

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Семенов К. Н.

В мире ежегодно производится около 50—60 млн. т водорода, в том числе в СССР около 6 млн. т. Основным сырьем для получения технического водорода служит природный газ, тогда как на долю электрохимических методов производства приходится не более 1—2%.

Практически весь водород находит применение в химической промышленности, в частности, при производстве аммиака и азотных удобрений. На ближайшие десятилетия ожидается не только рост производства водорода (до 80—100 млн. т/год), но и изменение структуры его потребления. Прогнозируется расширение областей применения водорода в народном хозяйстве — для создания экологически чистой электроэнергетики и энергетики транспортных средств, существенного повышения эффективности технологических процессов нефтепереработки и использования углей в качестве основы для производства синтетических топлив. Уже в настоящее время применение водорода в качестве небольших добавок к моторному топливу позволило бы решить ряд региональных экологических проблем, в первую очередь, проблем больших городов и открытых карьеров для добычи руды, угля и других полезных ископаемых, связанных с возрастающим загрязнением воздушного бассейна оксидом углерода и канцерогенными продуктами сгорания органических топлив.

Особое значение приобретает водород в малотоннажных, наукоемких отраслях промышленности: электронной, фармацевтической, при производстве металлов и сплавов высокой чистоты, композиционных материалов, химически высокоактивных веществ и катализаторов и т. д.

Возможности широкого применения водорода в народном хозяйстве в качестве альтернативного топлива или энергоносителя рассматривались и обсуждались в середине 70-х годов в связи с так называемым «энергетическим кризисом». Однако различные варианты решения энергетических проблем на базе концепции «водородной энергетики», несмотря на ее очевидную логичность и привлекательность, в то время не были обеспечены необходимым объемом выполненных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, а в технико-экономическом отношении «проиграли» соревнование с другими вариантами развития энерго-технического комплекса, в основу которых был положен принцип создания высокоэффективных энергосберегающих технологий.

В настоящее время в связи с осложнением экологической ситуации во всем мире водород как альтернативное топливо вновь становится предметом активного обсуждения и надежд. Эти надежды выразил один из американских участников состоявшейся в Москве в октябре 1988 г. VII Всемирной конференции по водородной энергетике, сказавший в своем заключительном слове, что применение водорода «предоставляет человечеству уникальный шанс выжить в мире, избавленном от экологических и социальных катастроф».

Следует напомнить несколько цифр, которые иллюстрируют остроту экологической проблемы, связанной с сжиганием органического топлива. За последние годы промышленный выброс диоксида углерода превысил 5 млрд. т/год, а оксида углерода — 100—200 млн. т/год. Объем выбросов увеличился в 3,5 раза по сравнению с 1950-ми годами и имеет тенденцию к росту — к 2000 г. поступление диоксида углерода в атмосферу возрастет до 6,0—6,5 млрд. т, а оксида углерода — до 250—300 млн. т. На долю автомобильного транспорта приходится до 20% CO_2 и от 60 до 90% (в разных регионах) СО. Так, например, 800 000 грузовых автомобилей и дизельных автобусов, входящих в состав московского автопарка, в 1985—1988 гг. ежегодно выбрасывали в атмосферу 200—250 тыс. т оксида углерода, не считая канцерогенных дымов — продуктов неполного сгорания и пиролиза органических топлив.

Однако для того, чтобы открыть дорогу водородной энергетике, и в том числе экологически чистому транспорту, необходимо решить или хотя бы в ближайшие годы приступить к решению ряда сложных технических проблем, относящихся к области химии и технологии водорода.

Первая из этих проблем связана с тем, что водород как топливо в настоящее время слишком дорог и производится его слишком мало для того, чтобы обеспечить потребности в нем новых областей народного хозяйства — не только энергетики, но и упоминавшихся выше направлений в химической технологии и материаловедении.

Кроме того, само производство водорода на основе природного газа в настоящее время не является экологически чистым и не только приводит к расходованию невозобновляемых источников ценного химического сырья, но и сопровождается образованием в качестве побочного продукта значительного количества диоксида углерода. Только в СССР объем «выбросов» в атмосферу диоксида углерода, связанного с производством водорода, составляет около 18—20 млн. т/год.

В связи с этим первостепенное значение приобретает совершенствование существующих процессов электрохимического производства водорода электролизом воды и водяного пара, снижение их энергоемкости, которое может быть достигнуто за счет применения принципиально новых материалов и новых химических процессов — в первую очередь, с использованием возобновляемых источников энергии — солнечной энергии, энергии ветра, геотермальных и гидротермальных процессов и т. д.

В конце 70-х годов возникла концепция, которая в настоящее время приобретает практическую направленность, — концепция использования в качестве «сырья» для производства водорода не только воды и водяного пара, но и такого на первый взгляд экзотического химического соединения, как сероводород. Природные запасы сероводорода очень велики и в принципе могут служить основой для создания промышленных технологий. Решение этой научно-технической задачи позволило бы расширить сырьевую базу водородной энергетики и технологии. В действительности, эта концепция носит более общий эколого-экономический характер, поскольку, в первую очередь, она связана с очисткой природного углеводородного сырья от содержащегося в нем высокотоксичного сероводорода с одновременным использованием его для получения водорода и ценного химического продукта — свободной серы.

Вторая проблема водородной энергетики состоит в том, что даже при избытке дешевого топлива или энергоносителя любая энергетика (и водородная в том числе) может развиваться только в том случае, если имеются устройства, позволяющие эффективно использовать химическую энергию топлива и преобразовывать ее в электрическую, тепловую и т. д.

Для водорода, с учетом его уникальных физико-химических характеристик — теплотворной способности, в 3,5 раза превышающей теплотвор-

ную способность органических топлив, низкого барьера энергии активации каталитического окисления — такими устройствами могут служить электрохимические генераторы энергии с КПД, в 2—2,5 раза превышающими КПД тепловых двигателей.

Однако в отличие от тепловых двигателей, в которых можно в принципе сжигать «грязный» технический водород, содержащий примеси оксидов углерода, водяного пара, углеводородов и т. д., электрохимический генератор энергии «капризен» и может работать только на водороде высокой чистоты, в котором отсутствуют примеси, «отравляющие» каталитические контакты и снижающие эффективность реакции электрохимического окисления. Столь же высокие требования к чистоте водорода предъявляют и упоминавшиеся выше наукоемкие области химической технологии и материаловедения.

Поэтому перспективная для водородной энергетики промышленная технология водорода — это не только экологически чистая технология его производства на основе возобновляемых источников сырья и энергии, но и технология разделения промышленных газовых смесей, содержащих водород, и высокой очистки его, позволяющей снижать содержание примесей до 10^{-3} — 10^{-4} об. %.

В настоящее время наиболее эффективный способ получения водорода высокой чистоты из промышленных газов состоит в их предварительном разделении и обогащении основным компонентом — водородом — с последующим применением мембранной технологии, в которой в качестве селективно фильтрующих водород материалов используются сплавы, содержащие палладий.

Пока применение водорода высокой чистоты ограничивается некоторыми специальными областями металлургии, производства материалов для микроэлектроники и фармацевтической промышленности и не превышает нескольких тысяч тонн в год, эта потребность может быть вполне удовлетворена на основе существующей технологии.

Однако ситуация принципиально меняется, если рассматривать водород как основу для создания экологически чистой водородной электроэнергетики XXI в.

В этом случае необходимо производить не тысячи, а сотни тысяч тонн дешевого водорода высокой чистоты. Эта задача не может быть решена с использованием фильтров на основе сплавов палладия, так как такого количества палладия просто нет и никогда не будет в наличии. Необходимы другие материалы, которые функционально были бы подобны палладиевым сплавам, но существенно отличались бы стоимостью и доступностью для массового производства и потребления.

Примерно таким же образом формулируется и вторая задача — создание катализаторов окисления водорода в электрохимических генераторах энергии. В топливных элементах сегодняшнего дня, которые широко применяются в космической и специальной технике¹, катализаторами служат материалы, содержащие платину и платиновые металлы. Расход платины на топливный элемент, обеспечивающий двигатель мощностью 1 кВт, составляет около 100—200 мг. Даже если эта цифра за счет совершенствования технологии приготовления электродных материалов сократится в 100 раз, все равно расход платиновых металлов, необходимый для обеспечения парка автомобилей, например, в 50 млн. штук со средней мощностью 100—150 кВт, составит около 500—600 т, что существенно превышает годо-

¹ Имеются в виду так называемые «низкотемпературные» топливные элементы. В настоящее время в Советском Союзе, США и ряде других стран ведутся интенсивные исследования, направленные на создание промышленных образцов «высокотемпературных» топливных элементов, в которых используются керамические оксидные материалы.

вую добычу платины в мире — около 80 т (без учета Советского Союза). Поэтому, если не будут созданы бесплатиновые катализаторы «холодного» электрохимического окисления водорода, не уступающие или хотя бы сопоставимые по своей эффективности с катализаторами, содержащими платину, то создание экологически чистого электромобиля в принципе окажется маловероятным.

Реальные перспективы для успешного поиска и создания катализаторов, которые смогут заменить палладий и металлы платиновой группы, открывают фундаментальные исследования в области химии взаимодействия водорода с металлами и интерметаллическими соединениями, которые проводятся с 1968 г. как за рубежом, так и в Советском Союзе [1—5].

Возникшая на их основе в 1980—1982 гг. технология «гидридного диспергирования» позволяет получать дисперсные металлические порошки, функционально подобные палладию и металлам платиновой группы.

Эта технология основана на способности большой группы сплавов редкоземельных элементов, титана, циркония, кальция и магния с переходными металлами, обладающих определенной кристаллической структурой и определенным электронным строением, обратимо и с относительно небольшим тепловым эффектом (~ 5000 ккал/кг H_2) поглощать до 1000—1200 объемов водорода на 1 объем твердой фазы. Этот процесс сопровождается самопроизвольным, без применения каких-либо механических средств воздействия, самоизмельчением и образованием тонкодисперсных порошков с узким фракционным составом, зависящим от числа циклов «сорбции-десорбции», и «стерильной» неокисленной поверхностью. Поглощение водорода сопровождается увеличением объема металлической фазы в пределах 15—25% и протекает без изменения ее структурного типа и с очень низким барьером энергии активации. Замечательно, что плотность ядер водорода в гидридной фазе в 1,5—2,0 раза превышает плотность жидкого водорода.

Моделью таких сплавов может служить губка, которую можно неограниченное число раз применять для впитывания и отжимания жидкости. Роль жидкости в данном случае играет водород, который поглощается при охлаждении и вновь выделяется при его нагревании. Технологический потенциал таких сплавов очень велик и составляет 10—15 тысяч циклов.

Существенно, что поглощение водорода происходит и из газовых смесей, содержащих до 80—90% азота, метана, инертных газов, паров воды, кислорода и диоксида углерода.

Вторая особенность этого процесса состоит в его высокой селективности — поглощается только водород. В связи с этим при термическом разложении гидридной фазы, т. е. при «отжимании» губки, десорбируется водород очень высокой чистоты — более 99,999 об. %.

На схеме представлены различные области применения металлических порошков, полученных методом гидридного диспергирования. Следует остановиться на двух вопросах, которые имеют непосредственное отношение к экологическим аспектам водородной технологии и энергетики.

Проблема получения водорода высокой чистоты, в том числе и из бедных по водороду газовых смесей, может быть решена созданием абсорбционных установок, в которых масса дисперсного порошка или компактного материала на его основе, содержащего органическое или металлическое связующее, последовательно работает в режиме сорбции—десорбции. При этом газовая смесь может содержать очень мало водорода — до 10—15 об. %.

Технико-экономическое обоснование абсорбционного метода, выполненное независимо в нескольких организациях, показало его высокую эффективность — стоимость 1 т водорода высокой чистоты, полученного из промышленных водородсодержащих газов, составит около 1000—1500 рублей, т. е. в 2—3 раза меньше, чем в настоящее время.

Дисперсные металлические порошки, полученные методом «химического диспергирования»

«Стерильная» неокисленная поверхность
Отсутствие «наклепа» и механических загрязнений
Узкий, контролируемый в необходимом диапазоне,
фракционный состав

1. Абсорбенты водорода из промышленных газовых смесей
2. Компоненты «бесплатиновых» катализаторов окисления водорода в химических источниках тока (хит)
3. Обратимые источники водорода высокой чистоты, содержащие до 1200 объемов водорода на 1 объем твердой фазы
4. Магнитные материалы, полученные прессованием дисперсных порошков состава RCO_5 , R_2CO_{17} , $\text{R}-\text{Fe}-\text{V}$ и т. д.
5. «Рабочие тела» в термоабсорбционных аппаратах и механизмах
6. Компоненты материалов с высоким объемным содержанием ядер водорода
7. Высокоэффективные катализаторы процессов, связанных с активацией молекулярного водорода

Более перспективным, но технологически более сложным способом является использование фильтров, приготовленных из дисперсных порошков, содержащих редкоземельные металлы и металлы триады железа, полученных методом гидридного диспергирования. Судя по предварительным данным (за 1988 г.), такие материалы вполне смогут конкурировать с палладий-серебряными сплавами.

Вторая задача — создание новых катализаторов окисления водорода на основе дисперсных порошков, содержащих никель, марганец, цирконий и т. д. В этом направлении исследования проводятся как в Советском Союзе, например в Институте электрохимии АН СССР, в МГУ и других организациях, так и за рубежом — особенно активно в Японии, США, странах ЕЭС. Определенные успехи в этом направлении уже достигнуты. Например, плотность тока на электродах, спрессованных из таких дисперсных порошков, уже сейчас достигает $200-300 \text{ мА/см}^2$, что сопоставимо с показателями, достигнутыми в современных малогабаритных топливных элементах, в которых используются каталитические контакты, содержащие платину.

За рубежом технология гидридного диспергирования относится к числу наиболее интенсивно развивающихся наукоемких технологий.

В США, Японии, странах ЕЭС предполагаемый объем производства сплавов — абсорбентов водорода — составляет около 1000 т/год. По-видимому, промышленное производство таких сплавов налажено и в Китае, поскольку эта страна активно внедряет гидридную технологию в электронную промышленность, производство высококачественных магнитных материалов и химическую технологию. На мировом рынке цены на дисперсные порошки, обратимо поглощающие водород, в настоящее время составляют 400—500 долларов за 1 кг. По оценкам японских специалистов, только внутренний рынок материалов и изделий, использующих достижения гидридной технологии, к 2000 г. достигнет 500 млн. долларов.

Вкратце остановимся на модели взаимодействия водорода со сплавами редкоземельных металлов, титана, циркония, магния с переходными металлами (железом, кобальтом, никелем, медью, хромом, ванадием), на основе которой были развиты представления, позволяющие предсказывать характер этого взаимодействия в зависимости от кристаллической структуры, химического состава и термодинамических характеристик сплавов [6—8].

Рассматривая сплав, способный поглощать водород, в качестве «губки» можно показать, что для обратимой абсорбции водорода должны выполняться следующие условия:

1. Энергия активации хемосорбции водорода на активных центрах поверхности металлической фазы должна быть невелика. Эту поверхность можно модифицировать, вводя в сплав малые добавки других металлов и тем самым направленно влияя на физико-химические характеристики гидридной фазы.

2. Структура сплава должна обладать «кристаллохимической предрасположенностью» к абсорбции водорода, показателем которой является наличие в ней пустот или «полостей» определенного размера и с определенной конфигурацией.

3. Практически для каждого сплава — потенциального абсорбента водорода — термодинамически возможна реакция, альтернативная с абсорбцией водорода, например химическая реакция деструкции с образованием бинарных гидридов и свободных переходных металлов, не абсорбирующих водород. Вероятность или возможность такой реакции в конкретных термобарических условиях — при определенной температуре и определенном давлении водорода — можно предсказать, если известны основные термодинамические характеристики исходного сплава. Основываясь на этих положениях, можно конструировать и готовить любой сплав, абсорбционные характеристики которого в максимальной степени отвечали бы конкретным техническим условиям, которые могут поставить перед химиками технологи и конструкторы аппаратов различного назначения.

Это обстоятельство позволяет с оптимизмом оценивать перспективы применения гидридной технологии при создании экологически чистых энерго-технологических комплексов ближайшего будущего, основанных на широком применении водорода как химического сырья, энергоносителя и среды для проведения технологических операций в стерильных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kuijpers F. A.* // Philips Res. Repts. Suppl. 1973. № 2. P. 1.
2. *Sandrock G. D.* Hydrogen Energy Syst. Proc. 2-nd World Hydrogen Conf., Zurich, 1978. Oxford, 1979, P. 1625—1656.
3. Hydrogen Storage Materials / Ed. R. G. Barnes. Iraus Iech. Publ. LTD, 1989.
4. *Яртысь В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Г.* // Успехи химии. 1983. Т. 529.
5. *Семененко К. Н., Бурнашева В. В.* // Проблемы кристаллохимии. 1988. М.: Наука, 1988. С. 83—116.
6. *Семененко К. Н., Бурнашева В. В.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. С. 618.
7. *Семененко К. Н., Бурнашева В. В., Вербейцкий В. Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. С. 1404.
8. *Semenenko K. N., Burnasheva V. V.* // Less-Common Metals. 1985. V. 105. P. 1—11.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова