

УДК 621.6

Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Рыбина Е.О.

ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА. ВОДОРОДНЫЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ

Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.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

Рыбина Е. О. - Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В настоящей работе рассмотрены основные технологии хранения водорода и водородные накопители энергии. Методы, рассмотренные в данной статье, можно условно разделить на физические и химические. В работе приводится подробное сравнение технических параметров данных методов.

Ключевые слова: водород, хранение, водородные накопители энергии.

HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES. HYDROGEN ENERGY STORERS

Khokhonov A.A., Shaikhatdinov F.A., Bobrovsky V.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

Rybina E.O. - Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev, Moscow, Russia

In this paper, the main technologies for hydrogen storage and hydrogen energy storage are considered. The methods discussed in this article can be roughly divided into physical and chemical. The paper provides a detailed comparison of the technical parameters of these methods.

Key words: hydrogen, storage, hydrogen energy storage.

Экономически эффективное и удобное хранение водорода – это одно из основополагающих направлений в водородной энергетике. Это направление актуально во всех сферах мировой энергетики. На Рис. 1 представлены сферы применения водорода.

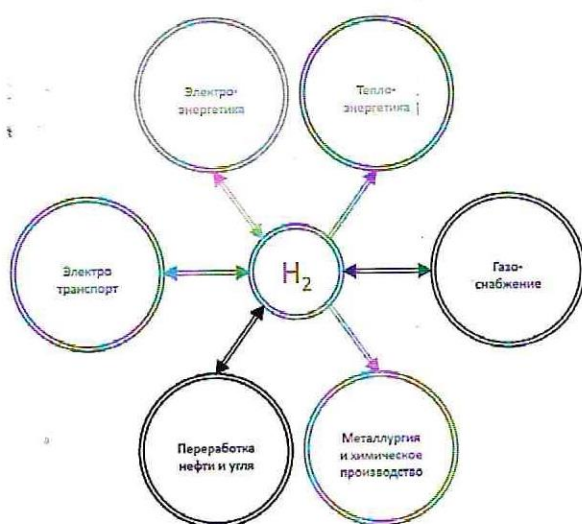


Рис. 1. Сферы применения водорода в мировой энергетике

Создание компактных надежных и недорогих систем хранения водорода является ключевой проблемой развития водородной энергетики. Водород имеет существенные отличия по химическим, физическим и термодинамическим свойствам от традиционных первичных источников энергии, это обуславливает ограничения на выбор методов хранения. В жидком и твердом состояниях водород более чем на порядок легче воды и на порядок легче бензина.

Выделяют два основных метода хранения водорода: физический и химический.

Физический метод.

В основе метода лежат физические процессы – это компрессирование и сжижение. На сегодняшний день данные разновидности физического метода реализованы в следующем виде.

Сжатый газообразный водород:

- газовые баллоны (рис. 2);
- стационарные массивные системы хранения (рис. 2);
- хранение в трубопроводах;
- стеклянные микросферы.

Жидкий водород: стационарные и транспортные криогенные контейнеры.

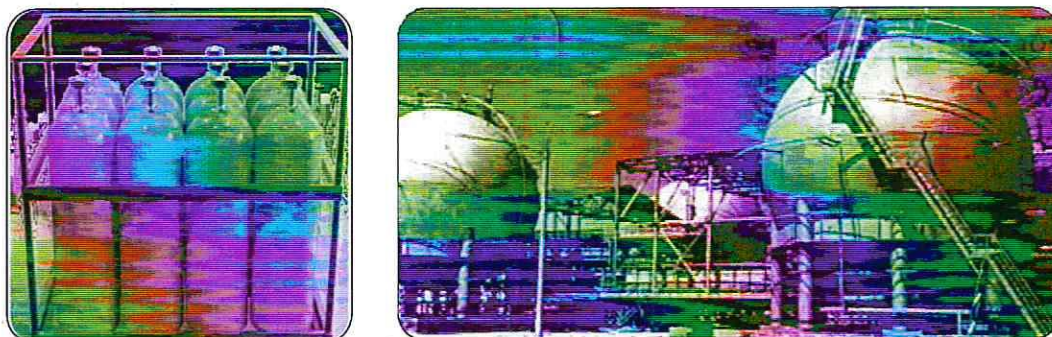


Рис. 2 Хранение водорода в газообразном и жидком виде

Химический метод или связанное хранение.

Хранение водорода обеспечивается физическими или химическими процессами его взаимодействия с некоторыми материалами. Данные методы характеризуются сильным взаимодействием молекулярного либо атомарного водорода с материалом среды хранения и реализуются в следующих формах:

Адсорбционный водород (высокопористые материалы):

- цеолиты и родственные соединения;
- мезопористые материалы [1];
- углеводородные наноматериалы [2].

Абсорбция в объеме материала (металлогидриды, рис. 3) [3].

Химическое взаимодействие:

- алонаты;
- фуллерены и органические гидриды;
- аммиак [4];
- губчатое железо [5];
- водореагирующие сплавы на основе алюминия и кремния.

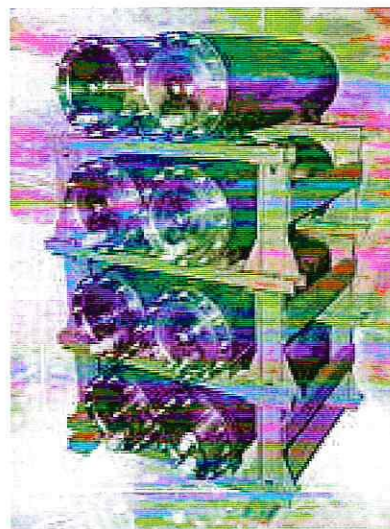


Рис. 3. Металлогидридный накопитель водорода

Ниже приводится сравнительная таблица с различными параметрами разнообразных методов хранения водорода.

Табл. 1. Характеристики способов хранения водорода

Метод хранения	Содержание масс. %	Объемная плотность, $\text{кгH}_2/\text{м}^3$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, атм.	Состояние водорода	Особенности хранения
Газообразный водород под давлением	100	40	20	800	Молекулы H_2	Баллон-легкий (полимерный или композитный)
Жидкий водород	100	70	-252	1	Молекулы H_2	Потеря водорода (испарение)
Адсорбционный водород	0,05-2	1-20	-80	10-100	Адсорбированные молекулы H_2	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс – обратимый
Обратимые гидриды	2-7	100-120	20-300	1-100	Атомы H	Процесс – обратимый
Комплексные гидриды металлов	7-18	100-150	>100	1	Комплексы с H: $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{BH}_4]^-$	Десорбция – при высоких температурах, абсорбция – при высоких давлениях
Легкие металлы и их гидриды	10-30	120-150	20	1	Ионы H	Выделения водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс – необратимый

Табл. 2. 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)	$5,6 \times 10^{19}$	$1,3 \times 10^{22}$	$2,3 \times 10^{22}$	$4,2 \times 10^{22}$	$10,7 \times 10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					

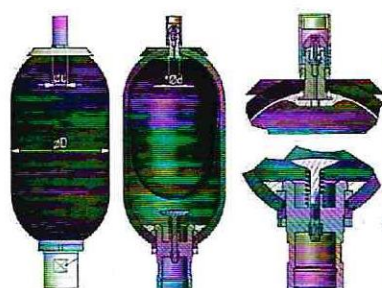
Из всех представленных методов хранения наиболее предпочтительным способом хранения является связанное хранение. Перспективность такого способа определяется следующими особенностями:

- накопление водорода в составе гидридов, используемых как промежуточный продукт при транспортировке и хранении;
- генерация водорода непосредственно в месте его потребления;
- использование принципа аккумулятора с возможностью многократной зарядки и разрядки без замены сорбентов;

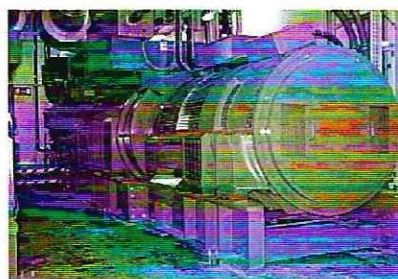
- возможность практически неограниченного во времени бездренажного хранения водорода;
- относительно низкие давление и температура в процессе эксплуатации.

Недостатками такого способа являются большая удельная масса системы хранения и относительно высокая стоимость.

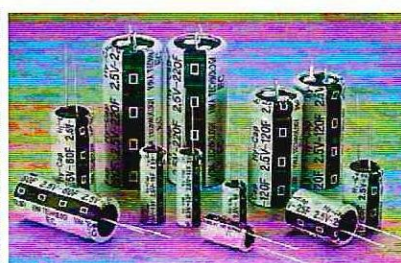
В качестве систем аккумулирования и последующей выработки электроэнергии рассматриваются различные типы накопителей, такие как: механически-потенциальные, накопители водорода, электрохимические аккумуляторы, суперконденсаторы и другие (Рис. 4).



Гидроаккумуляторы



Кинетический накопитель



Суперконденсаторы (нонисторы)

Рис. 4. Различные способы хранения водорода

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 (аналог саморазряда для аккумуляторов), что недостижимо для химических источников тока, высокая плотность хранения энергии и малые капитальные затраты по сравнению с гидроаккумулирующими электростанциями (ГАЭС) и плавучими атомными электростанциями (ПАЭС).

Водородное накопление энергии рассматривается в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку (вторичный источник электроэнергии). Относительно применения с

возобновляемыми источниками энергии (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). Подобная система рассматривается в качестве буфера между электрической сетью и ВИЭ и предназначена не только для долговременного хранения энергии, но и для сглаживания существенных изменений мощности генерации, связанных с переменным характером ВИЭ.

Из чего же могут состоять буферы? Наиболее перспективные для аккумулирования водорода металлические материалы — металлы, интерметаллические соединения и сплавы —

представлены в табл. 3. Там же приведены рабочие интервалы давлений и температур, при которых происходит обратимое гидрирование, а также содержание водорода в гидридных фазах. 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. 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.

Согласно докладу [5] на рис. 5 представлена структура дорожной карты по развитию рынка систем накопления электроэнергии (СНЭ) в России из которого видно, что водородная энергетика занимает ключевое место в развитии этого направления.

Также ниже сформированы необходимые конкурентоспособные требования к российским производителям в водородной сфере (рис. 6).

Табл. 3. Характеристики материалов для аккумуляирования 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, Mn, 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 ₂ B (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

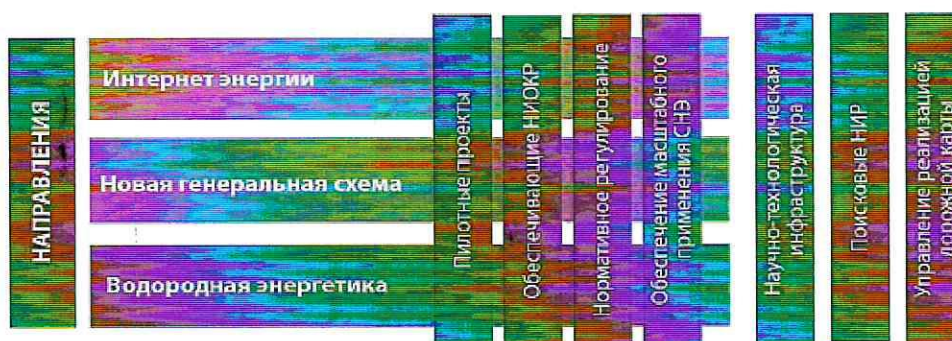


Рис. 5. Структура дорожной карты по развитию рынка систем накопления электроэнергии в России

Технико-экономический параметр	Единицы	Значение
Экспорт водорода		
Энергетическая эффективность (удельный расход энергии) выработки водорода (power-to-gas)	кВт·ч/Нм ³	<4,5
Массовое содержание водорода в носителе и/или системе хранения	%	>6,1
Удельная стоимость производства и транспортировки водорода на ЖЦ (удельная стоимость)	Долл. США/Нм ³	<0,3

Рис. 6. Требования к перспективным СНЭ российского производства для различных сфер применения

Для развития рынка водородных накопителей энергии начинать нужно с пилотных проектов. К примеру, фирма ООО «Градиент Килби», находящаяся в г. Иннополис, предлагает запастись избыток сгенерированной солнечной (ветряной, гидро-) электростанцией энергии. В качестве накопителя энергии применяется жидкий органический носитель водорода (ЛОНС). Главным промежуточным компонентом является вода, весь процесс экологичен и не выделяется токсичных элементов. Водород переходит и, наоборот, высвобождается из соединения ЛОНС путем каталитического гидрирования и дегидрирования. Жидкостью-носителем является N-этилкарбазол.

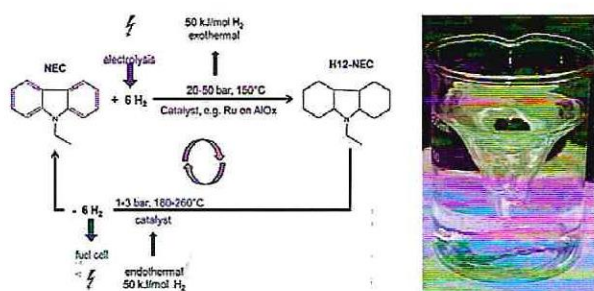


Рис. 7. Цикл взаимодействия жидкости –носителя (N-этилкарбазола)

Преимущества данного решения:

- полностью обратимый процесс гидрирования и дегидрирования;
- водород в соединении с жидким органическим носителем не летуч;
- высокая чистота водорода;
- уменьшение объема хранения водорода;
- полный контроль процесса гидрирования и дегидрирования;
- безопасность, невоспламеняемость;

С применением указанной выше технологии был разработан проект офисного комплекса с запасом электроэнергии 15,75 МВт*ч. Накопитель энергии (рис. 8) сочетает в себе технологию электролиза, топливных элементов и хранения водорода в органической жидкости.

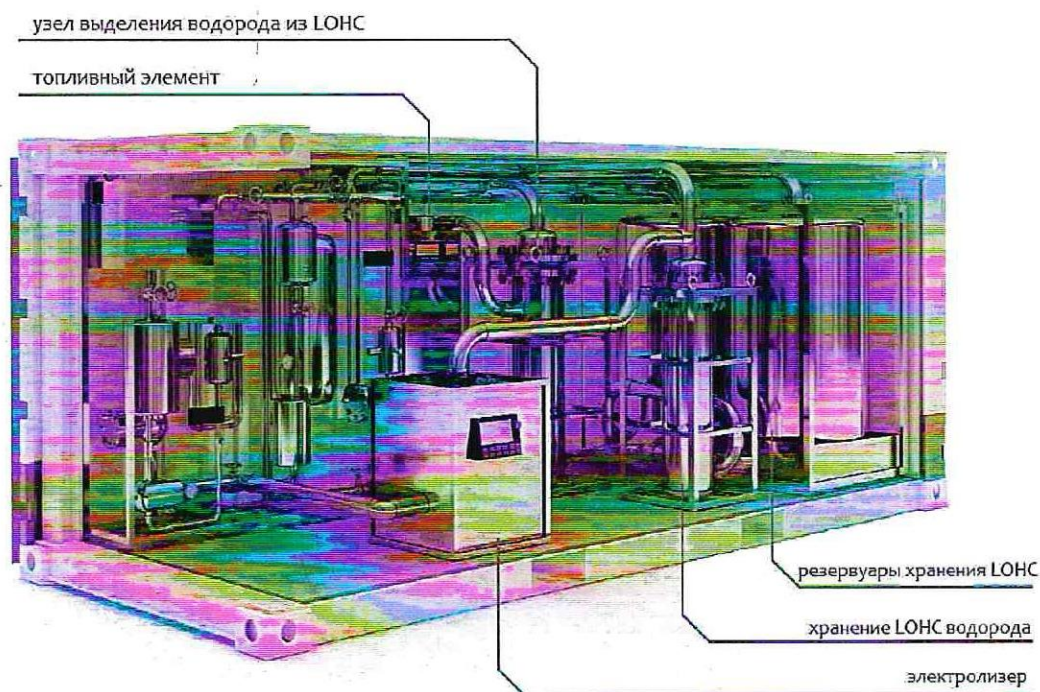


Рис. 8. Система накопления энергии

В небольшом городке Манилла (Manilla) в австралийском штате Новый Южный Уэльс началась реализация проекта по хранению энергии в «твердотельном водороде». Проект Manilla Community Solar, предполагающий перевод местного сообщества на энергию Солнца, включает в себя солнечную электростанцию мощностью 4,5 МВт,

литий-ионный накопитель энергии мощностью/емкостью 4,5 МВт/4,5 МВт*ч и водородную систему накопления энергии (СНЭ) мощностью 2 МВт и ёмкостью 17 МВт*ч. Проект поддержан грантом правительства штата в размере 3,5 млн. австралийских долларов. Избыточная солнечная энергия в Манилле будет

преобразовываться в H_2 , который будет храниться в твердом материале, называемом борогидридом натрия ($NaBH_4$). Данный материал может впитывать водород, как губка, а затем выделять H_2 обратно. Выпущенный обратно водород направляется в топливный элемент для выработки электроэнергии. Система позволяет экономно хранить водород при высокой плотности и низком давлении без необходимости энергоемкого сжатия или сжижения. Хранилище представляет собой стандартные 20-футовые контейнеры, которые могут транспортироваться в обычном порядке.

Выводы

В данной работе рассмотрены основные физические и химические методы хранения водорода. Проведено подробное сравнение технических характеристик данных методов хранения. Показано, что наиболее перспективным из рассмотренных является хранение в связанном виде.

Список литературы

1. F.Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 27, Issue 2, 2002, Pages 193-202, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00103-3).
2. Kaisheng Xia, Qiuming Gao, Chundong Wu, Shuqing Song, Meiling Ruan, Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3, Carbon, Volume 45, Issue 10, 2007, Pages 1989-1996, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.002>.
3. Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 9, 2007, Pages 1121-1140, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
4. Asbjørn Klerke, Claus Hviid Christensen, Jens K. Nørskov and Tejs Vegge, Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, J. Mater. Chem., 2008, 18, 2304-2310
5. Dimitri Mignard, Colin Pritchard, A review of the sponge iron process for the storage and transmission of remotely generated marine energy, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 18, 2007, Pages 5039-5049, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.032>.
6. Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа Водород в энергетике Учебное пособие Издательство Уральского федерального университета, 2014. – 230с.
7. Доклад в Ганновере в 2013 году «Введение в водородную энергетику и топливные элементы» И.К. Ландграф «Филиал ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский гос. Научный центр»
8. Лекция профессора Ю.А. Добровольского Топливные элементы для транспорта: прошлое, настоящее, будущее. 2014 г.
9. 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.
10. Ю. Удальцова, Д. Холкина Центр стратегических разработок. Экспертно-аналитический доклад «Рынок систем накопления электроэнергии в России: Потенциал развития», 2018г.
11. <https://gradientkilby.ru/>
12. Д.Р. Алтунбаев, Д.А. Паслов Магистерская диссертация на тему: «Водородная система автономного энергообеспечения малой мощности»
13. Б.П. Тарасов Возможность применения металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода на автотранспорте. АО «СКТБЭ»-ИПХФ РАН-ЦК НТИ.
14. А.В. Долголаптев «О перспективах массового рыночного применения водорода на транспорте и в энергетике» презентация НТ АНО «ЦВЭТ»
15. Л.М. Кустов «Перспективные материалы для хранения водорода» Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
16. <https://renen.ru/hranenie-solnechnoj-energii-v-tvyordom-vodorode/>
17. Б.П. Тарасов «Хранение водорода для накопления энергии» Презентация ИПХФ РАН Черногловка.
18. 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.