

УДК 621.6

Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Субчева Е.Н.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А. - ПАО «КАМАЗ», Научно-технический центр, Набережные Челны, Россия

Агарков Д.А., Бредихин С.И. - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

Чичиров А.А. - Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Россия

Субчева Е.Н. - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В данной статье рассмотрены различные методы получения водорода в промышленных масштабах. Проведено подробное сравнение методов по эффективности и производительности: паровая конверсия метана, газификация угля, коксование, разложение жидких и газообразных углеводородов, электролиз воды, атомно-водородная энергетика, биотехнологические и альтернативные источники.

Ключевые слова: водород, производство, промышленный масштаб, сравнительный анализ

METHODS FOR OBTAINING HYDROGEN ON AN INDUSTRIAL SCALE. COMPARATIVE ANALYSIS

Shafiev D.R., Trapeznikov A.N., Khokhonov A.A. - PJSC "KAMAZ", Scientific and Technical Center, Naberezhnye Chelny, Russia

Agarkov D.A., Bredikhin S.I. - ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

A.A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

E.N. Subcheva - Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

This article discusses various methods for producing hydrogen on an industrial scale. A detailed comparison of methods in terms of efficiency and productivity was carried out: steam reforming of methane, coal gasification, coking, decomposition of liquid and gaseous hydrocarbons, water electrolysis, atomic-hydrogen energy, biotechnological and alternative sources.

Key words: hydrogen, production, industrial scale, comparative analysis

Водород практически не встречается в природе в чистом виде, его получают из других соединений с помощью различных методов. Существует множество способов получения водорода, и это является одним из основных преимуществ водородной энергетики, поскольку снижает зависимость отрасли от отдельных видов сырья и методов производства.

Для получения водорода в промышленных масштабах (т.е. в больших объемах) чаще всего

используются следующие основные методы и источники (рис. 1):

1. из природных топлив (например – метан);
2. электролиз и термическое разложение воды;
3. атомно-водородная энергетика;
4. биотехнологические и альтернативные источники.

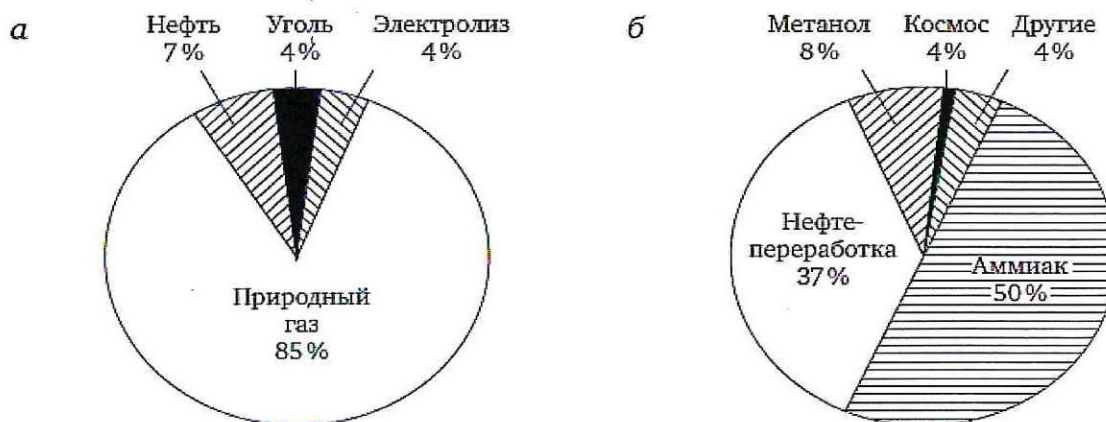


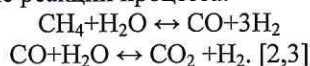
Рис. 1. Структура мирового производства (а) и потребления (б) водорода

Ниже будут подробно рассмотрены приведенные выше методы получения водорода.

1.1 Паровая конверсия метана

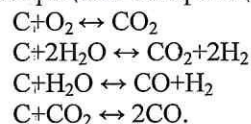
Паровая конверсия метана [1] в настоящее время – наиболее широко используемый метод производства водорода, по этой технологии получается около 85 % водорода, производимого в данный момент мире. Это связано с достаточно высокой (более 80 %) эффективностью процесса его реализации на уровне крупномасштабного производства. В результате стоимость водорода для этой технологии оказывается самой низкой по сравнению со стоимостью водорода, полученного другими методами.

Основные реакции процесса:



1.2 Газификация угля

Является старейшим способом получения водорода [4,5]. Первый газогенератор был построен в Великобритании в 40-х годах XIX века. Получение водорода из угля связано с термическим разложением воды, а уголь используется в качестве энергоресурса и химического реагента, на уголь одновременно действуют водяным паром и кислородом — происходит процесс парокислородной конверсии. Для данного метода характерны большие единичные мощности агрегатов и отсутствие ограничений по потокам энергии. Основные реакции процесса газификации угля:



Основные недостатки методов получения водорода из природных топлив — выбросы в атмосферу больших количеств CO_2 , утилизация которого требует значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов, тем самым существенно повышая стоимость конечного продукта. Кроме этого, являясь идеальным для крупномасштабного производства, метод плохо адаптируется вниз по мощности на установки малой производительности, необходимые для децентрализованного производства водорода (например, для заправочных станций, автономных

энергосистем и так далее). Еще одним недостатком метода является наличие в конечном продукте примесей CO и CO_2 , что предъявляет дополнительные требования к очистке водорода при его использовании в ряде устройств (например, в топливных элементах с водно-щелочным или твердым полимерным электролитом) [2,3].

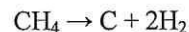
1.3 Коксование

Коксование — это разложение при высокой температуре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих веществ и твердого остатка — кокса. [6,7].

Коксованию могут быть подвергнуты каменные и бурые угли, торф, каменноугольный пек, буроугольная и каменноугольная смола. Газообразные продукты, получаемые при коксовании, наряду с водородом содержат CO , CH_4 , CO_2 , N_2 , водяные пары, летучие газообразные углеводороды. Содержание водорода в газообразных продуктах коксования может существенно различаться — от 20 % об. в торфе, 35 % в буром угле и 50 % в каменном угле, до 80 % в буроугольной и каменноугольной смолах.

1.4 Разложение жидких и газообразных углеводородов

Водород может получаться и при сильном нагревании углеводородов [8,9], например, метана [10]:



Термическое разложение углеводородов может быть проведено различными технологическими методами. Например, углеводороды впрыскивают в расплавленное железо. Происходит распад углеводорода с образованием свободного водорода и растворением углерода в жидком металле. Выделившийся углерод выжигают из железа при продувке расплава воздухом или кислородом. При выжигании углерода тепла получается больше, чем требуется для разложения углеводорода. Избыток тепла используют для получения пара.

2. Электролиз воды

Электролиз — совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами [11].

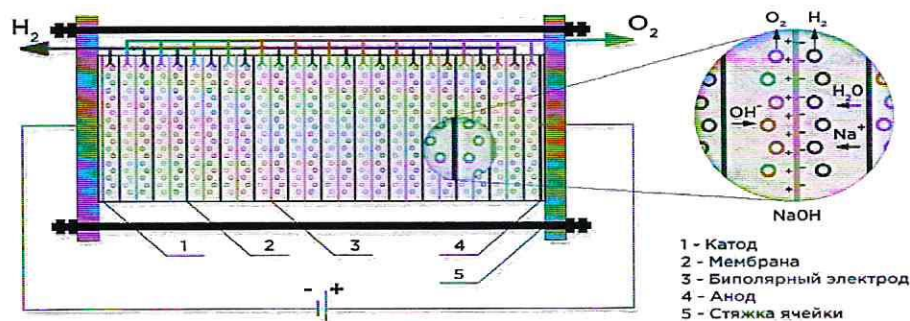


Рис. 2. Принципиальная схема промышленного щелочного электролизера

Деминерализованная вода, используемая в промышленных электролизных установках сама по себе является слабым электролитом, поэтому в нее добавляют сильные электролиты для увеличения проводимости электрического тока. Зачастую выбирают электролиты с меньшим катионным потенциалом, чтобы исключить конкуренцию с катионами водорода: КОН или NaOH [12] (рис. 2).

Общая электрохимическая реакция, протекающая на электродах, выглядит следующим образом:

реакция на аноде: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H} + 4\text{e}^-$ –
выделение кислорода;

реакция на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ –
выделение водорода.

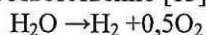
В настоящее время существуют три способа реализации электролизной технологии производства водорода, отличающиеся типом используемого электролита и условиями проведения электролиза (таблица 1).

Табл. 1. Электролиз воды с применением разных типов электролизеров

Тип электролизёра	Энерго- затраты, кВт·ч/м ³ H ₂	Температура, К	Производи- тельность, м ³ /ч H ₂	Давле- ние, МПа	КПД по электрической энергии, %
щелочной	4,5-5,5	370-420	до 500	0,1-5	50-65
с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)	3,5-4,5	310-360	до 100	0,1-15	65-85
с твердым оксидным электролитом (ТОЭ)	2,7-3,5	1000-1170		0,1-3	85-95

2.1 Щелочные электролизеры

Щелочной электролиз – устройство, использующее процесс прохождения электрического тока через раствор электролита (20-30 % раствор КОН или NaOH) от анода к катоду, вследствие которого на них образуются газы: водород и кислород, соответственно [13]:



на катоде $2\text{OH}^- \rightarrow 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

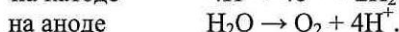
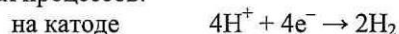
на аноде $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

2.2 Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)

Этот способ производства водорода [14] исторически связан с появлением перфторированной ионообменной мембраны «Nafion» фирмы DuPont. Первые электролизёры с ТПЭ были созданы в 1966 г.

Мембрана таких электролитов – газоплотная полимерная на основе перфторированного углерода, обладает механической прочностью, химической стойкостью и высокой электропроводностью.

Общая химическая формула проходящих на электродах процессов:



Преимуществами электролизеров с ТПЭ перед щелочными являются более высокая эффективность процесса, широкий диапазон и скорость регулирования производительности, короткое время пуска и останова, возможность получать водород более высокой чистоты и давления на выходе, компактность и удобство в эксплуатации, отсутствие токсичной щелочи в устройстве.

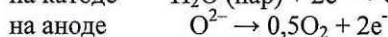
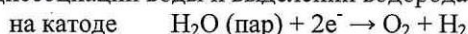
ТПЭ электролизёры кратно дороже водно-щелочных аналогичной производительности, но при

этом экологически чисты и менее энергозатратны, имеют значительно меньшие массогабаритные характеристики, повышенный уровень безопасности, возможность работы в нестационарных режимах, простое обслуживание. Важной особенностью систем электролиза воды с помощью ТПЭ является то, что чистота производимого водорода соответствует качеству газов, требующегося для использования в топливных элементах с ТПЭ. При этом и сами электролизные системы на основе ТПЭ предъявляют более жесткие требования к чистоте подаваемой воды.

Оценка, сделанная исходя из одного и того же срока службы (около 5 лет), показывает, что стоимость водорода, произведенного методом электролиза с ТПЭ, даже меньше, чем стоимость водорода, произведенного методом щелочного электролиза, особенно если принять во внимание стоимость зданий, вспомогательного оборудования, затраты на очистку водорода и утилизацию щелочного раствора.

2.3 Электролизеры с твердооксидным электролитом (ТОЭ)

Высокотемпературный электролиз водяного пара проводится в ячейках с твердым электролитом на основе диоксида циркония, модифицированных гетеровалентными добавками оксидов некоторых редкоземельных элементов для увеличения его электропроводности [15]. Подобный электролит обладает анионной проводимостью – ток через него переносится ионами кислорода, образующимися при диссоциации воды и выделении водорода на катоде:



Водород отводится из катодного пространства вместе с неразложившимся паром. Процесс электролиза водяного пара проходит при значительно более низком напряжении по сравнению с электролизом водных растворов. Однако жесткие условия работы затрудняют подбор достаточно стойких в условиях анодной поляризации материалов для анода и создание надежной ячейки анод-электролит-катод, выдерживающих изменение температуры от комнатной до рабочей электролиза.

При реализации этого процесса создается возможность резкого сокращения расхода электроэнергии на производство электролитического водорода – не вся энергия должна поступать в виде электричества, часть энергии можно подводить в виде тепла, причем чем выше рабочая температура цикла, тем большая доля тепловой энергии может в нем быть подведена из внешнего источника, полученная, например, за счет сжигания углеводородного топлива, утилизации энергии ядерного реактора или ТЭС, из возобновляемых источников.

К недостаткам электролизёров с твердым оксидным электролитом следует отнести ограниченные возможности регулирования производительности, длительное время пуска и останова, связанные с тем, что керамические элементы электролизера плохо переносят термоциклирование.

Электролизёры с ТОЭ перспективны для получения электроэнергии в стационарных установках, однако существуют они пока только в виде экспериментальных и опытных образцов.

При современном состоянии техники электролиза воды и экономики производства водорода электрохимический метод получения водорода и кислорода для крупных потребителей не может конкурировать с химическими методами, его доля в получении водорода уменьшается за счет роста производства посредством других методов. В настоящее время он является рентабельным для потребителей, предъявляющих высокие требования к чистоте водорода и кислорода, для установок малой мощности, а также при наличии очень дешевой электроэнергии и отсутствии углеводородного сырья.

3. Атомно-водородная энергетика

Ядерная технология обладает практически неограниченными ресурсами дешевой энергии для производства водорода, к тому же при производстве электричества, тепла и водорода ядерная энергетика оказывает наименьшее воздействие на окружающую среду в сравнении с использованием углеродных ресурсов. Используя произведенное ядерной энергией электричество можно, применив электролиз, разделить воду на водород и кислород.

4. Биотехнологические и альтернативные источники

4.1 Получение водорода из биомассы

Водород из биомассы получается термохимическим или биохимическим способом.

При термохимическом способе биомассу нагревают без доступа кислорода до температуры 500-800°C (для отходов древесины), что намного ниже температуры процесса газификации угля. В результате процесса выделяется H_2 , CO и CH_4 .

При биохимическом процессе водород вырабатывают различные бактерии. Для ускорения производства водорода из полисахаридов (крахмал, целлюлоза), содержащихся в биомассе, возможно применение различных энзимов. Процесс проходит при температуре 30 °C при нормальном давлении. Себестоимость процесса около \$2 за килограмм водорода.

4.2 Получение водорода с использованием водорослей

Учёные калифорнийского университета в Беркли (UC Berkeley) в 1999 году обнаружили, что если водорослям не хватает кислорода и серы, то процессы фотосинтеза у них резко ослабевают, и начинается активная выработка водорода. Водород может производить группа зелёных водорослей, например, *Chlamydomonas reinhardtii*. Водоросли могут производить водород из морской воды или канализационных стоков.

4.3 Получение водорода из твердых бытовых отходов

Разрабатываются различные новые технологии производства водорода. Например, Лондонское Водородное Партнёрство опубликовало исследование о возможности производства водорода из муниципального мусора.

Для сравнения альтернативных процессов нужно рассмотреть экономические затраты. Паровая конверсия метана и газификация угля, однако, остаются наиболее дешевым источником водорода. Переход к электролизу или термохимическим циклам достаточно длительный и дорогостоящий процесс.

В заключении приведены приблизительные оценки сравнительной стоимости некоторых способов получения водорода [16, 17]:

Технология получения водорода	Стоимость, USD за 1 кг H_2
Паровая конверсия метана	1,5-3
Газификация угля	2-2,5
Электролиз воды	>4
Солнечный и фото-электролиз воды	>4,5
Из биомассы	5-7
Высокотемпературный электролиз воды (АЭС)	7,5

Источники:

1. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*, Volume 35, Issue 1, January 1989, Pages 88-96
2. Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа. Водород в энергетике: учеб. пособие, 2014.

3. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение : справочник. М. : Химия, 1989.
4. Gary J. Stiegel, Massood Ramezan, Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, *International Journal of Coal Geology*, Volume 65, Issues 3–4, 2006, Pages 173-190, ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.002>.
5. Calin-Cristian Cormos, Fred Starr, Evangelos Tzimas, Stathis Peteves, Innovative concepts for hydrogen production processes based on coal gasification with CO₂ capture, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 4, 2008, Pages 1286-1294, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.048>.
6. <https://neftegaz.ru/science/chemistry/332059-tehnologiya-proizvodstva-neftyanogo-koksa-i-ispolzuemoe-v-promyshlennosti-syre/>
7. J. Kim, H. Choi, J. Lim, Y. Rhim, D. Chun, S. Kim, S. Lee, J. Yoo, Hydrogen production via steam gasification of ash free coals, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 14, 2013, Pages 6014-6020, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.058>.
8. D. Hirsch, A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 1, 2004, Pages 47-55, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00048-X).
9. Naresh Shah, Devadas Panjala, and Gerald P. Huffman, Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane, *Energy Fuels* 2001, 15, 6, 1528–1534, Publication Date: November 3, 2001, <https://doi.org/10.1021/ef0101964>
10. Tiina Keipi, Henrik Tolvanen, Jukka Konttinen, Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies, *Energy Conversion and Management*, Volume 159, 2018, Pages 264-273, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>.
11. http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4474.html
12. <https://general-gas.ru/info/elektroliz-vody-v-promyshlennykh-generatorakh-vodoroda/>
13. W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb, Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 17, Issue 9, 1992, Pages 699-705, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90090-J](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90090-J).
14. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 10, 2008, Pages 2748-2756, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.018>.
15. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 9, 2008, Pages 2337-2354, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>.
16. <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>
17. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geoconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473-480.