

Способ производства водорода.

Баласанов А.В.

Широкое применение водорода сдерживается, в основном, его высокой стоимостью. Перспективы водородной энергетики зависят от наличия способа производства водорода, обеспечивающего низкие затраты при его производстве.

Получение водорода путем электролиза воды требует значительного расхода энергии. Существенное снижение ее расхода вряд ли возможно.

Наиболее масштабные методы получения водорода путем конверсии углеводородов, с получением синтез газа и последующим выделением водорода, достаточно сложны, требуют значительных затрат энергии и дорогостоящего оборудования.

В настоящей работе предлагается простой и достаточно дешевый способ производства водорода из углеводородов, который позволяет сразу, без стадии разделения синтез газа на составляющие, производить водород и окись углерода.

Для определенности дальнейшего изложения считаем, что в качестве углеводородов используется метан, в качестве окислителя – кислород.

Метод заключается в подаче в реактор с температурой более 1200 °С потока метана и кислорода отдельно друг от друга. На выходе из реактора получают два несмешивающихся между собой потока: водород и окись углерода.

Принципиальная схема процесса приведена на рисунке.

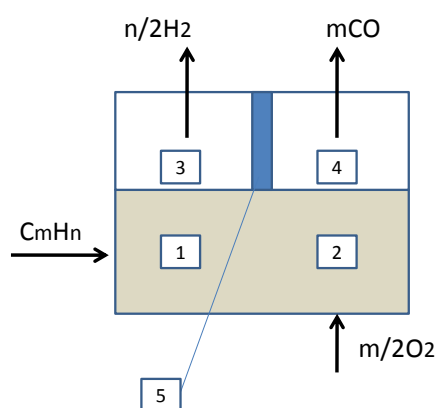


Рисунок. Принципиальная схема производства водорода

Области 1 и 2 на рисунке – реакционная среда из жидкого сплава железо-углерод (чугуна) с температурой более 1200 °С.

Области 3 и 4 – газовое пространство над реакционной средой, разделенное перегородкой 5.

С одной стороны (область 1) в расплав подается метан. Здесь происходит реакция разложения метана: $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{Ств.}$ Водород удаляется из области 1 в область 3. Углерод растворяется в чугуне.

С другой стороны (область 2) в расплав подается кислород. Здесь происходит реакция окисления углерода чугуна кислородом: $[\text{C}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$. Образующаяся окись углерода удаляется из области 2 в область 4.

Суммарная реакция в реакционной среде: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$.

Железо, из которого в основном состоит реакционная среда, в процессе не расходуется.

Области газового пространства 3 и 4 над реакционной средой отделены друг от друга перегородкой, которая препятствует смешению водорода с окисью углерода. Продукты (водород и окись углерода) отводятся из реактора отдельно друг от друга.

Перенос углерода из области 1 в область 2 осуществляется за счет диффузии, перемешивания расплава струями метана и кислорода или электромагнитным перемешиванием.

Вместо метана могут использоваться и другие углеводороды. Вместо кислорода может использоваться воздух, двуокись углерода или пары воды.

Производимая окись углерода может использоваться как топливо, как сырье для химической промышленности, например для производства метанола, или для производства дополнительного количества водорода в реакторе «сдвига» по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Тепловой баланс реактора.

Рассмотрим тепловой баланс реактора в предположении отсутствия тепловых потерь через стены.

Пусть температура реактора составляет 1400 °С. Тогда в расчете на 1 моль метана приход тепла (тепловой эффект суммарной реакции в реакторе) составит около 35,6 кДж, расход тепла составит – 157 кДж (теплосодержание 2 моль водорода – 102,5 кДж, 1 моль СО – 54,5 кДж), т.е. дефицит тепла составит 121,4 кДж.

Дефицит тепла в реакторе может быть компенсирован несколькими способами: использованием тепла продуктов для предварительного подогрева реагентов, окислением части окиси углерода в области 4 для нагрева расплава, использованием тепла продуктов и тепла от сжигания СО для производства электроэнергии, которая используется для поддержания температуры расплава.

Физическое тепло продуктов (водорода и окиси углерода) составляет около 157 кДж, тепло от сжигания СО составит 283 кДж, всего около 440 кДж. То есть даже возврат

менее 30 % физического тепла продуктов и тепла от сжигания окиси углерода в реактор достаточно для поддержания его теплового баланса.

Качество производимых продуктов.

При подаче метана в жидкий чугун нагрев газа происходит практически мгновенно еще в зоне его ввода в расплав. Для обеспечения достаточного перегрева расплава над температурой начала затвердевания желательнее поддерживать ее на уровне 1400 °С (минимальная температура плавления в системе железо-углерод 1147 °С при содержании 4,3 % углерода в сплаве). Уже при температурах выше 1200 °С происходит полное термическое разложение метана. Можно ожидать, что степень разложения метана будет близка к 100 %.

Для предотвращения смешения потоков СО и водорода нужно, чтобы газообразные потоки, образующиеся при вводе в реакционную среду (чугун) метана и кислорода были пространственно разделены друг от друга. То есть нужно обеспечить определенные геометрические размеры областей 1 и 2.

Распространение струй газа в жидком металле тщательно изучено, особенно в черной металлургии, где такие процессы широко применяются при конверторном производстве стали и в ковшевой металлургии. На основе имеющихся данных можно рассчитать геометрию областей 1 и 2, в зависимости от интенсивности продувки, способа ввода газов в расплав и других параметров, обеспечивающую отдельный выход водорода и окиси углерода из расплава.

То есть можно ожидать, что производимые водород и окись углерода будут практически чистыми, а степень конверсии метана близка к 100 %.

Если в качестве окислителя будет использоваться воздух или пары воды, то состав газов из области 2 соответствующим образом изменится.

Производительность процесса.

Можно оценить предельную удельную производительность процесса исходя из интенсивности продувки кислородом металлической ванны в кислородном конверторе, которая составляет до 5 м³/т металла в минуту. То есть, для реактора производительностью 1 м³ водорода в минуту (около 1500 м³ в сутки) объем ванны расплава должен составить (с учетом наличия областей 1 и 2) около 0,3 м³.

Стоимость производства водорода.

В таблице 1 приведена оценка стоимости производства 1 кг водорода при следующих условиях: поддержание теплового баланса осуществляется путем индукционного нагрева с кпд 90 %, энергия производится из тепла продуктов и от сжигания окиси углерода с кпд 35%, стоимость 1 м³ кислорода соответствует стоимости 0,55 кВтч электроэнергии.

Ориентировочная стоимость производства 1 кг водорода

Статья	Количество	Цена, руб	Стоимость, руб
Сырье:- природный газ - кислород	5,6 м ³ 2,8 м ³	3,1 1,1	17,4 3,1
Э/энергия, кВтч	9,4	2	18,8
Амортизация оборудования и оплата труда	Условно принята в размере 50 % от стоимости сырья и э/энергии		19,6
Побочная продукция (минус): э/энергия, кВтч	10,8	2	21,6
Итого			37,3 (\$1,29)

Естественно, что стоимость производства водорода зависит от стоимости природного газа и электроэнергии. Однако, цена в 1,3 доллара за 1 кг водорода для конкретных условий достаточно привлекательна. В качестве побочной продукции вместо электроэнергии может быть тепло и окись углерода, количество которых составит, соответственно, около 60 МДж и 7 кг СО на 1 кг водорода.

Реализуемость способа.

Несмотря на новый результат – возможность производить сразу, без стадии выделения его из синтез газа, водород и в качестве побочной продукции окись углерода, все основные элементы процесса достаточно широко используются в промышленности.

Так в области 1 реализуется известный процесс карбюризации (науглероживания) стали природным газом. В области 2 – процесс близкий к производству стали в кислородных конверторах.

И тот и другой процесс широко используются в черной металлургии. В металлургии эти процессы реализуются при температурах более 1600 °С, поэтому возможность их проведения при более низких температурах, около 1400 °С, не вызовет значительных технических сложностей. В частности, существуют конструкционные материалы, использование которых обеспечивает надежность работы реактора.

Очевидно, что при отработке конструкции установки, реализующей описанный способ, нужно будет решить ряд технических задач. Однако они не носят принципиального характера и могут быть успешно решены при современном уровне техники.

Контроль и управление процессом.

Для контроля процесса достаточно иметь информацию о двух параметрах: температуре и содержании углерода в расплаве.

Желательно, чтобы температура расплава составляла 1300-1450 °С. Это, с одной стороны, достаточно для полного термического разложения метана, с другой, не требует дорогостоящих огнеупорных материалов для изготовления реактора.

Содержание углерода желательно поддерживать на уровне 2,5-4,5 %. Это обеспечивает достаточный перегрев расплава над температурой начала кристаллизации и окисление углерода (не окисление железа) при продувке расплава окислителем.

Управление процессом (при заданной производительности – расходе метана) осуществляется путем регулирования расхода окислителя и работой источника тепла для поддержания температуры в реакторе.

Создание системы управления при таком ограниченном числе параметров и управляющих воздействий не представляет сложности.

Возможные этапы реализации способа.

В таблице 2 представлены возможные этапы реализации способа.

Таблица 2

Этапы реализации способа производства водорода

Этап	Длительность этапа	Цели	Ориентировочная стоимость
1. Генератор на 10 л водорода в мин. Объем реактора 0,3-0,5 литра.	6 месяцев	Проверка принципа	100 тыс. долл.
2. Генератор на 1 м ³ в минуту Объем реактора 0,3-0,5 м ³ .	1-2 года	Разработка схемы контроля и управления, подбор конструкционных материалов. Создание промышленного образца производительностью около 1500 м ³ /сутки	1,5 млн. долл.
3. Генератор на 10 м ³ в минуту Объем реактора 3-5 м ³ .	2,5-3,0 года	Создание промышленного образца производительностью около 15000 м ³ /сутки	5,0 млн. долл.

Выводы.

Предложен способ производства водорода путем высокотемпературной конверсии углеводородов в объеме металла. Способ позволяет производить не синтез газ, а два отдельных потока: водород и окись углерода. По предварительным оценкам стоимость водорода, получаемого по этому способу, находится на приемлемом уровне.