определяется железосерной структурой [4Fe-4S] кластера, который ковалентно связан с [2Fe-2S] субкластером (Allakhverdiev et al., 2010; Esselborn et al., 2013), тем самым образуя уникальный в биологии [6Fe-6S] функциональный комплекс. Однако структура и каталитическая активность H-кластера, которая также включает уникальный в этом ферменте нелигандный цистеин и его сульфгидрильную группу, делает этот фермент очень чувствительным к кислороду. O_2 приводит к необратимым изменениям и инактивации каталитической структуры H-кластера (Stripp et al., 2009; Swanson et al., 2015).

Гены [FeFe] -гидрогеназы и гены, связанные с метаболизмом водорода, были клонированы в нескольких штаммах зеленых микроводорослей, включая *C. reinhardtii*, *Chlorella fusca*, *Chlorococcum littorale*, *Platymonas subcordiformis* и *Scenedesmus obliquus* (Das and Veziroglu, 2007). Микроводоросли *C. reinhardtii* кодируют две [FeFe] -гидрогеназы, называемые HydA1 и HydA2, которые экспрессируются только в

анаэробных условиях (Forestier et al., 2003; Happe et al., 1993). Считается, что *HydA1* является основным геном, ответственным за выделение водорода (Godman et al., 2010), тогда как *HydA2* имеет 68% аминокислотную идентичность с *HydA1* (Forestier et al., 2003) и может играть второстепенную роль в этом процессе. Сообщалось также, что *HydEF* и *HydG* кодируют белки, необходимые для сборки и активации фермента [FeFe] – гидрогеназы (Posewitz et al., 2005). Некоторые гипотезы, направленные на объяснение эволюционного происхождения генов для выделения водорода в зеленых микроводорослях, включают возможность горизонтального переноса генов из облигатных анаэробных бактерий, поскольку некоторые из этих бактерий (например, *Clostridium pasteurianum*) кодируют очень похожие [FeFe] - гидрогеназы и родственные гены, которые встречаются в зеленых микроводорослях.

Следует подчеркнуть, что выделение H_2 может происходить только в анаэробных условиях из-за чувствительности гидрогеназы к O_2 (Ghirardi et al., 2000; Melis et al., 2000). Известно, что инактивация всех [FeFe] -гидрогеназ O_2 является необратимой (Stripp et al., 2009). Однако недавнее исследование показали, что кратковременное воздействие O_2 на [FeFe] -гидрогеназу может быть частично обратимым (Orain et al., 2015), что требует дальнейшего изучения. Удаление O_2 , который образуется в качестве побочного продукта ФСII и окисления H_2O , является необходимым для экспрессии гена *HydA*, что обеспечивает устойчивое светозависимое выделение водорода (Hemschemeier and Happe, 2011; Hemschemeier et al., 2013). Имеются подходы, позволяющие уменьшить O_2 -ингибирование, например, продувка культуральной среды инертными газами, которые активно удаляют кислород из суспензии (Greenbaum, 1982; Greenbaum, 1988) и потребление кислорода собственным митохондриальным дыханием клетки, с помощью экспериментальных манипуляций с балансом между фотосинтезом и дыханием, при недостатке серы (Ghirardi et al., 2000; Melis et al., 2000), азота (Philipps et al., 2012) или фосфора (Batyrova et al., 2012). Альтернативный подход состоит в том, чтобы спроектировать толерантный к O_2 фермент [FeFe] –гидрогеназу для устойчивого выделения H_2 у микроводорослей (King et al., 2006; Flynn et al., 2002).

3. Выделение водорода при недостатке S, N, P и других элементов.

Для роста микроводорослей необходимы макро и микроэлементы, а также источник углерода (Brennan and Owende 2010, Mata et al., 2010) Наличие или отсутствие любого из питательных веществ может вызвать стресс-реакцию в клетках микроводорослей (Chen et al., 2011). Стрессовые условия, обусловленные отсутствием в питательной среде определенного макроэлемента, являются одним из главных поворотных моментов в альтернативной энергетике, так как реакция стресса вызывает накопление различных энергетических запасов, таких как углеводы и липиды, которые используются для производства биотоплива. Основной стресс-ответ, изученный для производства биоводорода, - это серное голодание, с помощью которого можно получить устойчивое выделение биоводорода (Melis et al., 2000). В целом, серное голодание приводит к снижению фотосинтетической активности, уменьшению фиксации CO_2 и увеличению катаболизма крахмала и липидов; все эти условия благоприятствуют выделению водорода.

Известно, что азотное голодание вызывает накопление крахмала и липидов (Chen et al., 2011). В *C. reinhardtii* азотное голодание может индуцировать фотовыделение водорода, но с более низкой скоростью (Philipps et al., 2012). Подобно серному голоданию, истощение азота приводит к снижению фотосинтетической активности, к переходу в анаэробноз и накоплению крахмала и липидов. Однако снижение активности ФСII происходит намного медленнее при азотном голодании, что продлевает аэробную фазу. Кроме того, цитохромный комплекс b6f деградирует, нарушая перенос электронов и выделение биоводорода (Philipps et al., 2012). Нарушение электрон-транспортной цепи

приводит к мысли, что выделение водорода при азотном голодании связано с ферментацией крахмала или белков, что может объяснить более низкий выход биоводорода (Gonzalez-Ballester et al., 2015). Примечательно, что при недостатке азота, DCMU не оказывает существенного влияния на выход H_2 у микроводорослей. Это указывает на незначительный вклад ФСII в выделении H_2 в отличие от серного голодания (Philipps et al., 2012).

Фосфорное голодание у микроводорослей изучить сложно по двум причинам:

Известно, что в клетках *C. reinhardtii* фосфаты хранятся в виде полифосфатных резервов, которые будут поддерживать голодающую культуру микроводорослей в течение нескольких дней.

В питательной среде фосфаты всегда в избытке, так как он может образовывать фосфаты с другими компонентами среды, ограничивающими биодоступность, и, следовательно, фактическое требование фосфата к росту неясно (Gonzalez-Ballester et al., 2015).

Batyrova et al. проводили фосфорное голодание как в пресноводном штамме *C. reinhardtii* (Batyrova et al., 2012), так и в морской зеленой водоросли *Chlorella* sp. ЮАС707S в присутствии ацетата, достигая фосфорного голодания с помощью уникального метода разбавления. Фосфорное голодание в морских водорослях имеет смысл, поскольку морская среда или морская вода богаты сульфатами и, следовательно, трудно достигать серного голодания при использовании морской воды (Batyrova et al., 2015). *Chlorella* sp. проходила те же фазы анаэробного перехода при фосфорном голодании: рост фотосинтеза и производство кислорода, накопление крахмала, стадия потребления кислорода и начало анаэробиаза, этап производства водорода. Подобно азотному голоданию, медленная инактивация ФСII приводит к длительной аэробной фазе. Выделение водорода при недостатке фосфора морских микроводорослей *Chlorella* sp., был почти аналогичен выделению водорода при недостатке серы пресноводной *C. reinhardtii* (Batyrova et al., 2012; 2015).

Магний является важным компонентом молекул хлорофилла и отсутствие Mg приводит к снижению содержания хлорофилла и уменьшению размера антенны ФСII, что приводит к эффективному использованию света (Volgusheva et al., 2014). Недостаток Mg в *C. reinhardtii* приводит к увеличению производства водорода, больше, чем недостаток серы. Только 20% активности PSII деградируют, а накопление крахмала увеличивается. Выделение водорода увеличивается благодаря эффективному использованию света и производству водорода, зависящего от ФСII (Volgusheva et al., 2014). Однако, следует отметить, что авторы даже в условиях серного голодания получали очень низкие скорости выделения водорода, что наводит на мысль, что им не удалось достичь серного голодания. Это подтверждается тем, что и обычные культуры микроводорослей при высокой концентрации клеток и плохом перемешивании способны к выделению водорода, хоть и с небольшой скоростью (Liran et al., 2016). Поэтому можно полагать, что Волгушева с соавторами изучали не Mg-дефицитные клетки, а обычные культуры.

Влияние других микроэлементов на выделение водорода было протестировано в *Scenedesmus obliquus* D3. Эффекты 12 микроэлементов изучались путем недостатка их в питательных средах (Parazi et al., 2014). В присутствии глюкозы дефицит калия приводил к большему выходу водорода, по сравнению с другими микроэлементами. Авторы связывают это с тем, что калий необходим для превращения глюкозы в крахмал. В отсутствие калия глюкоза метаболизировалась, а восстановительные эквиваленты накапливались в пуле пластохинона. Было также отмечено, что при недостатке калия активность ФСII снижается, а ФСI была активна, что объясняет увеличение выделения водорода (Parazi et al., 2014). К сожалению, авторами не доказано, что удаление элемента питания из среды действительно приводило к его недостатку. Поэтому, а также

учитывая, что скорости выделения водорода, приведенные авторами, были на порядок ниже, чем описанные в литературе для серного голодания, указанные результаты требуют независимого подтверждения.

4. Генетические и метаболические подходы к увеличению выделения водорода

Основными ограничениями для устойчивого выделения водорода являются кислородная чувствительность ферментов конкуренция за электроны между различными путями, использующими восстановленные электроны. Дополнительные осложнения связаны с тем, что процесс выделения водорода является нестабильным. Поэтому выделение водорода микроводорослями наблюдается только на практике. Для коммерческой осуществимости необходимо повысить скорость выделения водорода и длительность этого процесса (Khetkorn et al., 2017).

В последнее время изучаются несколько подходов метаболической и генной инженерии для выделения водорода микроводорослями (Baebprasert et al., 2011; Maneeruttanarungroj et al., 2012; Khetkorn et al., 2012a; Khetkorn et al., 2012b; Nyberg et al., 2015). По сравнению с диким типом наблюдалось значительное влияние на выделение H_2 после генетической модификации некоторых видов микроводорослей (Baltz et al., 2014; Torzillo et al., 2015; Eroglu and Melis, 2016).

4.1 Исключение путей, конкурирующих за электроны

В светозависимой конкуренции гидрогеназы и ферредоксин-НАДФ⁺-оксидоредуктазы (FNR) за восстановленный ферредоксин, электроны могут быть перенаправлены на гидрогеназу путем направленной мутации FNR, приводящей к ее пониженной активности. Мутанты с частично подавленной FNR выделяли водород в 5 раз больше, чем природный штамм (Rumpel et al., 2014). Однако, электроны переносятся также и на другие ассимиляционные или конкурирующие пути, например, в систему транспорта электронов на дыхание. Соответственно, технический подход путем устранения конкурентных электронных путей может быть очень эффективным и перспективным методом улучшения и оптимизации производства водорода. Эта генетическая стратегия заслуживает большого внимания для будущего производства биоводорода.

4.2 Снижение активности ФС2 как способ увеличения водорода в фотогетеротрофных условиях

Снижение активности ФС2 может привести к более раннему переходу культур в анаэробную стадию и, как результат, к более высоким скоростям выделения водорода. Одним из первых такой подход проверила международная группа ученых с разных континентов (Kruse et al., 2005). Они получили мутант с нарушенным типом регуляции движения антенны от ФС1 к ФС2 (state transition). В результате мутант обладал низкой скоростью выделения кислорода на свету и повышенной более, чем в 3 раза скоростью выделения водорода.

Другой способ предложен итальянскими учеными (Torzillo et al., 2009). Авторы изучали выделение водорода мутантом *C. reimhardtii*, с мутацией в D1 белке, также приводящей к пониженной активности ФС2. Этот мутант также выделял больше водорода, чем родительский штамм.

К сожалению, способ понижения активности ФС приводит к понижению эффективности запасаения энергии света. Поэтому мутанты с регулируемой активностью ФС2 выглядят предпочтительнее. Если мы сможем включать или выключать ФС2, мы сможем проводить двухстадийное выделение водорода (в первой стадии – накопление крахмала, во второй собственно выделение водорода за счет света и с использованием электронов от продуктов разложения крахмала) без стресса виде серного, азотного или

фосфорного голодания. Такой подход также изучали (Bayro-Kaiser и Nelson, 2016), и была показана принципиальная возможность использования такого способа регуляции активности ФС2. Мутант был неспособен синтезировать ФС2 при повышенной температуре. Авторы показали, что при 27°C мутант и родительский штамм выделяли кислород с одинаковой скоростью, но при 35°C мутант практически не выделял кислород на свету. Таким образом, культивирование мутантных форм микроводорослей при 27°C приводило к накоплению биомассы и запасных веществ. Перевод культур на выращивание при 35°C приводило к понижению активности ФС2, переходу в анаэробные условия и выделению водорода мутантом, но не родительским штаммом.

Сообщалось, что штамм *C. reinhardtii* D1-мутант, который переносил двойную аминокислотную замену, лейцин-остаток L159 заменяли изолейцином, а остаток аспарагина N230 заменяли тирозином (L159I-N230Y), показал более высокую скорость образования водорода при серном голодании (Torzillo et al., 2009). Этот штамм эффективен для длительного выделения H₂ с более низким содержанием хлорофилла и более высокой скоростью дыхания.

Регулировать активность ФС2 можно и путем введения мутации, приводящей к циклическому изменению фотосинтетической активности. Такой мутант также изучали с точки зрения его способности к выделению водорода (Batyrova, Hallenbeck, 2017). Оказалось, что если его культивировать в условиях периодически изменяющегося света (10 часов темнота – 14 часов свет), то через несколько таких циклов мутант начинал выделять водород, причем скорость выделения возрастала от цикла к циклу.

4.3 Преодоление кислородной чувствительности ферментов, участвующих в выделении водорода

Одной из основных проблем производства водорода с использованием биологических систем является предельная чувствительность гидрогеназы к кислороду (Ghirardi, 2015). Зеленые водоросли и цианобактерии представляют собой фотосинтезирующие микроорганизмы; образование кислорода из-за расщепления воды в PSII может ингибировать активность гидрогеназы. Более того, в фотосинтетических микроорганизмах быстрая инактивация гидрогеназ O₂ считается основным ограничивающим фактором для устойчивого и эффективного выделения H₂ (Lambertz et al., 2011; Ghirardi, 2015).

Работы, направленные на создание мутантов, синтезирующих гидрогеназу, устойчивую к токсическому действию кислорода ведутся давно (Flinn et al., 2002). Получены мутанты, у которых 2% кислорода не приводило к инактивации гидрогеназы. Однако впоследствии обнаружено, что это связано не с повышенной стабильностью фермента, а с тем, что мутанты обладали более высокой скоростью дыхания.

Разрабатывались и так называемые пути искусственной эволюции, основанные на создании химерной гидрогеназы из библиотеки гидрогеназ, и синтетические подходы, использующие направленные мутации имеющихся гидрогеназ (Ghirardi et al., 2015). Однако, к настоящему времени в распоряжении ученых FeFe-гидрогеназы, устойчивые к кислороду, отсутствуют.

До недавнего времени считалось, что гидрогеназа не может быть активна в клетках микроводорослей, выращенных в воздухе, и чувствительность [FeFe] -гидрогеназы должна быть основным препятствием для выделения биоводорода. Однако недавние данные свидетельствуют о том, что микроаэробный участок тилакоидной стромы в хлоропласте может сохранять активность [FeFe] -гидрогеназы, что способствует непрерывному выделению водорода у микроводорослей, выращенных аэробно (Ligan et al., 2016).

5. Будущие перспективы

В настоящее время около 20% мировой энергии используется в качестве электроэнергии, а 80% используется в качестве топлива. Биоводород - это чистый и альтернативный носитель энергии, предложенный в качестве энергоносителя будущего. Получение биоводорода с помощью микроводорослей является одновременно многообещающей и сложной биотехнологией, которая может играть важную роль в глобальном стремлении сократить выбросы газов. Одним из основных барьеров в отношении биоводорода является его себестоимость и неэффективные методы хранения, которые необходимо решить. Текущие исследовательские усилия сосредоточены на нахождении подходящих условий для увеличения скоростей выделения водорода. Системная биология с использованием различных геномных инструментов, включая высокопроизводительные аналитические методы, анализы на основе вычислений и другие высокопроизводительные анализы, которые покрывают геномную, транскриптомическую, протеомную и метаболическую, позволили проанализировать большой объем данных для исследования клеточного метаболизма и физиологии на системном уровне. Информация, полученная в результате таких исследований, может быть применена комплексно при разработке штаммов с требуемыми характеристиками. В ближайшем будущем может быть возможно выполнить генетические модификации на основе данных, доступных путем моделирования предыдущих исследований. Более того, будущее получения биологического водорода зависит не только от научных достижений, таких как повышение эффективности с помощью генетически модифицированных микроорганизмов и/или развития биореакторов, но и экономических соображений, таких как стоимость ископаемого топлива, социальное принятие и использование энергии водорода систем в нашем обществе. Сегодня водород используется для питания парка автобусов в некоторых странах. Другие отрасли промышленности будут принимать водородную энергию, когда будет достигнут возобновляемый экономически жизнеспособный процесс производства водорода. И последнее, но не менее важное: необходимы комплексные усилия ученых и инженеров для полного внедрения водородной энергии в качестве энергии будущего (Khetkorn et al., 2017).

Список литературы

- Allahverdiyeva Y., Aro E.M., Kosourov S.N., 2014. Recent developments on cyanobacteria and green algae for biohydrogen photoproduction and its importance in CO₂ reduction, in: Gupta, V., Tuohy, M., Kubicek, C., Saddler, J., Xu, F. (Eds.), *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Elsevier, pp.367-387.
- Allakhverdiev S.I., Thavasi V., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Klimov V.V., Ramakrishna S., et al. Photosynthetic hydrogen production. *J. Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2010; 11:87-99.
- Antoni D., Zverlov V.V., Schwarz W.H. Biofuels from microbes. *Appl Microbiol Biotechnol* 2007; 77(1):23-35.
- Baebprasert W., Jantaro S., Khetkorn W., Lindblad P., Incharoensakdi A., 2011. Increased H₂ production in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 by redirecting the electron supply via genetic engineering of the nitrate assimilation pathway. *Metab. Eng.* 13, 610-616.
- Baltz A., Dang K.-V., Beyly A., Auroy P., Richaud P., Cournac L., Peltier G., 2014. Plastidial Expression of Type II NAD(P)H dehydrogenase increases the reducing state of plastoquinones and hydrogen photoproduction rate by the indirect pathway in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiol.* 165, 1344-1352.
- Bandyopadhyay A., J. Stöckel H. Min L.A. Sherman H.B. Pakrasi High rates of photobiological H₂ production by a cyanobacterium under aerobic conditions. *Nat Commun*, 1 (2010), p. 139.
- Batyrova K.A., Tsygankov A., Kosourov S. (2012) Sustained hydrogen photoproduction by phosphorus deprived *Chlamydomonas reinhardtii* cultures. *Int J Hydrogen Energy* 37:8834-8839

Batyrova K., Gavrishcheva A., Ivanova E., Liu J., Tsygankov A., 2015. Sustainable Hydrogen photoproduction by phosphorus-deprived marine green microalgae *Chlorella* sp. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 2705–2716.

Batyrova K., Hallenbeck P.C. (2017) Hydrogen production by a *Chlamydomonas reinhardtii* strain with inducible expression of photosystem II. *International Journal of Molecular Sciences* 18 (3). doi:10.3390/ijms18030647

Bayro-Kaiser V. & Nelson N. (2016). Temperature-sensitive PSII: a novel approach for sustained photosynthetic hydrogen production. *Photosynthesis Research*, 130, 113–121.

Boichenko E.A., Greenbaum E., Seibert M. (2004) Hydrogen production by photosynthetic microorganisms. In: Archer MD, Barber J (eds) *Photoconversion of solar energy: molecular to global photosynthesis*, vol 2. Imperial College Press, London, pp 397-452.

Brennan L., Owende P., 2010. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and coproducts. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 14, 557–577.

Chen C.Y., Yeh K.L., Aisyah R., Lee D.J., Chang J.S., 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresour. Technol.* 102, 71–81.

Chong M.L., Sabaratnam V., Shirai Y., Hassan M.A. Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009), pp. 3277-3287.

Cournac L., Guedeney G., Peltier G., Vignais P.M., 2004. Sustained photoevolution of molecular hydrogen in a mutant of *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 deficient in the type I NADPH-dehydrogenase complex. *J. Bacteriol.* 186, 1737-1746.

Das D., Veziroglu T.N. Advances in biological hydrogen production processes. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33:6046-57; Melis A. Photosynthetic H₂ metabolism in *Chlamydomonas reinhardtii* (unicellular green algae). *Planta* 2007; 226:1075-86.

Ekman M., Ow S. Y., Holmqvist M., Zhang X., van Wageningen J., Wright P. C., Stensj, 2011. Metabolic adaptations in a H₂ producing heterocyst-forming cyanobacterium: potentials and implications for biological engineering. *J Proteome Res.* 10, 1772-1784.

Ermakova M., Battchikova N., Richaud P., Leino H., Kosourov S., Isojärvi J., Peltier G., Flores E., Cournac L., Allahverdiyeva, Y., Aro, E.M., 2014. Heterocyst-specific flavodiiron protein Flv3B enables oxic diazotrophic growth of the filamentous cyanobacterium *Anabaena* sp. PCC 7120. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 111, 11205-11210.

Eroglu E., Melis A., 2011. Photobiological hydrogen production: recent advances and state of the art. *Bioresour. Technol.* 102, 8403–8413.

Eroglu E., Melis A., 2016. Microalgal hydrogen production research. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 12772-12798.

Esper B., Badura A., Rögner M., 2006. Photosynthesis as a power supply for (bio-) hydrogen production. *Trends Plant Sci.* 11, 543-549.

Esselborn J., Lambert C., Adamska-Venkatesh A., Simmons T., Berggren G., Noth J., et al. Spontaneous activation of [FeFe]-hydrogenases by an inorganic [2Fe] active site mimic. *Nat Chem Biol* 2013; 9:607-9.

Florin L., Tsokoglou A., Happe T. A novel type of iron hydrogenase in the green alga *Scenedesmus obliquus* is linked to the photosynthetic electron transport chain. *J Biol Chem* 2001; 276: 6125-32.

Flynn T., Ghirardi M.L., Seibert M. Accumulation of O₂- tolerant phenotypes in H₂-producing strains of *Chlamydomonas reinhardtii* by sequential applications of chemical mutagenesis and selection. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:1421-30.

Forestier M., King P., Zhang L., Posewitz M., Schwarzer S., Happe T., et al. Expression of two [Fe]-hydrogenases in *Chlamydomonas reinhardtii* under anaerobic conditions. *Eur J Biochem* 2003; 270:2750-8.

Frey M. Hydrogenases: hydrogen-activating enzymes. *ChemBioChem* 2002; 3:153-60.

Ghirardi M.L., 2015. Implementation of photobiological H₂ production: the O₂ sensitivity of hydrogenases. *Photosynth Res.* 125, 383-393.

Ghirardi M.L., Zhang L., Lee J.W., Flynn T., Seibert M., Greenbaum E., et al. Microalgae: a green source of renewable H₂. *Trends Biotechnol* 2000; 18:506-11.

Godman J., Molnar A., Baulcombe D., Balk J. RNA silencing of hydrogenase (-like) genes and investigation of their physiological roles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biochem J* 2010; 431:345-51.

Gonzalez-Ballester D., Jurado-Oller J.L., Fernandez E., 2015. Relevance of nutrient media composition for hydrogen production in *Chlamydomonas*. *Photosynth. Res.* 125, 395–406.

Greenbaum E. Photosynthetic hydrogen and oxygen production: kinetic studies. *Science* 1982; 215:291-3.

Greenbaum E. Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting. *Biophys J* 1988; 54:365-8.

Gutthann F., Egert M., Marques A., Appel J., 2007. Inhibition of respiration and nitrate assimilation enhances photohydrogen evolution under low oxygen concentrations in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biochim. Biophys. Acta* 1767, 161-169.

Guwy A.J., Dinsdale R.M., Kim J.R., Massanet-Nicolau J., G. Premier Fermentative biohydrogen production systems integration *Bioresour Technol*, 102 (2011), pp. 8534-8542.

Happe T., Naber J.D. Isolation, characterization and Nterminal amino acid sequence of hydrogenase from the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Eur J Biochem* 1993; 214:475-81.

He S., Fan X., Luo S., Katukuri N.R., Guo R., 2017. Enhanced the energy outcomes from microalgal biomass by the novel biopretreatment. *Energy Convers. Manage.* 135, 291-296.

Hemschemeier A., Happe T. Alternative photosynthetic electron transport pathways during anaerobiosis in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenergetics* 2011; 1807:919-26.

Hemschemeier A., Casero D., Liu B., Benning C., Pellegrini M., Happe T., et al. COPPER RESPONSE REGULATOR1 independent and independent responses of the *Chlamydomonas reinhardtii* transcriptome to dark anoxia. *Plant Cell* 2013; 25:3186-211.

Khetkorn W., Rastogi R.P., Incharoensakdi A., Lindblad P., Madamwar D., Pandey A., Larroche C. Microalgal hydrogen production - A review. *Bioresour Technol.* 2017 Nov; 243:1194-1206. doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.085. Epub 2017 Jul 17.

Khetkorn W., Lindblad P., Incharoensakdi A., 2012a. Inactivation of uptake hydrogenase leads to enhanced and sustained hydrogen production with high nitrogenase activity under high light exposure in the cyanobacterium *Anabaena siamensis* TISTR 633 8012. *J. Biol. Eng.* 6, 19.

Khetkorn W., Baebprasert W., Lindblad P., Incharoensakdi A., 2012b. Redirecting the electron flow towards the nitrogenase and bidirectional Hox-hydrogenase by using specific inhibitors results in enhanced H₂ production in the cyanobacterium *Anabaena siamensis* TISTR 8012. *Bioresour. Technol.* 118, 265–271.

King P.W., Posewitz M.C., Ghirardi M.L., Seibert M. Functional studies of [FeFe] hydrogenase maturation in an *Escherichia coli* biosynthetic system. *J Bacteriol* 2006; 188:2163-72.

Kruse O., Rupprecht J., Bader K.P., Thomas-Hall S., Schenk P.M., Finazzi G., Hankamer B. (2005) Improved photobiological H₂ production in engineered green algal cells. *JBiolChem* 280 (40):34170-34177

Lambertz C., Leidel N., Havelius K.G.V., Noth J., Chernev P., Winklers M., Happe T., Haumann M., 2011. O₂ reactions at the six-iron active site (H-cluster) in [FeFe]-hydrogenase. *J. Biol. Chem.* 286, 40614-40623.

Liran O., Semyatich R., Milrad Y., Eilenberg H., Weiner I., Yacoby I., 2016. Microoxic niches within the thylakoid stroma of air-grown *Chlamydomonas reinhardtii* protect [FeFe]-hydrogenase and support hydrogen production under fully aerobic environment. *Plant Physiol.* 172, 264-271.

Liu B.-F., Ren N.-Q., Ding J., Xie G.-J., Guo W.-Q. The effect of Ni²⁺, Fe²⁺ and Mg²⁺ concentration on photo-hydrogen production by *Rhodospseudomonas faecalis* RLD-53 *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009), pp. 721-726.

Liu T., Zhu L., Wei W., Zhou Z. Function of glucose catabolic pathways in hydrogen production from glucose in *Rhodobacter sphaeroides* 6016 *Int J Hydrogen Energy*, 39 (9) (2015), pp. 4215-4221.

Logan C.A. A review of ocean acidification and America's response, *Bioscience* 60 (10) (2010) 819–828.

Maneeruttanarungroj C., Lindblad P., Incharoensakdi A., 2012. Sulfate permease (SulP) and hydrogenase (HydA) in the green alga *Tetraspora* sp. CU2551: Dependence of gene expression on sulfur status in the medium. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 15105- 15116.

Markov S.A., Weaver P.F. Bioreactors for H₂ production by purple nonsulfur bacteria *Appl Biochem Biotechnol*, 145 (2008), pp. 79-86.

Markov S.A., Waldron B. Hollow-fiber bioreactor for glycerin conversion into H₂ by bacterium *Enterobacter aerogenes* *Int Sci J Altern Energy Ecol ISJAEE*, 88 (8) (2010), pp. 130-134.

Mus F., Dubini A., Seibert M., Posewitz M.C., Grossman A.R. (2007) Anaerobic acclimation in *Chlamydomonas reinhardtii* - Anoxic gene expression, hydrogenase induction, and metabolic pathways. *Journal Of Biological Chemistry* 282 (35):25475-25486

MartínezPérez N., Cherryman S.J. , Premier G.C., Dinsdale R.M. , Hawkes D.L. , Hawkes F.R., *et al.* The potential for hydrogen-enriched biogas production from crop: scenarios in the UK Biomass Bioenergy, 31 (2007), pp. 95-104.

Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 217–232.

Melis A., Zhang L., Forestier M., Ghirardi M.L., Seibert M. Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiol* 2000; 122:127-36.

Melis A., Happe T. Hydrogen production. Green algae as a source of energy. *Plant Physiol* 2001; 127:740-8.

Meuser JE, Ananyev G, Wittig LE, Kosourov S, Ghirardi ML, Seibert M, Dismukes GC, Posewitz MC (2009) Phenotypic diversity of hydrogen production in chlorophycean algae reflects distinct anaerobic metabolisms. *Journal of Biotechnology* 142 (1):21-30. doi:10.1016/j.jbiotec.2009.01.015

Nagarajan D., Lee D.-J., Kondo A., Chang J.-S., 2017. Recent insights into biohydrogen production by microalgae - from biophotolysis to dark fermentation. *Bioresour. Technol.* 227, 373-387.

Nyberg M., Heidorn T., Lindblad P., 2015. Hydrogen production by the engineered cyanobacterial strain *Nostoc 7120 Δ hupW* examined in a flat panel photobioreactor system. *J. Biotechnol.* 215, 35-43.

Orain C., Saujet L., Gauquelin C., Soucaille P., Meynial-Salles I., Baffert C., *et al.* Electrochemical measurements of the kinetics of inhibition of two FeFe hydrogenases by O₂ demonstrate that the reaction is partly reversible. *J Am Chem Soc* 2015; 137:12580-7.

Özgür E., Mars A.E., Peksel B. , Louwse A. , Yücel M. , Gündüz U. , *et al.* Biohydrogen production from beet molasses by sequential dark and photofermentation *Int J Hydrogen Energy*, 35 (2010), pp. 511-517.

Papazi A., Gjindali A.-I., Kastanaki E., Assimakopoulos K., Stamatakis K., Kotzabasis K., 2014. Potassium deficiency, a “smart” cellular switch for sustained high yield hydrogen production by the green alga *Scenedesmus obliquus*. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 19452–19464.

Philipps G., Happe T., Hemschemeier A., 2012. Nitrogen deprivation results in photosynthetic hydrogen production in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Planta* 235,729–745.

Pinto F.A.L., Troshima O., Lindblad P. A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution *Int J Hydrogen Energy*, 27 (2002), pp. 1209-1215.

Posewitz M.C., King P.W., Smolinski S.L., Smith R.D., Ginley A.R., Ghirardi M.L., Seibert M. (2005) Identification of genes required for hydrogenase activity in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biochem Soc Trans* 33:102-104

Pragya N., Pandey K.K., Sahoo P.K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 24 (2013) 159–171.

Raleiras P., Khann, N., Miranda H.H., Mészáros L.S., Krassen H., Ho F., Battchikova N., Aro E.M., Magnuson A., Lindblad P., Styring S., 2016. Turning around the electron flow in an uptake hydrogenase. EPR spectroscopy and in vivo activities of a designed mutation in HupSL from *Nostoc punctiforme*. *Energy Environ. Sci.* 9, 581-594.

Rumpel S., Siebel J.F., Farès C., Duan J., Reijerse E., Happe T., Lubitz W., Winkler M., 2014. Enhancing hydrogen production of microalgae by redirecting electrons from photosystem I to hydrogenase. *Energy Environ. Sci.* 7, 3296-3301.

Sing N.K., Sonani R.R., Rastogi R.P., Madamwar D., 2015. The phycobilisomes: an early requisite for efficient photosynthesis in cyanobacteria. *EXCLI J.* 14, 268-289.

Stephens E., Ross I.L., Mussgnug J.H., Wagner L.D., Borowitzka M.A., Posten, Kruse O., Hankamer B. Future prospects of microalgal biofuel production systems, *Trends Plant Sci.* 15 (2010) 554–564.

Stripp S., Sanganas O., Happe T., Haumann M. The structure of the active site H-cluster of [FeFe] hydrogenase from the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* studied by X-ray absorption spectroscopy. *Biochemistry* 2009; 48:5042-9.

Stripp S.T., Goldet G., Brandmayr C., Sanganas O., Vincent K.A., Haumann M., et al. How oxygen attacks [FeFe] hydrogenases from photosynthetic organisms. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2009; 106:17331-6.

Swanson K.D., Ratzloff M.W., Mulder D.W., Artz J.H., Ghose S., Hoffman A., et al. [FeFe]-hydrogenase oxygen inactivation is initiated at the H cluster 2Fe subcluster. *J Am Chem Soc* 2015; 137:1809-16.

Torzillo G., Scoma A., Faraloni C., Ena A., Johanningmeier U., 2009. Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* D1 protein mutant. *Int. J. hydrogen energy* 34, 4529-4536.

Torzillo G., Scoma A., Faraloni C., Giannelli L., 2015. Advances in the biotechnology of hydrogen production with the microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Crit. Rev. Biotechnol.* 35, 485-496.

Tsygankov A.A., Abdullatypov A., 2015. Hydrogen Metabolism in Microalgae, in: Allakhverdiev, S.I. (Ed.), *Photosynthesis: New Approaches to the Molecular, Cellular, and Organismal Levels*, Wiley-Scrivener, Beverly, pp. 133-162.

Tsygankov A. (2012) Hydrogen production: light driven processes - green algae. In: Hallenbeck PC (ed) *Microbial technologies in advanced biofuels production*. Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, pp 29-52

Uyar B., Schumacher M., Gebicki J. Modigell Photoproduction of hydrogen by *Rhodobacter capsulatus* from thermophilic fermentation effluent *Bioprocess Biosyst Eng*, 32 (2009), pp. 603-60

Volgusheva A., Kukarskikh G., Krendeleva T., Rubina A., Mamedov F., 2014. Hydrogen photoproduction in green algae *Chlamydomonas reinhardtii* under magnesium deprivation. *RSC Adv.* 5, 5633–5637.

Vignais P., Billoud B. (2007) Occurrence, classification, and biological function of hydrogenases: an overview. *Chem. Rev.* 107: 4206–4272.

Winkler M., Hemschemeier A., Gotor C., Melis A., Happe T. [Fe]-hydrogenases in green algae: photo-fermentation and hydrogen evolution under sulfur deprivation. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:1431-9.

Winkler M., Hemschemeier A., Jacobs J., Stripp S., Happe T. (2010) Multiple ferredoxin isoforms in *Chlamydomonas reinhardtii* - Their role under stress conditions and biotechnological implications. *European Journal of Cell Biology* 89 (12):998-1004. doi:10.1016/j.ejcb.2010.06.01

Yilmaz F., Balta M.T., Selbaş R., 2016. A review of solar based hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56, 171-178.

Zhanga Y., H. Yanga L. Guo. Enhancing photo-fermentative hydrogen production performance of *Rhodobacter capsulatus* by disrupting methylmalonate-semialdehyde dehydrogenase gene *Int J Hydrogen Energy*, 41 (1) (2016), pp. 190-197.

IPCC, Climate change 2014: synthesis report, in: CoreWriting Team, R.K. Pachauri, L.A. Meyer (Eds.), *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland, 2014 (151 pp.).

https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ГЕТЕРОЦИСТНЫМИ ЦИАНОБАКТЕРИЯМИ

А.И. Романова

Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино

gavrisheva.ast@gmail.com

В обзоре представлены последние данные по ключевым ферментам, участвующим в выделении водорода, рассмотрено выделение водорода цианобактериями за счет действия нитрогеназы. Приведены максимально достигаемые скорости выделения водорода разными штаммами, показана практическая значимость цианобактерий как преобразователей солнечной энергии в молекулярный водород. Обсуждаются стратегии улучшения штаммов цианобактерий для фотобиологического получения водорода.

Ключевые слова: Цианобактерии, гетероцисты, нитрогеназа, гидрогеназа, биоводород.

1. Введение

Для устойчивого развития человечество нуждается в энергии. Традиционное использование ископаемых источников энергии уже приводит к нарастающим проблемам загрязнения окружающей среды, повышению углекислоты в атмосфере и повышению средней температуры поверхности Земли. Таким образом, для увеличения потребления энергии, а также для замены ископаемых топлив необходимо использование альтернативных источников энергии. Солнечная энергия является таким источником, и задача его прямого использования представляет собой вызов ученым, инженерам и технологам. Одним из способов запасаения солнечной энергии может быть образование водорода биологическим путем. Водород – экологически чистый энергоноситель, поскольку он образуется из воды и продуктом его окисления также является вода. Среди различных биологических способов получения водорода его синтез цианобактериями стоит в особом ряду, поскольку по продуктам такой процесс представляет собой биофотолиз воды, который осуществляется непрямым путем. Учитывая спектры поглощения света цианобактериями эффективность запасаения световой энергии может быть высокой. Потенциально скорости выделения водорода могут приближаться к скорости фотосинтеза. Однако имеется ряд нерешенных проблем, ограничивающих переход этого процесса в практическую плоскость. В данном обзоре представлено современное состояние исследований выделения водорода цианобактериями.

2. Цианобактерии

2.1. Классификация цианобактерий

Цианобактерии - одна из обширных и богатых формами группа фотосинтезирующих прокариото. Это древнейшие организмы, которые сыграли существенную роль в эволюции жизни на Земле.

В соответствии с правилами Международного кодекса номенклатуры цианобактерий разделяют на 5 таксономических групп, различающихся морфологическими признаками. Для характеристики выделенных родов используются данные, полученные при изучении клеточной ультраструктуры, генетического материала, физико-биохимических свойств (Гусев, Минеева, 1992).

Порядок *Chroococcales*: одноклеточные цианобактерии, для которых характерно образование чехлов, окружающих каждую клетку. Чехлы удерживают группы клеток, то есть участвуют в формировании колоний. Размножение осуществляется бинарным делением в одной или нескольких плоскостях (Шлегель, 1987).

Порядок *Pleurocapsales*: также одиночные формы, но только такие которые могут размножаться и множественным делением. При этом внутри делящейся клетки

появляются более мелкие клетки - беоциты. Эти бактерии образуют трихомы, которые способны двигаться путём скольжения. При размножении происходит разлом трихомы и образуются гормогонии (Шлегель, 1987).

Порядок *Oscillatoriales*: многоклеточные формы, имеющие нитчатое строение. Трихом не дифференцирован и растёт путём деления клеток в одной плоскости. Трихомы могут быть окружены общим чехлом разной толщины. К этой же группе относятся цианобактерии, имеющие подвижные спиралевидные трихомы, не окружённые чехлом (Гусев, Минеева, 1992).

Порядок *Nostocales*. Бактерии представлены однорядными неветвящимися нитями, рост которых происходит путём деления клеток в одной плоскости. Ряд представителей группы образуют акинеты - единственный тип покоящихся форм у цианобактерий. Размножение происходит короткими обрывками трихомов, морфологически не отличающимися от зрелых длинных нитей, и в результате проростания акинет. У некоторых для размножения служат гормогонии - короткие нити, состоящие из вегетативных клеток. Никогда не окружены чехлом (Гусев, Минеева, 1992). Азотфиксирующие формы образуют специальные клетки – гетероцисты, где и происходит азотфиксация.

Порядок *Stigonematales*. В этот порядок объединены цианобактерии, отличающиеся от представителей предыдущего порядка способностью вегетативных клеток трихома к делению более чем в одной плоскости (Шлегель, 1987).

2.2. Питание цианобактерий

За исключением отдельных штаммов, которые нуждаются в витамине B12, остальные цианобактерии растут на чисто минеральных средах, содержащих набор солей микро- и макроэлементов.

Потребность цианобактерий в сере для биосинтетических процессов могут обеспечивать сульфаты. В качестве источника азота цианобактерии обычно используют нитраты и соли аммония, часто также мочевины. Отдельные виды растут за счёт использования нитритов. Значительное число цианобактерий могут фиксировать молекулярный азот. Известно более 200 штаммов азотфиксирующих цианобактерий, среди них есть одноклеточные формы, но больше многоклеточных. Это разные виды *Anabaena*, *Nostoc* и представители других родов, образующих гетероцисты (Lucas J. Stal, 1995).

Многие цианобактерии являются облигатными автотрофами. Поэтому CO₂ всегда служит для них основным источником углерода.

2.3. Влияние внешних факторов на рост

Большинство цианобактерий растут только в присутствии света, то есть являются облигатными фототрофами. В природных условиях некоторые из этих микроорганизмов встречаются в сильно освещенных местах. Очень высокая интенсивность света может ингибировать рост цианобактерий. Особенно чувствительны в данном отношении виды, содержащие много фикоэритрина (Кондратьева, 1989).

Цианобактерии в целом теплолюбивы. Многие виды цианобактерий способны переносить длительные неблагоприятные температурные воздействия. *Cyanophyta* характеризуется наличием целого ряда термофильных видов (Marc Staal et al, 2003; Sinha et al, 1996), специально приспособленных к жизни в условиях горячих вод. Все цианобактерии растут в присутствии молекулярного кислорода уже потому, что сами его выделяют. Но высокая концентрация кислорода может ингибировать рост этих микроорганизмов, и, нередко, особенно в присутствии света, они предпочитают микроаэробные условия. В природных условиях ряд цианобактерий растут в водоемах, содержащих сероводород, причем некоторые - при его концентрации до 0,1 – 0,2%.

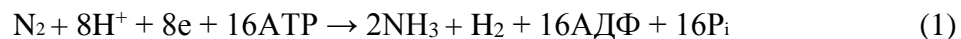
Цианобактерии предпочитают щелочные или нейтральные условия в почвах, в пресных водах, в горячих источниках и илах. Наиболее благоприятный рН для различных видов – 7 - 8,5. Однако, развитие цианобактерий возможно и более широких диапазонах рН: от 5,7 до 9 (Гусев, 1968).

3. Ферменты, участвующие в выделении водорода цианобактериями

В метаболизме водорода цианобактерий участвуют гидрогеназы и нитрогеназы. Нитрогеназы (см. ниже) при фиксации молекулярного азота на одну молекулу N_2 синтезируют 1 молекулу H_2 . Гидрогеназы участвуют в поглощении H_2 (HupSL гидрогеназа) или же в поглощении или выделении H_2 , в зависимости от окислительно-восстановительных условий в клетках (Цыганков, 2007).

3.1. Нитрогеназы

Нитрогеназы – это ферменты, способные к фиксации молекулярного водорода. К настоящему времени известны три типа нитрогеназ: молибденовая нитрогеназа, ванадиевая нитрогеназа и нитрогеназа, не содержащая в активном центре ни молибдена, ни ванадия, иногда называемая Fe-нитрогеназа (Цыганков, 2007). Описание структуры и регуляции синтеза этих ферментов не входит в задачи данного обзора. Структура молибденовой нитрогеназы и механизм ее действия описан в обзоре (Hoffman et al., 2009), а регуляция синтеза - в обзоре Шестакова и Михеевой (Шестаков, Михеева, 2006). Для наших задач достаточно понимать, что молибденовая нитрогеназа осуществляет реакцию фиксации молекулярного азота в соответствии с уравнением:



Из него видно, что на одну молекулу фиксированного азота нитрогеназа выделяет одну молекулу водорода, причем для этого ей требуется 8 электронов и 16 молекул АТФ. В условиях без молекулярного азота все электроны направляются нитрогеназой на выделение водорода. Именно поэтому нитрогеназа играет важную роль в выделении водорода цианобактериями.

Молибденовая нитрогеназа состоит из двух белков: динитрогеназы (MoFe-белок или белок 1) и динитрогеназы редуктазы (Fe-белок или белок 2). Динитрогеназа - это $\alpha\beta_2$ гетеродимер около 220-240 кДа, α и β субъединицы кодируются *nifD* и *nifK*, соответственно. Динитрогеназа редуктаза кодируется геном *nifH* и является гомодимером около 60-70 кДа, играет специфическую роль посредника при переносе электронов от внешнего электронного донора (ферредоксин или флаводоксин) к динитрогеназе (Flores, Herrero, 1994; Maséphol et al., 1997; Orme-Johnson, 1992). В дополнение к трем структурам *nif* генов, многие другие гены участвуют в процессе фиксации азота и его регуляции. На основании цианобактериального генома, стало очевидно, что некоторые штаммы содержат множество копий, определенных *nif* генов, например, *N. punctiforme* (*Nostoc* strain PCC 73102) по-видимому имеет три копии *nifH* (Thiel, Pratte, 2001).

Ванадиевая нитрогеназа обладает меньшей скоростью реакции в фиксации N_2 и требует большего количества АТФ (Eady, 1993), этот ферментный комплекс выделяет больше водорода. Наличие ванадиевой нитрогеназы в цианобактериях было впервые физиологически доказано у *A. variabilis* (Kentemich et al., 1988). В условиях дефицита молибдена и в присутствии ванадия в среде, эта цианобактерия восстанавливала значительные количества ацетилена до этилена, а также выделяла большее количество водорода, чем при росте клеток на молибдене. Впоследствии Тиль и ее коллеги (Thiel, 1993) показали, что в *A. variabilis* *vnfDGKEN* гены встречаются как кластер, где четыре других *H* гена, в дополнении к *nifH* чередуются на хромосоме отдельно от оперона. *NifH*,

либо VnfH могут действовать как дополнение к Mo или V нитрогеназе. Две копии vnfH гена существуют в *Nostoc punctiforme*, который не обладает никакими другими генами, соответствующими альтернативной нитрогеназе.

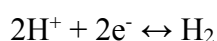
Среди цианобактерий, ванадиевая нитрогеназа найдена только у *A. variabilis*, в изолятах *Anabaena* из папоротника *Azolla* (Ni et al., 1990), изолятах *Anabaena* CH1 и *Anabaena azotica* (Boison et al., 2006) и в одном штамме *Nostoc* и двух штаммах *Anabaena* (Masukawa et al., 2009). Специфическая активность восстановления ацетилену для ванадиевой и молибденовой нитрогеназы *A. azotica* обнаружена в том же самом диапазоне температурного и светового режимов. Было предположено, но не доказано, что другие условия, такие как молибден дефицитные микрозоны вокруг микробных колоний, необычно высокие концентрации вольфрама или высокая щелочность (pH около 10) способствуют экспрессии гена ванадиевой нитрогеназы (Цыганков, 2006).

Некоторые физиологические данные были представлены о существовании железной нитрогеназы у *A. variabilis* (Kentemich et al., 1991). Однако, полностью секвенированный геном этого организма и более чем 30 других цианобактерий не выявила генов для железной нитрогеназы, кроме того nifH vnfH двойные мутанты *A. variabilis* не растут на молекулярном азоте (Pratte et al., 2006).

В 1995 году, две группы независимо сообщили о существовании второй молибденовой нитрогеназы в *A. variabilis* (Schrautemeier et al., 1995; Thiel et al., 1995). *A. variabilis* ATCC 29413 имеет одну молибденовую нитрогеназу, которая образуется в кислородных условиях роста в специализированных клетках, названных гетероцистами и вторую Mo нитрогеназу, которая образуется только в бескислородных условиях в вегетативных клетках. Два больших кластера nif гена для этих двух нитрогеназ находятся под контролем промотора первых генов в опероне, nifB1 и nifB2. Несмотря на различие в экспрессии структур nifB1 и nifB2, связанных с кислородом и типом клеток, области расположенные выше их начала сайта транскрипции, демонстрируют поразительную гомологию, включающую три высоко консервативные последовательности CS. CS1, CS2 и область расположенная непосредственно выше от начала сайта транскрипции были необходимы для оптимальной экспрессии из nifB1 промотора, но CS3 и 5' нетранслируемый участок не были обязательны. Гибридные слияния nifB1 и nifB2 выше областей показали, что область, включающая CS1, CS2 и CS3 nifB2 может заменить подобную область nifB1, однако обратное было неверным. Экспрессия из области nifB2 промотора требует CS1, CS2 и CS3 области nifB2, а также требует nifB2 5' нетранслируемый участок. Гибридный промотор, который был главным образом nifB2, но который имел область от приблизительного положения -40 до начала сайта транскрипции nifB1 был экспрессирован в гетероцистах и в бескислородных вегетативных клетках. Таким образом, добавление области промотора nifB1 в промотор гибрида nifB поддерживал экспрессию в гетероцистах, но не препятствовал тому чтобы преимущественно промотор nifB2 также функционировал в бескислородных вегетативных клетках (Vernon et al., 2017).

3.2. Гидрогеназы

Способность некоторых микроорганизмов метаболизировать молекулярный водород была обнаружен в конце XIX века (Hoppe-Seyler, 1887), а позднее было показано наличие специального фермента, гидрогеназы (Stephenson, Stickland, 1931). С тех пор гидрогеназу наблюдали и характеризовали во многих микроорганизмах, включая некоторые водоросли, трихомонады, анаэробные инфузории и хитридные грибы. Фермент катализирует простейшую химическую реакцию, обратимое восстановление образования водорода из протонов и электронов:



В соответствии с металлом, входящим в состав активного центра, гидрогеназы делятся на три основные группы: NiFe, Fe и металл-свободные гидрогеназы (Vignais et al., 2001).

Большинство гидрогеназ представляет собой NiFe - содержащие ферменты, найденные во всех классах бактерий. Впервые расшифрованная кристаллическая структура NiFe гидрогеназы *Desulfovibrio gigas*, опубликованная в 1995 году (Volbeda et al., 1995) представляла собой гетеродимер растворимого фермента. Эта гидрогеназа участвовала в периплазматическом окислении водорода и филогенетически связана с другими бактериальными поглощающими гидрогеназами. Двухъядерный Ni-содержащий активный центр в большой субъединице содержит дополнительный ион Fe. Ион никеля лигирует до четырех консервативных цистеиновых остатков в N и C-терминальных областях, соответственно, два из которых являются мостиковыми ионами Fe и Ni. Fe также скоординирована с двумя ионами цианида и одной молекулой монооксида углерода, двумя очень редкими биологическими лигандами. Предполагается, что молекула водорода необходима для доступа к активному центру через идентифицированный гидрофобный канал, в то время как сохраняются остатки гистидина и глутамата простирающиеся от активного центра до поверхности молекулы ответственные за перенос протона (Volbeda et al., 1995). Перенос электронов между активным центром и окислительно-восстановительном партнером, включающим FeS кластеры в малой субъединице NiFe гидрогеназы. Сравнили сиквенсы и продемонстрировали, что они обладают несколькими консервативными цистеинами, которые как показано участвуют в образовании [FeS] кластеров. Гетеродимерные NiFe гидрогеназы часто напрямую связаны с вариабельной диафаразной частью содержащей дополнительную простетическую группу, например, [FeS] кластеры, флаavin и цитохромы (Albracht, 1994). Цианобактерии обладают двумя функционально разными NiFe гидрогеназами, поглощающая и обратимая гидрогеназа. В 1995 году структурные гены кодирующие обратимую гидрогеназу были секвенированы и охарактеризованы (Schmitz et al., 1995).

3.2.1. Поглощающая гидрогеназа

Поглощающая гидрогеназа HupSL представляет собой связанный с мембраной фермент и повсеместно обнаруживается в азотфиксирующих цианобактериях. Фермент полностью отсутствует в цианобактериях, не способных фиксировать азот, таких как *Synechocystis*. Эта гидрогеназа экспрессируется в условиях азотного голодания и тесно связана с нитрогеназной активностью (Tamagnini et al., 2002). Фермент HupSL состоит из двух субъединиц, большой субъединицы HupL и малой субъединицы HupS (приблизительно 60 кДа и 30 кДа соответственно) (Houchins, Burris 1981a, b; Lindberg et al., 2000). Большая субъединица содержит активный центр и характеризуется биметаллическим NiFe центром, в то время как малая субъединица содержит железо-серные кластеры, которые опосредуют перенос электронов от активного центра на акцептор электронов. Исследования транскрипции hupSL показали, что фермент совместно транскрибируется как одинарный (единичный) оперон с геном, кодирующим малую субъединицу, расположенную выше гена, кодирующего большую (Oxelfelt et al., 1995; Harpe, Schühme 2000; Lindberg et al. 2000; Oliveira et al., 2004; Carrasco et al., 2005).

Также обнаруживается, что транскрипционный фактор NtcA, который регулирует нитрогеназу, также регулирует hupSL транскрипты (Weyman et al., 2008). Сайт связывания (GTAN8TAC) NtcA является высококонсервативным и находится приблизительно 40 пар оснований от сайта начала транскрипции. *A. variabilis* является исключением, где сайт связывания был идентифицирован 427 пар оснований выше начала сайта транскрипции (Weyman et al., 2008). Кроме того, несколько других факторов могут контролировать экспрессию HupSL, включая доступность никеля,

анаэробноз, присутствие H_2 и отсутствие комбинированного азота. Экспрессия фермента может протекать параллельно с образованием гетероцист (Happe, Schühme, 2000). Известно также, что фермент регулируется на посттранскрипционном уровне, то есть активируется фотосинтетически-восстановленным тиоредоксином (Papen et al., 1986). Это может быть связано с тем, что больше водорода выделяется во время светового периода из-за высоких требований к АТФ и восстановленного ферредоксина ферментом (Bothe et al., 2010).

Следует отметить, что HupSL гидрогеназа синтезируется гетероцистами для того, чтобы поглощать водород, как экзогенный, так и выделяемый нитрогеназой. В его присутствии гетероцистные цианобактерии не выделяют водород на воздухе даже в азотфиксирующих условиях (Tsygankov et al., 1998). В целях увеличения выделения водорода филаментными азотфиксирующими цианобактериями были получены химически генерируемые мутанты (Mikheeva et al., 1995) и изучено несколько делеций HupSL гидрогеназ в мутантных штаммах, таких как *Anabaena variabilis* ATCC 29413 (Happe et al., 2000), *Anabaena* PCC 7120 (Carrasco et al., 1998), *Nostoc punctiforme* PCC 73102 (Lindberg et al., 2002) и *Nostoc* PCC 7422 (Yoshino et al., 2007). Исследования показали, что в анаэробных условиях выделение водорода мутантами увеличилось почти в три раза. Поглощение водорода полезно для цианобактерий:

Поглощение водорода обеспечивает организм АТФ.

Водород, выделяемый нитрогеназой, потребляется в кислород-зависимой реакции внутри гетероцист. Реакция является дополнительным механизмом защиты активности кислород-лабильной нитрогеназы.

Поглощение водорода поставляет восстановительные эквиваленты (электроны) к нитрогеназе или для других функций клетки.

Отсутствие активности поглощающей гидрогеназы означает потерю электронов / энергии для клетки. Таким образом, можно предположить, что при недостатке электронов и энергии в клетках активность нитрогеназы может быть пониженной. Однако, сравнение активности нитрогеназы мутантов с делецией hup с соответствующими штаммами дикого типа показало либо сравнимую, либо слегка усиленную активность нитрогеназы. Это явление было дополнительно исследовано Ekman et al. (2011) путем крупномасштабного протеомного анализа *Nostoc punctiforme* PCC 73102, мутанта поглощения NHM5, разработанного Lindberg et al. (2002). Их исследования показали, что инактивация поглощающей гидрогеназы в *N. punctiforme* изменила общий метаболизм, в частности, вокруг процессов, связанных с образованием кислорода и его активных форм, а также в путях, связанных с фиксацией азота. Это позволило идентифицировать подходящие мишени для оптимизации фотогенерации водорода на основе нитрогеназы.

HupSL гидрогеназа у многих бактерий является мембранным белком. В *E. coli*, HupSL гидрогеназа характеризуется твин-аргинин-транслокационным сигналом на N-конце, что свидетельствует о переносе зрелого белка на периплазматическую сторону мембраны. В цианобактериях, однако, этот сигнал отсутствует (Penfold et al., 2006). Таким образом, поглощающая гидрогеназа в цианобактериях локализована на цитоплазматической стороне цитоплазматической или тилакоидной мембраны. Имеющиеся молекулярные данные показывают, что фермент является мембран-связанным ферментом, но имеющиеся профили гидрофобности не указывают на трансмембранный домен (Tamagnini et al., 2002). Это привело к предположениям, что фермент может быть присоединен к мембране с помощью другого полипептида, который служит в качестве якоря. В *E. coli*, и *Rhodobacter capsulatus* третья субъединица HupC служит для закрепления фермента на мембране (Vignais et al., 2001). Однако на сегодняшний день молекулярных данных для HupC-гомолога в цианобактериях не обнаружено. Анализ секвенированных геномов показал наличие ORF, продукты которых

потенциально могли бы выполнять эту роль якоря (Lindberg, 2003). Эти якорные блоки в цианобактериях, как полагают, представляют собой цитохромы b-типа, которые участвуют в переносе электрона от малой субъединицы в пул пластохинонов (Tamagnini et al., 2002).

Активность поглощающих гидрогеназ локализована в гетероцистах в тесной связи с нитрогеназами. В *Anabaena* 7120 это прямо показано (Carrasco et al., 1988). Авторы обнаружили, что *hupL* в этой бактерии имеет вставку, *xisC*. Поэтому этот белок не может синтезироваться в вегетативных клетках. При реорганизации вегетативной клетки в гетероцист эта вставка удаляется и синтез этого белка становится возможен. Не все цианобактерии имеют такую вставку, при этом исследования иммунолокализации, проведенные в *Nostoc punctiforme*, показали экспрессию генов *hupSL* как в вегетативных клетках, так и в гетероцистах (Martinho, 2009). С другой стороны, Samsund et al. (2011) построили репортерную конструкцию, состоящую из зеленого флуоресцентного белка (GFP), трансляционно слитого с *HupS* и перенесенную в *N. punctiforme* PCC 73102. Лазерная сканирующая конфокальная микроскопия и флуоресцентная визуализация показали присутствие зеленого флуоресцентного белка исключительно в гетероцистах. Это указывало на то, что наличие поглощающих гидрогеназ происходит в тесной связи с нитрогеназами в *Nostoc punctiforme*.

3.2.2. Обратимая гидрогеназа

Двунаправленная Нох-гидрогеназа относится к железоникелевым гидрогеназам. Она не уникальна для цианобактерий и не является универсальной. Нох-гидрогеназы были идентифицированы в других бактериях, включая грамположительную бактерию *Rhodococcus opacus*, грамотрицательную бактерию *Ralstonia eutropha* и пурпурные серные фотосинтезирующие бактерии *Thiocapsa roseopersicina* и *Allochrochromatium vinosum* (Vignais et al., 2001). Фактически, филогенетический анализ показал, что происхождение НохН и *HupL* в цианобактериях можно проследить до зеленой несерной бактерии *Chloroflexus aurantiacus* (Carrieri et al., 2010). Нох-гидрогеназа может быть обнаружена как в цианобактериях, содержащих нитрогеназу, так и в безнитрогеназных; однако это распределение представляется случайным (Kentemich et al., 1989; Serebriakova et al., 1994). Хотя она содержится в большинстве цианобактерий, Нох-гидрогеназа отсутствует в морских штаммах, выделенных с поверхности океана, что указывает на необходимость для ее функционирования микроаэробных/анаэробных условий, крайне маловероятную среду на открытой поверхности океанов. Кроме того, ее присутствие не зависит от морфологии организма. Например, известно, что как одноклеточная *Synechocystis*, так и нитчатая *Anabaena* обладают ферментом.

Цианобактериальные Нох-гидрогеназы характеризуются своей высокой чувствительностью к токсическому действию кислорода, термотолерантностью и высоким сродством к водороду (Houchins 1984; Houchins, Burris, 1981a,b). Метилвиологеновые анализы с метилвиологеном, действующим как смешанный донор электронов, поддерживают выделение водорода гидрогеназой. Кроме того, было обнаружено, что активность фермента не зависит от присутствия или отсутствия азота в их микросреде. Это подтверждает тот факт, что их активность, в отличие от поглощающей гидрогеназы, не связана с нитрогеназной активностью (Howarth, Codd, 1985).

Нох-гидрогеназа является единственным ферментом в цианобактериях, который способен достигать 10-13% эффективности преобразования солнечной энергии в водород (Carrieri et al., 2011). Фермент свободно присоединен к тилакоидным мембранам и катализирует физиологически обратимую реакцию, которая превращает протоны и электроны в водород. Редокс-партнерами этого фермента являются ферредоксин и/или НАД(Ф)Н/НАДН, как показано в уравнении:

$\Phi_{\text{Двосстановленный и/или НАД(Ф)Н}} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2 + \Phi_{\text{Доокисленный и/или НАД(Ф)}} + \Phi_{\text{Доокисленный и/или НАД(Ф)Н}} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2 + \Phi_{\text{Доокисленный и/или НАД(Ф)}}^+$

Нох-гидрогеназа состоит из комплекса, включающего НохЕ, НохF, НохU, НохY и НохН белки. Ранее считалось, что обратимая гидрогеназа состоит из четырех субъединиц, в которых НохFU представляет собой часть диафоразы (НАД(Ф) Н-окисляющую), а НохYН составляют [NiFe] гидрогеназную часть (Schmitz et al., 1995; Appel, Schulz 1996; Voison et al., 1999, 2000; Sheremetieva et al., 2002), как это было в случае с наиболее широко изученным Нох ферментом в *Ralstonia eutropha*. Позже было показано, что НохЕ также принадлежит к части диафоразы (Schmitz et al., 2002).

В комплексе НохYН, НохН содержит каталитический центр, который катализирует окисление водорода/восстановление протонов. НохY содержит кластер Fe₄S₄, который облегчает перенос электронов в каталитический центр и из него. Электроны, потребляются/высвобождаются активным центром в потоке НохН через малую субъединицу НохY, и через железо-серные кластеры НохEFU (Schmitz et al., 1995).

Субъединицы Нох, которые составляют диафоруазу, имеют сходство с дыхательным комплексом 1. Было высказано предположение, что они могут представлять часть недостающих субъединиц дыхательного комплекса (Schmitz, Bothe 1996; Appel et al., 2000; Appel, Schulz 1996), поскольку цианобактерии обладают неполной версией дыхательного комплекса 1 (НАДН: Q-оксидоредуктаза или НДН I). Из минимальных 14 субъединиц, необходимых для образования комплекса в *E. coli*, в цианобактериях встречается только 11. Другие три единицы, а именно nuoE, nuoF и nuoG, кодируют НАДН дегидрогеназный модуль, который в *E. coli* функционирует как устройство ввода энергии; следовательно, механизм, с помощью которого цианобактерии используют НАД(Ф)Н через этот фермент, до сих пор неизвестен. Некоторые из сохраненных мотивов последовательности обратимой гидрогеназы аналогичны в двух соответствующих субъединицах комплекса 1, но кроме этого существуют только сходства с низкой последовательностью. Мутантные штаммы и штаммы дикого типа, дефицитные в Нох субъединицах, гомологичных НДН 1, показывают аналогичные скорости дыхания. К ним относятся дикий тип *Nostoc punctiforme* (который не обладает обратимой гидрогеназой) (Voison et al., 1999) и мутанты с делецией в обратимой гидрогеназе *Synechocystis*, которые показывают дыхательную активность, сравнимую с диким типом (Howitt, Vermaas, 1999). Необходим более глубокий анализ для определения роли субъединиц НДН 1 как части дыхательного механизма. Мутанты, лишённые обратимых структурных генов, обладают свойствами, сопоставимыми с диким типом, отражающим пластичность и метаболическую адаптивность цианобактерий.

Что касается физической организации генов *nox*, то их расположение в геноме неравномерно. В некоторых цианобактериальных штаммах все *nox*-гены группируются в один оперон, но с несколькими начальными точками транскрипции, как в *Synechocystis* PCC 6803, тогда как в других они делятся на два оперона, как в *Anabaena* PCC 7120 (Sjöholm et al., 2007). Оперон может быть прерван одной или несколькими другими несвязанными ORF, как в *Anabaena variabilis*, *Anabaena* PCC 7120, *Synechococcus* PCC 6301 и *Synechocystis* PCC 6803 (Tamagnini et al., 2002). Транскрипционные исследования показали, что структурные гены образуют единую транскрипционную единицу в *A. variabilis* ATCC 29413; в *Synechococcus* PCC 6301 было обнаружено два транскрипта (Voison et al., 2000).

3.3. Донирование электронов нитрогеназе цианобактерий

Электронный транспорт к нитрогеназе широко изучен в гетероцистных цианобактериях. Гетероцисты имеют активный ферредоксин и зависимое от фотосистемы 1 циклическое фотофосфорилирование (Bothe, 1969), в ходе которого

образуется АТФ для фиксации азота. Эти клетки обладают несколькими ферредоксин подобными Fe-S белками. Из них, специальный FdxH экспрессируется только в гетероцистах и был предложен в качестве электронного переносчика в нитрогеназе. Однако, мутанты с мутациями в FdxH могут выполнять фиксацию азота при высокой скорости (Masepohl et al., 1997), что указывает на то, что этот белок может быть заменен другим. Другой ферредоксин подобный белок, FdxV (PatV) конкретно экспрессируется в гетероцистах (Jones et al., 2003).

В условиях недостатка железа, некоторые цианобактерии синтезируют флаводоксин (ранее называвшийся фитофлавин) вместо ферредоксина (Trebst, Bothe, 1966). Флаводоксин эффективно переносит электроны к нитрогеназе (Bothe et al., 1971). Флаводоксин существует в трех окислительно-восстановленных формах: окисленной, семихинон и полностью восстановленной (гидрохинон). Только гидрохинон/семихинон пара с окислительно-восстановительным потенциалом -500 мВ может переносить электроны к нитрогеназе в цианобактериях (Bothe et al., 1971) и в *Azotobacter* (Yates, 1972). Восстановление флаводоксина до полностью восстановленного состояния не происходит от НАДФН (окислительно-восстановительный потенциал НАДФН/НАДФ = -320 мВ), но может проходить через фотосистему 1 или из пирувата. Флаводоксин является основным в нефотосинтетическом аэробе *Azotobacter vinelandii* (Van Lin, Bothe, 1972). Предстоит выяснить при каких условиях флаводоксин играет физиологическую роль в цианобактериях. Дефицит железа как правило не ограничивает в природе, что требует экспрессии флаводоксина. Демонстрация флаводоксина, других флавопротеинов и других ферредоксин подобных белков переносчиков электрона в гетероцистах *Nostoc* sp. PCC 7120 и не в железо дефицитных культурах может указывать на то, что другие еще неизвестные электрон переносящие пути работают в этих специализированных клетках. Аналогичные доказательства могут быть получены из работ с *Nostoc punctiforme* ATCC 29133, где ферредоксин подобные белки, переносящие электрон, показывают заметное повышение количества ФНР в гетероцистах (Ow et al., 2009). Сообщалось, что флаводоксин усиливает циклический поток электронов вокруг фотосистемы 1 при солевом стрессе клеток (Emerson, Huestedt, 1991), что может иметь место в азотфиксирующих гетероцистах.

4. Выделение водорода за счет действия нитрогеназы

Нитрогеназа несомненно ключевой фермент для выделения водорода цианобактериями. Активность нитрогеназы, ферментативного мультибелкового комплекса для фиксации азота, существенна для поддержания цикла азота, поскольку этот элемент часто ограничивает рост организмов (Burriss, 1991; Postgate, 1987). Разнообразие прокариотических микроорганизмов с возможностью фиксировать азот контрастирует с удивительным сохранением самой нитрогеназы (Bryant et al., 1992; Burriss, Roberts, 1993; Flores, Herrero, 1994).

Нитрогеназа очень лабильна к кислороду, следовательно, все диазатрофы могут защищать ферментный комплекс от вредных воздействий кислорода. Цианобактерии и прохлорофиты являются единственными прокариотическими организмами, которые как известно выполняют кислородный фотосинтез (Matthijs et al., 1994; Flores, Herrero, 1994). Цианобактерии имеют эволюционно различные механизмы и стратегии, начиная от фиксации азота только в бескислородных условиях во временном или пространственном разделении фиксации азота и выделения кислорода, защиты их механизма фиксации азота не только от атмосферного кислорода, но, а также от внутриклеточно образующегося кислорода. Разделение во времени фотосинтетического выделения кислорода и фиксации азота, по-видимому является наиболее распространенной стратегией принятой одноклеточными цианобактериями (Huang et al., 1999; Misra, Tuli, 2000; Reade et al., 1999). Пространственное разделение двух процессов достигается во

многих филаментных гетероцистных цианобактериях путем дифференциации вегетативных клеток в специализированные клетки для фиксации азота, гетероцисты. Некоторые филаментные цианобактерии способны к дифференциации от 5 до 10% их вегетативных клеток в гетероцисты.

В обычных условиях роста цианобактерии практически не выделяют водород даже в азотфиксирующих условиях. В ранних работах значительное светозависимое выделение водорода наблюдали у культур после анаэробной адаптации, и оно было кратковременным. Значительное длительное выделение водорода наблюдали при поддержании анаэробных условий, продувая культуры инертным газом.

Выделение водорода на основе нитрогеназы исследовали в штамме *ΔhupW* нитевидной гетероцистоидной цианобактерии *Nostoc* PCC 7120, то есть в клетках с нефункциональной поглощающей гидрогеназой. Клетки выращивали в плоском фотобиореакторе объемом 3,0 л аэробно (воздух), либо анаэробно (Ar или 80% $N_2/20\%$ Ar) и освещали смесью красного и белого света светодиодов. Аэробный рост штамма *ΔhupW Nostoc* PCC 7120 при $44 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ показал самое высокое образование водорода $0,7 \text{ мл } H_2/\text{л} \cdot \text{час}$, $0,53 \text{ ммоль } H_2/\text{мг. (Хл. а)} \cdot \text{час}$ и эффективность преобразования энергии света составляла 1,2%. Анаэробный рост с использованием 100% аргона показал максимальное производство водорода $1,7 \text{ мл } H_2/\text{л} \cdot \text{час}$, $0,85 \text{ ммоль } H_2/\text{мг. (Хл. а)} \cdot \text{час}$ и эффективность преобразования энергии света 2,7%. Изменение фазы Ar/N_2 (20/80) привело к максимальному выходу водорода $6,2 \text{ мл } H_2/\text{л} \cdot \text{час}$, а коэффициент преобразования энергии света - 4,0%. Наибольший прирост наблюдаемого водорода составлял 6,89% H_2 (100% аргона) всей фотобиореакторной системы с максимальной продукцией $4,85 \text{ мл } H_2/\text{л} \cdot \text{час}$. Настоящее исследование наглядно демонстрирует потенциал использования цианобактерий в плоских панельных фотобиореакторах для прямого производства топливного водорода путем преобразования солнечной энергии (Nyberg et al., 2015).

Другими авторами показано, что интенсивные культуры *A. variabilis* 29413 мутанта PK84 выделяли водород со скоростью около $20 \text{ мл } H_2/\text{л} \cdot \text{час}$ и преобразовывали свет в водород с эффективностью около 1% (Liu et al., 2006)

Эффективность производства водорода зависит от нескольких параметров. Различные параметры влияют на производство водорода по-разному. Условия окружающей среды: такие как свет, температура, соленость, доступность питательных веществ, газовая атмосфера играют роль в выделении водорода. А также внутренние факторы, влияющие на выделение водорода: генетические компоненты или чувствительные белки в цианобактериях, которые могут влиять на выделение водорода (Dutta et al., 2005).

Сочетание деградации токсичных загрязнителей с производством H_2 является перспективным подходом в очистке сточных вод. Так, нитчатая цианобактерия *Lyngbya* sp. может выделять H_2 в присутствии бензоата, который является главным промежуточным продуктом во время анаэробного разложения многих ароматических соединений. Высокая скорость выделения водорода $17,05 \text{ мкмоль } H_2/\text{г(Хл.)} \cdot \text{час}$ была получена во втором цикле, где 600 мг/л бензоата было исчерпано в течение 64 часов в эксперименте по его влиянию на выделение водорода. Штамм показал более высокую способность выделять H_2 , что было сопоставимо с таковыми у некоторых известных штаммов, таких как N_2 -фиксирующий нитевидный *Anabaena variabilis* PK84 (Borodin et al., 2003). Ко-метаболизм бензоата для получения H_2 *Lyngbya* sp. делает его интересным модельным штаммом для производства чистой энергии и удаления опасных загрязнителей (X-Y Shi, H-Q Yu, 2016).

5. Максимально достигаемые скорости выделения водорода разными штаммами, практическая значимость цианобактерий

Выделение водорода различными гетероцистными цианобактериями представлено в таблице 1.

Таблица 1. Цианобактерии выделяющие водород

Штамм	Скорость выделения H ₂ (мкмоль/мг Хл.*час)	Условия	Ссылка
<i>Anabaena variabilis</i> ATCC 29413 ΔHup SL	135	Ar, 100 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Happe et.al. 2000)
<i>Nostoc punctiforme</i> ATCC 29413 ΔHup SL	14	Воздух, свет	(Lindberg et al., 2002)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 ΔHupL ΔHoxW	53	Ar, 10 Вт/м ²	(Masukawa et al., 2002)
<i>Nostoc</i> PCC 7422 ΔHupL	100	Ar + 5% CO ₂ , 70 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Yoshino et al., 2006)
<i>Anabaena variabilis</i> IAM M-58	3.4	95% Ar, 5% CO ₂ , 100 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Yoshino et al., 2007)
<i>Anabaena siamensis</i> TISTR 8012 ΔHupS	29,7	Ar, 200 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Knetkorn et al., 2012)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 ΔHupW	3,3	Воздух, 10 Вт/м ²	(Lindberg et al., 2011)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 ΔHupW	850	Воздух – Ar циклы, 44 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹ , 3 л. биореактор	(Nyberg et al., 2015)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 ΔHupW	710	20% Ar/80% N ₂ , 44 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹ , 3 л. биореактор	(Nyberg et al., 2015)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) sc-R284H	19	Воздух, 60-70 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2010)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) sc-R284H	16	Ar, 60-70 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2010)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) dc-R284H	29	N ₂ , 60-65 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2014)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) dc-R284H	29	Ar, 60-65 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2014)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) dc-Q193S	29	N ₂ , 60-65 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2014)
<i>Anabaena</i> PCC 7120 (ΔHup) dc-Q193S	35	Ar, 60-65 мкмоль фотонов м ⁻² *с ⁻¹	(Masukawa et al., 2014)

Азотфиксирующие цианобактерии играют роль в области биотоплива и биоэнергетики. Продукция биоводорода, с дальнейшим применением для транспорта и электричества, было описано по меньшей мере в 14 цианобактериальных родах, включая азотфиксирующих *Anabaena*, *Calothrix*, *Chroococcidiopsis*, *Cyanothece*, *Gloeobacter* и *Nostoc*. Цианобактерии выделяют водород либо как побочный продукт фиксации азота с использованием нитрогеназы или с помощью обратимой НАДФ зависимой NiFe-гидрогеназы (Peters et al., 2013). Однако, необходимо еще больше исследований, чтобы понять метаболические пути, влияющие на скорость выделения H_2 и выход в этих организмах. Кроме того, азотфиксирующие цианобактерии часто богаты углеводами (крахмал), поэтому представляет собой хорошее сырье для производства биоэтанола дрожжами в ходе ферментации (John et al., 2011).

Реальный шанс улучшить выделение H_2 , используя нитрогеназу или гидрогеназу, заключается в оптимизации фотосинтетического потока электронов для генерации восстановителей, было изложено Дэвидом Холлом и его коллегами несколько лет тому назад (Hall et al., 1995). Эффективность преобразования энергии света в водород в суспензионных культурах - примерно от 1 до 2%, очень низкая (Markov et al., 1995b). Однако эти значения относятся к случаю излучения падающей энергии на клетки, а не поглощенной энергии, которую трудно определить. Эта эффективность вряд ли может быть улучшена в плотных культурах цианобактериальной суспензии с эффектом самозатенения. Однако, иммобилизация цианобактерий с помощью адсорбции на твердых матрицах или захватом в гелях или полимерах может увеличить функциональное время жизни клеток и может также увеличить число гетероцист в нитчатых цианобактериях. Действительно, сообщалось, что эксперименты, проведенные в фотоавтотрофных условиях с иммобилизованными клетками цианобактерий показали высокую эффективность преобразования энергии в цианобактериях. Высокая эффективность около 2,5% была получена на пленках с $\Delta hupL$ *Anabaena* sp. PCC 7120 штаммом при условиях низкой интенсивности света 2,9 Вт/м², *Calothrix* sp. 336/3 пленки выделяли H_2 с максимальной эффективностью 0,6% при 2,9 Вт/м². Воздействие на пленки интенсивностью света выше 16 Вт/м² приводит к заметному окислительному стрессу во всех штаммах, который увеличился с интенсивностью света. Таким образом, эффективность фотовыделения H_2 иммобилизованными цианобактериями может быть дополнительно улучшена за счет захвата культур в иммобилизационные матрицы с увеличением проницаемости для газов, особенно кислорода, в то время как матрицы с низкой пористостью выделяют увеличенное количество ксантофиллов и других антиоксидантных соединений (Kosourov et al., 2017).

6. Стратегии улучшения штаммов цианобактерий для фотобиологической продукции водорода

Существует несколько стратегий улучшения существующих цианобактериальных штаммов для биотехнологического производства водорода. Инактивация гена, кодирующего поглощающую гидрогеназу, приводит к мутанту, который не способен рециркулировать водород, выделяемый нитрогеназой в условиях азотфиксации. Следовательно, водород, образующийся под действием нитрогеназы, либо окисляется обратимой гидрогеназой, либо, если этот фермент отсутствует, выделяется из клеток. Именно таким подходом удалось показать выделение водорода цианобактериями в атмосфере воздуха (см выше).

Совсем недавно, штамм $\Delta hupW$ *Anabaena* PCC 7120, в котором *hupW*, кодирующий предполагаемую гидрогеназо-специфическую протеазу, инактивируется, выращивали и исследовали на выделение водорода в фотобиореакторе плоская панель общим объемом 5,0 л и объемом культуры 3 л. Этот штамм смог преобразовать световую энергию в водород с впечатляющей эффективностью преобразования энергии 4,0% при изменении

Ar/N₂ (20/80%) и Ar (100%) атмосферы соответственно (Nyberg et al., 2015). Из-за сильного уклона в сторону окисления водорода и исключительного участия в реакциях поглощения водорода, Hup-гидрогеназа не представляет никакого интереса для крупномасштабного производства фотобиологического водорода. Однако недавно сообщалось, что в Hup-гидрогеназе в *Nostoc punctiforme* ATCC 29133 путем модификации проксимального FeS-кластера малой субъединицы (HupS) с использованием сайт-направленного мутагенеза удалось изменить свойства фермента так, что он стал водородпоглощающим (Raleiras et al., 2016).

Еще одной сложной и потенциально более целесообразной стратегией является изменение нитрогеназы путем мутагенеза. За последние годы это несколько раз испытывали с некоторым успехом. В одном из таких подходов подача N₂ на активный центр белка MoFe Nif2 в *Anabaena variabilis* ограничивалась уменьшением размера предполагаемого газового канала с использованием мутагенеза. Это привело к 4-кратному увеличению выхода H₂ в атмосфере N₂ в первые часы после удаления азота (Weyman et al., 2010). Показано, что выделение H₂ сконструированным штаммом в атмосфере N₂ выше, чем у клеток дикого типа под Ar. Разработанный штамм также показал сходное выделение H₂ под Ar как клетки дикого типа, что указывает на то, что мутация может ограничивать размер газового канала, предотвращая проникновение N₂ в активный центр. Однако следует отметить, что *A. variabilis* Nif2, в отличие от других нитрогеназ в одном организме, экспрессируется в вегетативных клетках сразу после диазотрофной индукции. Таким образом, отсутствуют защитные и анаэробные условия, обеспечиваемые гетероцистами, и для производства водорода необходимо создавать анаэробное состояние и подавлять PSII.

Другая стратегия включает сайт, направленный мутагенез аминокислот, прямо или косвенно вовлеченных в катализ N₂-восстановления. Несколько аминокислотных модификаций, выполненных в непосредственной близости от активного центра в белке MoFe в штамме *Anabaena* PCC 7120 без Hup-гидрогеназы, привели к увеличению выделения H₂ при культивировании под N₂ с 5% CO₂. Наиболее перспективный штамм R284H с мутацией в α -субъединице имел как более высокую скорость выделения H₂, так и более чем в двенадцать раз больше накопление водорода, чем эталонные штаммы за 7 дней (Masukawa et al., 2010). Интересно, что выход H₂ из штамма R284H был выше как на воздухе, так и в N₂, совместимом с Ar, что указывает на положительный эффект N₂ на восстановление протона с помощью такого варианта нитрогеназы. Эти особенности делают этот штамм перспективным для крупномасштабного производства водорода, сохраняя высокую производительность при снижении стоимости на газы для культивирования. С другой стороны, R284H не может расти диазотрофно из-за введенных изменений в активном центре нитрогеназы. Это может быть невыгодным для длительного выделения водорода, потому что в конечном итоге культуры должны быть дополнены источником азота. Это делает культивирование более дорогостоящим и трудоемким.

Позднее было показано, что варианты двойного и одинарного кроссовера штамма R284H и еще одного перспективного штамма из того же исследования, несущего мутацию Q193S, дают заметные количества водорода в течение трех недель при 5% CO₂, под N₂, с регулярным газообменом (Masukawa et al., 2014). Скорости выделения и накопления продукта этими сконструированными штаммами соответствовали или превышали показатели, полученные при культивировании под Ar.

Таким образом, проводимые исследования выделения водорода с помощью цианобактерий направлены прежде всего на понимание механизмов этого процесса. Их понимание позволит нам более точно строить стратегию генетической модификации мутантов и получить практически значимые скорости выделения водорода при высокой эффективности преобразования энергии света.

Список литературы

- Гусев М.В. Биология синезеленых водорослей. – М.: Изд-во МГУ, 1968.
- Гусев М.В., Минеева Л.А. Микробиология. – М.: Издательство Московского университета, 1992.
- Кондратьева Е.Н., Максимова И.В., Самуилов В.Д. Фототрофные микроорганизмы. – М.: МГУ, 1989.
- Цыганков А.А. (2007) Азотфиксирующие цианобактерии – продуценты водорода (обзор). Прикл Биохим Микробиол 43 (3):26-36
- Шестаков С.В., Михеева Л.Е. Генетический контроль водородного метаболизма цианобактерий // Генетика. 2006.Т.42. 11. С. 1512-1545
- Шлегель Г. Общая микробиология. - М.: Мир, 1987. – 567 с.
- Albracht, S. P. J. 1994. Nickel hydrogenases: in search of the active site. Biochim. Biophys. Acta 1188:167–204
- Appel J, Phunpruch S, Schulz R (2000) The bidirectional hydrogenase of *Synechocystis* sp. PCC 6803 works as an electron valve during photosynthesis. Arch Microbiol 173:333–338
- Appel J, Schulz R (1996) Sequence analysis of an operon of NAD(P)-reducing nickel hydrogenase from the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 gives additional evidence for direct coupling of the enzyme to NADP(H)-dehydrogenase (complex I). Biochim Biophys Acta 1298:141–147
- Boison G, Bothe H, Hansel A, Lindblad P (1999) Evidence against a common use of the diaphorase subunits by the bidirectional hydrogenase and by the respiratory complex I in cyanobacteria. FEMS Microbiol Lett 174:159–165
- Boison G, Bothe H, Schmitz O (2000) Transcriptional analysis of hydrogenase genes in the cyanobacteria *Anacystis nidulans* and *Anabaena variabilis* monitored by RT-PCR. Curr Microbiol 40:315–321
- Boison, G., C. Steingen, L. J. Stal, and H. Bothe. 2006. The rice field cyanobacteria *Anabaena azotica* and *Anabaena* sp.CH1 express vanadium-dependent nitrogenase. Archiv. Microbiol. 186: 367–376.
- Borodin VB, Tsygankov AA, Rao KK, Hall DO (2000) Hydrogen production by *Anabaena variabilis* PK84 under simulated outdoor conditions. Biotechnology And Bioengineering 69(5):478-485
- Bothe H, Schmitz O, Yates MG, Newton WE (2010) Nitrogen fixation and hydrogen metabolism in cyanobacteria. Microbiol Mol Biol Rev 74:529–551
- Bothe, H. 1969. Ferredoxin als Kofaktor der cyclischen Photophos-phorylierung in einem zellfreien System aus der Blaualge *Anacystis nidulans*. Z. Naturforsch. 24b: 1574–1582.
- Bothe, H., P. Hemmerich, and H. Sund. 1971. Some properties of phytoflavin isolated from the blue-green alga *Anacystis nidulans*, p. 211–237. In H. Kamin (ed.), *Flavins and flavoproteins*. University Park Press-Butterworth, Baltimore, MD.
- Bryant (ed.), *The molecular biology of cyanobacteria*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands; Haselkorn, R., and W. J. Buikema. 1992. Nitrogen fixation in cyanobacteria, p. 166–190. In G. Stacey, R. H. Burris, and H. J. Evans (ed.), *Biological nitrogen fixation*. Chapman & Hall, New York, N.Y.
- Burris, R. H. 1991. Nitrogenases. J. Biol. Chem. 266: 9339–9342.; Gallon, J. R. 1992. Reconciling the incompatible: N₂ fixation and O₂. New Phytol. 122: 571–609.
- Burris, R. H., and G. P. Roberts. 1993. Biological nitrogen fixation. Annu. Rev. Nutr. 13: 317–335.
- Camsund D., Lindblad P., Dr. Alfonso Jaramillo. 2011 Genetically engineered light sensors for control of bacterial gene expression. Biotechnology journal. 6: 826-836.
- Carrasco, C. D., S. D. Holliday, A. Hansel, P. Lindblad, and J. W. Golden. 2005. Heterocyst-specific excision of the *Anabaena* strain PCC 7120 hupL element requires xisC. J. Bacteriol. 187:6031–6038.
- Carrieri D, Momot D, Brasg I, Ananyev G, Lenz O, Bryant D, Dismukes GC (2010) Boosting autofermentation rates and product yields with sodium stress cycling: application to production of renewable fuels by cyanobacteria. Appl Environ Microbiol 76:6455–6462
- Carrieri D, Wawrousek K, Eckert C, Yu J, Maness PC (2011) The role of the bidirectional hydrogenase in cyanobacteria. Bioresour Technol 102:8368–8377
- Dutta D., De D., Chaudhuri S., Bhattacharya S. // Microbial Cell Factories. 2005. V. 4. pp. 36–47.
- Eady RR (1996) Structure-function-relationships of alternative nitrogenases. Chemical Reviews 96:3013-3030

Ekman M., S.Y. Ow, M. Holmqvist, X. Zhang, J. van Wagenen, P.C. Wright, K. Stensjö, Metabolic adaptations in a H₂ producing heterocyst-forming cyanobacterium: potentials and implications for biological engineering, *J. Proteome Res.* 10 (2011) 1772–1784

Emerson, S. R., and S. S. Huestedt. 1991. Ocean anoxia and the concentration of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* 34: 177–196

Flores, E., and A. Herrero. 1994. Molecular evolution and taxonomy of the cyanobacteria, p. 487–517.

Hall, D. O., S. A. Markov, Y. Watanabe, and K. K. Rao. 1995. The potential applications of cyanobacterial photosynthesis for clean technologies. *Photosynth. Res.* 46: 159–167

Happe T, Schühme K (2000) Transcriptional and mutational analysis of the uptake hydrogenase of the filamentous cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *J Bacteriol* 182:1624–1631

Happe T, Schutz K, Bohme H (2000) Transcriptional and mutational analysis of the uptake hydrogenase of the filamentous cyanobacterium *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *J Bacteriol* 182:1624–1631.

Hoffman BM, Dean DR, Seefeldt LC (2009) Climbing Nitrogenase: Toward a Mechanism of Enzymatic Nitrogen Fixation. *Accounts of Chemical Research* 42 (5):609-619

Hoppe-Seyler, F. 1887. Die Methangärung der Essigsäure. *Z. Phys. Chem.* 11:561–568

Houchins JP (1984) The physiology and biochemistry of hydrogen metabolism in cyanobacteria. *Biochim Biophys Acta* 768:227–255

Houchins JP, Burris RH (1981a) Comparative characterization of two distinct hydrogenases from *Anabaena* sp. strain 7120. *J Bacteriol* 146:215–221

Houchins JP, Burris RH (1981b) Occurrence and localization of two distinct hydrogenases in the heterocystous cyanobacterium *Anabaena* sp. strain 7120. *J Bacteriol* 146:209–214

Howarth DC, Codd GA (1985) The uptake and production of molecular hydrogen by unicellular cyanobacteria. *J Gen Microbiol* 131:1561–1569

Howitt CA, Vermaas WFJ (1999) Subunits of the NAD(P)-reducing nickel-containing hydrogenase do not act as part of the type-1 NAD(P)H-dehydrogenase in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. In: Peschek GA, Löffelhardt W, Schmetterer G (eds) *The phototrophic prokaryotes*. Kluwer, New York, pp 595–601

Huang, T. C., R. F. Lin, M. K. Chu, and H. M. Chen. 1999. Organization and expression of nitrogen-fixation genes in the aerobic nitrogen-fixing unicellular cyanobacterium *Synechococcus* sp. strain RF-1. *Microbiology* 145: 743–753.

John, R.P., Anisha, G., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., 2011. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Biores. Technol.* 102, 186-193.

Jones, K. M., W. J. Buikema, and R. Haselkorn. 2003. Heterocyst-specific expression of *patB*, a gene required for nitrogen fixation in *Anabaena* strain PCC 7120. *J. Bacteriol.* 185: 2306–2314.

Kentemich T, Bahnweg M, Mayer F, Bothe H (1989) Localization of the reversible hydrogenase in cyanobacteria. *Z Naturforsch* 44:384–391

Kentemich, T., G. Danneberg, B. Hundeshagen, and H. Bothe. 1988. Evidence for the occurrence of the alternative, vanadium-containing nitrogenase in the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *FEMS Microbiol. Lett.* 51: 19–24.

Kentemich, T., G. Haverkamp, and H. Bothe. 1991. The expression of a third nitrogenase in the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *Z. Naturforsch.* 46c: 217–111.

Kosourov S.N., Gayathri Murugesan, Michael Seibert, Yagut Allahverdiyeva. 2017. Evaluation of light energy to H₂ energy conversion efficiency in thin films of cyanobacteria and green alga under photoautotrophic conditions. *Algal Research* 28, 253–263.

Lindberg P. 2003. *Cyanobacterial Hydrogen Metabolism - Uptake Hydrogenase and Hydrogen Production by Nitrogenase in Filamentous Cyanobacteria*. Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala. 1-52.

Lindberg P, Hansel A, Lindblad P (2000) *hupS* and *hupL* constitute a transcription unit in the cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 73102. *Arch Microbiol* 174:129–133

Lindberg P, Schutz K, Happe T, Lindblad P (2002) A hydrogen-producing, hydrogenase-free mutant strain of *Nostoc punctiforme* ATCC 29133. *Int J Hydrogen Energy* 27:1291–1296.

Lindberg P, Schütz K, Happe T, Lindblad P (2002) A hydrogen-producing, hydrogenase-free mutant strain of *Nostoc punctiforme* ATCC 29133. *Int J Hydrogen Energy* 27:1291–1296

- Lindberg, K. Schutz, T. Happe, P. Lindblad, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 1291–1296.
- Liu JG, Bukatin VE, Tsygankov AA (2006) Light energy conversion into H₂ by *Anabaena variabilis* mutant PK84 dense cultures exposed to nitrogen limitations. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (11):1591-1596
- Marc Staal, Filip J. R. Meysman & Lucas J. Stal. Temperature excludes N₂-fixing heterocystous cyanobacteria in the tropical oceans. *Nature*. 425 (2003), pp. 504-507.
- Markov, S. A., M. J. Bazin, and D. O. Hall. 1995b. The potential of using cyanobacteria in photobioreactors for hydrogen production. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 52:61–86
- Martinho R (2009) Immunolocalization of the uptake hydrogenase in cyanobacteria: uptake hydrogenase in the marine *Lyngbya majuscula* CCAP 1446/4 and *Nostoc* spp. VDM, Verlag, Saarbrücken, p 60
- Masepohl, B., K. Scholisch, K. Görlitz, C. Kiútski, and H. Bohme. 1997. The heterocyst-specific fdxH gene product of the cyanobacterium *Anabaena* sp. PCC 7120 is important but not essential for nitrogen fixation. *Mol. Gen. Genet.* 253: 770–776.
- Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP (2010) Site-directed mutagenesis of the *Anabaena* sp. Strain PCC 7120 nitrogenase active site to increase photobiological hydrogen production. *Appl Environ Microbiol* 76:6741–6750.
- Masukawa H, Sakurai H, Hausinger RP, Inoue K (2014) Sustained photobiological hydrogen production in the presence of N₂ by nitrogenase mutants of the heterocyst-forming cyanobacterium *Anabaena*. *Int J Hydrogen Energ* 39:19444–19451.
- Masukawa, H. e, X. Zhang, E. Yamazaki, S. Iwata, K. Nakamura, M. Mochimaru, K. Inoue, and H. Sakurai. 2009. Survey of the distribution of different types of nitrogenases and hydrogenases in heterocyst-forming cyanobacteria. *Mar. Biotechnol.* 11: 397–409.
- Matthijs, H. C. P., G. W. M. van der Staay, and L. R. Mur. 1994. Prochlorophytes: the other cyanobacteria? p. 49–64. In D. A. Bryant (ed.), *The molecular biology of cyanobacteria*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Melnicki, G.E. Pinchuk, E.A. Hill, L.A. Kucek, J.K. Fredrickson, A. Konopka, A.S. Beliaev, *Mbio* 3 (2012)
- Mikheeva, O. Schmitz, S.V. Shestakov, H. Bothe, *Z. Naturforsch. C* 50 (1995) 505–510
- Misra, H. S., and R. Tuli. 2000. Differential expression of photosynthesis and N₂-fixation genes in the cyanobacterium *Plectonema boryanum*. *Plant Physiol.* 468: 731–736.
- Ni, C. V., A. F. Yakuninin, and I. N. Gogotov. 1990. Influence of molybdenum, vanadium, and tungsten on growth and nitrogenase synthesis of the free-living cyanobacterium *Anabaena azollae*. *Microbiology* 59: 395–398.
- Nürnberg, D.J. et al. (2015) Intercellular diffusion of a fluorescent sucrose analog via the septal junctions in a filamentous cyanobacterium. *MBio* 6, 2109-2146;
- Oliveira P, Leitão E, Tamagnini P, Moradas-Ferreira P, Oxelfelt F (2004) Characterization and transcriptional analysis of hupSLW in *Gloeothoece* sp. ATCC 27152: an uptake hydrogenase from a unicellular cyanobacterium. *Microbiology* 150:3647–3655
- Orme-Johnson, W. H. 1992. Nitrogenase structure: where to now. *Science* 257: 1639–1640.
- Ow, S. Y., J. Noirel, T. Cardona, A. Taton, P. Lindblad, K. Stensjö, and P. C. Wright. 2009. Quantitative overview of N₂ fixation in *Nostoc punctiforme* ATCC 29133 through cellular enrichments and iTRAQ shotgun proteomics. *J. Proteome Res.* 8: 187–198.
- Oxelfelt F, Tamagnini P, Salema R, Lindblad P (1995) Hydrogen uptake in *Nostoc* strain PCC 73102: effects of nickel, hydrogen, carbon and nitrogen. *Plant Physiol Biochem* 33:617–623
- Papen H, Kentemich T, Schmülling T, Bothe H (1986) Hydrogenase activities in cyanobacteria. *Biochimie* 68:121–132
- Penfold DW, Sargent F, Macaskie LE (2006) Inactivation of the *Escherichia coli* K-12 twin-arginine translocation system promotes increased hydrogen production. *FEMS Microbiol Lett* 262:135–137
- Peters, J.W., Boyd, E.S., D'Adamo, S., Mulder, D.W., Therien, J., Posewitz, M.C., 2013. Hydrogenases, Nitrogenases, Anoxia, and H₂ Production in Water-oxidizing Phototrophs, *Algae for Biofuels and Energy*. Springer, pp. 37-75.
- Postgate, J. 1987. Nitrogen fixation. 2nd ed. *New studies in biology*. Edward Arnold Publishers, London, United Kingdom; Stal, L. J. 1995. Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities. *New Phytol.* 131: 1–32.

- Pratte, B., K. Eplin, and T. Thiel. 2006. Cross functionality of nitrogenase components NifH1 and VnfH in *Anabaena variabilis*. *J. Bacteriol.* 188: 5806–5811.
- Raleiras P, Khanna N, Miranda H, Mészáros LS, Krassen H, Ho F, Battchikova N, Aro E, Magnuson A, Lindblad P, Styring S (2016) Turning around the electron flow in an uptake hydrogenase. EPR spectroscopy and in vivo activity of a designed mutant in HupSL from *Nostoc punctiforme*. *Energy Environ Sci* 9:581–594.
- Reade, J. P., L. J. Dougherty, L. J. Rodgers, and J. R. Gallon. 1999. Synthesis and proteolytic degradation of nitrogenase in cultures of the unicellular cyanobacterium *Gloeothoece* strain ATCC 27152. *Microbiology* 145: 1749–1758.
- Schmitz O, Boison G, Hilscher R, Hundeshagen B, Zimmer W, Lottspeich F, Bothe H (1995) Molecular biological analysis of a bidirectional hydrogenase from cyanobacteria. *Eur J Biochem* 233:266–276
- Schmitz O, Boison G, Salzmann H, Bothe H, Schütz K, Wang S, Happe T (2002) HoxE—a subunit specific for the pentameric bidirectional hydrogenase complex (HoxEFUYH) of cyanobacteria. *Biochim Biophys Acta* 1554:66–74
- Schmitz O, Bothe H (1996) The diaphorase subunit HoxU of the bidirectional hydrogenase as electron transferring protein in cyanobacterial respiration? *Naturwissenschaften* 83:525–527
- Schrautemeier, B., U. Neveling, and S. Schmitz. 1995. Distinct and differentially regulated Mo-dependent nitrogen-fixing systems evolved for heterocysts and vegetative cells of *Anabaena variabilis* ATCC 29413: characterization of the fdX1/2 gene regions as part of the nif1/2 gene clusters. *Mol. Microbiol.* 18: 357–359.
- Serebriakova LT, Zorin NA, Lindblad P (1994) Reversible hydrogenase in *Anabaena variabilis* ATCC 29413: presence and localization in non-N₂-fixing cells. *Arch Microbiol* 161:140–144
- Sheremetieva ME, Troshina OY, Serebryakova LT, Lindblad P (2002) Identification of hoxgenes and analysis of their transcription in the unicellular cyanobacterium *Gloeocapsa alpicola* CALU 743 growing under nitrate-limiting conditions. *FEMS Microbiol Lett* 214:229–233
- Sinha R.P., N. Singh, A. Kumar, H.D. Kumar, M. Häder, D.-P. Häder, Effects of UV irradiation on certain physiological and biochemical processes in cyanobacteria, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 32 (1996) 107–113.
- Sjöholm J, Oliveira P, Lindblad P (2007) Transcription and regulation of the bidirectional hydrogenase in the cyanobacterium *Nostoc* sp. strain PCC 7120. *Appl Environ Microbiol* 73:5435–5446
- Stal, L.J., 1995. Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities. *New Phytologist* 131, 1-32.
- Stephenson, M., and L. H. Stickland. 1931. XXVII. Hydrogenase: a bacterial enzyme activating molecular hydrogen. I. The properties of the enzyme. *Biochem. J.* 25:205–214
- Tamagnini P, Axelsson R, Lindberg P, Wünschiers R, Lindblad P, Oxelfelt F (2002) Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria. *Microbiol Mol Biol Rev* 66:1–20
- Thiel, T. 1993. Characterization of genes for an alternative nitrogenase in the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *J. Bacteriol.* 175: 6276–6286.
- Thiel, T., E. M. Lyons, J. Erker, and A. Ernst. 1995. A second nitrogenase in vegetative cells of a heterocyst-forming cyanobacterium. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 92: 9358–9362.
- Thiel, T., and B. Pratte. 2001. Effect on heterocyst differentiation of nitrogen fixation in vegetative cells of the cyanobacterium *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *J. Bacteriol.* 183: 280–286.
- Trebst, A., and H. Bothe. 1966. Zur Rolle des Phytoflavins im photosynthetischen Elektronentransport. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 79: 44–47.
- Tsygankov AA, Serebryakova LT, Rao KK, Hall DO (1998) Acetylene reduction and hydrogen photoproduction by wild-type and mutant strains of *Anabaena* at different CO₂ and O₂ concentrations. *Fems Microbiology Letters* 167 (1):13-17
- Van Lin, B., and H. Bothe. 1972. Flavodoxin from *Azotobacter vinelandii*. *Arch. Microbiol.* 82: 155–172.
- Vernon S.A., Brenda S. Pratte, Teresa Thiel. 2017. Role of the nifB1 and nifB2 Promoters in Cell-Type-Specific Expression of Two Mo Nitrogenases in the Cyanobacterium *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *J. Bacteriol* 199: pp. 674-16

Vignais PM, Billoud B (2007) Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview. *Chem Rev* 107:4206–4272.

Vignais, P. M., B. Billoud, and J. Meyer. 2001. Classification and phylogeny of hydrogenases. *FEMS Microbiol. Rev.* 25:455–501

Volbeda, A., M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, and J. C. Fontecilla-Camps. 1995. Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*. *Nature* 373:580–587

Weyman PD, Pratte B, Thiel T (2008) Transcription of hupSL in *Anabaena variabilis* ATTC 29143 is regulated by NtcA and not by hydrogen. *Appl Environ Microbiol* 74:2103–2110

Weyman PD, Brenda Pratte, Teresa Thiel; Hydrogen production in nitrogenase mutants in *Anabaena variabilis*, *FEMS Microbiology Letters*, Volume 304, Issue 1, 1 March 2010, Pages 55–61

Xian-Yang Shi, Han-Qing Yu. 2016. Simultaneous metabolism of benzoate and photobiological hydrogen production by *Lyngbya* sp. *Renewable Energy*. V. 95, pp. 474-477.

Yates, M. G. 1972. Electron-transport to nitrogenase in *Azotobacter chroococcum*—*Azotobacter* flavodoxin hydroquinone as an electron donor. *FEBS Lett.* 27: 63–67.

Yoshino F, Ikeda H, Masukawa H, Sakurai H (2007) High photobiological hydrogen production activity of a *Nostoc* sp. PCC 7422 uptake hydrogenase-deficient mutant with high nitrogenase activity. *Mar Biotechnol* 9:101–112

Оглавление

Предисловие	3
Водородные энергетические технологии	5
<i>Д.О. Дуников</i>	5
Вопросы технического регулирования: ключевой элемент формирования рынка водородных технологий и топливных элементов	22
<i>А.Ю. Раменский</i>	22
Размышления о концепции развития энергетики	31
<i>В.М. Зайченко</i>	31
Моделирование стоимости водородного топлива в условиях его централизованного производства	39
<i>Ю.В. Синяк</i>	39
Водородо-кислородные парогенераторы мегаваттного класса мощности	57
<u>С.П. Малышенко</u> , <i>А.И. Счастливцев, В.И. Борзенко</i>	57
Применение водородно-кислородных парогенераторов для повышения надежности функционирования ЕЭС	67
<u>В.И. Шапиро</u> ¹ , <i>Е.В. Борисова</i> ¹ , <i>А.И. Счастливцев</i> ²	67
Физикохимия водород-аккумулирующих материалов	78
<i>Б.П. Тарасов</i>	78
Экспериментальные исследования системной интеграции твердополимерных топливных элементов и металлгидридных устройств хранения и очистки водорода	101
<i>В.И. Борзенко, В.Д. Жемерикин</i>	101
Численное моделирование процесса очистки водорода методом продувки через металлгидрид	112
<i>В.И. Артемов, К.Б. Минко, Г.Г. Яньков</i>	112
Экспериментальные исследования тепловых процессов при разделении водородсодержащей смеси методом продувки через металлгидрид	121
<i>Д.В. Блинов, В.И. Борзенко, Д.О. Дуников</i>	121
Перспективные водородпоглощающие материалы для решения проблем очистки и хранения биоводорода	129
<i>А.Н. Казаков, Д.О. Дуников</i>	129
Влияние геометрии металлгидридной засыпки на ее водородсорбционные свойства, масштабный эффект	136
<i>И.А. Романов, А.Н. Казаков</i>	136
Высокотемпературная паротурбинная установка на природном газе	143
<i>О.О. Мильман, Б.А. Шифрин</i>	143
Водородно-воздушная газотурбинная система аккумулирования энергии	150
<i>А.И. Счастливцев, О.В. Назарова</i>	150
Выделение водорода микроводорослями	160
<i>В.И. Гречаник</i>	160
Выделение водорода гетероцистными цианобактериями	172
<i>А.И. Романова</i>	172