МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетический факультет

Кафедра «Промышленная теплоэнергетика и теплотехника»

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

по дисциплине «Научно-исследовательский семинар»

Тема: «Литературный обзор по теме диссертации «»

|  |  |
| --- | --- |
| Исполнитель: | магистрант энергетического факультета  группа 50626021  Калий Виктория Андреевна |

|  |  |
| --- | --- |
| Руководитель работы: | д.т.н., профессор  Седнин Владимир Александрович |

Минск 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетический факультет

Кафедра «Промышленная теплоэнергетика и теплотехника»

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

**к курсовой работе**

по дисциплине «Научно-исследовательский семинар»

Тема: «Литературный обзор по теме диссертации»

|  |  |
| --- | --- |
| Исполнитель: | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Калий В.А.  (подпись)  магистрант группы 50626021 |

|  |  |
| --- | --- |
| Руководитель работы: | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Седнин В.А.  (подпись) |

Минск 2021

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ГЛОССАРИЙ 4](#_Toc90547413)

[ВВЕДЕНИЕ 6](#_Toc90547414)

[1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВИДА ТОПЛИВА. КРИТЕРИИ ИДЕАЛЬНОГО ТОПЛИВА 7](#_Toc90547415)

[1.1 Критерии «идеального» топлива 7](#_Toc90547416)

[1.2 Характерные особенности использования водорода в качестве топлива 7](#_Toc90547417)

[2 ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АММИАК В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА 9](#_Toc90547418)

[3 ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНЦИКЛОГЕКСАН-ТОЛУОЛ-ВОДОРОД (МТВ) В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА 16](#_Toc90547419)

[3.1 Описание системы с использованием МТВ 16](#_Toc90547420)

[3.2 Описание рассчитываемой схемы 19](#_Toc90547421)

[4 СРАВНЕНИЕ МТВ, ЖИДКОГО H2 И АММИАКА 22](#_Toc90547422)

[5 ВОДОРДНЫЕ СИСТЕМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛЮМИНИЯ 22](#_Toc90547423)

[5.1 Алюминий как источник получения водорода 22](#_Toc90547424)

[5.2 Алюминий-воздушные батареи 26](#_Toc90547425)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 29](#_Toc90547426)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 30](#_Toc90547427)

ГЛОССАРИЙ

Альтернативное топливо – любое топливо, используемое в двигателях внутреннего сгорания, кроме бензина или дизельного топлива. Альтернативные виды топлива включают: природный газ (сжатый), пропан (сжиженный нефтяной газ - *LPG*), водород, полученный из биологической массы, биодизель, спирт (включая этанол и метанол), спиртовые смеси с бензином или другими видами топлива, электроэнергия [1].

Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) – источники получения энергии из постоянно восстанавливаемых природных процессов (энергии солнца, ветра, естественного движения водных потоков (гидроэнергия), древесного топлива, иных видов биомассы, биогаза, тепла земли) [2].

Гидроочистка – процесс химического превращения органических веществ нефтяных фракций под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых и азотистых соединений в товарных нефтепродуктах. Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также гидрокрекинг углеводородов. Наиболее распространённый процесс нефтепереработки [3].

Крекинг – это процесс деструктивной переработки нефти или ее фракций, проводимый для увеличения выхода легких продуктов и повышения их качества [4].

Топливные элементы (ТЭ) – это электрохимические устройства, использующие водород, моноксид углерода либо газообразные органические топлива и кислород воздуха для производства электрической и тепловой энергии [5].

Скрытая теплота плавления – теплота, поглощаемая или выделяемая веществом при фазовом превращении (вещества) при постоянной температуре - из твердого состояния в жидкое или из жидкого в газообразное. Когда тает лед, его температура остается неизменной до тех пор, пока он полностью не превратится в воду. Теплота, необходимая для этого, называется скрытой теплотой плавления [11].

Скрытая теплота парообразования – количество энергии, которую одна единицы жидкости поглощает при переходе от жидкого состояния к парообразному или отдает при переходе от парообразного состояния к жидкому [12].

Критическая температура – предельная температура равновесного сосуществования двух фаз (жидкости и ее пара), выше которой эти фазы неразличимы [13].

1. Критическое давление – давление вещества (или смеси веществ) в его критическом состоянии. При давлении ниже критического давления система может распадаться на две равновесные фазы – жидкость и пар [14].

Сжимаемость – способность вещества изменять свой объём под действием всестороннего давления [15].

Каталитические реакции – реакции, протекающие в присутствии катализаторов [16].

Cинтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода [17].

Эндотермическая реакция – химическая реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты [18].

Экзотермическая реакция – химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты [19].

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших особенностей развития современного мира является повышенное внимание мирового сообщества к проблемам рациональности и эффективности использования энергоресурсов, внедрения технологий энергосбережения и поиска возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

В современных условиях углубления проблем мировой экономики развитие возобновляемой энергетики в мире приняло ускоренный характер. Скорее всего, в течение ближайшего десятилетия заложенная тенденция не просто сохранится, но и будет иметь повышательную динамику, что связано, прежде всего, с нарастающими в энергетике многофакторными кризисными явлениями глобального характера.

С одной стороны, процессы глобального масштаба обусловлены ограниченностью и исчерпанием геологических запасов основных видов топливных ресурсов – нефти и газа, что приводит к неизбежному росту цен на них. С другой стороны, возрастает негативное влияние экологических факторов, вызванных последствиями жизнедеятельности человека. Однако не стоит забывать, что ВИЭ так же оказывают негативное влияние на окружающую среду. Эксплуатация станций, производящих энергию с помощью возобновляемых энергетических источников, связанна с изъятием из обращения значительных земельных участков и, вероятно, в будущем будет сопровождаться теми или иными негативными последствиями для окружающей среды: изменениями ландшафтов (ветряки, солнечные батареи), повышенный уровень шума (ветряки), загрязнение почв (геотермальные энергоустановки и установки, работающие на биомассе), губительными воздействиями на другие природные ресурсы (приливно-отливные электростанции).

Одним из вариантов решения проблемы энергопотребления является использование альтернативных видов топлива. К ним относятся: биодизель, денатурированный, метиловый и бутиловый спирт, водород, сжатый и сжиженных природный газ, пропан, метан, биомассу и биогаз из органических отходов.

Целью данной работы является изучение вариантов решения проблем использования энергоресурсов путем применения альтернативных энергоносителей на базе водорода.

В этой курсовой работе провидится сравнительный анализ аммиака, метанциклогескан-толуола и алюминия как альтернативных носителей водорода. Приведены и проанализированы преимущества и недостатки каждого альтернативного энергоносителя.

1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВИДА ТОПЛИВА. КРИТЕРИИ ИДЕАЛЬНОГО ТОПЛИВА

1.1 Критерии «идеального» топлива

Оптимальный путь определения того, какое альтернативное топливо лучше всего удовлетворяет потребностям энергетики, должен начинаться с тщательного и логичного определения характеристик «идеального» топлива. Затем важнейшей задачей становится оценка каждого варианта альтернативного топлива относительно следующих критериев идеального топлива [8]:

* практическое применение (существует и хорошо изучено оборудование, в котором его можно использовать);
* уже созданы значительные системы их хранения и доставки;
* производится из любого природного источника энергии (например, ветра, биомассы, солнца, атомной энергии и т.д.);
* рентабельность по сравнению с бензином, природным газом, батареями, биотопливом и т. д;
* экологичность;
* безопасность.

1.2 Характерные особенности использования водорода в качестве топлива

Водород – один из перспективных видов альтернативного топлива, который можно получать из различных энергетических источников. В настоящее время водород используется в нефтепереработке для гидроочистки, для производства аммиака, пластмасс, метанола, в стекольной и электронной промышленности. Также водорода является одним из вариантов ракетного топлива. Популярно использование транспорта на топливных элементах, в которых производится электричество с использованием водорода.

Использование водорода в качестве транспортного топлива на сегодняшний день находится в зачаточном состоянии, многие структуры работают над экологически чистым, экономичным и безопасным производством и распределением водорода и его использовании в электромобилях, которые работают на топливных элементах.

Доставка водорода по трубопроводу является самым оптимальным решением для его эффективной транспортировки. Для этого требуются высокие капиталовложения. Поэтому трубопроводы вряд ли будут использоваться на ранних стадиях перехода к водородной энергетике. На этом этапе будут преобладать другие варианты получения и транспортировки. Перевозка сжатого водорода автомобильным или железнодорожным транспортом очень дорога. Цистерны с жидким водородом дешевле, но сжижение связано со значительными потерями в энергии и расходах (в настоящее время для его сжижения требуется более 30% энергии, содержащейся в водороде). Распределенное производство, безусловно, будет играть важную роль, но капиталовложения могут ограничить их эффективность. Так что изучаются и другие, более бюджетные варианты.

Водород, как правило, хранится в сжатом газообразном состоянии, сниженном. Так же есть вариант хранения в абсорбированном виде. Этот вариант наиболее перспективный. Основные проблемы, которые возникают при его хранении – это химические и физические свойства водорода. Возникает большая проблема для хранения водорода из-за его низкой объемной плотности как в сжатом виде, так и жидком. Это ограничение наиболее сильно ощущается в области хранения на борту судна, но оно также создает проблемы при транспортировке и распределении водорода. Низкая плотность энергии водорода, возможно, является одним из самых серьезных препятствий на пути внедрения транспортных средств на водородных топливных элементах.

Водород не соответствуют критерию о производстве его из любого природного источника энергии.

Использование водорода станет экономически выгоднее, чем использование бензина, когда его цена упадет примерно до значения в 3$ за 1 кг.

Водород не считается экологически чище бензина. Его производство зависит от технологии. Классический подход заключается в получении водорода из природного газа. При его получении выделяется большое количество *CO*2. Таким образом, использование водорода в качестве топлива может быть более вредным, чем использование бензина.

«Носитель водорода» является одним из вариантов хранения и транспортировки водорода. Носителем называется материал, который отличен от молекулы *H*2 и может использоваться для его переноса. К таким материалам выдвигаются дополнительные требования: получение водорода должно быть относительно простым, с наименьшим потреблением энергии и не требовать больших затрат. Если обратить внимание на такие вещества, как метан или этанол, они имеют прочные химические связи между углеродом и водородом и рассматриваются как сырье для производства водорода, а не как носители водорода.

Были изучены и в настоящее время исследуются ряд химических, твердотельных и других подходов, которые могут привести к более высокой плотности запасенной энергии. Однако мало внимания уделяется возможности использования жидкого безводного аммиака, *NH*3, в качестве среды для хранения водорода на борту транспортных средств или для использования в качестве среды распределения.

Сопоставим критерии идеального топлива с характеристиками аммиака, метанциклогесан-толуола и алюминия.

2 ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АММИАК В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА

Попробуем объяснить причины выбора данного вида топлива в качестве альтернативы водороду. Также проанализируем и взвесим преимущества и недостатки использования аммиака.

Аммиак соответствует нескольким требуемым характеристикам, которые предполагают его использование в качестве среды для хранения водорода. Во-первых, его можно разжижать в нестрогих условиях. Давление паров аммиака при комнатной температуре составляет 9,2 бар. Его физические свойства аналогичны свойствам пропана. Это означает, что аммиак можно хранить в простом и бюджетном сосуде под давлением. Во-вторых, аммиак имеет большую массовую долю водорода. Водород составляет 17,7 % от массы аммиака. Когда эти два фактора объединяются, в результате получается жидкость, которая просто содержится, с объемной плотностью водорода примерно на 45% выше, чем у жидкого водорода. Аммиак можно разложить (крекировать) на катализаторе, чтобы получить желаемое топливо – водород (*H*2) вместе с азотом (*N*2), нетоксичный, не парниковый газ.

Кроме того, аммиак может быть отличным «переходным» топливом. Его можно сжигать непосредственно в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) без выбросов углерода, преобразовывать в электричество непосредственно в щелочном топливном элементе или подвергать крекингу для получения водорода для нещелочных топливных элементов [8].

Некоторые физические и химические свойства аммиака перечислены в следующей таблице ниже.

Таблица 2.1 – Характеристики аммиака

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Содержание водорода | | | | | |
| Массовая доля водорода | 17,5 | % | Объемная плотность | 0,105 | кг/л |
| Твердая фаза | | | | | |
| Температура плавления | -78 | °С | Скрытая теплота плавления | 337,37 | кДж/кг |
| Жидкая фаза | | | | | |
| Давление пара (21 °C) | 8,88 | бар | Плотность жидкой фазы | 682 | кДж/м3 |
| Температура кипения | -33,5 | °С | Скрытая теплота парообразования | 1371,2 | кДж/кг |
| Критическая температура | 132,4 | °С | Критическое давление | 112,8 | бар |
| Паровая фаза | | | | | |
| Плотность газа (1 атм при температуре кипения) | 0,86 | кДж/м3 | Плотность газа  (1 атм при 15 °С) | 0,73 | кДж/м3 |
| Сжимаемость | 0,99 |  | Удельная плотность | 0,599 |  |

Аммиак обычно получают в результате каталитической реакции азота и водорода. Несмотря на то, что технологический процесс с годами улучшился, основные химические процессы идентичны процессу, разработанному в начале 20-го века.

*N*2 + 3*H*2 → 2*NH*3

∆*H* = - 92 кДж/моль

Реакцию обычно проводят на железных катализаторах при температурах около 400-600 °C и давлениях от 200 до 400 атмосфер. На практике синтез аммиака обычно сочетается с производством водорода для повышения эффективности. Водород обычно получают из природного газа, но его также можно производить из других видов топлива, таких как нефтяной кокс или биомасса. Это сырье обычно газифицируется с образованием синтез-газа (*CO* и *H*2), который затем может реагировать с водой и азотом с образованием аммиака [8].

Современные технологии, основанные на использовании природного газа в качестве сырья, позволяют достигнуть всего показателя лишь в 6,8·106Гкал/т. С учетом энергоемкости аммиака преобразование природного газа в *NH*3 дает около 60-65% от потребляемой энергии.

Аммиак также можно производить из другого сырья, но производство не будет таким же эффективным или дешевым, как получение *NH*3 на основе природного газа.

Альтернативное сырье обычно газифицируется с образованием *CO*, а реакция преобразования водяного газа используется для производства водорода из *CO*.

Разделение аммиака – это просто реакция синтеза.

2*NH*3 → *N*2 + 3*H*2

∆*H* = 46 кДж / моль

Стоит обратить внимание на то, что эта реакция эндотермическая. Температура, необходимая для эффективного разделения, зависит от катализатора. Существует множество материалов, которые оказались эффективными, но для некоторых (например, никелевых катализаторов на носителе) требуются температуры выше 1000 °C. Другие обладают высокой эффективностью преобразования при температурах в диапазоне 650-700 °C. Поскольку эти температуры значительно превышают рабочие температуры топливных элементов с протонообменной мембраной, часть топлива или, возможно, продувочного газа топливных элементов необходимо сжечь для поддержания эффективной реакции.

Теоретическая адиабатическая эффективность термокаталитической реакции составляет около 85% по отношению к энергии выделившегося водорода. Если бы не было другого источника энергии, по крайней мере 15% доступной водородной энергии пришлось бы сжигать, чтобы обеспечить теплоту реакции. Конечно, для преодоления тепловых потерь в установке по разделению потребуется дополнительная энергия. Поскольку реакция происходит при высокой температуре, это тепло, вероятно, будет выделяться от сгорания аммиака или водорода в бортовых системах хранения.

Условия разделения, используемые в реальных процессах, предполагают компромисс между стоимостью процесса при более высоких температурах и стоимостью удаления непрореагировавшего аммиака. Поскольку для топливных элементов с протонно-электролитной мембраной требуется концентрация аммиака ниже 0,1·10-6 %, потребуется глубокая очистка. Даже при 900 °C расчеты равновесия показывают 1500·10-6 % непрореагировавшего *NH*3 при 10 бар.

Таблица 2.2 – Зависимость количества непрореагировавшего от температуры и давления

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура, °С | Непреобразованный аммиак (1 бар) | Непреобразованный аммиак (10 бар) |
| 400 | 0,88 % | 7,91 % |
| 500 | 0,26% | 2,55 % |
| 600 | 0,10 % | 1,00 % |
| 700 | 0,047 % | 0,47 % |
| 800 | 0,025 % | 0,25 % |
| 900 | 0,015 % | 0,15 % |

При повышении температуры реактора возникают и другие проблемы. В частности, материалам реактора, таким как катализатор, его носители и контейнер реактора, становится труднее выдерживать воздействие этой среды. При выборе материалов необходимо учитывать, например, склонность материалов к коррозионному растрескиванию под напряжением и высокотемпературной водородной хрупкости, особенно потому, что устройство будет подвергаться колебаниям температуры от температуры окружающей среды до самой высокой рабочая температура. Кроме того, только с точки зрения прочности и стабильности выбор металлических сплавов становится более ограниченным (и, как правило, более дорогим) для высокотемпературных применений. Хотя сплав нержавеющей стали может использоваться при температуре ниже 500 °C, сплав на основе никеля или другой сплав может потребоваться при более высоких температурах. Более высокая рабочая температура, возможно, также потребует большей изоляции, увеличивая массу и объем реактора. Это также может увеличить время, необходимое для того, чтобы реактор начал производить водород с холодного пуска, что является важным параметром для бортовых транспортных средств.

Возможная конструкция реактора разделения аммиака схематически показана на рисунке 2.1. Жидкий аммиак будет перекачиваться из бака для хранения через теплообменник для улавливания отработанного тепла горячих газов, выходящих из реактора. Затем предварительно нагретые газы проходят через печь или каталитическую камеру сгорания, чтобы нагреть их до температур, необходимых для протекания реакции. Поток, образовавшийся при реакции, будет направляться в систему разделения, которая будет оптимизирована для получения очень чистого водорода, при этом остается достаточно водорода с азотом и непрореагировавшим аммиаком для обеспечения тепла для эндотермической реакции разделения. Этот «поток отходов» будет сжигаться для обеспечения тепла реакции и удаления непрореагировавшего аммиака [8].

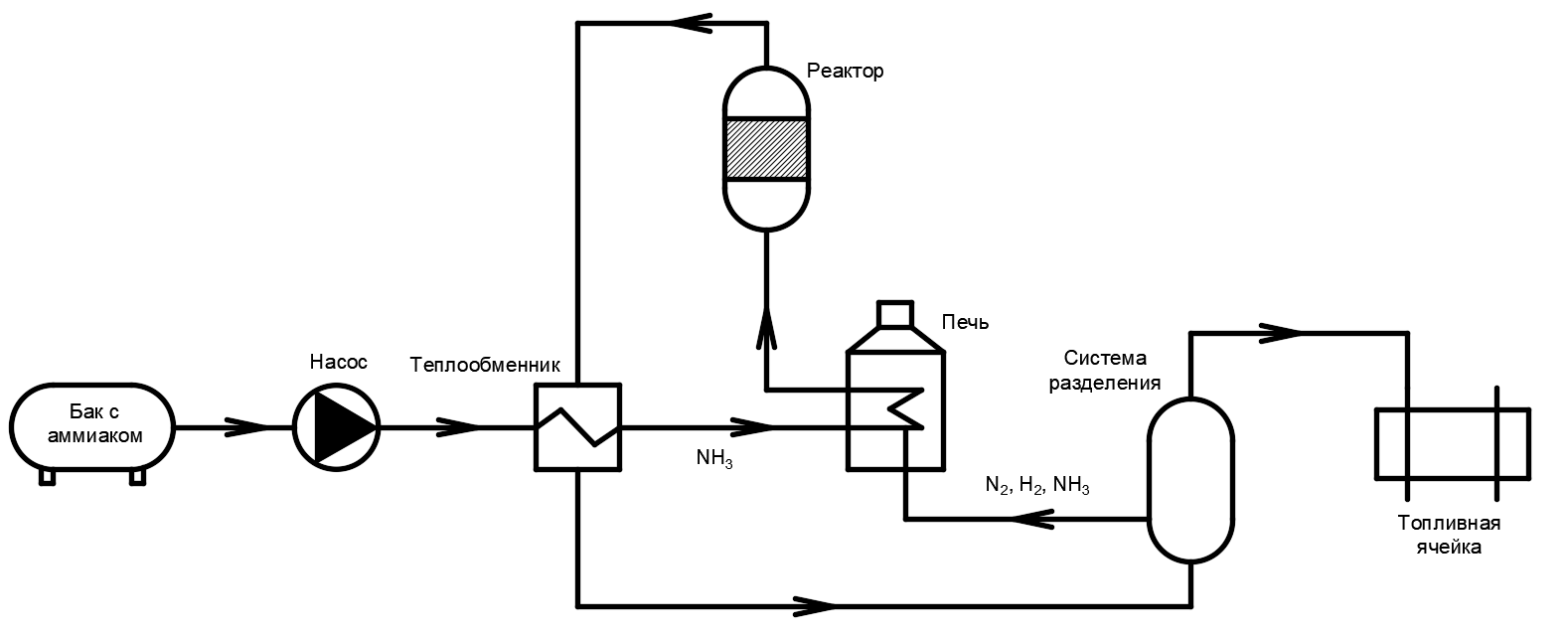


Рисунок 2.1 – Конструкция реактора для разделения аммиака

Для бортовых систем хранения реактор должен будет работать в очень широком диапазоне нагрузок и с очень коротким временем отклика, чтобы питать топливный элемент или ДВС при любых условиях транспортировки. Его также необходимо подбирать с учетом его способности поставлять достаточно водорода для работы на полной мощности. Например, расход водорода на входе при полной загрузке для топливного элемента мощностью 100 кВт (при полной энергоэффективности около 45%) будет составлять 2 г/с. При общей эффективности преобразования 65% реактор будет потреблять около 1,75 литра жидкого аммиака в минуту. Как упоминалось выше, дополнительные требования к компоненту реактора для использования на борту должны заключаться в устранении даже незначительных объемов аммиака в выходном потоке и фильтрации азота. Аммиак, удаленный из выходящего потока, должен быть перенаправлен во входной поток резервуара или использоваться для дополнения входящего потока для источника тепла, поскольку удаление даже небольших количеств аммиака не является хорошим вариантом.

Вышеупомянутая система – лишь одна из многих возможных конструкций интегрированного реактора разделения и очистки аммиака. Однако он служит для иллюстрации сложности практических реакторных систем. Бортовая система, вероятно, будет сильно отличаться от системы, предназначенной для использования на АЗС, но основные компоненты реактора, рекуперации тепла, рециркуляции потока отходов и высокоэффективной очистки будут жизненно необходимыми частями любой успешной системы.

Разложение аммиака с получением водорода для использования в топливном элементе PEM является сложной задачей. Для создания интегрированного реактора / сепаратора, отвечающего всем требованиям, потребуются усовершенствования в области катализатора, высокотемпературных материалов и разделения.

Аммиак может служить в качестве «носителя» водорода. Он может быть разделен на водород и азот, так же он является экологически чистым, его производство можно назвать не затратным и эффективным.

Аммиак рассматривается как один из лучших вариантов для транспортировки в одну сторону. Аммиак - один из немногих материалов, которые можно дешево производить, эффективно транспортировать и напрямую преобразовывать в водород и экологически чистый побочный продукт. Мочевина также привлекательна, поскольку она не страдает от проблем токсичности, связанных с аммиаком, но содержание водорода в ней составляет максимум 9,1 % - чуть больше половины от аммиака.

Поскольку в системе доставки, использующей аммиак, будет использоваться существующая технология, исследования доставки аммиака должны быть сосредоточены на анализе, чтобы лучше понять экономические аспекты и проблемы безопасности, связанные с использованием аммиака. Также необходимы технологии производства аммиака из возобновляемых источников и источников выбросов парниковых газов, близких к нулю. Необходимо усовершенствовать процесс разделения аммиака. Если аммиак будет использоваться в качестве носителя водорода, необходимо разработать лучшие катализаторы, эффективные конструкции реакторов и недорогие и надежные схемы очистки. Следует отметить, что некоторые технологии топливных элементов, такие как щелочные топливные элементы, толерантны к аммиаку, поэтому обширная очистка водорода не потребовалась бы, если бы они работали на водороде, полученном из аммиака.

Аммиак в настоящее время транспортируется танкерами, по трубопроводам, а также железнодорожными и автомобильными транспортом.

Из-за высокой водородной емкости аммиак имеет хороший потенциал для использования в качестве носителя водорода. Это свойство поможет решить проблему транспорта водорода, его распределения и бортового использования. Однако существуют значительные препятствия, которые необходимо преодолеть, прежде чем аммиак сможет удовлетворить всем требования для любого из этих видов использования.

Сведем в таблицу 2.3 сравнительный анализ характеристик водорода и аммиака.

В конце постараемся сравнить аммиак в ИТ по всем критериям, описанным выше.

*Универсальность.* Возможность использования в любом первичном двигателе. Это является огромным преимуществом, связанным с *NH*3.

Таблица 2.3 – Сравнительный анализ характеристик водорода и аммиака

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Параметр сравнения | Водород | Аммиак |
| 1 | Температура хранения | -253 °С | -33 °С |
| 2 | Доставка | Транспортировка очень сложна и высока по стоимости | Транспортировка аммиака осуществляется в емкостях и резервуарах из углеродистой стали. Очень развита и изучена |
| 3 | Плотность энергии | 8,5 МДж/л (жидкий) | 12,8 МДж/л |
| 4 | Безопасность | Невысокая | Высокая |
| 5 | Запах | Не имеет | Едкий |
| 6 | Воспламеняемость | Высокая | Низкая, гораздо меньше, чем у водорода |
| 7 | Энергоемкость | 120 МДж/кг | 18,8 МДж/кг |
| 8 | Время задержки воспламенения | 51,43 с | 1383 с |

*Инфраструктура.* Для аммиака, который используется при получении удобрений, уже существуют развитые системы хранения и доставки по всему миру. Он входит в тройку крупнейших химических веществ, перевозимых ежегодно. NH3 транспортируется на судах, баржах, железнодорожных вагонах, грузовиках и по трубопроводам на протяжении десятилетий.

*Гибкость производства NH*3. Его можно производить из любого первичного источника энергии. Водород также может претендовать на это.

*Экономически эффективные цены на NH*3. Цены на аммиак всегда были конкурентоспособны с бензином и нефтепродуктами по энергосодержанию. Аммиак в настоящее время производится из природного газа и угля. Поскольку *NH*3 в настоящее время производится из угля и природного газа, оба из которых значительно ниже по стоимости, чем бензин, *NH*3, как правило, будет конкурентоспособным по стоимости с бензином до тех пор, пока сохраняется историческая разница в относительной стоимости угля, природного газа и бензина.

*Экологические характеристики.* *NH*3 является экологически чистым, не выделяет углекислого газа и снижает общие выбросы. Единственный значительный загрязнитель, выбрасываемый водородом или *NH*3, – это оксиды *NOx*. Выхлопные газы бензина и дизельного двигателя также содержат *NOx*, и *NH*3 обычно используется для уменьшения этих выбросов. При наличии на борту аммиака будет еще проще и экономичнее его использовать для реакции с *NOx* над недорогим катализатором и получения экологически безопасных *N*2 и *H*2*O*.

*Безопасность.* NH3 имеет обширный подтвержденный опыт достаточно безопасного использования. Кроме того исследования показали, что NH3 будет безопаснее пропана и столь же безопасен, как бензин, при использовании в качестве транспортного топлива.

*Доступность.* До сих пор аммиак в основном использовался в качестве удобрения и хладагента. Во уголках планеты есть различное оборудование, которое может использоваться для подачи топлива аммиака. В сельскохозяйственном комплексе довольно развита подача аммиака. Такие системы транспортировки аммиака довольно просто реализовать по сравнению, с водородом.

Несмотря на все преимущества использования аммиака в качестве альтернативного вида топлива, стоит отметить, что *NH*3 имеет и ряд недостатков. Перечислим их ниже:

1. Аммиак необходимо поддерживать при температуре ниже нуля, чтобы он оставался сжиженным, поэтому длительное хранение в небольших объемах нецелесообразно.
2. Он легко испаряется, а жидкость и пар очень токсичны, вызывая химические ожоги кожи и глаз, а также поражение дыхательной системы, которое может привести к смерти.
3. Поскольку аммиак не содержит углерода, он привлекателен для использования в качестве топлива, но при сгорании в двигателях внутреннего сгорания образуются значительные количества оксидов азота, которые требуют обработки выхлопных газов мочевиной
4. Производство аммиака является энергоемким.
5. При разделении аммиака реактор и система очистки должны пропускать водород, не содержащий аммиака, в широком диапазоне объемных скоростей. Реактор будет работать при температурах выше 500 ° C и потребует очень эффективной утилизации отходящего тепла. Стоимость и размер повлияют на системы АЗС, если аммиак будет использоваться в качестве носителя для распределения водорода.

Таким образом, аммиак подходит под критерии для ИТ. Учитывая все преимущества и недостатки аммиака по сравнению с водородом, можно сделать вывод: использование аммиака для транспорта и хранения водорода является одним из вариантов его эффективного использования. Сжигание аммиака в двигателях внутреннего сгорания является не безопасным для окружающей среды (выделение оксидов азота), поэтому идеальным вариантом будет использования в качестве топлива водорода, который доставляется и хранится в виде аммиака.

3 ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНЦИКЛОГЕКСАН-ТОЛУОЛ-ВОДОРОД (МТВ) В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА

3.1 Описание системы с использованием МТВ

Нехватка энергии из-за увеличения количества отраслей промышленности, транспортных средств и населения является самой серьезной проблемой во всем мире. Высокий спрос на энергию в конечном итоге приводит к сокращению запасов топлива день ото дня. Обычные электростанции, работающие на ископаемом топливе, производят дорогостоящую электроэнергию с вредными выбросами, что приводит к высоким счетам на импорт в отдельные страны и разрушению окружающей среды. Необходимость решить проблему нехватки энергии с помощью экологически безопасных технологий - самый сложный вопрос. *H*2, являющийся чистым газообразным топливом, может использоваться в качестве экологически чистого топлива в стационарных энергетических установках. Однако для хранения *H*2 в газообразной форме или криогенной жидкой форме требуются резервуары высокого давления (70 МПа) или дорогие изолированные резервуары (-253 °C) соответственно. В результате его использование в качестве экологически чистого топлива считается далеким от практической точки зрения из-за его хранения, транспортировки и использования. В настоящее время производство и поставка *H*2 на месте привлекают большое внимание, поскольку они могут предоставить практическое решение для производства энергии на основе *H*2 [9].

Система метанциклогесан-толуол-водород (МТВ) – перспективный метод, который может обеспечить практическое решение для производства, хранения и использования *H*2 в качестве топлива для электростанций в виде жидких органических гидридов. Он складывается по следующей эндотермической обратимой реакции.

3*H*2 + *C*2*H*8 → *C*7*H*14

Δ*H* = - 205 кДж/моль МТВ, при 25 °C (2)

Полная система включает обратимый цикл дегидрирования МТВ и реакции гидрирования для высвобождения и хранения *H*2 соответственно. Ранее было предложено множество альтернативных решений для химического хранения *H*2 в форме *NH* и жидких органических носителей водорода (*LOHC*), то есть системы дибензилтолуол, бензилциклогексан и нафталин-декалин. Среди этих систем *NH*3 является ядовитым газом, который содержит 17,65 % массовой доли *H*2 и ежегодно производится во всем мире более 100 миллионов тонн. Прямое сжигание *NH* в газовой турбине может привести к выделению ядовитых газов (*NO*) и может отрицательно повлиять на окружающую среду. И наоборот, разложение *NH* на *N* и *H*2 является безуглеродной обратимой и эндотермической реакцией. Многие исследователи предложили разложение *NH* для производства *H*2 с катализатором и без него в различных реакторах, например, в реакторе с неподвижным слоем, мембранном реакторе с одним неподвижным слоем и многоступенчатом мембранном реакторе. Однако для эффективного разложения *NH*3 требуется реакторная система с низким давлением, но с высокой температурой. С другой стороны, чрезмерная температура разрушительно влияет на реактор и катализатор. Более того, высокая стоимость катализатора ограничивает практическое использование реакторов с неподвижным слоем для разложения *NH*3. И наоборот, помимо высокой стоимости обслуживания мембранных реакторов, снижение температуры по длине реактора оказывает отрицательное влияние на кинетику реакции разложения *NH*3 и, таким образом, ограничивает практическое использование *NH* в качестве энергоносителя. МТВ система содержит 6-8% *H*2. Жидкая фаза системы метанциклогесан-водорода (МЦВ) и толуола в широком диапазоне температур делает ее подходящей для длительного хранения *H*2. Более низкая температура кипения МЦВ (101 °C) и толуола (111 °C), чем нафталин, декалин, дибензилтолуол и бензилтолуол, дает МТВ преимущество перед другими технологиями хранения *H*2. Таким образом, МТВ является практически применимым и теоретически перспективным методом для хранения *H*2 в промышленных масштабах. Идея МТВ для сезонного хранения энергии в форме химически связанного *H*2 была впервые предложена Шерером. Он сообщил, что она конкурентоспособна с новыми гидроэнергетическими проектами. Применение МТВ-системы для бортового использования *H*2 показало, что гибридная система МТВ-бензин может быть практическим решением двигателя внутреннего сгорания, работающего на *H*2. Использование системы МВТ для производства электроэнергии, мощностью 100 МВт, на электростанции с парогазовым циклом достигает значения энергетического КПД в 50,2%. С другой стороны, гидрогенизация системы МТВ и стоимость производимой электроэнергии не обсуждались. Сообщалось о разработке электростанции с парогазовым циклом, работающей на *H*2, с различными установками для подачи чистого *H*2, но производство водорода не обсуждалось. Влияние давления в конденсаторе, температуры и давления на входе в газовую турбину на эффективность реакции дегидрирования МЦГ выявило существенное влияние на общую эффективность системы. Однако основное внимание уделялось дегидрированию системы МТВ и сравнению с системой, основанной на циклах Граца. Позже было исследовано дегидрирование МЦГ в *H*2 с использованием микроструктурированного прототипа мембранного реактора при 350-400 °C и давлении 7-13 бар. Комплексная концепция производства *H*2 из низкосортного угля и химического хранения в форме МЦГ путем гидрирования толуола выявила перспективную технологию хранения *H*2 и производства энергии. Однако часть дегидрирования системы МТВ не обсуждалась. Недавно было опубликовано исследование, основанное на моделировании системы МТВ для маломасштабного производства электроэнергии с использованием различных каталитических и кинетических данных. Однако основным направлением исследований было производство *H*2 в топливных элементах с использованием процессов гидрирования и дегидрирования с замкнутым циклом. Тем не менее, потребность в энергии реактора дегидрирования была достигнута за счет экзотермической реакции гидрирования, и влияние электростанции с парогазовым циклом не обсуждалось. В настоящем исследовании устраняются пробелы в исследованиях, присутствующие в уже опубликованных работах, и сообщается о новом устойчивом дизайне и моделировании, основанном на исследовании выработки энергии на водородном топливе с использованием системы МТВ. Основная проблема, возникающая при дегидрировании МТВ, заключается в том, что оно является сильно эндотермическим (350 ° C) по своей природе. При этом потребность в тепловой энергии основного реактора дегидрирования обеспечивалась энергией отходящих дымовых газов турбины по новой схеме. Были рассмотрены различные варианты силовой установки, работающей на *H*2-топливе, с использованием системы МТВ, и подробно обсуждено влияние различных параметров на эффективность производства энергии на основе системы МТВ. Насколько известно, не сообщается о каких-либо работах по производству электроэнергии на основе системы МТВ для крупномасштабной промышленной газовой турбины (266 МВт). Было исследовано влияние электростанции с комбинированным циклом на тепловую интеграцию всей системы и рассчитана стоимость произведенной электроэнергии. Подробно обсуждалось влияние рециркулирующего потока *H*2 на реактор дегидрирования МТВ и выработку электроэнергии. Кроме того, впервые обсуждалось влияние отношения топливно-воздушного эквивалента на выходную мощность и его влияние на производительность системы МТВ. Экономический анализ представляет практическую перспективу применения и сравнения системы МТВ с прежними технологиями производства электроэнергии [9].

Ниже представлена принципиальная схема цикла для системы МТВ (рисунок 3.1).

Водород в виде жидкого метилциклогексана (MЦГ), который получают из толуола и водорода, можно безопасно и экономично хранить и транспортировать. И толуол, и MЦГ поддерживаются в жидком состоянии при температуре и давлении окружающей среды. MЦГ обычно используется в качестве растворителя, например, в ленте для коррекции белизны, и имеет низкую степень риска как химическое вещество. Используя метод ОХГ с MЦГ, водород в жидкости можно хранить и транспортировать в сжатом объеме примерно в 500 раз меньше объема водорода при температуре и давлении окружающей среды.

Водород подается потребителям после того, как он каталитически извлекается из МЦГ посредством процесса дегидрирования. Толуол, побочный продукт процесса выделения водорода, повторно используется в качестве сырья для производства MЦГ.



Рисунок 3.1 – Принципиальная схема цикла для системы МТВ

3.2 Описание рассчитываемой схемы

Ниже изображена схема электростанции на МТВ (рисунок 3.2).

Водород, получаемый в топливном элементе за пределами исследуемой схемы, поступает в реактор гидрирования (I) вместе со смесью метанциклогесан-толуол.

Смесь, полученная в реакторе гидрирования, с помощью насоса (XIV) перекачивается в подогреватель (VI), где нагревается до температуры около 190 °С. Нагрев осуществляется за счет передачи теплоты от горячего источника (продукт, полученный в реакторе дегидрирования). Далее она поступает в испаритель (V), где нагревается до 272 °С, охлаждая при этом продукт, полученный в реакторе дегидрирования (II). После испарителя МТВ поступает в перегреватель (IV), где достигает температуры в 350 °С.

В разделителе (VIII) происходит процесс получения водорода, путем его выделения из смеси метанциклогесан-толуол-водород. Водород, полученный в VIII, идет на горение. Для осуществления процесса горения в смеситель (IX) поступает воздух, предварительно нагнетаемый в компрессоре (XV) до ≈ 60 бар. Смесь водород-воздух поступает в камеру сгорания (III), где и происходит процесс сгорания водорода.

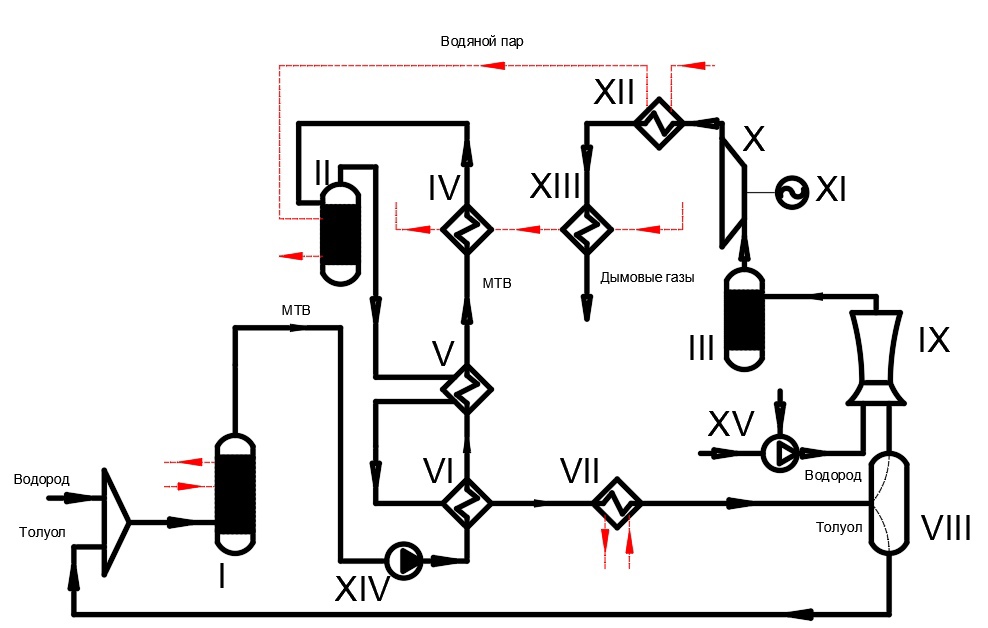
Реакция горения водорода указана ниже:

2*H*2 + *O*2 + 3,76 *N*2 → 2*H*2*O* + 3,76 *N*2 + *Q*

В результате горения водорода, продуктом реакции является водяной пар *H*2*O*. Водяной пар, полученный в результате горения водорода, поступает в паровую турбину (X), где расширяется до 22 бар. В турбине пар приводит в движение лопатки турбины, которые в свою очередь заставляют вращаться вал, на котором расположена турбина. При вращении лопаток вырабатывается механическая энергия, которую использует генератор (XI), для производства электроэнергии.

Водяной пар, выходящий из турбины, поступает в котел-утилизатор (XII), происходит получение водяного пара для привода реактора дегидрирования. В КУ водяной пар, полученный при сгорании водорода, охлаждается до ≈ 364 °С и с такой температурой поступает в охладитель дымовых газов (XIII), где охлаждается до ≈ 238 °С.

Таким образом, использование МТЦ для транспортировки и хранения водорода является перспективным способом решения текущих проблем, связанных с использованием водорода. Созданная инфраструктура транспорта и хранения может быть пригодна для МТВ. Данный фактор является одним из самых существенных при выборе альтернативных видов топлива.



I – реактор гидрирования; II – реактор дегидрирования; III – камера сгорания; IV – перегреватель; V – испаритель; VI – промежуточный подогреватель (конденсатор); VII - охладитель продукта; VIII – разделитель продукта; IX – ; X – турбина; XI – генератор; XII – котел-утилизатор; XIII – охладитель дымовых газов; XIV – насос; XV – компрессор

Рисунок 3.2 – Рассчитываемая схема связывания водорода с метанциклогексан-толулом

4 **СРАВНЕНИЕ МЕТАНЦИКЛОГЕКСАН-ТОЛУОЛ-ВОДОРОД, ЖИДКОГО ВОДОРОДА И АММИАКА**

Потребление энергии происходит во время обработки, хранения и транспортировки водорода и должно учитываться при расчетах энергетической эффективности системы. Потребление энергии также можно определить как потерю энергии / уходящее теплота, которое невозможно восстановить экономически. Среди различных методов хранения *H*2 были сравнены три потенциальных кандидата, а именно МТВ-система, *NH*3 и жидкий *H*2. Сравнение представлено в Таблице 4.1 [10].

Гравиметрическая плотность жидкого *H*2 самая высокая, за ней следуют *NH*3 и МТВ. Для хранения водорода с помощью *NH*3, МТВ и жидкого *H*2 разработана существующая инфраструктура с установленными правилами и положениями. Температуры регенерации, необходимые для системы *NH*3, находятся в диапазоне 400-500 °C по сравнению со 100-200 °C для системы МТВ. Таким образом, LOHC был назван эффективным методом, поскольку он является сравнительно наиболее устоявшимся и эффективным методом.

Под эгидой LOHC существуют различные системы, сравнения которых представлены в таблице 4.2. Сравнение показывает, что, несмотря на более низкие гравиметрические и объемные плотности системы МЦГ – толуол, эта система имеет лучшую применимость, в том числе по следующим причинам:

* МЦГ и толуол существуют в жидкой форме и не имеют проблем с использованием, в отличие от системы нафталин-декалин, в которой нафталин находится в твердом состоянии, что вызывает проблемы с использованием. Это делает эту систему неблагоприятной для работы.
* Бензол более токсичен, чем метилциклогексан.
* Система дибензилтолуол-пергидродибензилтолуол (ДБТ-ПДБТ) требует более высоких энергозатрат для процесса дегидрирования по сравнению с системой метилциклогексан-толуол-водород (МТВ), что делает эту систему неблагоприятной для работы.

Таблица 4.1 – Сравнение МТВ, жидкого *H*2 и аммиака

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Характеристики** | **МТВ** | **Жидкий *H*2** | **Аммиак (*NH*3)** |
| *Назначение* | 1. Дегидрирование с последующим сжиганием водорода. 2. Дегидрирование и очистка с последующим использованием в топливном элементе. | 1. Горение *H*2. 2. Использование в топливном элементе. | 1. Прямое сгорание. 2. Гидрирование и очистка с последующим использованием в топливном элементе. 3. Топливный элемент прямого действия. |
| *Инфраструктура* | Возможность использовать имеющуюся инфраструктуру использования бензина. | Для крупномасштабной системы требуется дальнейшее развитие и строительство. | Возможность использовать имеющуюся в настоящее время инфраструктуру использования пропана. |
| *Температура самовоспламенения* | 283 °С | 535 °С | 651 °С |
| *Преимущества* | 1. Возможность хранения в жидком состоянии (минимальные потери при транспортировке). 2. Хранение может осуществляться согласно действующим требованиям. 3. Созданная инфраструктура может использоваться для хранения. | 1. Высокая степень очистки. 2. Не требует очистки дегидрированием. | 1. Самый дешевый энергоноситель. 2. Возможно прямое использование. 3. Созданная инфраструктура может использоваться для хранения. 4. Хранение может осуществляться согласно действующим требованиям. |

Продолжение таблицы 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Проблемы использования* | 1. Для процесса дегидри-рования необходим высоко-температурный источник. 2. 30% энергии, приносимой *H*2, используется в процессе дегидрирования. | 1. Требуется очень низкий диапазон температур, например, примерно - 250 °C.  2. Процесс сжижения требует больших затрат энергии / тепла.  3. Требует снижения затрат на сжижение.  4. 45% энергии, приносимой *H*2, потребляется в процессе сжижения.  5. Потери при испарении необходимо контролировать.  6. Трудности при длительном хранении. | Из-за резкого запаха и токсичности к обработке подпускаются только сертифицированные инженеры.  13% энергии, приносимой *H*2, расходуется на процессы дегидрирования и очистки. |
| *Стадия развития* | Демонстративная стадия | 1. Малый масштаб: этап заявки 2. Крупномасштабные: установка в стадии разработки. | 1. Стадия исследований и разработок 2. Частично перешло в демонстрационную стадию. |
| *Перспективы* | 1. Энергоэффективное дегидрирование. 2. Катализаторы процессов дегидрирования и гидрирования. | 1. Процесс сжижения требует повышения энергоэффективности. 2. Обсуждение вопроса транспортировки, погрузочно-разгрузочных систем. | 1. Топливный элемент непосредственно с *NH*3 2. Высокая энергоэффективность на стадии синтеза. |

Таблица 4.2– Сравнение различных жидких органических носителей водорода (*LOHC*) для хранения водорода

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Характеристики** | **Бензол-циклогексан** | **Нафталин-декалин** | **ДБТ-ПДБТ** | **МТВ** |
| Физическое состояние при параметрах окружающей среды | Жидкое | Твердое  +  жидкое | Жидкое | Жидкое |
| Температура | 150-250 °С | 150-250 °С | 180 °С | 200-300 °С |
| Давление | 10-50 бар | 20-50 бар | 10-50 бар | 10-50 бар |
| Объемная плотность | 55,9 кг *H*2/м3 | 65,4 кг *H*2/м3 | 57 кг *H*2/м3 | 47,4 кг *H*2/м3 |
| Гравиметрическая плотность | 7,2 % | 7,29 % | 6,2 % | 6,16 % |
| Теплота реакции | 205,9 кДж/кмоль | 319,5 кДж/кмоль | 588,5 кДж/кмоль | 204,8 кДж/кмоль |

Общая система *LOHC* включает гидрирование и дегидрирование с обратимым циклом для хранения и высвобождения водорода соответственно. Хотя гидрирование достигается с хорошей эффективностью (эффективность 98%), все же этап дегидрирования или разгрузки является серьезным препятствием в этом процессе [10].

5 ВОДОРДНЫЕ СИСТЕМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛЮМИНИЯ

* 1. Алюминий как источник получения водорода

Водород, полученный в результате реакций алюминия с водой, может быть использован для питания устройств, таких как аварийные генераторы и портативные компьютеры. Есть также предположение, что реакции алюминия с водой могут быть использованы для хранения водорода на транспортных средствах, работающих на топливных элементах. Попытаемся описать и оценить потенциал реакций алюминия с водой для производства водорода, в первую очередь предназначенных для бортовых транспортных средств, работающих на водороде.

Обсудим реакцию алюминия с водой и опишем различные методы, разработанные для поддержания реакции. Любая концепция производства водорода, независимо от того, предназначена она для хранения на борту или нет, должна быть регенерируемой (то есть продукты реакции необходимо будет вернуть в исходную форму алюминия).

Возможны следующие реакции алюминия с водой [7]:

2*Al* + 6*H*2*O* = 2*Al* (*OH*)3 + 3*H*2 (1)

2*Al* + 4*H*2*O* = 2*AlO* (*OH*) + 3*H*2 (2)

2*Al* + 3*H*2*O* = *Al*2*O*3 + 3*H*2 (3)

В первой реакции образуется гидроксид алюминия (*Al*(*OH*)3) и водород, во второй реакции образуется метагидроксид алюминия (*AlO*(*OH*)) и водород, а в третьей реакции – оксид алюминия и водород. Все эти реакции термодинамически эффективны при температурном диапазоне от комнатной температуры до температуры плавления алюминия (660 °C). Все они также очень экзотермичны. В диапазоне температур от комнатной до 280 °C наиболее стабильным продуктом является *Al*(*OH*)3, а при температуре от 280 до 480 °C - *AlO*(*OH*). При температуре выше 480 °C наиболее стабильным продуктом является *Al*2*O*3.

В теории алюминий должен самопроизвольно реагировать с водой. Однако на практике кусок алюминия, брошенный в воду, не вступает в реакцию в условиях комнатной температуры или даже с кипящей водой. Это связано с тем, что алюминий имеет на своей поверхности тонкий когерентный клейкий слой оксида алюминия *Al*2*O*3, и этот слой оксида алюминия препятствует реакции. Таким образом, ключом к стимулированию и поддержанию реакции алюминия с водой при комнатной температуре является постоянное удаление и/или разрушение слоя гидратированного оксида алюминия.

Благодаря образованию на поверхности алюминия оксидной пленки его высокая активность значительно замедляется, появляется химическая инертность, что позволяет проводить с ним различные манипуляции. Чтобы использовать алюминий для получения водорода, нужно затратить время и реагенты для растворения пленки. Это можно сделать как кислыми, так и щелочными средами. В последних процесс растворения пленки занимает меньше времени. Уравнение реакции растворения имеет следующий вид:

*Аl*2*O*3 + 2*NaOH* + 3*H*2*O* = 2*Na*[*Аl*(*OH*)4]

После удаления *Al*2*O*3 с поверхности алюминия протекает реакция, которая обозначена выше. В результате образуется гидроксид алюминия *Al*(*OH*)3 [7]:

2*Аl* + 6*H*2*O* = 2*Аl*(*OH*)3 + 3*H*2

Гидроксид алюминия препятствует взаимодействию алюминия с водой. Для устранения этой проблемы вводится щелочная среда. Поскольку *Al*(*OH*)3 является амфотерным соединением, он взаимодействует со щелочной средой, проявляет основные и кислотные свойства и устойчив в интервале рН от 4,1 до 11,9:

*Al*(*OH*)3 + *OН* =[*Аl*(*OH*)4-].

В зависимости от условий образуются разные продукты реакции и выделяется разное количество тепла. Количество выделяющегося водорода одинаково и составляет 11,1 % массы окисляемого алюминия. Такой высокий процент массы водорода по отношению к массе генерирующего соединения позволяет рассматривать алюминий как эффективный реагент для получения водорода.

Так же существует еще одна проблема использования алюминия. Она заключается в том, что добыча и производство чистого алюминия энергоемки, поэтому при любом практическом подходе необходимо использовать алюминиевый лом из различных источников. Но алюминиевый лом - непростой исходный материал. Обычно он находится в легированной форме, что означает, что он содержит другие элементы, которые добавляются для изменения свойств или характеристик алюминия для различных целей. Например, добавление магния увеличивает прочность и коррозионную стойкость, добавление кремния снижает температуру плавления, а добавление небольшого количества того и другого делает сплав умеренно прочным и устойчивым к коррозии.

Несмотря на значительные исследования алюминия как источника водорода, остаются два ключевых вопроса: как лучше всего предотвратить прилипание оксидного слоя к поверхности алюминия и как легирующие элементы в куске алюминиевого лома влияют на общее количество водорода. генерируется и с какой скоростью он генерируется?

Поскольку основные этапы реакции не совсем понятны, трудно предсказать скорость и объем образования водорода из алюминиевого лома, который может содержать различные типы и концентрации легирующих элементов. Поэтому надо изучить влияние этих легирующих элементов на реакцию алюминия с водой [7].

Чтобы определить эффективность этого подхода, надо подтвердить, что жидкие металлы будут достигать внутренних поверхностей зерен с присутствующими легирующими элементами и без них. И надо установить, сколько времени потребуется жидкому металлу, чтобы покрыть все зерна чистого алюминия и его сплавов.

Одни из вариантов – объединение двух металлов (галлия и индия) определенных пропорциях, чтобы создать «эвтектическую» смесь; то есть смесь, которая осталась бы в жидкой форме при комнатной температуре. В результате такого подхода галлий-индийская эвтектика проникает естественным образом и достигает внутренних поверхностей зерен. Однако скорость и степень проплавления зависят от сплава. Скорость проникновения в образцах алюминия такая же, как и в легированных кремнием, что и в образцах из чистого алюминия, но ниже в образцах, легированных магнием.

Следующий этап – изучить, как присутствие легирующих элементов влияет на образование водорода. Присутствие 0,6% кремния в образце увеличивает выход водорода для данного веса алюминия на 20% по сравнению с чистым алюминием - даже несмотря на то, что кремнийсодержащий образец содержит меньше алюминия, чем образец чистого алюминия. Напротив, присутствие 1% магния дает гораздо меньше водорода, в то время как добавление кремния и магния увеличивает выход, но не до уровня чистого алюминия.

Присутствие кремния также значительно ускоряет скорость реакции, давая гораздо более высокий пик скорости потока, но сокращая продолжительность выхода водорода. Присутствие магния приводит к более низкой скорости потока, но позволяет выходу водорода оставаться довольно стабильным с течением времени. Алюминий с обоими легирующими элементами дает скорость потока между легированным магнием и чистым алюминием.

Эти исследования представляют собой практическое руководство о том, как отрегулировать выход водорода в соответствии с рабочими потребностями устройства, потребляющего водород. Если исходным материалом является технически чистый алюминий, добавление небольших количеств тщательно подобранных легирующих элементов может регулировать выход водорода и скорость потока. Если исходным материалом является алюминиевый лом, ключевым моментом может быть тщательный выбор источника. Для сильных кратковременных всплесков водорода хорошо подойдут куски кремнийсодержащего алюминия с автомобильной свалки. Для меньших, но более длинных потоков лучше подойдут содержащие магний отходы каркаса снесенного здания. Для получения промежуточных результатов хорошо подойдет алюминий, содержащий как кремний, так и магний; такой материал в изобилии доступен для сломанных автомобилей и мотоциклов, яхт, велосипедных рам и даже чехлов для смартфонов.

Другой практический способ повлиять на производство водорода может заключаться в уменьшении размера алюминиевых зерен - изменение, которое должно увеличить общую площадь поверхности, доступную для протекания реакций. Уменьшение размера зерна увеличивает эффективность и сокращает продолжительность реакции в различной степени в различных образцах. И снова присутствие определенных легирующих элементов имеет большое влияние на результат.

Стандартная теория коррозии предсказывает, что чистый алюминий будет генерировать больше водорода, чем алюминий, легированный кремнием, - противоположность тому, однако на опыте это не так.

Уменьшение размера зерна имеет значительный эффект. Он увеличивает пиковый поток водорода из алюминия, легированного кремнием, в 100 раз. Как для чистого алюминия, так и для кремнийсодержащего алюминия уменьшение размера зерна также уменьшает задержку перед пиковым потоком и увеличивает скорость его последующего уменьшения. В случае магнийсодержащего алюминия уменьшение размера зерна вызывает увеличение пикового потока водорода и приводит к несколько более быстрому снижению скорости выхода водорода. При наличии как кремния, так и магния поток водорода с течением времени напоминает поток магнийсодержащего алюминия, если не изменять размер зерна. Когда размер зерна уменьшается, характеристики выхода водорода начинают напоминать поведение, наблюдаемое в кремнийсодержащем алюминии.

Комплексное использование продуктов взаимодействия *Al* с *Н2О*, утилизация тепла и эффективное функционирование энергетического цикла на основе *Al* – это реальная технология газообразного *Н2* для водородной энергетики (ВЭ) совсем недалекого будущего. Применение *Al* дает неоспоримые преимущества: исчезает необходимость в хранении и транспортировании газообразного *Н*2, что существенно повышает пожаро- и взрывобезопасность этого фрагмента ВЭ. При промышленном производстве *Al*, в том числе и для других направлений его применения себестоимость его снизится в несколько раз. Уже в настоящее время целесообразно применение *Al* в мобильных малогабаритных источниках *Н*2, например, для гибридных автомобильных двигателей, для использования в труднодоступных районах. *Al* может быть основой ВЭ для поселений на Луне, а также – источником *Н*2 в топливных элементах для экспедиций, направляемых на Марс. Поэтому на повестке дня стоит проблема технического характера – разработка мобильных источников *Н*2, совмещенных с топливными элементами, которые необходимы для выработки электрической энергии.

* 1. Алюминий-воздушные батареи

Алюминий-воздушные батареи – недорогой, легкий и мощный источник энергии. Формула довольно проста: алюминий + воздух = мощность. Реакция кислорода и алюминия в воздухе создает электричество и приводит к получению заряда, который можно использовать, например, в легковых автомобилях. Это что-то среднее между батареей и топливным элементом.

Ячейка в системе алюминий-воздух состоит из трех слоев. Первый слой – это алюминиевая пластина, которая является анодом ячеек. Эта пластина вступает в реакцию со вторым слоем – электролит. Третий слой – катод, позволяющий воздуху течь ко второму слою. Схема ячейки представлена на рисунке 5.1 [6].

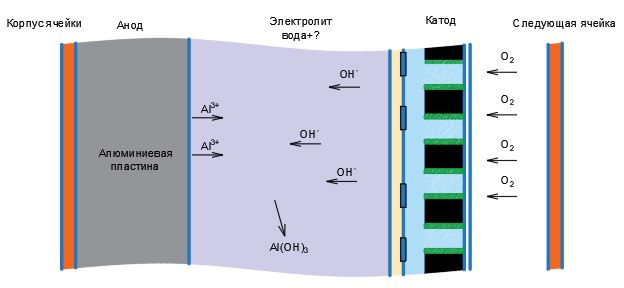


Рисунок 5.1 – Топливный алюминиевый элемент

Почти 20 лет назад ученые предсказали, что комбинация алюминиево-воздушных батарей и *xEV* будет одной из самых многообещающих технологий для будущих легковых автомобилей с точки зрения дальности поездки, закупочной цены, стоимости топлива и стоимости жизненного цикла. Прицип работы батареи и ее экономичность делают ее доступной альтернативой ископаемому топливу. Воздушные батареи позволяют достичь такой же дальности хода, как и у автомобилей на бензине.

В 2020 году производительность анода, катода, электролита и других компонентов батареи была небольшая, чего нельзя сказать о стоимости. Это делало технологию не пригодной для широкого использования. Все это связано с коррозией анода и закупоркой пор мембраны.

На сегодняшний день разработана электролитная систему, которая решит основные проблемы. Аккумулятор демонстрирует наилучшую производительность с плотностью энергии 1,35 кВт·ч / кг, что примерно в девять раз превышает энергию литий-ионных аккумуляторов [6].

Это не аккумулятор и не двигатель, а скорее электрический эквивалент двигателя. В этом «двигателе» «топливом» является металлический алюминий (анод), который реагирует с кислородом (катодом) вокруг него, создавая энергию. Поскольку катод – это просто кислород из окружающего воздуха, нет необходимости нести вес другого металла, как обычная батарея, и это делает его значительно легче. Это очень безопасная система. Он бесшумно подает мощность до тех пор, пока не закончится топливо, в отличие от предварительно заряженной батареи, где вам приходится справляться с потерей напряжения при ее разряде. Это особая проблема в электрической авиации, где в случае прерывания посадки всегда требуется полная мощность. Вот почему это больше не аккумулятор, а двигатель, работающий на топливе.

Алюминий-воздушные батареи являются подходящим дополнением для транспортных средств, работающих на электричестве. Сейчас, чтобы зарядить такой автомобиль, требуется, в то время как с такой батареей за полторы минуты можно ее заменить на другую. Это значительно увеличивает мобильность транспортного средства.

В настоящее время проблема зарядки остается одной из основных проблем транспортных средств, использующих двигатель внутреннего сгорания. Хотя замена батареи может значительно сократить время зарядки, эту технологию сложно реализовать. С одной стороны требуют точной настройки; с другой стороны, система замены батарей требует равномерно распределенной сети станций, имеющих доступ к надежному электроснабжению. Предполагается, что нерегулируемая зарядка даже небольшого количества электромобилей может оказать значительную нагрузку на электросеть, что может привести к перегрузке.

Для алюминий-воздушных батарей требования к инфраструктуре невысокие. Им не нужно автоматизированное оборудование для замены батареи. Система замены батареи слишком проста: масса модулей составляет менее 5 кг, так же к ним прикреплена ручка для переноски.

В настоящее время еще не разработана экологически чистая технология для переработки литий-ионных аккумуляторов, переработка алюминиево-воздушных аккумуляторов может быть намного проще. Инфраструктура переработки алюминия уже существует.

Помимо использования алюминия в качестве источника энергии для электромобилей, есть и другие интересные предложения: предприятия по переработке металлолома могут использовать эту технологию для переработки металлолома, например, из вышедших из употребления самолетов, и в то же время для выработки электроэнергии. Другим потенциальным применением может быть переработка магниевых и алюминиевых кожухов ядерных топливных стержней, которые в противном случае являются высокорадиоактивным, непригодным для использования материалом. Затем это можно было бы использовать для производства «зеленой энергии» для использования на ядерной площадке.

Использование алюминий-воздушной батареи в легковых автомобилях – это только начало. Количество энергии, которое может быть произведено с помощью алюминиево-воздушных батарей, является значительным и открывает широкий спектр возможных применений. Возможные варианты использования – морской сектор, такой как контейнеровозы и круизные лайнеры, наземное вспомогательное оборудование аэропортов и питание сельских микросетей [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время возник вопрос экономии топлива и использования альтернативных видов топлива.

Изучаются различные варианты, которые в будущем заменят традиционные виды топлива, к ним относятся: водород, пропан, метан, биомасса и биогаз из органических отходов и др.

В этой курсовой работе провели сравнительный анализ аммиака, метанциклогескан-толуола и алюминия как альтернативных носителей водорода. Привели и проанализировали преимущества и недостатки каждого альтернативного энергоносителя.

Учитывая все преимущества и недостатки аммиака по сравнению с водородом, можно сделать вывод: использование аммиака для транспорта и хранения водорода является одним из вариантов его эффективного использования. Сжигание аммиака в двигателях внутреннего сгорания является не безопасным для окружающей среды (выделение оксидов азота), поэтому идеальным вариантом будет использования в качестве топлива водорода, который доставляется и хранится в виде аммиака.

Использование МТЦ для транспортировки и хранения водорода является перспективным способом решения текущих проблем, связанных с использованием водорода. Созданная инфраструктура транспорта и хранения может быть пригодна для МТВ. Данный фактор является одним из самых существенных при выборе альтернативных видов топлива.

При промышленном производстве *Al*, в том числе и для других направлений его применения себестоимость его снизится в несколько раз. Уже в настоящее время целесообразно применение *Al* в мобильных малогабаритных источниках *Н*2. Поэтому на повестке дня стоит проблема технического характера – разработка мобильных источников *Н*2, совмещенных с топливными элементами, которые необходимы для выработки электрической энергии.

Напомним, что целью данной работы является изучение вариантов решения проблем использования энергоресурсов путем применения альтернативных энергоносителей на базе водорода. Можно сделать вывод о том, что цель достигнута и существует обширное поле для изучения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Альтернативное топливо [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://lpgtech.ua/termin/alternativnoe-toplivo – Дата доступа: 23.10.2021.
2. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/makroekonomika-i-okruzhayush-chaya-sreda/okruzhayuschaya-sreda/sovmestnaya-sistema-ekologicheskoi-informatsii2/g-energetika/g-4/?special\_version=Y – Дата доступа: 23.10.2021.
3. Гидроочистка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Гидроочистка – Дата доступа: 29.10.2021.
4. Крекинг [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/147577-kreking/ – Дата доступа: 01.11.2021.
5. Что такое топливный элемент? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.inenergy.education/articles/bazovaya-informatsiya/chto-takoe-toplivnyy-element/ – Дата доступа: 03.11.2021.
6. Can Aluminium-air batteries outperform Li-ion for EVs? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://energypost.eu/can-aluminium-air-batteries-outperform-li-ion-for-evs/ – Дата доступа: 25.10.2021.
7. Е.О. Чудотворова, А.С. Пугачук. Оценка возможности применения алюминия для получения водородного топлива, Россия: АО «НПО ЛЭМЗ; 2017.
8. George Thomas, George Parks. Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy, US: U.S. Department of Energy; 2019.
9. Abdul Hannan Zahid, Naila Amin, Fahid Nisar, Summaira Saghir. Analysis of MTH-System (Methylcyclohexane-Toluene-Hydrogen-System) for hydrogen production as fuel for power plants, PR China: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
10. Muhammad H. Hamayun, Ibrahim M. Maafa, Murid Hussain, Rabya Aslam. Simulation Study to Investigate the Effects of Operational Conditions on Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Production Published, Pakistan: Department of Chemical Engineering; 2020.
11. СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/4369/СКРЫТАЯ – Дата доступа: 16.12.2021.
12. Скрытая теплота парообразования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.xiron.ru/content/view/22980/28 – Дата доступа: 16.12.2021.
13. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc3p/168586 – Дата доступа: 16.12.2021.
14. Критическое давление [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Критическое\_давление – Дата доступа: 16.12.2021.
15. Сжимаемость [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/101/806.htm – Дата доступа: 16.12.2021.
16. Каталитические реакции [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/96ed6274-264d-45b0-a0fb-f3cfa9faf-60b/95.html – Дата доступа: 16.12.2021.
17. Синтез-газ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/tech-library/energoresursy-toplivo/141419-sintez-gaz/ – Дата доступа: 16.12.2021.
18. ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/5756/Эндотермическая – Дата доступа: 16.12.2021.
19. ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/5756/Экзотермическая – Дата доступа: 16.12.2021.