

УДК 546.621:66.076+662.769

Концепция алюмоводородной энергетики

А. Е. Шейндлин, А. З. Жук

АЛЕКСАНДР ЕФИМОВИЧ ШЕЙНДЛИН — академик, почетный директор Объединенного института высоких температур РАН (ОИВТ РАН). Область научных интересов: энергетика, теплофизика, теплотехника, электрохимия, свойства веществ.

АНДРЕЙ ЗИНОВЬЕВИЧ ЖУК — доктор физико-математических наук, директор Научно-технологического центра энергосберегающих процессов и установок ОИВТ РАН. Область научных интересов: теплофизика экстремальных состояний, физика металлов и углеродных материалов, энергетика, электрохимия.

125412 Москва, Ижорская ул., 13/19, ОИВТ РАН, тел./факс (495)484-26-00, E-mail zhuk@ihed.ras.ru

Экологические последствия выбросов в атмосферу углекислого газа, оксидов азота и серы, а также экономические проблемы, связанные с истощением углеводородных топлив, определяют необходимость поиска новых недорогих, экологически чистых и безопасных энергоносителей. В настоящее время как наиболее перспективный энергоноситель рассматривается водород. Преимущество водорода состоит в наличии экологически чистых способов его получения и возможности прямого преобразования энергии окисления водорода в электрическую и тепловую энергию с достаточно высоким КПД.

В то же время использование водорода в качестве энергоносителя сопряжено с рядом принципиальных проблем. Водород взрывоопасен, имеет низкую плотность при нормальном давлении и соответственно низкую объемную энергоемкость. Высокая стоимость водорода, проблема создания инфраструктуры для его транспортировки и распределения, высокая стоимость и низкий ресурс воздушно-водородных электрохимических генераторов сдерживают развитие водородной энергетики.

Использование алюминия для получения пароводородной смеси, позволяет радикально решить сформулированные выше проблемы. Как и водород, алюминий производится из природного сырья, причем основные затраты при его производстве связаны с расходом электроэнергии. При производстве алюминия на стоимость электроэнергии приходится 75—85% общих затрат.

Содержание алюминия в земной коре достаточно велико — 8,8%(масс.) и по распространенности он занимает первое место среди металлов и третье место (после кислорода и кремния) среди химических элементов. В нормальных условиях алюминий инертен, т.к. при взаимодействии с кислородом воздуха покрывается тонкой оксидной пленкой. Его хранение и транспортировка безопасны и не требуют создания какой-либо специфической инфраструктуры.

Несколько слов об аналогии между «алюминиевой» и водородной энергетикой. Традиционное представление о водородной энергетике включает в себя производство водорода из воды или углеводородов, его накопление и транспортировку к местам потребления. Сжигание водорода или его использование в качестве топлива в электрохимических генераторах (ЭХГ) может быть осуществлено весьма эффективно, с минимальными потерями запасенной энергии и не сопряжено с выделением вредных выбросов.

Хранение водорода, как энергоносителя, позволяет «запасать» энергию. Как известно, основной недостаток электроэнергии связан с неэффективностью ее сохранения в конденсаторах и аккумуляторах.

Водород при сжигании образует только воду и может использоваться как средство для создания глобальной, экологически чистой системы производства энергии. Очевидно, что с точки зрения минимизации вредного воздействия на окружающую среду водород необходимо производить с помощью АЭС и возобновляемых, экологически чистых источников энергии — солнца, ветра, воды, геотермальных источников и т.п. В современной концепции водородной энергетики рассматривается также получение водорода из ископаемых углеводородов. Такой подход, очевидно, является полумерой и может быть реализован только в течение ограниченного по времени переходного периода от традиционной энергетики к водородной.

Сформулированные выше два основных положения водородной энергетики в существенной степени аналогичны предлагаемой здесь концепции «алюминиевой энергетики», в том смысле, что водород получают окислением алюминия водой. Есть, однако, ряд различий, которые нуждаются в обсуждении. Во-первых, мы не считаем возможным в обозримом будущем полностью заменить традиционные топлива водородом. Во-вторых, следует помнить о заметном различии энергетической ценности алюминия и водорода, и огромном различии их физических и химических свойств. Водород при нормальных условиях имеет ничтожную плотность, он пожаро- и взрывоопасен.

При сравнении «водородной» и «алюминиевой» концепций необходимо иметь в виду еще одно важное обстоятельство. Существенное достоинство водорода, как энергоносителя, состоит в практической неисчерпаемости сырья для его получения. В этой связи, сравнивая водород и алюминий необходимо отметить, что при условии возвращения продуктов окисления алюминия в цикл его производства, отпадает необходимость в значительном расширении объема добычи бокситов и других алюминий содержащих руд, по крайней мере, в условиях стабильного потребления алюминия как энергоносителя.

Если для электролитического получения алюминия используется возобновляемая энергия гидроэлектростанций, солнца, ветра и т.д., «алюминиевая энергетика» не должна приводить к увеличению вредного воздействия на окружающую среду. Наконец, широкое распространение энергоустановок, использующих в качестве

топлива водород, полученный при взаимодействии воды с алюминием или его сплавами, позволяет энергетически эффективно решить проблему утилизации вторичного алюминия.

Как ни странно, возможность применения алюминия в качестве универсального энергоносителя до настоящего времени почти не рассматривалась. Среди устройств, использующих алюминий в таком качестве, наиболее проработаны воздушно-алюминиевые топливные элементы с водными электролитами — ВАТЭ. Также известны попытки создания энергетических установок, реализующих принцип окисления алюминия и его сплавов в воде. Основным элементом таких конструкций является генератор паро-водородной смеси, которая затем может использоваться в качестве рабочего тела тепловых машин традиционных типов. Во всех случаях эффективность известных устройств низка по сравнению с теоретическими расчетами, хотя и очень близка к эффективности действующих образцов воздушно-водородных топливных элементов.

В данной работе рассмотрена целесообразность применения алюминия в качестве энергоносителя. Ниже изложены результаты оценок эффективности ряда предлагаемых нами комбинированных устройств, состоящих из химических, электрохимических и тепловых энергоустановок, использующих алюминий и водород.

Технико-экономические оценки топливных элементов на основе водорода и алюминия

Технико-экономические оценки проведены для нескольких типов комбинированных систем. Полученные данные сопоставлены с таковыми для воздушно-водородных топливных элементов на основе протонпроводящих мембран (ТЭ ППМ) и традиционных воздушно-алюминиевых топливных элементов (ВАТЭ) со щелочным электролитом и анодом из специального сплава Al-In. Была рассмотрена также комбинированная система, состоящая из ВАТЭ с анодом из технических сплавов алюминия, настроенная ТЭ ППМ. Другая комбинированная система построена на генераторе водорода, принцип действия которого основан на окислении алюминия в воде (НГен), в сочетании с паровой микротурбиной и электрохимическим генератором (ЭХГ) на основе батарей топливных элементов с твердыми полимерными электролитами.

В качестве основных технико-экономических показателей были выбраны коэффициент использования энергии топлива (КИ) и топливная составляющая вырабатываемой энергии (ТС). КИ определяется как отношение энергии, полученной с использованием данного энергоносителя в конкретной энергоустановке, к затраченной на производство энергоносителя. Топливная составляющая — это отношение стоимости затраченного топлива или энергоносителя к количеству энергии, произведенной из него.

Топливные элементы на основе протонпроводящих мембран

При массовом энергетическом потреблении стоимость водорода прогнозируется в интервале 4—30 долл./кг [1—2]. Нижний предел 4 долл./кг соответствует получению водорода методом паровой конверсии метана, 14 долл./кг — методом электролиза на

местах потребления при использовании электроэнергии из возобновляемых источников. С учетом достигнутого для ТЭ ППМ кпд 40% [3], топливная составляющая лежит в интервале 0,24—1,0 долл./кВт·ч. Энергетическая эффективность паровой конверсии 70%. Тогда $КИ = 0,7 \times 0,4 \times 100 = 28\%$. В настоящее время (на 2005 г.) в США на производство 1 кг водорода методом электролиза затрачивается не менее 11 кВт·ч [5]. В этом случае $КИ = 12\%$.

Воздушно-алюминиевые топливные элементы со щелочным электролитом и анодом из Al-In сплава

Предполагается, что при массовом производстве специального анодного сплава Al-In его рыночная стоимость не будет превышать 10 долл./кг. Наилучший достигнутый кпд Al-воздушных систем со щелочным электролитом — 55% [4]. Теоретическая плотность энергии в системе Al-воздух 8,1 кВт·ч/кг. Тогда ТС для данной системы имеет величину 2,41 долл./кВт·ч. При электрохимическом растворении 1 кг Al образуется 3 кг гидроксида $Al(OH)_3$. Рыночная стоимость гидроксида, как сырья для производства алюминия — 0,1 долл./кг [4, 6]. С учетом того, что гидроксид возвращается в цикл производства алюминия $ТС = 2,11$ долл./кВт·ч.

Чтобы произвести 1 кг Al марки А995 необходимо затратить 18 кВт·ч. Процесс производства специального сплава добавляет к энергетическим затратам еще 40%. Тогда коэффициент использования оказывается равным ~16%, что выше, чем КИ водорода.

Комбинированная система

Комбинированная система состоит из воздушно-алюминиевого топливного элемента с анодом из технического сплава алюминия в сочетании с воздушно-водородным топливным элементом на основе протонпроводящей мембраны (ВАТЭ + ТЭ ППМ). В комбинированной системе процесс паразитной коррозии анодного сплава является способом производства водорода. Полученный водород направляется в ТЭ ППМ для генерации электроэнергии. При данном подходе в качестве анодного материала могут использоваться технически чистый алюминий и его некоторые промышленные сплавы, которые значительно дешевле и доступнее, чем специальные анодные сплавы. Для представленных ниже расчетов использованы результаты экспериментов, подробно описанных в работе [8].

На рис. 1 показаны зависимости удельной энергии от плотности тока в ВАТЭ, в котором аноды изготовлены из выпускаемых в России технических сплавов алюминия. Светлые символы характеризуют количество электроэнергии, полученной непосредственно в ВАТЭ. Видно, что удельная электроэнергия, генерируемая ВАТЭ с коммерческими сплавами Al значительно (почти на порядок) ниже, чем для ВАТЭ со специализированными сплавами Al-In. Зачерненные символы соответствуют суммарной энергии, полученной в виде электричества и запасенной в выделившемся водороде.

Из рис. 1 следует, что при условии утилизации водорода с кпд ~95%, например, при сжигании в водогрейном котле, энергетическая эффективность комбинированного устройства на основе коммерческого алюминия очень близка к таковой для традиционных

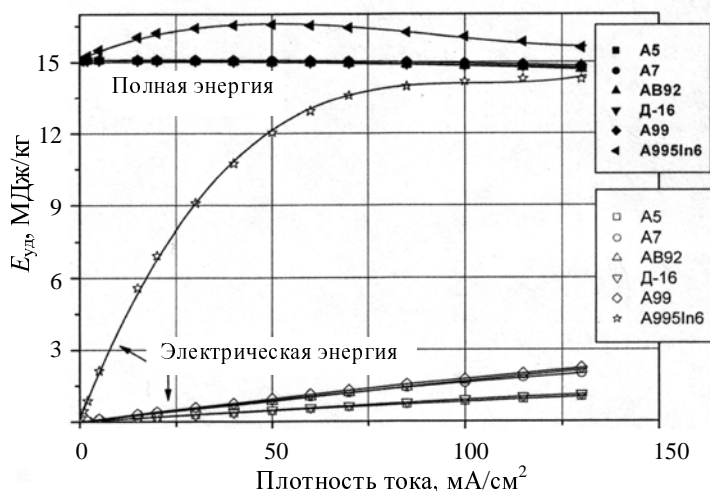


Рис. 1. Полная удельная энергия водородно-алюминиевого электрохимического генератора и ее электрическая составляющая при утилизации водорода с кпд 95%

ВАТЭ, использующих специальные активированные сплавы (например Al-In).

На рис. 2 показан расчет для случая утилизации водорода с кпд 50%. Водород поступает в воздушно-водородный ЭХГ, например, на основе ТЭ ППМ. В этом случае величина суммарной удельной энергии (ВАТЭ + ТЭ ППМ) примерно в два раза меньше, чем для ВАТЭ с анодом из специального Al-In сплава.

Топливную составляющую при производстве энергии с использованием серийных алюминиевых сплавов оценим, исходя из стоимости металла 1,1–1,2 долл. США за кг.

При расчете необходимо учитывать возможность регенерации металла путем возврата продукта реакции — $Al(OH)_3$ в цикл производства алюминия. В ходе растворения 1 кг алюминия образуется 3 кг гидроксида алюминия. При его рыночной стоимости ~0,1 долл./кг [4, 6] получим при производстве электр



Рис. 2. Полная удельная энергия водородно-алюминиевого ЭХГ и ее электрическая составляющая при утилизации водорода с кпд 50%

троэнергии из водорода с кпд 50%:

$$TC_{50} = (1,2 - 0,3) \text{ долл./кг: } 8 \text{ МДж/кг} = 0,11 \text{ долл./МДж} = 0,50 \text{ долл./кВт} \cdot \text{ч} \quad (1)$$

При производстве из водорода тепла с кпд 95%:

$$TC_{95} = (1,2 - 0,3) \text{ долл./кг: } 15 \text{ МДж/кг} = 0,06 \text{ долл./МДж} = 0,22 \text{ долл./кВт} \cdot \text{ч} \quad (2)$$

Затраты электроэнергии на производство 1 кг алюминия составляют 15 кВт·ч [4]. Исходя из представленных на рис. 2 экспериментальных данных и кпд воздушно-водородного ЭХГ 50%, получим значение КИ = 15%.

Генератор водорода в комбинации с паровой микротурбиной и ЭХГ

Генератор водорода (НГен), принцип действия которого основан на реакции окисления алюминия водой, в комбинации с паровой микротурбиной и электрохимическим генератором с топливными элементами с твердыми полимерными электролитами входит в состав энергетической установки (рис. 3). Пароводородная смесь образуется в реакции окисления алюминия водяным паром при высоких температурах (200–1000 °С) и высоком давлении в генераторе (1).

Принцип действия установки следующий. В ходе реакции: $Al + 2H_2O \rightarrow Al(OOH) + 1,5H_2 + Q$, в реакторе (1) образуется бемит ($AlOOH$), смесь водорода и воды. Данная смесь поступает в паровую микротурбину (2), сопряженную с электрогенератором. Отработанная смесь проходит через сепаратор (3), где при температуре ниже 100 °С и атмосферном давлении разделяется на воду и водород. Водород далее поступает в ЭХГ. Потребитель получает электроэнергию (Эл), произведенную паротурбинным генератором и ЭХГ.

В настоящее время в НТЦ ЭПУ ОИВТ РАН успешно используется для производства нанокристаллического бемита генератор пароводородной смеси со следующими техническими характеристиками:

потребление алюминиевого порошка типа АСД — 3,3 кг/ч;

выход водорода — 0,363 кг/ч (4 м³/ч);

выход водяного пара — 16–23 кг/ч;

выход бемита — 6 кг/ч;

количество теплоты, выносимой с пароводородной смесью — 56,1 МДж.

Оценим топливную составляющую себестоимости электроэнергии, вырабатываемой в установке с приведенными выше характеристиками. Кпд паротурбинного генератора примем равным 30%, кпд ЭХГ — 50%. Количество электроэнергии, вырабатываемой с помощью микротурбины равно энергии пароводородной смеси умноженной на кпд — $56,1 \text{ МДж} \cdot 0,3 = 16,8 \text{ МДж}$.

Количество электроэнергии, вырабатываемой ЭХГ, определяется произведением массы водорода на удельную энтальпию реакции его окисления и на кпд ЭХГ: $0,363 \text{ кг} \cdot 120 \text{ МДж/кг} \cdot 0,5 = 21,8 \text{ МДж}$.

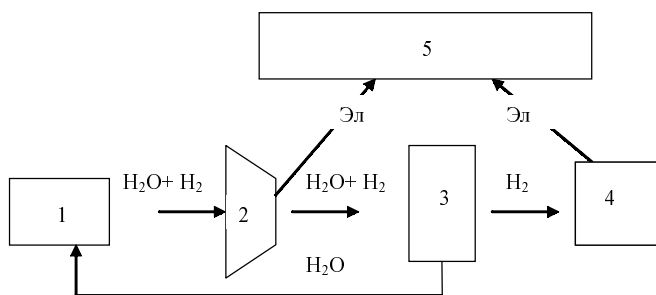


Рис. 3. Блок-схема установки на основе генератора пароводородной смеси

Суммарное количество электроэнергии ~39 МДж (10,8 кВт·ч) или ~12 МДж/кг Al (3,3 кВт·ч).

Стоимость 1 кг высокочистого алюминиевого порошка типа АСД на российском рынке около 10 долл./кг. Как указывалось выше, гидроксиды и оксиды алюминия могут быть возвращены в цикл производства алюминия. В этом случае, как уже упоминалось выше, они реализуются по цене сырья для алюминиевого производства — ~0,1 долл./кг для гидроксида алюминия и ~0,3 долл./кг для Al₂O₃. Если в качестве исходного алюминия используется высокочистый мелкодисперсный порошок Al, например, упомянутый АСД, продуктом реакции являются высокочистые нанопорошки оксида или гидроксида (в зависимости от температуры реакции окисления). Данные вещества находят широкое применение в химической и фармацевтической промышленности, порошковой металлургии. Их стоимость на международном рынке может достигать 80 долл./кг [9].

В расчет заложим стоимость, по которой мы в настоящее время реализуем бемит (Al(OH)₃) на российском рынке. Она составляет ~10 долл./кг. Учитывая приведенные выше параметры генератора водорода, получаем затраты на топливо, приходящиеся на единицу вырабатываемой электроэнергии: (33 долл. + 60 долл.)/39 МДж то есть отрицательную величину. Иными словами, по топливной составляющей, при существующих ценах на бемит, данная технология производства водорода оказывается сверхвыгодной.

КИ в этой ситуации оказывается равным $3,3 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / 15 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot 100 = 22\%$.

Рассмотрим ситуацию, когда бемит не используется как самостоятельный продукт, а возвращается в цикл производства алюминия. В этом случае нет необходимости использовать высокочистый порошок

алюминия и можно использовать более дешевую алюминиевую пудру. Данный материал производится в больших количествах. На российском рынке его стоимость ~3,5 долл./кг. Стоимость бемита, как сырья для алюминиевого производства ~0,1 долл./кг. Тогда топливная составляющая имеет величину: $(11,5 - 0,6) \text{ долл.} / 39 \text{ МДж} = 0,28 \text{ долл.} / \text{МДж}$ или 0,08 долл./кВт·ч.

Сводка результатов расчетов представлена в таблице. Выполненные оценки показывают, что подход, основанный на использовании алюминия для получения водорода, позволяет достичь технико-экономических показателей, не уступающих таковым для традиционных подходов к хранению, транспортировке и использованию водорода в энергетических установках. При этом решаются проблемы безопасности, и выполняется принцип экологической чистоты производства энергии.

Наиболее перспективным с экономической точки зрения представляется использование комбинированных систем на основе генераторов водорода в сочетании с тепловым двигателем, надстроеным ЭХГ. Данные установки могут работать, как автономные стационарные источники электрической и тепловой энергии малой и средней мощности, а также как вспомогательные или аварийные энергоустановки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doty F.D. A realistic Look at Hydrogen Price Projection. Doty Scientific Inc. Columbia, SC, 2004. www.evworld.com/library/h2price_fddoty.pdf
2. Simbeck D., Chang E. SFA. Hydrogen Supply: Cost Estimate for Hydrogen Pathways. Scoping Analysis. Pacific, Inc. Mountain View, 2002. <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32525.pdf>
3. Wiens B. The future of Fuel Cells. <http://www.benwiens.com/energy4.html>
4. Yang S., Knickle H. J. Power Sources, 2002, v. 112, p. 162–173.
5. Hochard D., Francfor J. APS Alternative Fuel (Hydrogen) Pilot Plant Monitoring System. DOE Report INL/EXT-05-00502. Idaho National Laboratory, July, 2005.
6. Alumina Refineries and Producers of the World. Aluminum Verlag, 2000.
7. Барон Н.М., Квят Э.И., Подгорная Е.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. М.: Химия, 1972.
8. Sheindlin A.E., Zhuk A.Z., Kleymenov B.V. et al. J. Power Sources, 2006 (accepted for publication).
9. Сайт компании Sargent—Welch. <http://sargentwelch.com/>

Таблица

Топливные составляющие (ТС) и коэффициенты использования энергии топлива (КИ)

Тип устройства	Топливная составляющая, долл./кВт·ч	Коэффициент использования энергии топлива, %
Воздушно-водородный ЭХГ. Производство водорода методом конверсии метана или электролизом	0,24—1,0	12—28
Воздушно-алюминиевый ЭХГ с анодами из специальных сплавов	2,11	16
Комбинированная установка: воздушно-алюминиевый ЭХГ с анодами из технических сплавов + воздушно-водородный ЭХГ	0,50	15
Генератор водорода + тепловой двигатель + ЭХГ	0,08	22