

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

Тема: «Порівняльна оцінка ефективності застосування водневого та класичного палив для малої авіації»

Виконавець: Синяговський А.О. група АП-407 Б _____

Керівник: Матвєєва О.Л. к.т.н., проф., _____

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« _____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Синяговського Антона Олеговича

1. Тема роботи: «Порівняльна оцінка ефективності застосування водневого та класичного палив для малої авіації»

затверджена наказом ректора від 20 квітня 2022 р. № 417/ст

2. Термін виконання роботи: з 23.05.2022 року по 19.06.2022 року.

3. Вихідні дані до роботи: класичні та альтернативні палива для малої авіації; технології отримання, зберігання водню; застосування водневих паливних елементів в авіації.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ РОБОТИ.

Розділ 2. ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ВОДНЕВОГО ЕНЕРГОНОСІЯ.

Розділ 3. ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ПАЛИВНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОДНЕВОГО ТА КЛАСИЧНОГО ПАЛИВ ДЛЯ МАЛОЇ АВІАЦІЇ.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу_____

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	25.05.2022	
3.	Опрацювання матеріалів щодо використання водневого палива в двигунах внутрішнього згорання.	30.05.2022	
4.	Визначення особливості отримання, зберігання та впровадження водневого енергоносія	03.06.2022	
5.	Визначення порівняльної оцінки паливної ефективності водневого та класичного палив для малої авіації	08.06.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	13.06.2022	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	14.06.2022	
8.	Захист дипломної роботи	16.06.2022	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____ Матвєєва О.Л.

Завдання прийняв до виконання _____ Синяговський А.О.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: **«Порівняльна оцінка ефективності застосування водневого та класичного палив для малої авіації»**: містить 70 с., 12 рис., 9 табл., 33 літературних джерела.

Об'єкт дослідження: впровадження водневого палива в транспортній галузі.

Предмет дослідження: особливості застосування та паливна ефективність водню в малій авіації.

Мета роботи: оцінити перспективи та ефективність застосування водню в якості палива для малої авіації.

Завдання дослідження: провести аналіз актуальності роботи щодо застосування водневого палива в авіації; дослідити особливості отримання, зберігання та впровадження водневого енергоносія; провести порівняльну оцінку паливної ефективності водневого та класичного палив для малої авіації

Методи дослідження: статистичні, теоретичне узагальнення, аналіз наукових джерел, систематизація

ВОДЕНЬ, МАЛА АВІАЦІЯ, ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ЕЛЕКТРОЛІЗЕР, МЕТАЛ ГІДРИТИ, АВІАЦІЙНІ БЕНЗИНИ, ПАЛИВНА ЕФЕКТИВНІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВОДНЕВОГО ПАЛИВА	8
1.1 Історичний досвід впровадження водневої енергії в транспорті	8
1.2 Сучасний стан досліджень в області водневих технологій використання водню	13
1.2.1. Двигун внутрішнього згорання на водні	13
1.2.2 Паливні елементи	14
1.2.3 Нікель-водневий акумулятор	17
1.3 Перспективи вироблення зеленого, жовтого та блакитного водню	21
1.4 Використання водню в малій авіації	23
Висновки до розділу 1.....	26
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ВОДНЕВОГО ЕНЕРГОНОСІЯ	27
2.1 Методи отримання та зберігання водню	27
2.1.1. Виробництво водню з природного палива.....	29
2.1.2. Одержання водню методом електролізу	31
2.2. Зберігання водню	40
2.2.1. Класифікація методів зберігання водню	41
2.2.2. Зберігання газоподібного водню.....	43
2.2.3. Зберігання рідкого водню	46
2.2.4. Зберігання та транспортування водню у хімічно зв'язаному стані.....	47
2.2.5. Гібридна система зберігання водню.....	49
2.2.6. Кріоадсорбційне зберігання водню	52
2.3 Застосування водневих паливних елементів в авіації.....	53

2.3.1 Особливості застосування повітряного судна при застосуванні водневих паливних елементів.....	53
2.3.2 Технології удосконалення паливних елементів	57
2.4.3. Воднева модифікація вуглеводневих палив.....	58
Висновки до 2 розділу.....	60
РОЗДІЛ 3. ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ПАЛИВНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОДНЕВОГО ТА КЛАСИЧНОГО ПАЛИВ ДЛЯ МАЛОЇ АВІАЦІЇ.....	61
3.1 Аналіз асортименту бензинів для малої авіації.....	61
3.2 Паливна ефективність моторних палив.....	63
3.3 Порівняльна характеристика паливної ефективності авіаційного бензину та водню.....	65
Висновки до 3 розділу.....	67
ВИСНОВКИ.....	68
СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	70

ВСТУП

Актуальність теми: Ідея використання водню в авіації не нова. Ще у 80-ті роки ХХ ст. було розроблено двигуни на водневому паливі. Майже одразу всі конструкторські бюро спробували використати водневе паливо в своїх літаках та мали деякий успіх в цьому. Сьогодні в США, країнах ЄС, Японії, Китаї прийняті та реалізуються національні та міжнародні програми з розробки елементів водневої енергетики, зокрема на відновлюваних джерелах енергії. У Мадриді, Римі, Амстердамі, Стокгольмі та інших європейських столицях успішно експлуатуються автобуси на водні. Провідними авіаконструкторськими компаніями Airbus та Boeing заплановано до 2030 року використання водню як джерела рушійної сили літака. Окрім цього впровадження результатів наукових стартапів в якості водневої тяги успішно доводять перспективу масовості даного продукту.

Об'єкт дослідження: впровадження водневого палива в транспортній галузі.

Предмет дослідження: особливості застосування та паливна ефективність водню в малій авіації.

Мета роботи: оцінити перспективи та ефективність застосування водню в якості палива для малої авіації.

Методи дослідження: статистичні, теоретичне узагальнення, аналіз наукових джерел, систематизація.

Практичне значення роботи: проведено порівняння паливної ефективності водню та класичного палива малої авіації. Робота дає змогу розглядати застосування водню як перспективну альтернативу традиційним вуглеводневим паливам.

Особистий внесок автора: Проведений аналіз актуальності та перспективи застосування водневого палива. На основі обробки літературних джерел та

наукових праць проведено порівняння класичного палива з водневим та перспективи впровадження альтернативного палива в малій авіації.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВОДНЕВОГО ПАЛИВА

1.1 Історичний досвід впровадження водневої енергії в транспорті

Ідея широкомасштабного використання водню як штучного палива, одержуваного електролізом води, з'явилася у науково-фантастичному романі Жюль Верна «Таємничий острів» (1874). Перші спроби її реалізації відносяться до 1920–1930 років, коли у Канаді було освоєно промислове виробництво водневолужних електролізерів та прийнята перша програма в галузі створення водневих енергосистем на основі первинної електроенергії, що виробляється на ГЕС. Ця програма виконувалася до 1936 р., після чого була згорнута через зсув пріоритету канадського ринку енергосистем у бік споживання дешевого природного газу. У 20-40-ті роки ХХ століття основна активність європейських учених та інженерів у галузі водню була спрямована на адаптацію теплових машин, насамперед двигунів внутрішнього згоряння, до роботи на нетрадиційних паливах, зокрема водні. Результати, отримані в основному в Німеччині та Великобританії, показали принципову можливість такого підходу. Було показано, що використання водню при відповідній переробці паливної системи (перехід до внутрішнього сумішоутворення) дозволяє збільшити потужність двигуна на 10% і більше. Використання водню як добавки до традиційного моторного палива дозволило підвищити економічність двигунів при зниженні шкідливих викидів у атмосферу. Усього, за цей період на нетрадиційні палива, включаючи водень, було конвертовано від 1 до 4 тисяч одиниць автотранспортних одиниць, причому вартість такої переробки, як було підраховано пізніше, не перевищувала кількох сотень доларів США за одиницю (у цінах 1970).

Зазначені розробки, основний внесок у які зробив німецький інженер Р. Еррен, стали важливим доробком подальших робіт з використання водню на

автотранспорті, відновлених у 1970-х роках. Цікаво відзначити, що в роки Другої світової війни дослідження та розробки у зазначеному та суміжних напрямках навіть інтенсифікувалися. Добре відомо, що у Німеччині роки роки широко використовувалися синтетичне моторне паливо, вироблене шляхом гідрогенізації вугілля [1].

З 1942 р. особливий інтерес до водневих розробок (автономна енергосистема для дизельного підводного човна, що використовує як паливо для підводного плавання стиснуті водень і кисень, одержувані електролізом води) виявляють військово-морські флоти різних країн [2].

У деяких країнах, відрізаних у роки війни від постачання нафти (наприклад, Австралія), було розпочато великі програми з впровадження великомасштабного виробництва водню та його використання як моторного палива. З повоєнним відновленням постачання дешевої нафти ці програми були припинені.

З 1950 р. інтерес до водню відновився у зв'язку з успіхами у розробках паливних елементів (ПЕ). Хоча ПЕ були винайдені ще в ХІХ ст., перші придатні для практичного використання зразки з'явилися на початку 1950-х років. у Великій Британії та ФРН. Надалі (70-80-ті рр.) дані розробки мали велике значення для реалізації космічних програм США та СРСР і пізніше (до середини 90-х рр.) їх розвиток спричинив до корінного перегляду концепції водневих енергосистем, оскільки використання ПЕ дозволило суттєво підвищити ефективність генерації електроенергії на стадії використання водню споживачами [2].

Бурхливий розвиток досліджень та розробок, що проводяться у світі в галузі водневої енергетики та технології, припав на 1974–1983 роки і було прямою реакцією на енергетичну кризу, що охопила на той час велику кількість промислово розвинених країн. З середини 1970-х років починається інтенсивний обмін інформацією та міжнародна кооперація між групами, які до цього переважно працювали незалежно одне від одного. Наприкінці 1974 р. створюється Міжнародна асоціація з водневої енергетики (International Association for Hydrogen Energy, ІАНЕ) - спільнота вчених, інженерів та менеджерів, які

ефективно сприяють цьому процесу. Основним напрямком діяльності Асоціації є інформаційне забезпечення досліджень та розробок у галузі водневих технологій, а також ознайомлення з ними широкого загалу та урядових технологічних кіл країн світу. З цією метою Асоціацією раз на два роки організуються представницькі всесвітні конференції з водневої енергетики. (World Hydrogen Energy Conferences) та видається Міжнародний журнал з водневої енергетики (International Journal of Hydrogen Energy). Асоціація активно сприяла установі у різних країнах світу національних асоціацій з водневої енергетики, яких на сьогодні налічується кілька десятків.

Зміна ситуації на світовому ринку енергоресурсів у другій половині 1980-х років призвела до деякого зниження темпів зростання інтенсивності досліджень та розробок у галузі водневої енергетики та технології. Особливо це було характерно для США, де бюджет програм з відновлюваних джерел енергії та водню було урізано на 80%. Основним чинником, який стримує інтерес політиків та бізнесменів до робіт з водневої енергетики, був економічний. Насамперед це стосувалося високої собівартості виробництва водню (особливо шляхом електролізу).

Чималу роль також відіграло деяке розчарування американських учених, які до цього покладали надто великі надії на зведену в ранг панацеї концепцію водневої енергетики і мали ілюзії щодо її швидкої реалізації. Підхід європейських та особливо, японських науково-технічних, ділових та урядових кіл був більш реалістичним. Тут усвідомлювали, що широкомасштабне використання водневих технологій вимагатиме тривалого періоду інтенсивної роботи, який обчислюється багатьма десятиліттями. Так, у Японії вже 1974 р. стартував довгостроковий проект “Sunshine”, який виконувався до 2000 року. Це була найбільша програма з альтернативної енергетики, по розмаху можна порівняти з американською космічною програмою «Аполлон». Усього було витрачено близько 15 млрд дол., з них 3,6 млрд. становив водневий бюджет. У 1976 р. Міжнародна енергетична агенція (International Energy Agency, IEA) зі штаб-квартирою у Парижі розпочала фінансування водневих робіт. У 1978 р. бюджет водневої програми IEA становив

близько 16 млн. дол. США, розподілених на кілька років. Водночас загальні тенденції розширення застосування водню в енергетиці та технології, хоч і збереглися, але стали менш динамічними.

Важливою віхою у розвитку водневої енергетики та технології стали результати економічних досліджень, проведених наприкінці 1980-х. у НДІ чистої енергії при університеті Майямі (University of Miami's Clean Energy Research Institute), США. У них було проведено детальне обґрунтування підрахунку економічної шкоди від забруднення атмосфери промисловими та транспортними викидами та запропоновано методику запровадження відповідних поправок до економічних розрахунків. З урахуванням даних поправок екологічна чистота водню зробила його використання потенційно рентабельним у низці виробництв.

У цілому нині період із середини 1970-х до 1990-х гг. характеризувався поглибленими дослідженнями та розробками, що заклали науково-технічні основи сучасних водневих технологій. Значні успіхи були досягнуті в галузі виробництва водню з використанням відновлюваних джерел енергії. Були вдосконалені і доведені до дослідно-промислових демонстраційних зразків базові технічні рішення електролізерів різних типів з покращеними характеристиками. Паралельно розвивалися розробки паливних елементів, що мають більш високу ефективність, більший термін служби та надійність, ніж існуючі раніше зразки. З'явилися принципово нові технічні рішення електрохімічних систем (нове покоління електролізерів та паливних елементів з твердим полімерним або твердим оксидним електролітом), що використовують водень та інші альтернативні палива. Також були розроблені принципово нові екологічно чисті технології виробництва водню, наприклад, біохімічна та фотокаталітична.

Динамічно розвивалися також методи використання водню як палива для теплових двигунів та енергоустановок. У ряді країн (США, Німеччина, Японія, ЄС) у 1970-1980 рр. були створені демонстраційні зразки автомобілів та іншого транспорту з ДВЗ на водневому паливі або з добавками водню. У 90-х роках з'явилися перші зразки автомобілів та автобусів з електродвигунами, що працюють від мобільних енергоустановок на паливних елементах.

У цей час було виконано низку великих розробок з використання водню як авіаційного чи космічного палива. У США (програма "Space Shuttle") та СРСР ("Буран-Енергія") були створені великі ракети-носії, головні двигуни яких використовували рідкий водень як паливо та рідкий кисень як окислювач. Перше успішне випробування літака на водні (експериментальна модель Ту-155, виконана на базі серійного літака Ту-154, один із трьох двигунів якого працював на рідководневому паливі) пройшло в СРСР у квітні 1988 р. Місяць потому в США був випробуваний легкий (чотиримісний) літак з одним двигуном, паливом для якого був тільки водень. Істотного прогресу було досягнуто і в галузі вирішення складної технологічної проблеми компактного зберігання водню. Було розроблено нове покоління композитних газових балонів високого тиску, що дозволили суттєво збільшити вагову та об'ємну щільність зберігання водню як стисненого газу. Також було вдосконалено технології зрідження водню та його зберігання у рідкому стані [3].

Отримали інтенсивний розвиток нові розробки з фізико-хімічних методів зберігання водню у зв'язаному стані, включаючи металгідридні технології. Одним з важливих результатів, отриманих у ході досліджень та розробок за останнім напрямом, стало створення до початку 1990-х років високоефективних нікель-металгідридних акумуляторів, які зараз займають значний сегмент світового ринку компактних хімічних джерел струму.

Основним результатом роботи міжнародної спільноти вчених та інженерів у галузі водневих енергосистем у 1970–1990 рр. стало те, що цей напрямок до кінця 1990-х років вийшов за рамки досліджень і перейшов до стадії комерціалізації. До робіт у цій галузі підключилися великі комерційні компанії, насамперед, автомобільні (General Motors, Daimler-Benz, Toyota, BMW, Ford, Volvo та ін), нафтопереробні (Royal Dutch/Shell), енергетичні (Norsk Hydro, Tokyo Electric Utility). З 1989 р. починається розробка стандартів у галузі водневої енергетики та технології, для чого в Цюріху з ініціативи Міжнародної організації зі стандартів (ISO) створюється постійно діючий міжнародний комітет. Успішно виконується

низка великих міжнародних проектів зі створення демонстраційних зразків нової техніки в галузі водневої енерготехнології [3].

1.2 Сучасний стан досліджень в області водневих технологій використання водню

Незважаючи на особливості економічного розвитку різних держав, тенденція зростання пріоритету досліджень та розробок у галузі водневих енерготехнологій в даний час характерна для більшості країн світу. Основними мотивами, що зумовлюють зростання інтересу до цієї тематики національних урядів, великих міжнародних організацій і комерційних компаній є:

- прагнення до енергетичної безпеки;
- стурбованість глобальним погіршенням екологічної обстановки та клімату;
- пошук загальнодоступних джерел енергії, необхідність інвестицій у сучасну інфраструктуру енергозабезпечення.

Для успішної реалізації зазначеного підходу водневі енерготехнології мають бути вдосконалені настільки, щоб стати конкурентоспроможними у технічному та економічному аспектах, пройшовши шлях від досліджень та розробок до створення нової водневої інфраструктури: виробничих потужностей для отримання водню, систем його зберігання, транспортування, розподілу, високоефективних стаціонарних та транспортних енергоустановок тощо. Розглянемо основні технології.

1.2.1. Двигун внутрішнього згоряння на водні

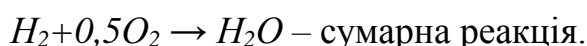
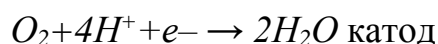
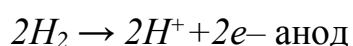
Широкі межі займання водню 4-75% проти 1,5–76% для бензину роблять його ідеальним паливом для двигунів. Швидкість згоряння воднево-повітряної суміші в двигуні в 3 рази більша, ніж ізооктаново-повітряної суміші, при цьому значно вищий термічний ККД. Двигун на водні може бути сконструйований з дуже великою вихідною потужністю, без радикальних змін відомих інженерних

рішень і щодо конструкції, і системи запалювання. Двигун внутрішнього згоряння на водневому паливі дозволяє використовувати запалення за допомогою накалу замість іскрового запалення. Водневе пальне має ще перевагу в тому, що не відкладає в двигуні вуглецевих або свинцевих слідів, продукти згоряння хімічно не агресивні, тому знос двигуна та витрата оливи в процесі експлуатації помітно знижується.

Водневий двигун легше запускається, леткість водню у поєднанні з його займистістю роблять його незамінним паливом за умов полярного холоду. Термічний ККД під час роботи двигунів внутрішнього згоряння на водні зростає зі збільшенням ступеня стиснення (при $\epsilon = 5,45$ $\eta = 37,5\%$ і при $\epsilon = 7$ $\eta = 43\%$). Реалізація будь-якої схеми використання водню у двигунах внутрішнього згоряння залежить від створення економічної, гнучкої у використанні системи зберігання водню.

1.2.2 Паливні елементи

Паливний елемент – гальванічна одиниця, що виробляє електроенергію за рахунок окисно-відновних перетворень реагентів, що надходять ззовні. При роботі паливного елемента електроліт та електроди не витрачаються, не зазнають ніяких змін. У ньому хімічна енергія палива безпосередньо перетворюється на електроенергію. У найпростішому паливному елементі, де використовується чистий водень і чистий кисень, на аноді відбувається розкладання водню та його іонізація:



Паливний елемент складається з іонного провідника (електроліту) та двох електронних провідників (електродів), що у контакті з електролітом, який здійснює перенесення заряду іонами водню [4].

В інших паливних елементах носіями заряду можуть виступати іон кисню, радикал OH^- або CO_3^{2-} , окислювачами може бути кисень або повітря. За типом

електроліту вони класифікуються на: лужні, твердо-полімерні, фосфорнокислі, розплавкарбонатні та твердооксидні; за робочою температурою - на низько-, середньо-і високотемпературні.

Паливо та окислювач безперервно підводяться до електродів – аноду та катоду, продукти (інертні компоненти та залишки окислювача, а також продукти окислення) безперервно відводяться від них. З молекули водню утворюються два іони водню та два електрони. На катоді водень з'єднується з киснем і з'являється вода. Фактично в цьому і є головний екологічний виграв: в атмосферу викидається водяна пара замість великої кількості вуглекислого газу, що утворюється під час роботи традиційних теплових електростанцій.

Лужні, твердополімерні та фосфорнокислі електроліти дуже чутливі до CO. У карбонатних та твердооксидних паливних елементах CO є паливом. Чутливість до CO₂ лужних елементів теж дуже висока, але CO₂ не впливає на роботу інших паливних елементів. Достатньо чутливу до таких домішок, як H₂S та COS, показують усі паливні елементи. Домішки віднесені до отруйних, якщо їхня присутність призводить до виходу з ладу паливних елементів через отруєння електродів або електролітів. Зрештою, домішки до водню скорочують термін служби паливних елементів.

Паливні елементи принято класифікувати наступним чином: лужний, на протонообмінній мембрані, на фосфорній кислоті, на розплаві карбонату, на твердих оксидах [4].

Лужний паливний елемент. Використовують 35–50% водного розчину лугу (KOH або NaOH) як електроліт та експлуатують при температурі до 270–300 К. ПЕ даного типу є найбільш поширеними, зокрема, вони застосовуються в автономних енергосистемах, що використовуються у космонавтиці та військово-морському флоті. Їх основним недоліком є неприпустимість наявності CO₂ як в паливі, і в окислювачі.

Паливні елементи на протонообмінній мембрані. Як електроліт використовується тверда полімерна мембрана (тонка пластмасова плівка), яка проводить водневі іони (протони) з аноду на катод. Вони забезпечують високу

щільність струму, що дозволяє зменшувати їх вагу, вартість, об'єм та покращують якість роботи. Нерухомий твердий електроліт спрощує герметизацію у процесі виробництва, зменшує корозію і забезпечує більш тривалий термін служби паливних елементів. Вони працюють при низьких температурах, що прискорює запуск та реакцію на зміну потреби в електриці. Вони ідеально підходять для транспортування стаціонарних установок невеликого розміру.

Паливні елементи на фосфорній кислоті. Електролітом є паперова матриця, що насичується фосфорною кислотою, яка також проводить протони. Це найбільш розроблені комерційно розвинені ПЕ. Вони застосовуються в стаціонарних електрогенераторних пристроях у будинках, готелях, лікарнях, аеропортах та електростанціях. Паливні елементи на фосфорній кислоті виробляють електрику з ККД понад 40% або близько 85%, якщо пара, яку виробляє цей паливний елемент, використовується для спільного виробництва тепла та електрики (порівняно з 30% ККД найбільш ефективного двигуна внутрішнього згоряння).

Паливні елементи на розплаві карбонату. Використовується розплавлена суміш літію/калію (або літію/натрію) для проведення іонів карбонату від катода до анода. Робоча температура - приблизно 920 К, що дозволяє використовувати паливо безпосередньо, без будь-якої додаткової його підготовки, і нікель як каталізатор. Їх конструкція більш складна, ніж конструкція ПЕ на фосфорній кислоті, через їх більш високу робочу температуру і використання розплаву електроліту. Їм необхідний час для того, щоб вони досягли робочої температури та змогли реагувати на зміни у потребі електрики, і тому найкраще підходять для умов, де необхідна постійна подача великих кількостей електроенергії. Найбільше подібних установок побудовано США і Японії.

Паливні елементи на твердих оксидах. Як електроліт використовується твердий керамічний матеріал (стабілізований ітрієм оксид цирконію), який проводить атоми кисню від катода до анода при надзвичайно високій температурі - понад 1300 К. Це дозволяє їм використовувати відносно забруднені види палива, наприклад, одержувані при газифікації вугілля. Енергетичний ККД – близько

60%. Їх відносно проста конструкція (обумовлена використанням твердого електроліту та найрізноманітніших видів палива) у поєднанні зі суттєвою кількістю часу, необхідною для того, щоб вони досягли робочої температури і змогли реагувати на зміни потреби в електриці, робить їх придатними для великих і дуже великих стаціонарних електрогенераторних установок та електростанцій.

1.2.3 Нікель-водневий акумулятор

Метало-водневі хімічні джерела струму, до яких відноситься нікель-водневий акумулятор (НВА), срібно-водневий акумулятор (СВА) та свинцево-водневий акумулятор (СВА)[5, 6], представляють комбінацію класичного акумулятора та регенеративного паливного елемента; вони складаються з водневого та метал-оксидного електродів у розчині лугу або кислоти.

При заряді на водневому електроді генерується водень, який накопичується під тиском у герметичному корпусі. Тиск (P) при цьому залежить від ступеня заряду (C) лінійним співвідношенням:

$$C = \beta P,$$

де β - постійна для заданої конструкції корпусу.

Специфічним для металоводневих акумуляторів є можливість не відокремлювати водневе паливо від твердофазного окисника через малу швидкість реакції безпосередньої хімічної взаємодії водню із металоксидними електродами. Це дозволяє не приймати спеціальних заходів захисту твердофазного електрода від водню, що припускає просте конструктивне оформлення металоводневих хімічних джерел струму і є джерелом досить високої питомої енергії [5, 6].

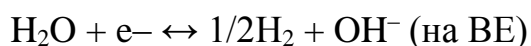
Нікель-водневий акумулятор (NiH₂ або Ni-H₂) - це оборотне хімічне джерело струму, що складається з нікелевого та водневого електродів. Він відрізняється від нікель-метал-гідридного акумулятора використанням водню в газоподібній формі, що зберігається в стислому стані в комірці при тиску 82,7 бар.

NiH₂ комірки з використанням 26% розчину гідроксиду калію (KOH) як електроліт досягають терміну експлуатації в 15 років і більше при 80% глибині розряду[5, 6].

Щільність енергії становить 75 Вт·год/кг, 60 Вт·год/дм. Напруга на контактах становить 1,55, середня напруга протягом розряду - 1,25 В. Незважаючи на те, що щільність енергії становить лише близько однієї третини аналогічного показника літєвої батареї, специфічною властивістю нікель-водневого акумулятора є тривалість терміну експлуатації: комірки витримують більш ніж 20 000 циклів розряду за 85% ефективності.

Нікель-водневий акумулятор являє собою герметичний лужний акумулятор, що поєднує в собі традиційний окисно-нікелевий електрод (ОНЕ) та газовий водневий електрод (ВЕ).

Основні струмоутворюючі реакції:



Сумарна реакція:



Електролітом в нікель-водневому акумуляторі є 20-40% розчин KOH. При заряді на водневому електроді виділяється водень, який накопичується у вільному об'ємі акумулятора, збільшуючи його внутрішній тиск. Причому це тиск прямо пропорційний до відомого заряду ємності. При розряді водень електрокаталітично іонізується на водневому електроді і тиск падає, забезпечуючи надійну індикацію ступеня розряду.

Нікель-водневий акумулятор поєднує позитивний нікелевий електрод нікель-кадмієвого елемента та негативний електрод, що включає каталізатор та газ-дифузійну частину паливного елемента. В ході розряду водень, що міститься в посудині під тиском, взаємодіє з киснем нікельоксихлоридного електроду. Вода споживається на нікелевому електроді і вивільняється на водневому, таким чином концентрація гідроксиду калію в електроліті не змінюється.

Якщо заряджений акумулятор продовжувати заряджати, вода яка утворюється на нікелевому електроді, дифундує у водневий електрод і там дисоціює; як наслідок, акумулятори можуть витримувати перезаряд доти, поки розсіюється тепло, що виділяється.

Акумулятори мають недолік як відносно високого саморозряду, який пропорційний тиску водню в комірці; в деяких конструкціях 50% ємності можуть бути втрачені після кількох днів зберігання. Саморозряд знижується при зниженні температури.

Комірки можуть витримувати перезарядку, випадкове порушення полярності, тиск водню в комірці забезпечує хорошу індикацію ступеня розряду. Однак об'ємна ефективність водню-газу низька і необхідний високий тиск призводить до необхідності використовувати дорогі посудини під тиском. Позитивний електрод виготовляють зі спеченого нікелевого пористого диска, який містить гідроксид нікелю. У негативному водневому електроді використовують зв'язаний тefлон-платиновий каталізатор з сепаратором з цирконієвих ниток.

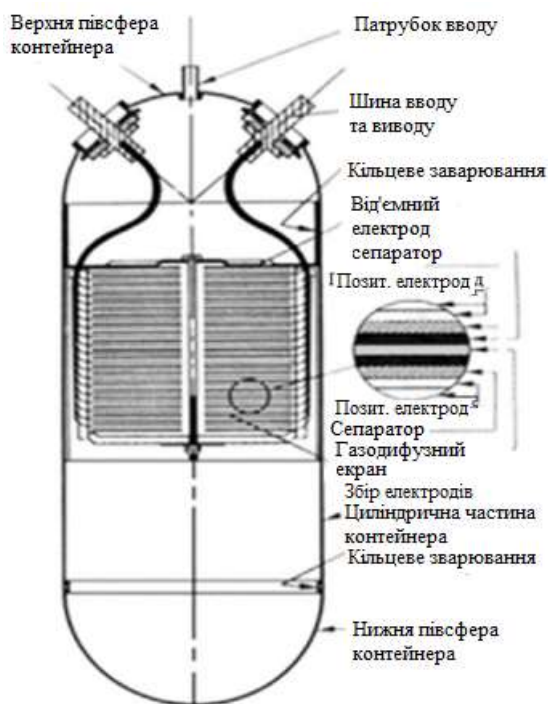


Рис. 1.1. Конструкція нікель-водневого акумулятора

Конструкція акумулятора з індивідуальною посудиною (рис. 1.1.) складається з NiH_2 комірки та посудини під тиском. Конструкція акумулятора зі спільною посудиною складається з двох послідовних NiH_2 комірок та загальної посудини під тиском. Вона забезпечує більшу щільність енергії, ніж з індивідуальною посудиною. У біполярній конструкції досить товстий електрод є загальним: позитивним для одного та негативним для сусідньої комірки. Конструкція із залежною судиною забезпечує більшу щільність енергії за менших витрат [7].

У порівнянні з іншими акумуляторами нікель-водневі мають хороші електричні властивості, що роблять їх привабливими для зберігання електричної енергії на космічних апаратах. Наприклад, МКС, Messenger, Марс Одісей та Mars Global Surveyor обладнані нікель-водневими акумуляторами.

Доробок українських вчених виражається в діяльності Української водневої Ради. Це перша національна воднева енергетична асоціація в Україні, що займається розвитком зеленої водневої енергетики як невід'ємної частини у виробництві та постачанні альтернативних джерел енергії, а також поширенням водневих технологій в різних галузях промисловості та бізнесу з метою підвищення їх енергоефективності.

За ініціативи Української Водневої Ради у вересні 2019 року було проведене Дослідження потенціалу української газотранспортної системи для постачання водню. Результатом стало підтвердження можливості безпечного додавання 10–20% водню при транспортуванні природного газу в українську газотранспортну систему. Причому це не вимагає додаткових витрат на модернізацію ГТС [8].

На основі отриманих даних розроблена дорожня карта. Вона отримала високу оцінку в Єврокомісії і серед європейських компаній, готових будувати з Україною взаємовигідні партнерські відносини на водневому ринку.

Також можна навести приклад дослідження Інституту відновлювальної енергетики НАН України. Враховуючи потенціалу альтернативної енергетики, в Україні може бути вироблено до 280 млрд m^3 водню або до 800 тераватт/год [8].

1.3 Перспективи вироблення зеленого, жовтого та блакитного водню

Вважається, що низьковуглецевий водень відіграватиме важливу роль у декарбонізації глобальної енергетичної системи. Його енергоємність утричі більша, ніж у природного газу, а сфера застосування включає транспорт, промислове виробництво та пряме споживання. Але насамперед водень має високий потенціал для використання як засіб зберігання та накопичення енергії, а також балансування навантаження енергомереж (з урахуванням нестабільності споживання електроенергії та її генерації при використанні відновлюваних джерел енергії).

Хоча періодичні сплески інтересу до водню, що спостерігалися протягом минулих 50 років, і не призвели до сталого зростання інвестицій та його ширшому впровадженню в енергетичних системах, зміна ринкової моделі з фокусом на декарбонізацію, а також інновації та технології, що з'явилися за останнє десятиліття, дають новий шанс цьому найпоширенішому в природі хімічному елементу. Якщо раніше розвиток водневої енергетики стримувався високою собівартістю виробництва, складнощами у використанні та інфраструктурними обмеженнями, то сьогодні ситуація виглядає сприятливіше, чому чимало сприяє технологічний прогрес та зростаюча актуальність кліматичного питання. До числа ключових поширювачів водневого ринку можна віднести такі:

- збільшення генерації за рахунок відновлюваних джерел енергії та потреб у зберіганні енергії;
- зростаючий попит на альтернативні види транспорту;
- більш тривалий термін служби паливних осередків;
- підвищення виробничої ефективності;
- прагнення енергонезалежності у центрах потенційного споживання;
- постковідна тенденція до децентралізації ризику та деглобалізації;
- державна підтримка.

Запаси водню невичерпні, у зв'язку з чим він вважається універсальним енергоносієм. Одною з численних переваг цього газу є те, що його можна

отримати з різних доступних джерел для наступного використання на місці чи продажу споживачам. Вступаючи у реакцію з киснем водень виділяє величезну кількість енергії, а його спалювання в чистому кисні не призводить до утворення парникових газів.

При такому підході вуглецевий слід на етапі електрогенерації є нульовим, проте якщо розглядати процес у сукупності, то слід враховувати, з якої сировини був виготовлений використаний водень. І той продукт, який виробляється сьогодні (70 млн т у 2020 р.), має досить суттєвий вуглецевий слід [9].

Найвне виробництво налагоджено більшою мірою на базі викопного палива з використанням риформінгу (76% із природного газу та 23% з вугілля). У разі парової конверсії метану водень відносять до категорії «сірого», а після газифікації бурого вугілля одержують «коричневий». Обидва продукти не є екологічно чистими та мають високий вуглецевий слід при виробництві (8,5-16,8 кг CO₂ на кілограм продукту) [9].

Тільки 2% виробленого сьогодні у світі водню є низькою безвуглецевою, тобто. Прийнятним для цілей декарбонізації. До цієї категорії відносять такі «сорти»:

- «зелений» – виробництво шляхом електролізу води з використанням енергії від поновлюваних джерел без викидів CO₂;
- "жовтий" - отримання аналогічно «зеленому» із застосуванням енергії атома з АЕС без прямої емісії парникових газів;
- «бірюзовий» – виробництво шляхом піролізу з розкладанням метану на водень та твердий вуглець, який надалі відправляється на поховання або використовується у промисловості (наприклад, у виробництві сталі або батарей);
- «блакитний» – отримання аналогічно «сірому» (парова конверсія метану або газифікація вугілля), але із застосуванням технологій уловлювання та зберігання вуглецю, що дає скорочення викидів до 0,71-0,76 кг CO₂ у кращому сценарії.

Інтенсивність викидів при виробництві H₂ наведені в таблиці 1.1[9]

Таблиця 1.1

Тип палива	Викиди кг CO/ кг H ₂
Зелений водень	0,00
Блакитний водень	0,76
Сірий водень	8,50
Коричневий	12,70-16,80

Технології виробництва кожного виду водню знаходяться на різній стадії зрілості. Найбільш розвиненими на сьогоднішній день є паровий риформінг метану та газифікація вугілля.

1.4 Використання водню в малій авіації

Авіаційна промисловість активно намагається зменшити споживання палива. В даний час проводяться великі дослідження та аналіз, щоб визначити водень як життєздатну альтернативу. Ще однією задачею перед виробниками є досягнення нульових викидів в атмосферу до кінця цього десятиліття, але технології для досягнення цієї мети все ще дозрівають. Проте в цій галузі досягнуто значного прогресу, адже в малій авіації впроваджуються технології, які в подальшому можна використати для всієї галузі.

Однією з компаній, яка очолювала перехід від стандартного палива, є ZeroAvia . Британсько-американська команда завершила перший у світі політ комерційного літака на водневих паливних елементах у 2020 році і з тих пір продовжує нарощувати свої зусилля. Численні глобальні гравці, включаючи United Airlines, Alaska Airlines і British Airways , активно беруть участь у проектах компанії. Разом вони прагнуть впровадити комерційні рішення для водневих літаків до кінця цього десятиліття.

У вересні 2020 року шестимісний водневий Hydrogen Flyer компанії ZeroAvia здійснив пробний виліт з Кренфілда, а до кінця року компанія планує провести випробувальний політ на відстань 250 миль над Оркнейськими островами [11].



Рис. 1.2 Літак Highflyer компанії ZeroAvia

Засновник компанії упевнений, що слідом за «Хайфлаєром» з'являться 10-та 20-місні водневі літаки, а прихід водневих двигунів до малої комерційної авіації – питання часу. Водень для польоту Нуflyer було вироблено методом електролізу, який потребує великої кількості електроенергії. Енергія для цього процесу, як з'ясувалося, була отримана не з відновлюваних джерел, а куплена у звичайної теплової електростанції, що працює на вуглеводневому паливі. Отже, повністю «декарбонізованим» проект ZeroAvia назвати поки що не виходить.

Континентальна Європа також має свої доробки в цьому напрямку. Так на конференції EBACE Connect словенська компанія Pipistrel розкрила докладнішу інформацію про програму створення пасажирського літака з воднево-електричним літаком Miniliner. Її мета – розробка літака для обслуговування регіональних маршрутів протяжністю від 200 до 1000 км, які компанія називає мікроавтобусами, що літають.

Раніше розкритий проект включав створення літака розміром з бізнес-джет з парою пропелерів, що тягнуться перед передньою кромкою над верхньою частиною крил, і другою парою пропелерів на кінцівках крила. Літак повинен був вмещувати пілота та 19 пасажирів. Тепер з'ясувалося, що це варіант PRVK-1, оптимізований для досягнення низького рівня шуму та можливості роботи зі злітно-посадкових смуг коротше 800 метрів.



Рис. 1.3 Pipistrel Miniliner PRVK-1

Також з'ясувалося, що на розгляді є ще як мінімум два варіанти. Концепція PRVK-X передбачає застосування схеми "качка" та двох фюзеляжних балок з гвинтами спереду та вертикальним оперенням ззаду. Ще два мотори з гвинтами розміщені за розмахом крила, а вентилятор – наприкінці фюзеляжу. Варіант PRVK-LR з іншого боку оптимізований для отримання максимально можливої дальності. Його конструкція передбачає використання композитного профілю та двох агрегатів з гвинтами, що тягнуть. Літак у цьому варіанті розвиватиме швидкість до 480 км/год.



Рис. 1.4 Pipistrel PRVK-X "Качка"

Pipistrel розглядає кілька варіантів застосовуваної силової установки. Однак, схоже, виробник віддає перевагу водневій силовій установці з системою паливних елементів потужністю 1 МВт і вагою 480 кг. Розглядається як гібридна комбінація з турбіною, так і з прямим спалюванням водню, що дозволить йому виконати

чотири операції довжиною 100-кілометрів кожна або подолати 350 км 45-хвилинним запасом енергії.

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз актуальності та перспективи водневого палива показав, що водень є перспективним та екологічним джерелом енергії. Дане паливо може використовуватися як в двигуні внутрішнього згорання, так і бути використаним в паливному елементі, як джерело струму для електродвигуна. Також цікавою є гібридна технологія із застосуванням нікель-водневого акумулятора.

В стратегічних іноваційних напрямках перспективного розвитку півітряних суден закладено використання водню в якості джерела рушійної сили літака. Підтвердженням цього є повітряні апарати ZeroAvia та Pipistrel, які були успішно апробовані на відстані до 500 км.

РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ВОДНЕВОГО ЕНЕРГОНОСІЯ

2.1 Методи отримання та зберігання водню

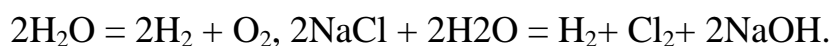
Водень практично не зустрічається в природі в чистій формі і тому вилучається з інших сполук за допомогою різноманітних хімічних методів. Розмаїття способів одержання водню є однією з головних переваг водневої енергетики, оскільки підвищує енергетичну безпеку та знижує залежність від окремих видів сировини. До них відносяться: парова конверсія метану та природного газу, газифікація вугілля, електроліз води, піроліз, часткове окиснення.



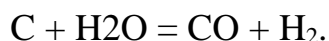
Рис. 2.1 Методи отримання водню [12]

До промислових методів отримання водню (рис. 2.1) відносять [12]:

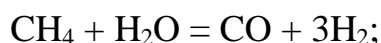
— електроліз води та водних розчинів лугів та солей:

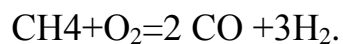
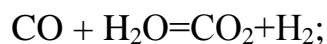


— Пропускання парів води над розпеченим вугіллям при 1000 про С:

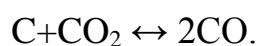
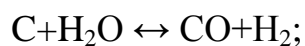
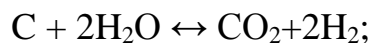
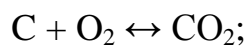


— Парова і парокиснева конверсія метану:





— Газифікація вугілля:



— Використання ядерної енергетики.

— Використання альтернативних джерел енергії.

На сьогодні технології великомасштабного виробництва та переробки водню є добре освоєними (рис. 2.2, а) та становлять 50 млн т (збільшується щорічно на 10%). Варто зазначити, що лише 62% водню виробляють як цільовий продукт, решта 38% є побічним продуктом інших виробництв (нафтопереробка, коксохімія тощо). До останніх відноситься майже весь водень, одержуваний в результаті електролізу (виробництво хлору, хлоратів, перекису водню та каустичної соди).

Структура споживання водню показана на рис. 2.2 б [12]. Як видно з даних малюнка, основними споживачами водню (95%) є хімічна промисловість та нафтопереробка. Водень є ключовим елементом у виробництві мінеральних добрив (одержання аміаку). Визначальне значення має використання водню в численних процесах органічного синтезу, як метанолу, так та безпосереднього реагенту. Особливе місце водень займає в нафтопереробці (гідрокрекінг, гідроочищення), сприяючи збільшенню глибини переробки сирової нафти та підвищенню якості кінцевих продуктів - вуглеводневих палив з підвищеною теплотворною здатністю та зменшеними шкідливими викидами від їх спалювання.

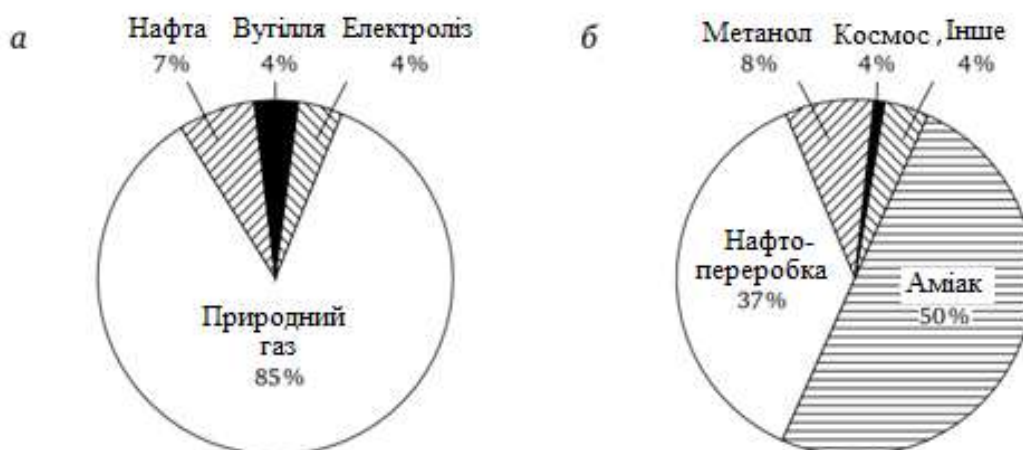


Рис. 2.2. Структура світового виробництва (а) та споживання (б) водню [12]

Слід зазначити, що із значного обсягу виробленого водню лише 5% нині є комерційним продуктом, що продається від виробників споживачам. Як правило, великі споживачі водню самі виробляють його для потреб, що викликано економічними факторами, а також технічними труднощами забезпечення зберігання та транспортування великої кількості водню. Світова торгівля воднем ведеться у обмежених масштабах. Вона найактивніша у Західній Європі, де є невелика, але розвинена мережа трубопроводів з перекачування водню між підприємствами з його виробництва та споживання.

Розглянемо докладніше основні методи промислового одержання водню. Для виробництва водню необхідно розірвати його хімічні зв'язки у вуглеводнях або воді та виділити його з реакційної суміші.

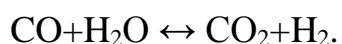
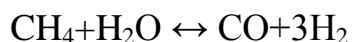
2.1.1. Виробництво водню з природного палива

Одержання водню з природних органічних палив у час є найбільш широко освоєним методом. Основною технологією є парова конверсія метану. Як видно з цих рис. 2.1 а, за вказаною технологією отримують близько 85% водню, що виробляється у світі, що зумовлено досить високою (більше 80%) ефективністю процесу, його реалізацією на рівні великомасштабного виробництва, порівняно невисокою (на даний момент) вартістю та налагодженою інфраструктурою транспортування вихідної сировини. В результаті вартість водню для даної

технології виявляється найнижчою в порівнянні з вартістю водню, одержуваного іншими способами.

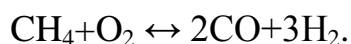
Процес відокремлення водню від вуглецевої основи в метані протікає у трубчастих печах (хімічних парових реформерах) при зовнішньому підведенні теплоти при температурах 750-850 °С через стінку труби на каталітичних поверхнях (нікель, корунд та ін.).

Основні реакції процесу:



Перший крок реакції розщеплює метан та водяну пару на водень та монооксид вуглецю (синтез-газ). Після цього «реакція зсуву» перетворює монооксид вуглецю та воду в діоксид вуглецю та водень. Ця реакція відбувається при температурах 200-250 оС. Для здійснення ендотермічного

Крім парової конверсії метану (ПКМ) існує парокиснева конверсія, де разом з гарячою парою в активну зону реактора подається кисень, це робить установку дорожчою на 5-10%. Основні реакції процесу ті самі, що й для ПКМ, плюс окислення метану киснем:



Склад реагуючих речовин для парокисневої конверсії метану такий, що реакції в сукупності дають нульовий тепловий ефект.

Істотна перевага парокисневої конверсії порівняно з ПКМ – передача теплоти здійснюється безпосередньо, а не через стінку теплообмінника – використовується дешевший реактор шахтного типу замість дорогого трубчастого, що застосовується у попередньому випадку.

Для отримання водню методом парової та парокисневої каталітичної конверсії на нафтопереробних заводах поряд з природним газом використовуються нафтозаводські гази, нафтові залишки або будь-які фракції нафтопродуктів (табл. 2.2).

Порівняння характеристик ПКМ та парокисневої конверсії

Характеристика	ПКМ					Парокиснева конверсії				
Тиск, МПа	2-4					2-4				
Температура, К	1000-1100					1000-1300				
ККД, %	60-65					67-70				
Склад синтез газу, %	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂
	75.5	6	17	1.5	~0	71.5	24.4	2.4	1	1

Слід зазначити, що з погляду екології стратегія виробництва водневого палива з викопних вуглеводнів мало чим відрізняється від безпосереднього спалювання природного палива [10]. Якщо в останньому шкідливі викиди в атмосферу з'являються на стадії використання палива, то в першому ми маємо практично ті ж викиди на стадії його отримання. Тому основними компонентами нових технологій виробництва водню з органіки є процеси уловлювання супутніх викидів у повітря, включаючи CO₂. Як приклад можна привести останні розробки щодо парової конверсії вугілля. Крім цього, важливим непрямим фактором тут є підвищення ефективності використання палива, що має наслідком менші викиди в атмосферу при тому ж обсязі кінцевого споживання енергії, оскільки водневі енерготехнології мають у цьому відношенні більший потенціал, чим спалювання копалин горючих.

2.1.2. Одержання водню методом електролізу

Електроліз води є найперспективнішою технологією отримання водню у майбутньому, хоча нині через високу вартість частка у світовому виробництві водню складає 5% (рис. 2.1) [12]. Найбільш привабливими особливостями електролізної технології є екологічна чистота, можливість створення установок з широким діапазоном продуктивності (від кількох літрів до сотень м³ водню на годину), простота експлуатації та зручність у роботі, висока чистота виробленого водню та наявність цінного побічного продукту – газоподібного кисню. Метод

знайшов широке застосування у низці країн, які мають значні ресурси дешевої гідроенергетики. Найбільші електрохімічні комплекси знаходяться в Канаді, Індії, Норвегії, Єгипті.

З різних методів розкладання води (електрохімічний, термічний, термохімічний, біохімічний, фотохімічний та ін.) технічно найбільш використовуваним є електролітичний метод, який дозволяє виробляти водень з корисним використанням електричної енергії, якої витрачається приблизно 70%. При подальшому вдосконаленні процесу теоретично можливе збільшення цього показника до 80%, а при високотемпературному електролізі до 80–90%.

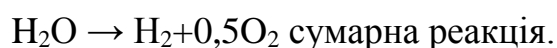
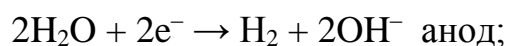
В даний час існують три способи реалізації електролізної технології виробництва водню, що відрізняються типом використовуваного електроліту та умовами проведення електролізу [13].

Способи реалізації електролізної технології виробництва водню зображені і таблиці 2.3 [13].

Таблиця 2.3

Тип електролізера	Енергозатрати, H ₂ м ³ /кВт·год	Температура, К	Продуктивність, H ₂ м ³ /год	Тиск, МПа	ККД, %
лужний	4,5-5,5	320-370	До 500	0,1-5	50-70
з твердим полімерним електролітом	3,5-4,5	350-370	До 100	0,1-15	80-90
з твердим оксидним полімером	2,5-4	1070-1270	-	0,1-3	≥

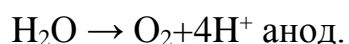
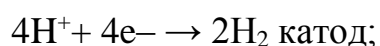
Лужний електроліз - процес проходження електричного струму через розчин електроліту (20-30% розчин КОН або NaOH) від анода до катода, внаслідок чого на них відповідно утворюються гази водень та кисень:



Особливість процесу лужного електролізу – можливість працювати у широких межах навантаження (починаючи з 20% від номінальної потужності).

До досліджень, спрямованих на удосконалення традиційного процесу електролізу води та підвищення його економічності, можна віднести розробку електролізерів з твердо-полімерним електролітом (ТПЕ). Даний метод виробництва водню історично пов'язаний із появою перфторованої іонообмінної мембрани «Нафіон» фірми DuPont. Перші електролізери з ТПЕ було створено 1966 р. компанією General Electric. Такі вироби призначалися для спеціальних цілей (космічні кораблі, підводні човни тощо.), і навіть потреб громадянської промисловості.

Мембрана таких електролітів - безпориста полімерна на основі перфторованого вуглецю має механічну міцність, хімічну стійкість і високу електропровідність. Переносник заряду у таких мембранах є гідратований протон:



Твердо-полімерні електролізери в 5-7 разів дорожчі за водно-лужні з аналогічними характеристиками, але при цьому екологічно чисті, мають значно менші масогабаритні характеристики та енерговитрати, підвищений рівень безпеки, можливість роботи в нестационарних режимах, просте обслуговування, і на додаток до всього, можна отримати компрімовані гази (до 30 атм. і більше) безпосередньо в електролізері.

Важливою особливістю даних систем електролізу води є те, що чистота водню (а також кисню) відповідає якості газів, необхідних для використання в паливних елементах з ТПЕ, які сьогодні починають впроваджуватися на транспорті та децентралізованій енергетиці (наприклад, чистота водню, отриманого електролізом з ТПЕ, становить щонайменше 99,98%). Але й самі електролізні системи на основі

Розроблено електрокаталізатори на носіях, змішані оксидні. каталітичні композиції, що дозволяють знизити витрати металів платинової групи без зменшення ресурсу. При цьому показано, що активність композиції з 40-50 ат.

RuO₂ можна порівняти з активністю чистого IrO₂, а параметри електролізу з анодним електрокаталізатором у вигляді RuO₂ (30%) IrO₂ (32%) SnO₂ (38%) при витраті платинових металів 0,8 мг/см³ практично подібні до параметрів електролізу з іридієвим анодним електрокаталізатором і витратою 1,5–2,0 мг/см³ (рис. 2.3).

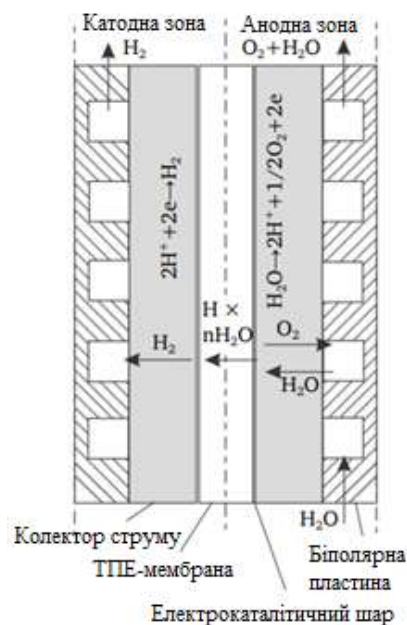


Рис. 2.3. Принципова схема електролізної комірки з ТПЕ [14]

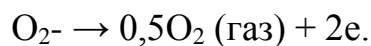
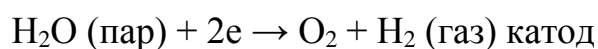
Сумарна реакція: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$ [14].

Незважаючи на великий обсяг досліджень та розробок у галузі електролізерів з ТПЕ, висока вартість мембрани (близько 200 дол. на 1 м³/год) водню при 1 А/см²), електрокаталізатор із застосуванням дорогоцінних металів (Pt, Ir, Ru), високі вимоги до чистоти води та конструкційних матеріалів (в основному, Ti) призводять до відносно високої вартості такого типу електролізерів. З іншого боку, вартість виробленого методом електролізу водню зазвичай приблизно 70% складається з вартості електрики, тому зниження енергоспоживання електролізерів з ТПЕ дозволяє мати високі капітальні витрати. Оцінка, зроблена виходячи з одного і того ж терміну служби (близько 5 років), показує, що вартість водню, виробленого методом електролізу з ТПЕ, навіть менше, ніж вартість водню, виробленого методом лужного електролізу, особливо

якщо взяти до уваги вартість будівель, допоміжного обладнання, очищення водню та утилізацію лужного розчину.

Високотемпературний електроліз водяної пари проводиться в комірках з твердим електролітом на основі оксидів цирконію, модифікованих добавками 10–15 % (мол.) оксидів деяких елементів для збільшення його електропровідності. До таких оксидів відносяться оксиди кальцію, ітрію, ітербію, селену, ванадію.

Подібний електроліт має уніполярну провідність; струм через нього переноситься іонами кисню, що утворюються при дисоціації води та виділенні водню на катоді за виразами [15]:



Водень відводиться з катодного простору разом з паром, що не розклалася.

Принципова схема комірки високотемпературного електролізу водяної пари наведено на рис. 2.4. Комірка електролізера складається з електролітичної трубки невеликого діаметра (~10 мм) з певним числом електродів (наприклад, 20 шт.), розташованих на внутрішній (катоди) та зовнішній поверхні трубки (аноди). Окремі електролітичні елементи з'єднані між собою серію за допомогою провідників першого роду, розміщених у твердому електроліті [13].

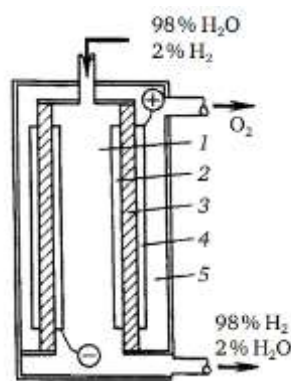


Рис. 2.4. Принципова схема комірки для високотемпературного електролізу водяної пари з коаксіальним розташуванням електродів: 1 - катодний простір осередки; 2 - катод; 3 - твердий електроліт на основі оксидів цирконію; 4 - аніод; 5 - аніодний простір комірки

Як катод може бути використаний нікель з добавкою 10% (мол.) цирконію, як анод — кобальтит лантану і празеодиму [13]. Жорсткі умови роботи ускладнюють підбір досить стійких в умовах анодної поляризації матеріалів для анода та створення надійного осередку анод-електроліт-катод, що витримують зміну температури від кімнатної до робочої температури електролізу.

За реалізації цього процесу створюється можливість різкого скорочення витрати електроенергії виробництва електролітичного водню шляхом заміни частини її теплової енергією, наприклад, від ядерного реактора. Найкраще використання теплової енергії досягається на комбінованій установці, поєднує високотемпературний електроліз з енергетичною системою для утилізації тепла в паровому котлі та турбогенераторі.

Процес електролізу водяної пари можна проводити при значно нижчому напрузі проти електролізом водних розчинів. При високотемпературному електролізі практично напруга вища терморівноважного та частина витрачається на розкладання електричної енергії перетворюється на тепло.

Реальна напруга на комірці внаслідок втрат на незворотні процеси завжди буде вищою і залежить від щільності струму, що використовується (таб. 2.4) [13]:

Таблиця 2.4

Щільність струму, кА/м ²	1	2	3	5
Напруга,	1,0	1,2	1,35	1,65

Електролізер з твердим оксидним електролітом може працювати тільки у стаціонарному режимі; принаймні, в ході експлуатації слід уникати численних циклів «пуск/зупинка», пов'язаних з циклічними змінами температури робочих комірок. Такі електролізери існують лише в експериментальних та дослідно-промислових зразках. Перспективні отримання електроенергії у великих стаціонарних установках.

Незалежно від способу реалізації основний внесок у вартість водню, що виробляється методом електролізу (70-90%), роблять витрати на електроенергію. Так що, на відміну від розглянутого методу отримання водню з природного газу,

при збільшенні продуктивності електролізної установки ціна водню істотно не знизиться, і головним чинником, який визначить конкурентоспроможність електролізера буде не вартість, а ефективність його роботи (ККД). Водночас за наявності дешевої електроенергії (наприклад, у «провальні» періоди її споживання) електролітичне виробництво водню може стати рентабельним.

При електролізі вода розкладається на водень та кисень. І той і інший газ знаходять широке застосування у сучасній промисловості, проте найціннішим продуктом є водень. Кисень може бути отриманий практично в необмежених кількостях низькотемпературним виділенням із повітря [15].

Одержання водню та кисню електролізом води здійснюється за порівняно простою технологічною схемою. Підготовка сировини - чистої води - і первинна переробка водню та кисню, що виходять при електролізі (охолодження, очищення від лужного туману, осушення), не вимагають складного обладнання.

2.5. Електролізер - обладнання для виробництва водню

Для отримання водню електролізом води використовують дистильовану або знесолену природну воду, що дозволяє уникнути накопичення електроліту різних домішок [1]. Однак незважаючи на всю обачність, в електроліті при тривалій роботі накопичуються домішки, що містяться (хоча і в невеликій кількості) у поживній воді або з'являються в ньому в результаті корозії деталей електролізерів. Звичайними домішками до електроліту є CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , залізо, продукти руйнування металевих деталей електролізера та діафрагми.

У промисловості в даний час використовують практично тільки лужні електроліти: водні розчини їдкого калію або їдкого натру [16].

Інші електроліти (розчини деяких солей чи кислот) іноді застосовуються у спеціальних електролітичних установках. При електролізі в електроліт, тобто в струмопровідне середовище (класичний варіант - вода з невеликою кількістю лугу), поміщають два електрода та підводять до них напругу. Проте в установках, що працюють за цим принципом для отримання одного кубометра водню потрібно 4–5 кіловат-годин електроенергії, що досить дорого — виробництво

еквівалентного за теплотворною здатністю кількості бензину обходиться втричі дешевше. Причому при електролізі більшість електроенергії губиться як виділення тепла при протіканні струму через електроліт.

У процесі електролізу відбуваються невеликі втрати електроліту, та при тривалій роботі встановлюються стаціонарні концентрації домішок в результаті рівноваги між кількостями домішок, що надходять в електролізер і втрачаються з електролітом. Граничний вміст розчинних в електроліті і домішок, що не руйнуються в процесі електролізу, можна обчислити за рівнянням [17]:

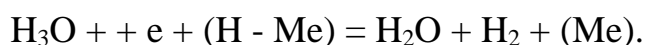
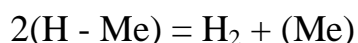
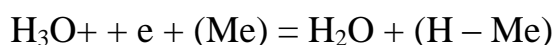
$$C_k = C_1 + \frac{C_0 P C}{b}$$

де C_0 - вміст домішки в поживній воді, г/л; C_1 - те ж, у свіжому розчині електроліту, що подається в апарат для поповнення втрат лугу, г/л; C_k - рівноважний вміст домішок у розчині електроліту, г/л; C - концентрація лугу в електроліті, г/л; P - Витрата поживної води на одиницю виробленого газу, л; b - втрати лугу на одиницю виробленого газу, р [17].

При живленні електролізера дистильованою або знесоленою водою вміст сторонніх іонів в електроліті зазвичай дуже невеликий і не перевищує для всіх домішок (за винятком карбонатів) 1-5 г/л.

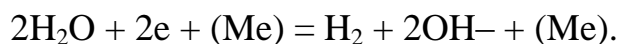
Вміст карбонатів може досягати кількох десятків грамів на 1 л розчину. Особливо високим може бути в тому випадку, якщо є постійний контакт електроліту з повітрям.

У процесі електролізу в кислих розчинах на катоді відбувається розряд іонів водню з утворенням атомарного водню та наступної рекомбінацією його в молекулярний за каталітичним або електрохімічним механізмом залежно від матеріалу катода та умов проведення електролізу [16]:



У лужних розчинах, де концентрація іонів водню дуже мала, і в кислих розчинах при дуже високих густинах струму нестача іонів водню у катода

повинен поповнюватися за рахунок прямого розряду молекул води з утворенням атомарного водню та іона ВІН- з наступною рекомбінацією атомарного водню в молекулярний:



Численні роботи, в яких зроблено спробу дати техніко-економічну оцінку шляхів розвитку виробництва водню на найближчі роки, свідчать про перспективність електрохімічних методів, що розробляються. У перспективі очікується, що паралельно з розробкою термічних, термохімічних, біохімічних та інших методів отримання водню з води, розпочнуться інтенсивні роботи з удосконалення існуючих та створення нових економічних методів електролітичного розкладання води на основі електричної енергії станцій, що працюють на атомній енергії.

Електроліз води під тиском представляє великий технічний інтерес. При розкладанні 1 л води утворюється ~ 1242 л водню та 621 л кисню, що дозволяє при проведенні електролізу в закритій посудині збільшити тиск приблизно 1800 раз.

Проведення процесу електролізу води під тиском спрощує виробничу схему, оскільки дозволяє відмовитися від установки газгольдерів та компресорів. При цьому відразу отримують водень та кисень під тиском, без витрати додаткової енергії на компримування (стиснення) газів.

Економія електроенергії, що витрачається на компримування газів у разі електролізу під тиском, з урахуванням коефіцієнта корисної дії компресорної установки у виробництві газів під тиском $10 \cdot 10^5$, $100 \cdot 10^5$ та $200 \cdot 10^5$ Па становить відповідно 0,11; 0,21 та 0,23 кВт·год/(1 м³ Н₂+0,5 м³ О₂), а в перерахунку на напругу на осередку 0,075; 0,142 та 0,156 Ст.

Слід зазначити, що особливо велика економія електроенергії на компримування досягається при роботі під порівняно невеликим тиском - до $30 \cdot 10^5$ - $50 \cdot 10^5$ Па. При подальшому підвищенні тиску економія зростає негарзд.

При використанні електролізу під тиском найбільші переваги отримують при переході від атмосферного тиску до тиску $(10-50) \cdot 10^5$ Па. Такий тиск

влаштовує найбільше споживачів. Якщо ж потрібний тиск $(200-1000) \cdot 10^5$ Па, економічно вигідніше вести процес електролізу під середнім тиском та додатково компримувати отримані гази до необхідного тиску.

Конструкція електролізерів, що працюють при тиску $10 \cdot 10^5 - 50 \cdot 10^5$ Па, вирішена без надмірного збільшення витрат металу на виготовлення та ускладнення схеми регулювання тиску газів. Подальша підвищення робочого тиску вимагатиме розробки нових конструкцій та схем регулювання роботи електролізерів. Техніко-економічні розрахунки не вказують на помітні переваги при застосуванні електролізерів під тиском $200 \cdot 10^5$ Па в порівнянні з електролізерами під тиском $20 \cdot 10^5$ Па.

Проведення електролізу під тиском дозволяє зменшити напругу на осередку та відповідно знизити витрати електричної енергії проти електролізом при атмосферному тиску. Втрати напруги в електроліті зі зростанням тиску зменшуються внаслідок зниження газонаповнення (зменшення обсягу газів під тиском). Електропровідність чистого електроліту зі зростанням тиску трохи збільшується, а газонаповненого знижується, що пояснюється підвищенням розчинення газів в електроліті. При проведенні електролізу під підвищеним тиском зростають вимоги до конструкцій електролізерів та матеріалів для їх виготовлення, витрата яких збільшується. Підвищуються вимоги до діафрагми та пристроїв для регулювання тиску водню та кисню по обидві сторони.

Електроліз води здійснюється у великій кількості промислових установок, що працюють як при атмосферному тиску, так і під тиском $10 \cdot 10^5 - 40 \cdot 10^5$ Па. Тільки в нашій країні на різних установках працює понад тисячу електролізерів типу ЕФ та СУ під тиском $10 \cdot 10^5 - 15 \cdot 10^5$ Па.

Виробництво водню електролізом води на основі сучасних технологій оцінюється за витратами від 3 до 20 дол. від вартості електроенергії та капітальних вкладень у електролізери.

2.2. Зберігання водню

При великомасштабному використанні водню потрібні безпечні та ефективні системи його централізованого зберігання [14]. Водень може зберігатися у рідкому вигляді при його охолодженні до $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для охолодження водню до цієї температури потрібно витратити близько однієї третини енергії, що міститься в ньому ($11\text{ кВт} \cdot \text{год/кг H}_2$), а для створення криогенних пристроїв необхідні спеціальні матеріали та технології. Водень може бути запасений у вигляді газу. Цей процес вимагає для стиснення водню менше енергії, ніж його зрідження (табл. 2.1). Водень у газовій фазі може бути накопичений у підземних порожнинах, родовищах газу. Так, при випробуваннях російських ЯРД для зберігання використовувалися підземні ємності, водень у них утримувався під тиском 90 атмосфер.

2.2.1. Класифікація методів зберігання водню

Відповідно до класифікації департаменту енергетики США, методи зберігання водневого палива можна поділити на дві групи.

Перша група включає фізичні методи, які використовують фізичні процеси (головним чином компресування або зрідження) для переведення газоподібного водню у компактний стан. Водень, зберігається за допомогою фізичних методів, складається з молекул H_2 , слабо взаємодіють із середовищем зберігання. На сьогодні реалізовано такі фізичні методи зберігання водню (рис. 2.6)[1]:



Рис. 2.6 Методи зберігання водню

Стиснутий газоподібний водень:

- газові балони;
- стаціонарні потужні системи зберігання, включаючи підземні резервуари;
- зберігання в трубопроводах;
- скляні мікросфери.

Рідкий водень: стаціонарні та транспортні криогенні контейнери.

Друга група включає хімічні методи, в яких зберігання водню забезпечується фізичними або хімічними процесами його взаємодії з деякими матеріалами. Дані методи характеризуються сильною взаємодією молекулярного чи атомарного водню з матеріалом середовища зберігання є такими:

Адсорбційний водень:

- цеоліти та споріднені сполуки;
- активоване вугілля;
- Вуглеводневі наноматеріали.

Абсорбція в обсязі матеріалу (металгідриди).

Хімічна взаємодія:

- алонати;

- фулерени та органічні гідриди;
- аміак;
- губчасте залізо;
- водореагуючі сплави на основі алюмінію та кремнію

Питомі показники способів зберігання водню наведені в таблиці 2.5

Таблиця 2.5

Спосіб зберігання	Питома витрата енергії, кВт·год/кг Н ₂	Питомий об'єм зберігання, дм ³ /кг Н ₂	Питома маса зберігання, кг/кг Н ₂
Газоподібний водень при низькому тиску	0,39	1020	-
Газоподібний водень при високому тиску	0,93	81	16
Водень в гідридах	1,16	22	76,9
Рідкий водень	10,5	14	7
Кріогенна адсорбція	3,2	59	20

2.2.2. Зберігання газоподібного водню

Зберігання газоподібного водню не є складнішою проблемою, ніж зберігання газу. На практиці для цього застосовують газгольдери, природні підземні резервуари (водоносні породи, вироблені родовища нафти та газу), сховища, створені підземними атомні вибухи. Доведено принципову можливість зберігання газоподібного водню в соляних кавернах, створюваних шляхом розчинення солі водою через борові свердловини.

Для зберігання газоподібного водню при тиску до 100 МПа використовують зварні судини з двох або багатошаровими стінками. Внутрішня стінка такої судини виконана з аустенітної нержавіючої сталі або іншого матеріалу, сумісного з воднем за умов високого тиску, зовнішні шари — із високоміцних сталей. Для

цього застосовують і безшовні товстостінні судини з низьковуглецевих сталей, розрахованих на тиск до 40-70 МПа.

Широкого поширення набуло зберігання газоподібного водню в газгольдерах з водяним басейном (мокрі газгольдери), поршневих. газгольдери постійного тиску (сухі газгольдери), газгольдери постійного об'єму (ємності високого тиску). Для зберігання малих кількостей водню використовують балони.

Слід мати на увазі, що мокрі, а також сухі (поршневі) газгольдери зварної конструкції не мають достатньої герметичності. Відповідно до технічних умов допускається витік водню за нормальної експлуатації мокрих газгольдерів місткістю до 3000 м³ - близько 1,65%, а місткістю від 3000 м³ і вище - близько 1,1% на добу (вважаючи номінальний обсяг газгольдера).

Одним з найбільш перспективних способів зберігання великої кількості водню є зберігання його у водоносних горизонтах. Річні втрати становлять за такого способу зберігання 1–3%. Цю величину втрат підтверджує досвід зберігання газу.

Газоподібний водень можна зберігати та перевозити у сталевих судинах під тиском до 20 МПа. Такі ємності підвозять до місця споживання на автомобільних або залізничних платформах, як у стандартній тарі, так і у спеціально сконструйованих контейнерах.

Для зберігання та перевезення невеликої кількості стисненого водню при температурах від -50 до +60 ° С використовують сталеві безшовні балони малої ємності до 12 дм³ та середньої ємності 20–50 дм³ з робітником тиском до 20 МПа. Корпус вентіля виготовляють із латуні. Балони фарбують у темно-зелений колір, вони мають червоного кольору напис «Водень».

Балони для зберігання водню досить прості та компактні. Однак для зберігання 2 кг Н₂ потрібні болони масою 33 кг. Прогрес у матеріалознавстві дає змогу знизити масу матеріалу балона до 20 кг на 1 кг водню, а надалі можливе зниження до 8-10 кг. Поки що маса водню під час зберігання їх у балонах становить приблизно 2–3% від маси самого балона.

Великі кількості водню можна зберігати у великих газгольдерах під тиском. Газгольдери зазвичай виготовляють із вуглецевої сталі. Робочий тиск у них зазвичай не перевищує 10 МПа. Внаслідок малої щільності газоподібного водню зберігати його у таких ємностях вигідно лише порівняно невеликих кількостях. Підвищення ж тиску понад зазначений, наприклад, до сотень мега-паскаль, по-перше, викликає труднощі, пов'язані з водневою корозією вуглецевих сталей, і, по-друге, призводить до суттєвого подорожчання подібних ємностей.

Для зберігання дуже великих кількостей водню економічно ефективним є спосіб зберігання виснажених газових та водоносних пластів. У США налічується понад 300 підземних сховищ газу.

Газоподібний водень у великих кількостях зберігається в соляних кавернах глибиною 365 м при тиску водню 5 МПа, в пористих водонаповнених структурах вміщуючих до $20 \cdot 10^6$ м³ водню.

Досвід тривалого зберігання (більше 10 років) у підземних газосховищах газу із вмістом 50 % водню показав повну можливість його зберігання без помітних витоків. Шари глини, просочені водою, можуть забезпечувати герметичне зберігання через слабке розчинення водню у воді.

Нині газова промисловість підготовлена до прийому водню та її сумішей коїться з іншими горючими газами. Вона має мережу газопроводів зі значно більшою енергопередавальною потужністю, ніж у випадку електричних мереж. Вартість передачі водню у кілька разів нижче за вартість передачі електроенергії.

Трубопровідний транспорт водню має ще й ту перевагу перед передачею електроенергії, що водень легко накопичувати і зберігати в підземних та наземних сховищах під тиском і передавати газопроводами споживачам на їхню вимогу у певний час та в дозованих кількостях. Зараз у США функціонує близько 1000 км природних трубопроводів — переважно вони прокладені біля великих споживачів цього газу, наприклад нафтопереробних заводів. Довжина найдовшої «нитки» у світі (між Бельгією та Францією) 400 км.

Захист трубопроводів від агресивного середовища та високого тиску вимагає чималих капіталовкладень – близько 600000 дол. на 1 км, але готовий

трубопровід — найдешевший шлях доставки великих кількостей водню (табл. 2.6).

Таблиця 2.6

Витрати під час транспортування на далекі відстані різних видів енергії

Енергоносії	Витрати (центи/т у. т. км)
Метан трубопроводом	1,34
Водень трубопроводом	1,48
Електроенергія з високовольтних ЛЕП	9,46
Бензин у танкерах	4,50

Завдяки тому, що газопроводи природного газу фактично можуть служити необмежений час і можуть бути в будь-який час використані для транспортування водню та його сумішей, більшість умов, які знадобляться у майбутньому для розподілу водню, на сьогодні вже створені. Водень може стати найдешевшим способом передачі енергії на далекі відстані.

2.2.3. Зберігання рідкого водню

Серед багатьох унікальних властивостей водню, які важливо враховувати при його зберіганні у рідкому вигляді, одне є особливо важливим. Водень у рідкому стані перебуває у вузькому інтервалі температур: від точки кипіння 20 До точки замерзання 17 К, коли він переходить у твердий стан. Якщо температура піднімається вище за точку кипіння, водень миттєво переходить з рідкого стану в газоподібний. Щоб не допустити місцевих перегрівів, судини, які заповнюють рідким воднем слід попередньо охолодити до температури, близька до точки кипіння водню, тільки після цього можна заповнювати їх рідким воднем. Для цього через систему пропускають охолодний газ, що пов'язано з великими витратами водню на охолодження ємності.

Перехід водню з рідкого стану газоподібний пов'язаний з неминучими втратами від випаровування. Вартість та енергозміст випаровується газу значні. Тому організація використання цього газу з погляду економіки та техніки безпеки необхідна. За умовами безпечної експлуатації криогенної судини необхідно, щоб після досягнення максимального робочого тиску в ємності газовий простір становив щонайменше 5%.

До резервуарів для зберігання рідкого водню висувають низку вимог:

- конструкція резервуара повинна забезпечувати міцність та надійність у роботі, тривалу безпечну експлуатацію;
- Витрата рідкого водню на попереднє охолодження сховища перед його заповненням рідким воднем повинен бути мінімальним;
- резервуар для зберігання повинен бути забезпечений засобами для швидкого заповнення рідким воднем і швидкої видачі продукту, що зберігається.

Головна частина криогенної системи зберігання водню — теплоізолювані судини, маса яких приблизно в 4–5 разів менша на 1 кг водню, що зберігається, ніж при балонному зберіганні під високим тиском.

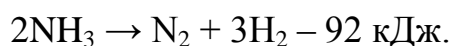
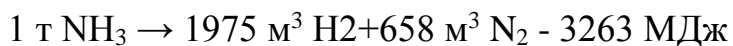
У криогенних системах зберігання рідкого водню на 1 кг водню припадає 6–8 кг маси криогенної судини, а за об'ємними характеристиками криогенні судини відповідають зберіганню газоподібного водню під тиском 40 МПа.

Рідкий водень у великій кількості зберігають у спеціальних сховищах об'ємом до 5 тис. м³. Велике кулясте сховище для рідкого водню об'ємом 2850 м³ має внутрішній діаметр алюмінієвої сфери 17,4 м³.

2.2.4. Зберігання та транспортування водню у хімічно зв'язаному стані

Переваги зберігання та транспортування водню у формі аміаку, метанолу, етанолу на далекі відстані складаються у високій щільності об'ємного вмісту водню. Однак у цих формах зберігання водню середовище зберігання використовується одноразово. Температура зрідження аміаку 239,76 К, критична температура 405 К, так що при нормальній температурі аміак зріджується при тиску 1,0 МПа і можна транспортувати по трубах і зберігати в рідкому вигляді.

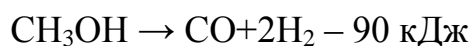
Основні співвідношення наведені нижче:



У дисоціаторах для розкладання аміаку (крекерах), що протікає при температурах приблизно 1173-1073 К і атмосферному тиску, використовується відпрацьований залізний каталізатор для синтезу аміаку.

Для одержання одного кілограма водню витрачається 5,65 кг аміаку. Щодо витрат тепла на дисоціацію аміаку при використанні цього тепла з боку, то теплота згоряння отриманого водню може до 20% перевищувати теплоту згоряння використаного у процесі розкладання аміаку. Якщо для процесу дисоціації використовується водень, отриманий у процесі, то ККД такого процесу (ставлення теплоти отриманого газу до теплоти згоряння витраченого аміаку) не перевищує 60–70%.

Водень з метанолу може бути отриманий за двома схемами: або методом каталітичного розкладання:



з наступною каталітичною конверсією, або каталітичної парової конверсії в одну стадію:



Зазвичай процесу використовують цинк-хромовий каталізатор синтезу метанолу. Процес протікає за 573-673 К. Метанол можна використовувати як паливо для процесів конверсії. У цьому випадку ККД процесу одержання водню становить 65–70% (ставлення теплоти отриманого водню до теплоти згоряння витраченого метанолу); якщо теплота для процесу отримання водню підводиться ззовні, теплота згоряння водню, отриманого методом каталітичного розкладання, на 22%, а водню, отриманого методом парової конверсії, на 15% перевищують теплоту згоряння витраченого метанолу.

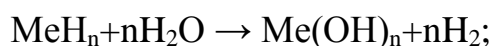
До сказаного слід додати, що при створенні енерготехнологічної схеми з використанням тепла, що відходить, і застосування водню, отриманого з

метанолу, аміаку або етанолу, можна отримати ККД процесу вищий, ніж при використанні зазначених продуктів як синтетичних рідких горючих. Так, при прямому спалюванні метанолу в газотурбінній установці ККД становить 35%, при проведенні за рахунок тепла відхідних газів випаровування та каталітичної конверсії метанолу та спалювання суміші CO+H₂ ККД зростає до 41,30%, а при проведенні парової конверсії та спалюванні отриманого водню - до 41,9%.

2.2.5. Гібридна система зберігання водню

У разі зберігання водню у гідридній формі відпадає потреба у громіздких та важких балонах, необхідних при зберіганні газоподібного водню у стислому вигляді, або складних у виготовленні та дорогих судин для зберігання рідкого водню. При зберіганні водню у вигляді гідридів обсяг системи зменшується приблизно в 3 рази порівняно з обсягом зберігання у балонах. Спрощується транспортування водню. Відпадають витрати на конверсію та зрідження водню.

Водень з гідридів металів можна отримати за двома реакціями: гідролізу та дисоціації:



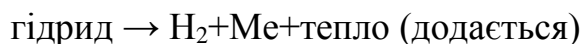
Методом гідролізу можна отримувати вдвічі більше водню, ніж у гідриді. Однак цей процес практично необоротний. Метод отримання водню термічною дисоціацією гідриду дає можливість створити акумулятори водню, для яких незначна зміна температури та тиску в системі викликає суттєву зміну рівноваги реакції утворення гідриду.

Стаціонарні пристрої для зберігання водню у формі гідридів не має строгих обмежень за масою та обсягом, тому лімітує фактором вибору того чи іншого гідриду буде, ймовірно, його вартість. Для деяких напрямків використання може бути корисним гідрид ванадію, оскільки він добре дисоціює при температурі, близька до 270 К. Гідрид магнію є відносно недорогим, але має порівняно високу температуру дисоціації 560–570 К при високу теплоту освіти. Залізо-титановий метал

порівняно недорогий, а гідрид його дисоціює при температурах 320-370 К з низькою теплотою освіти.

Використання гідридів має значні переваги щодо техніки безпеки. Пошкоджена судина з гідридом водню є значно меншою небезпекою, ніж пошкоджений рідководневий танк або посудина високого тиску, заповнена воднем.

Істотно, що зв'язування водню з металом протікає із тепла. Екзотермічний процес утворення гідриду з водню металу (зарядка) та ендотермічний процес звільнення водню з гідриду (розрядка) можна представити у вигляді наступних реакцій:



Для технічного використання гідридів особливий інтерес становлять температури, за яких тиск дисоціації водню в гідриді досягає значення вище 0,1 МПа. Гідриди, у яких тиск дисоціації вище 0,1 МПа досягається за температури нижче точки замерзання води називаються низькотемпературними. Якщо ж цей тиск досягається за температури вище точки кипіння води, то такі гідриди вважаються високотемпературними.

Для потреб автомобільного транспорту створюються гідриди, які теоретично можуть містити до 130-140 кг водню на 1 м³ металевого гідриду. Проте ємність гідриду, що реалізується, навряд чи буде перевищувати 80 кг/м³. Але і такий вміст водню в баку ємністю 130 дм³ достатньо на 400 км пробігу автомобіля. Це реальні до застосування показники, але слід враховувати збільшення маси бака, заповненого гідридом. Наприклад, маса латан-нікелевого гідриду досягає 1 т, а гідриду магнію - 400 кг.

На сьогодні синтезовані та вивчені гідриди металів із широким інтервалом властивостей. Дані про властивості деяких гідридів, які представляють найбільший потенційний інтерес, промислового використання, наведені у табл. 2.7 та 2.8. Як очевидно з табл. 2.3, наприклад, гідрид магнію дає можливість зберігати 77 г Н₂ на 1 кг маси гідриду, тоді як у балоні під тиском 20 МПа

припадає лише 14 г на 1 кг ємності. У разі рідкого водню можна зберігати 500 г на 1 кг ємності.

Таблиця 2.7

Властивості гідридів

Гідрид	Вміст H ₂ , % (мас.)	Рівноважна температура при 0,1 МПа, К	Вартість металу, дол./кг
Li↔LiH	12,7	1070	8,18
Mg↔MgH ₂	7,7	560	0,38
Ca↔CaH ₂	4,8	1190	2,20
Na↔NaH	4,2	800	0,30
Mg ₂ NiH _{0,3} ↔ Mg ₂ NiH ₄	3,2	520	1,00
K↔KH	2,5	990	0,35
VH _{0,95} ↔VH ₂	2,0	285	4,00
FeTiH _{0,1} ↔FeTiH	0,9	273	1,92

Таблиця 2.8

Вміст водню в гідридах, що мають найбільший потенційний інтерес для промислового використання

Система	Молекулярна маса	Вміст H ₂ в гідриді, г/кг
LaNi ₅ ·3H ₂	440	13,4
CuH	65	15,4
CbH	60	16,7
FeTiH ₂	106	18,9
NbH ₂	95	26,2
VH ₂	53	37,8

CrH_3	55	54,5
MgH_2	26	77,0
LiH	8	125,0

У Комплексній програмі пошукових, науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт з водневої енергетики та паливних елементів заплановано дослідження паладію. Метал платиновий групи паладій є одним з основних матеріалів для паливних елементів і всієї водневої енергетики. На його основі виготовляються каталізатори, мембранні апарати для одержання чистого водню, матеріали з підвищеними функціональними характеристиками, паливні елементи, електролізери, сенсори визначення водню. Паладій може ефективно накопичувати водень, особливо нанопорошок паладію [15].

Крім водневої енергетики, паладій знаходить застосування в каталізаторах для доочищення вихлопних газів звичайних автомобілів; електролізери для отримання водню та кисню шляхом розкладання води; портативних паливних елементах, зокрема метанольних; твердооксидних електролізерах з електродами на основі паладію; пристроях для отримання кисню з повітря, у тому числі і з медичною метою; сенсори для аналізу складних газових сумішей.

2.2.6. Кріоадсорбційне зберігання водню

Перевага зберігання водню в криогенно охолоджуваних ємностях вмістять адсорбуючий водень матеріал у порівнянні зі зберіганням водню у вигляді гідридів полягає в тому, що кількість водню, що зберігається, на одиницю маси адсорбенту у разі кріоадсорбції більше, ніж у разі гідридного зберігання. До того ж вартість одиниці маси матеріалу адсорбенту нижче, ніж вартість одиниці маси металевих сплавів, які використовуються для гідридного зберігання водню. Чим нижча температура кріоадсорбції, тим вище ємність адсорбенту, що покриває вищі витрати на охолодження водню. Реальні температури роботи кріоадсорбера

перебувають між 65–78 К. Надмірне тиск при адсорбції порядку 42 МПа при десорбції 02 МПа.

Найкращий адсорбент - активоване вугілля низької щільності з найбільшою ефективною пористістю. Місткість зберігання криогенного охолодженого активованого вугілля досягає 68 г/кг адсорбенту при температурі 78 К і зростає до 82 г/кг при 65 К.

За масовими характеристиками ця система зберігання перевершує системи зберігання водню під тиском у балонах та металогідридах, але поступається металогідридним та рідководневим системам за об'ємними характеристиками.

2.3 Застосування водневих паливних елементів в авіації

В останні роки спостерігається бурхливий розвиток мобільних систем з урахуванням електрохімічних джерел енергії. Автомобілі та інші види транспорту поступово починають переходити з двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) на електричну тягу. Істотним моментом є початок розвитку авіації на водневих паливних елементах (ПЕ).

Загальна кількість енергії, запасеної в такому джерелі, визначається, на відміну від хімічного акумулятора, не масою гальванічних комірок, а запасом водню у водневому хімічному картриджі або балоні і, відповідно масою такого картриджа. Оцінки показують, що при енергоємності вище 10 кДж маса системи на ПЕ нижче маси акумулятора з аналогічним вмістом енергії в 2-3 рази.

2.3.1 Особливості застосування повітряного судна при застосуванні водневих паливних елементів

Джерела електричної енергії на паливних елементах мають свої специфічні особливості, наявність яких призводить до необхідності оптимізації шляхів запровадження цих установок в авіації. До таких особливостей слід віднести простоту та надійність ПЕ, можливість використання водню як палива для отримання електроенергії. Внаслідок цих особливостей можна запропонувати такі галузі впровадження енергоустановок на ПЕ в авіацію:

1. Заміна традиційної газотурбінної допоміжної силової установки (ДСУ). Традиційні ДСУ (наприклад, APS5000 фірми Hamilton Sundstrand [2]) призначені як для подачі повітря на запуск двигунів та забезпечення салону повітрям, так і для використання їх як джерела бортового електроживлення. Така установка має загальну потужність 360 кВт, з яких на генерацію електроенергії припадає 60 кВт.

2. Резервні джерела для гарантованого живлення критичних агрегатів літака.

Найважливішим параметром бортового електропостачання є його надійність. Для цього основні електричні лінії дублюються. Тим не менш, це не завжди запобігає випадкам знеструмлення. Одним із важливих шляхів збільшення надійності може бути, наприклад, невеликі ПЕ, вбудовані у блоки літакової апаратури. Живлення ПЕ здійснюватиметься за рахунок невеликої витрати водню по титанових або пластикових капілярах. Таке рішення може забезпечити відсутність гальванічного зв'язку в лінії енергопостачання, що збільшить надійність. Цей спосіб може бути одним з видів дублювання енергопостачання літакової апаратури по принципово різним каналам.

3. Водневий літак на електричній тязі. У теперішній час у різних країнах опрацьовується технологія впровадження електричної тяги на авіаційних транспортних засобах.

Так, у проекті NASA Helios [7] використовувався оборотний паливний елемент, який від фотобатарей, встановлених на крилах літака в режимі електролізу забезпечував літак воднем.

Прогрес у розробці ПЕ та висока питома (на одиницю маси) енергоємність водню, як палива ПЕ уможлиблює реалізувати принципово нові проекти, наприклад, електричну основну силову установку літака малої та середньої авіації з використанням водню як основного палива на борту.

Паливні елементи мають ККД використання енергії палива істотно (до 2 разів) вище, ніж ККД традиційної газотурбінної силової установки. З іншого боку, використання водню, який має ентальпію згоряння 120 МДж/кг проти 43 МДж/кг у гасу, робить можливим підняти ще втричі дальність польоту.

Останнім часом технологію зберігання рідкого водню доведено практично до досконалості. Проекти використання зрідженого водневого палива розробляються давно, і один їх було доведено ще СРСР до польотних випробувань на експериментальному Ту-155.

В об'єднанні «Геліймаш» [8] досягнуто успіхів у розробці кріогенних баків для рідкого водню, які відрізняє низька вартість, висока ефективність, безпека та простота. Розроблено відносно прості та дешеві зріджувачі, які дозволять легко створити аеродромну мережу заправок рідким воднем. При безпосередній заправці рідким воднем протягом декількох годин перед вильотом буде достатньо використати легшу теплоізоляцію баків, а саме шаром пінопласту. Така теплоізоляція незначно збільшить масу бака у порівнянні з аналогічним для гасу. Крім того, особливості використання авіатранспорту на регулярних рейсах дозволяють зробити економічно ефективною мережу заправок рідким воднем, що складається з невеликої кількості заправних пунктів.

Все це свідчить про те, що дуже перспективною є основна силова установка літака, що поєднує технології силових авіаційних установок на ПЕ та кріогенне зберігання рідкого водню на борту. Така установка може теоретично мати шестиразове (втричі за рахунок більшої енергоємності водню порівняно з гасом і вдвічі за рахунок більшого ККД ПЕ) перевага над традиційними силовими установками з газотурбінними двигунами (ГТД), що працюють на гасі.

Розглянемо, чи може енергосистема на твердополімерних паливних елементах конкурувати з традиційними газотурбінними двигунами в якості приводу основної силової установки.

Для прикладу порівняємо газотурбінний двигун AI-24 авіаційної силової установки відносно невеликого літака Ан-24. Цей двигун має злітну потужність 1876 кВт та масу 600 кг. У злітному режимі витрата палива становить 0,359 кг/кВт·год, у крейсерському – 0,325 кг/кВт·год. Тобто у крейсерському режимі двигун має ККД 0,47 по відношенню до теплоти згоряння палива (авіаційний гас), яка дорівнює 43,54 МДж/кг. Маса палива в АН-24 становить 4000 кг [9].

Проведемо порівняння газотурбінного двигуна з енергоустановкою на ПЕ за двома параметрами: потужність установки та запаси енергії (паливо).

За наведеними даними видно, що у газотурбінного двигуна питома потужність становить 3 кВт/кг, тоді як у енергоустановки на ПЕ цей показник дорівнює 0,7 кВт/кг без баків із воднем або конвертора, що у 4 рази нижче.

Низька питома потужність енергоустановки на ТЕ може бути компенсована двома шляхами.

1. Зниженням потужності двигуна.

Потужність при збереженій масі літака може бути знижена, принаймні у 2 рази. Це призведе до зниження швидкості польоту, і для компенсації втрати підйомної сили потрібно збільшити площу несучої поверхні крил, внаслідок чого зменшиться або дальність польоту, що становить у АН-24 1000 км, чи кількість пасажирів, тобто 48 осіб.

2. Перехід на скраплений водень або нові капілярні системи зберігання цього палива [10], що мають вищі показники за масовим вмістом водню. Маса палива становить значну частку маси літака та суттєво більше маси газотурбінних двигунів (4000 кг проти 1200 кг мас двигунів). Використання водню може у 3 рази знизити масу палива за збереження запасеної у ньому енергії. Тобто вигода складе 3000 кг, що може компенсувати збільшену масу двигунів під час переходу на електричну тягу. Крім того, у енергоустановки на паливних елементах ККД вище у 1,3-1,5 рази. У ГТД АІ-24 коефіцієнт корисної дії двигуна по відношенню до теплоти згоряння палива становить 0,47, у енергоустановки на ПЕ – 0,6...0,7.

Але для реалізації легких енергоустановок на ПЕ необхідно мати надлегкі паливні елементи повітряного, а не водяного охолодження, що потребує додаткового запасу води на борту. При цьому оптимальним варіантом є використання повітря одночасно як теплоносія та реагенту.

Охолодження при ККД 60 ... 70% переводить 30 ... 40% енергії палива в теплоту. Для виводу цієї теплоти з твердополімерного ПЕ, що працює при температурі 40...80 °С, необхідно прокачувати через нього значну кількість повітря, що у свою чергу призводить до втрати вологи в паливному елементі та

збільшення опору твердополімерної (іонообмінної) мембрани та мембранно-електродного блоку в цілому. Конструктивно найбільш простий і зручний спосіб запобігання втратам води для авіаційних апаратів – підбір режимів роботи та розробка конструкції такого ПЕ, в якому його мембрана зволожується водою, яка є продуктом окиснення водню.

2.3.2 Технології удосконалення паливних елементів

Каліфорнійська компанія NuPoint, презентувала водневий паливний елемент нової конструкції. За її заявами він утричі потужніший і вчетверо довговічніший за стандартні пристрої такого типу.

Очікується, що ця розробка сприятиме розвитку електричних літальних апаратів. З таким джерелом енергії вони можуть пролітати без дозаправки 550-650 км при швидкості до 300 км/год [19].

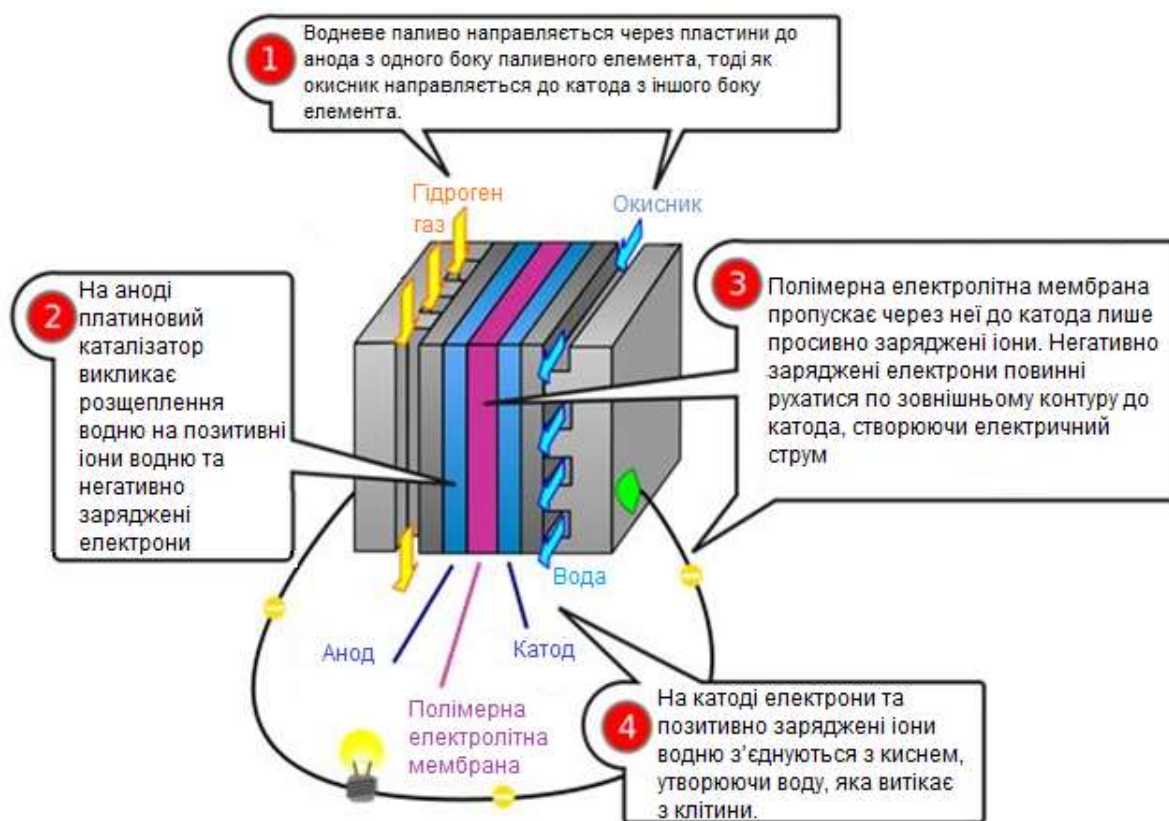


Рис. 2.7 Протонообмінний паливний елемент [19]

Щоб вирішити проблеми приводу на водневому паливі, такі як низька потужність, малий термін служби та обмежений температурний діапазон

застосування, НуPoint створила паливний елемент, що охолоджується повітрям із застосуванням турбонаддуву.

У цьому пристрої (рис.2.7) водневі паливні комірки знаходяться в закритому просторі, в якому за допомогою компресора, що нагнітає тиск 2-3 бар, забезпечується постійна циркуляція повітря [19]. Внаслідок цього водневий елемент постійно працює при оптимальних значеннях вологості та температури. Коли концентрація кисню всередині пристрою знижується до 12-16%, повітря частково випускається через спеціальний клапан і замінюється свіжим, що надходить через компресор.

Завдяки підвищеному тиску, що забезпечує збільшений вміст кисню на катодній стороні паливного осередку, та застосування інноваційної високотемпературної протонообмінної мембрани (НТРЕМ) всередину елемента НуPoint потрапляє втричі більше водню, ніж при традиційній конструкції.

В результаті система має питому потужність 2000 Вт/кг. У стандартних водневих комірок цей показник становить 150-800 Вт/кг. Щільність енергії елементів НуPoint сягає 960 Вт/год/кг. Це приблизно в 3 рази більше, ніж у літій-іонних акумуляторів і майже в 2 рази перевищує значення, типові інших паливних елементів.

Додаткова перевага пристрою - можливість працювати на водні, що містить до 1% домішок, тоді як зазвичай допускається трохи більше 0,001% забруднень. Паливні елементи НуPoint можуть використовуватись при температурі від -50 до +50 °С. Передбачається, що їм не буде потрібне обслуговування протягом 20000 годин.

2.4.3. Воднева модифікація вуглеводневих палив

Розчинені гази містяться в паливах у стані рівноваги з надпаливною атмосферою. Розчинність газів у паливах знижується з обтяженням їх фракційного складу, підвищенням в'язкості, поверхневого натягу та щільності (в напрямку від парафінових до олефінових і, далі, до нафтових та ароматичних вуглеводнів). Обводнення палива сприяє підвищенню розчинності газів.

Рівноважну розчинність газів в паливах можна виразити через коефіцієнт Бунзена α [20].

Коефіцієнтом Бунзена α характеризують об'єм, наведений до нормальних умов $t = 0^\circ\text{C}$, $P = 1,0132 \cdot 10^5$ Па газу, розчиненого в 1 м^3 палива [20]:

$$\alpha = \frac{V_0}{V_{\text{п}}} = \frac{V_{\text{г}} P_{\text{г}} \cdot 273}{V_{\text{п}} (273 + t) \cdot (P - P_{\text{н}})}$$

де V_0 – об'єм розчиненого газу, наведений до нормальних умов, м^3 ;

$V_{\text{п}}$ - об'єм розчинника (палива) при температурі насичення, м^3 ;

$V_{\text{г}}$ - об'єм поглиненого газу, виміряний при температурі насичення, м^3 ;

$P_{\text{г}}$ - тиск виділеного газу, Па;

$P_{\text{н}}$ - тиск насиченого пару палива при температурі насичення, Па;

P – тиск у посудині, де відбувається насичення палива газом, Па;

$P - P_{\text{н}}$ - парціальний тиск газу, Па.

Залежність розчинності газів в моторному паливі від температури показана на рис. 2.8.

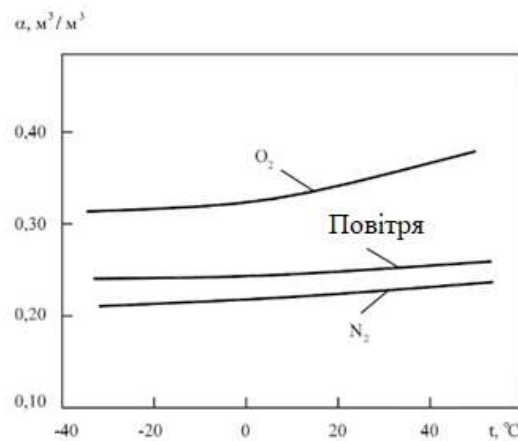


Рис. 2.8. Розчинність газів α в бензині Б100/130 ($\rho_{20} = 730 \text{ кг/м}^3$) при тиску $0,101 \text{ МПа}$ в залежності від температури [20]

Залежність розчинності газів у паливах від тиску описується рівнянням Генрі [20]:

$$X = K \cdot P = \rho_0 \alpha \frac{P}{P_0}$$

де X - розчинність, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ρ_0 - щільність газу при 0°C та $0,101$ МПа, $\text{кг}/\text{м}^3$;

α - коефіцієнт Бунзена, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

K - коефіцієнт Генрі, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$;

P - парціальний тиск розчиненого газу в надпаливному просторі, Па; P_0 - нормальний тиск, точно рівний $0,101$ МПа.

Висновки до 2 розділу

Досліджено методи добування та зберігання водню. Досягнення успіху саме в цих двох напрямках впливає на конкурентоздатність даного палива.

Водень, добутий з природного палива, має відносно рівний вуглецевий слід у порівнянні з самим природним паливом. Тому саме електроліз, як спосіб добування, відповідає екологічним вимогам. Оптимальним для України є вироблення жовтого водню, через чималу кількість атомних електростанцій.

Технології зберігання виробленого водню розвиваються по трьох віхах: кріобаки для зрідженого палива, балони для стисненого водню та хімічне утримання в метал гідридних конструкціях.

РОЗДІЛ 3. ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ПАЛИВНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОДНЕВОГО ТА КЛАСИЧНОГО ПАЛИВ ДЛЯ МАЛОЇ АВІАЦІЇ

3.1 Аналіз асортименту бензинів для малої авіації.

Авіаційні бензини використовуються у якості палива для літаків та гвинтокрилів, оснащеними поршневими двигунами внутрішнього згорання. В їхньому складі переважно наявні суміші вуглеводневих компонентів, які отримуються у процесі переробки нафти. Мають високу хімічну стабільність завдяки доданим присадкам [3].

Головною задачею, яка ставиться для авіаційного поршневого двигуна є розвиток великої потужності при мінімально можливих масі та габаритах. Дані двигуни характеризуються високою теплонапруженістю, тому до палива висуваються такі високі вимоги щодо якості та хімічної стабільності.

Авіабензин, на відміну від автомобільного, має більш високі антидетонаційні характеристики, вищу теплоту згорання, вузький фракційний склад, знижений вміст смол і меншу випаровуваність, а також забезпечує більш високу потужність двигуна.

Найважливішою характеристикою авіаційних бензинів є детонаційна стійкість, яка в свою чергу впливає на безпеку польотів та надійність авіаційної техніки, тому паливо готують із високооктанових компонентів – алкілбензину (алкілату), продуктів каталітичного риформінгу (платформінгу), ізомеризату. При недостатній якості компонентів в рецептуру бензинів залучаються високооктанові вуглеводні – ізооктан і толуол.

Нажаль вимоги детонаційної стійкості вимагають удосконалення базових авіабензинів. Тому виробники додають до палива антидетонаційні присадки на основі тетраетилсвинцю або етилової рідини [3].

На сьогоднішній день найбільш затребуваною маркою авіаційного бензину є етильований Avgas 100LL . Він виробляється закордонними нафтовими та паливними компаніями відповідно до вимог стандартів ASTM D910 або DEF STAN 91-90.

Абсолютними лідерами, як за кількістю поршневих повітряних суден, що у експлуатації – близько 140 000 од., і за обсягом споживання авіаційного бензину – близько 670 тис.т. є США [21]. Європейські країни сумарно виробляють близько 132 тис. т авіаційного бензину, у своїй парк поршневих повітряних суден там становить близько 55 тис. од. [22].

Варто зазначити, що найбільшого поширення авіаційні бензини набули в 30-40-х роках 20 століття в період бурхливого розвитку поршневої авіації. Надалі відбулося витіснення поршневих двигунів газотурбінними, що сприяло різкому зниженню споживання авіаційних бензинів як у нашій країні, так і за кордоном. На даний час авіаційний бензин – це в основному паливо для легких та надлегких літаків та вертольотів місткістю до 6 місць та максимальною злітною масою не більше 3 тон. Незважаючи на невелику місткість і вантажопідйомність, повітряні судна, оснащені поршневими двигунами, значно дешевші за реактивну техніку і тому задіяні в багатьох сферах малої авіації. Це місцеві комерційні перевезення, служби порятунку, медицини, пожежогасіння, метеорології, виконання авіаційних сільськогосподарських робіт, навчання пілотів, а також в якості авіації загального призначення.

У США робота зі зниження вмісту свинцю в авіабензині дала низку практичних результатів. Одним із них стало введення в стандарту ASTM D910 нової марки бензину – Avgas 100VLL(very low lead), зі зниженим щодо 100LL(low lead) вмістом свинцю.

Крім розробки малоетильованих марок авіаційного бензину США діють стандарти на неетильовані авіабензини марок 82UL і 87UL (ASTM D6227[23]), 91UL(ASTM D7547[24]). та 94UL (ASTM D7592[25]). Крім того, з метою проведення експлуатаційних та сертифікаційних випробувань розроблено 2 стандарти на найбільш високооктанову марку бензину 102 UL: ASTM D7719 [26] та ASTM D7960 [27]. Ведеться розробка стандарту на неетильований авіабензин марки 100UL [28].

З поширенням турбореактивних двигунів виробництво авіаційних бензинів значно скоротилося. До кінця ХХ століття у виробництві залишалися етильовані бензини Б-91/115 та Б-95/130, які маркуються за ГОСТ 1012-72 через дріб: у чисельнику – октанове число або сортність на бідній суміші, у знаменнику – сортність на багатій суміші [29].

3.2 Паливна ефективність моторних палив.

Паливна ефективність це один із критеріїв оцінки літального апарату.

Добре відомо, що паливо – це джерело теплової енергії при організації процесу згоряння в теплових двигунах. Відомо також, що ефективність перетворення цієї енергії в корисну роботу визначається коефіцієнтом корисної дії двигуна. Повний коефіцієнт корисної дії двигуна (ККД) характеризує досконалість процесу перетворення теплової енергії в корисну тягову роботу [30,31] і є добутком внутрішнього та тягового ККД:

$$\eta_{\text{п}} = \frac{R_G V}{Q} = \eta_{\text{вн}} \eta_{\text{тяг}},$$

де R_G – питома тяга, тобто відношення тяги до секундної витрати повітря через двигун; V – швидкість польоту; Q – кількість тепла, що виділяється при повному згорянні палива; $\eta_{\text{вн}}$ - внутрішній ККД; $\eta_{\text{тяг}}$ – тяговий ККД.

Тяговий ККД враховує втрати кінетичної енергії з вихідними газами відносно абсолютної системи координат, тобто землі:

$$\eta_{\text{тяг}} = \frac{2}{1 + \frac{c_c}{V}},$$

де c_c – швидкість газу (повітря) в абсолютному русі.

Внутрішній ККД двигуна характеризує досконалість ГТД як теплової машини при перетворюванні тепла, отриманого при згорянні палива в приріст кінетичної енергії повітря (газу), що проходить через двигун [32]:

$$\eta_{\text{вн}} = \frac{C_c^2 - V^2}{2Q}$$

Економічність двигуна визначається через показник питомої витрати палива, який представляє відношення годинної витрати палива через двигун до тяги, тобто [32]:

$$C_R = \frac{G_{\text{п}}}{R},$$

де C_R – питома витрата палива, $G_{\text{п}}$ – годинна витрата палива; R – тяга двигуна.

Зокрема, одним з показників, що визначає енергоємність пального є відношення Н/С - загальної кількості атомів водню до загальної кількості вуглецю в молекулі. Чим більше величина цього відношення, тим вища енергоємність палива, саме тому теплота згоряння максимальна для алканів, зменшуючись надалі в ряді: циклани, алкени, арени.

Для авіаційних керосинів відношення Н/С знаходиться у межах 0,162/0,170, для бензинів відповідно 0,171/0,176. Для водню цей показник дорівнює 1.

Енергетична ефективність використання палива – це максимальний вихід потенціальної енергії палива в процесі його згоряння тобто максимальна енерговіддача [32]:

$$\theta = \frac{Q_{\text{н}}^{\Phi}}{Q_{\text{н}}^{\text{о}}},$$

де θ - енергетична ефективність використання палива, $Q_{\text{н}}^{\Phi}$ -фактична теплота згоряння, $Q_{\text{н}}^{\text{о}}$ - максимальна теплота згоряння.

Для підвищення енергетичної ефективності вуглеводневого палива використовують систему хімотологічних та організаційно-конструктивних

заходів в результаті яких відбувається покращення його експлуатаційної енергоефективності.

Можливість зміни енергетичних властивостей палив можна розглядати також у двох аспектах: хімотологічному та організаційно- конструкційному, тобто удосконалення організації процесу горіння.

3.3 Порівняльна характеристика паливної ефективності авіаційного бензину та водню.

Привабливість використання водневого палива для двигунів внутрішнього згорання у майбутньому зумовлена тим, що водень - відновлюване джерело енергії, що має наступні основні термодинамічні характеристики та специфічні властивості [33]:

- значна теплотворна здатність (табл.3.1)(питома теплота згорання у водню вище, ніж у бензину, в 3 рази (рис.3.1));
- можливість ефективного охолодження гарячих деталей двигуна рідким воднем, що володіє високим хладоресурсом;
- стійкість горіння у складі збіднених паливних сумішей;
- висока швидкість згорання.



Рис. 3.1 Теплота згорання палив

Таблиця 3.1

Показники якості	Авіабензини	Водень
Питома теплота згорання, кДж/кг	43-43,5	120
Вміст свинцю, г Рб/л	0,013-0,45	0
Масова доля сірки, % мас.	0,03-0,005	0
Вміст потенційних смол, мг/100 мл	3-6	0

Ці переваги водневого палива вчені США оцінили ще 1957 року, коли були проведені перші успішні випробування двигуна J-57 американської фірми «ПраттУітні» на рідкому водні. Того ж року у дослідному центрі Льюїса (США) був випробуваний літак В-57 з водневою паливною системою, який здійснив кілька успішних польотів. Проте, як стверджують фахівці у галузі криогенних видів палива, широке використання водню як альтернативи бензину в малій авіації розвинених країн очікується не раніше 2030 року. Це пов'язано з такими обставинами:

1. Застосування водневого палива викликає необхідність особливих вимог до конструювання літального апарату. Рідкий водень має меншу щільність у порівнянні з традиційним паливом. Щільність рідкого водню – $0,07 \text{ г/см}^3$, тоді як у бензину – $0,76 \text{ г/см}^3$, отже, для отримання такого ж теплового еквівалента потрібно збільшити ємності паливних баків для зберігання палива приблизно в 3,8 рази при зниженні загальної маси палива в 3 рази. У зв'язку з цим, наприклад, у США запропоновано розміщувати паливо у підвісних паливних баках або додаткових баках, що встановлюються над подовженою частиною фюзеляжу літального апарату. Також необхідна надійна теплоізоляція паливних баків для запобігання википанню рідкого водню, що може призвести до розриву баків.

2. Водень має здатність у разі його витоку з магістралі утворювати вибухонебезпечні суміші з киснем. Межі вибухонебезпечності воднево-кисневої суміші складають за об'ємом від 4 до 94% H_2 , а воднево-повітряної суміші - від 4

до 74% H_2 . Суміш двох об'ємів H_2 та одного O_2 , у зв'язку з особливою вибухонебезпечністю, отримала назву гримучого газу. Отже, застосування водневого палива вимагає, крім іншого, вищої кваліфікації обслуговуючого персоналу.

Поряд із зазначеними особливостями, переведення ДВЗ на водень має і низку серйозних переваг, які роблять його найбільш привабливим альтернативним паливом майбутнього з технічного та екологічного погляду. Так за оцінками фірми «Локхід» та результатами льотних випробувань, силові установки, що працюють на водневому паливі, через відсутність нагароутворення, матимуть ресурс приблизно на 25% більше, ніж двигуни, що працюють на бензині. Теплотворна здатність рідкого водню втричі більша ніж на бензині, за рахунок чого більш висока вартість водневого палива компенсується зниженням його питомої витрати загалом.

Вищезазначені позитивні фактори і той факт, що водень є відновлюваним джерелом енергії, характеризує його як ідеальне паливо майбутнього, але застосування в авіації на ДВС водневого палива неможливе без детального розрахунку газодинамічних параметрів проектованого водневого двигуна.

Висновки до 3 розділу

Проведено порівняння паливної ефективності водневого та класичного палив для малої авіації. Показано, що водневе паливо характеризується як потенційна заміна авіаційним бензинам, має вищу теплоту згорання, відсутність нагароутворення та швидко поширюється в камері згорання; проте в той же час, водень є набагато небезпечнішим в питанні вибухонебезпечності, знижує міцність деталей двигуна та на даний момент є занадто дорогим для конкурентної боротьби.

Зважаючи на це, водень, в якості палива для літаків малої авіації, безперечно може зайняти свою частку на ринку альтернативних палив, проте це

неможливо без проведення стендових, експлуатаційних та льотних випробувань агрегатів та систем літаків.

ВИСНОВКИ

Проведена в дипломній роботі порівняльна оцінка ефективності застосування водневого та класичного палив для малої авіації показала, що водневе паливо зарекомендувало себе як перспективна альтернатива традиційним вуглеводневим паливам.

Проведений аналіз актуальності та перспективи водневого палива показав, що водень є перспективним та екологічним джерелом енергії. Дане паливо може використовуватися як в двигуні внутрішнього згорання, так і бути використаним в паливному елементі, як джерело струму для електродвигуна. Також перспективною є гібридна технологія із застосуванням нікель-водневого акумулятора.

В стратегічних іноваційних напрямках перспективного розвитку півітряних суден закладено використання водню в якості джерела рушійної сили літака, що підтверджується успішними експлуатаційними випробуваннями на відстані до 500 км літаків типу ZeroAvia та Pipistrel.

Враховуючи те, що теплотворна здатність водню в три рази вище, ніж у бензинів, добавка водню в якості присадки до палива чи в паливо-повітряну суміш підвищить їх калорійність, що позитивно вплине на енергетичну ефективність використаного палива.

Порівняння паливної ефективності водневого та класичного палив для малої авіації показало, що водневе паливо характеризується як потенційна заміна авіаційним бензинам, має вищу теплоту згорання, відсутність нагароутворення, проте, в той же час, водень є набагато небезпечнішим в питанні вибухонебезпечності, знижує міцність деталей двигуна та на даний момент є занадто дорогим для конкурентної боротьби.

Зважаючи на це, водень, в якості палива для літаків малої авіації, безперечно може зайняти свою частку на ринку альтернативних палив, проте це неможливо без проведення множинних стендових, експлуатаційних та льотних випробувань агрегатів та систем літаків.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Г.П. Свищев. Паливо авіаційне // Авіація: Енциклопедія. — М. 1994.
2. Yilmaz, I., Ilbas, M., Tastan, M., Tarhan, C. (2012). Investigation of hydrogen usage in aviation industry. *Energy Conversion and Management*, 63, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.12.032>
3. Гришин Н.Н., Серєда В.В. Енциклопедія хімотології. - М.: Видавництво «Перо», 2016. - 960 с.
4. Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking. (2019). Hydrogen Roadmap Europe: A sustainable pathway for the European Energy Transition. Retrieved from https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Hydrogen%20Roadmap%20Europe_Report.pdf
5. Б.І. Центер, Н.Ю. Лизлов. Метал-водневі електрохімічні системи. Л., «Хімія», 1989.
6. .Albert H. Zimmerman (ed). Nickel-Hydrogen Batteries Principles and Practice/The Aerospace Press, El Segundo, California.
7. Miller A.I. Launching hydrogen.— *Nuclear Engineering International*, 2005, v. 50, No 612, p. 16–19.
8. Олександр Репкін.// Енергетичний перехід в транспорті: куди прямує паливний ринок. Київ, 2020. – слайд 4,16.
9. Global Hydrogen Market Report, 2021 (Global Data)
10. Australia's National Hydrogen Strategy (industry.gov.au)
11. <https://www.zeroavia.com/annual-summit-2021>
12. Обзор методов хранения водорода. Институт проблем материаловедения НАН Украины. <http://shp.by.ru/sci/fullerene/forums/ichms/2003/>.
13. Альтернативная энергетика. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.skif.vrn.ru>.
14. Brewer, G.D., (1991). Hydrogen Aircraft Technology. CRC Press.
15. Журнал «Хімія та життя», 2000, № 10.
16. Smith, T.D. (2005). Hydrogen-powered flight. Retrieved from <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20050196728.pdf>
17. Misra, A. (2017). Technical Challenges and Barriers Affecting Turbo-electric and Hybrid Electric Aircraft Propulsion. Retrieved from <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20180004252.pdf>
18. <http://www.airwar.org/enc/craft/an24.html>

19. <https://ecotechnica.com.ua/technology/4919-vodorodne-toplivnye-elementy-s-turbonadduvom-ot-hypoint-obespechat-aerotaksi-dalnost-poleta-650-km.html>
20. Л. С. Яновський, А. А. Харин, В. И. Бабкін // Основи Хімотології. Берлін, 2016. С. 231
21. 2013 General Aviation Statistical Databook & 2014 Industry Outlook. [Електронний ресурс] // GAMA [Оф. сайт]. 2014. – Режим доступу: http://www.gama.aero/files/2013_GAMA_Databook-LowRes-02192014.pdf. (дата звернення: 05.05.2022).
22. Презентація Європейського агентства з авіаційної безпеки (EASA) на конференції «Alternative Fuels to 100LL Aviation Gasoline» м. Оттава, Канада, <http://www.hjelmco.com/upl/files/102247.pdf> (дата звернення: 05.05.2022).
23. ASTM D6227-12. Standard Specification for Unleaded Aviation Gasoline Containing a Non-hydrocarbon Component / ASTM International, 2012. - 7 p.
24. ASTM D7547-17. Standard Specification for Unleaded Aviation Gasoline ASTM International, 2017. - 7 p.
25. ASTM D7592-15a. Standard Specification for Specification for Grade 94 Unleaded Aviation Gasoline Certification and Test Fuel / ASTM International, 2015. - 7 p.
26. ASTM D7719-16a. Standard Specification for High Octane Unleaded Test Fuel / ASTM International, 2016. - 10 p.
27. ASTM 7960-18. Standard Specification for Unleaded Aviation Gasoline Test Fuel Containing Non-hydrocarbon Components / ASTM International, 2018. – 12 p.
28. ASTM WK69284. New Specification for UL100 Unleaded aviation gasoline / ASTM International / 2020.
29. Г.П. Свищев. Паливо авіаційне // Авіація: Енциклопедія. — М.: Большая Российская Энциклопедия. — 1994.
30. 11. Терещенко Ю.М., Мітрахович М.М. Авіаційні газотурбінні двигуни / Під. ред. Ф.М. Муравченко. – К.: КВІЦ, 2001. – 311 с.
31. 12. Теорія теплових двигунів. / Під. ред. Ю.М. Терещенко. – К.: Вища школа, 2001. – 382 с.
32. Матвеева О.Л. Енергетична ефективність використання реактивних палив // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2006. №2(45). – С.104-112.
33. Swider-Lyons et al. (2013). Liquid Hydrogen Fuel System for Small Unmanned Air Vehicles. <https://doi.org/10.2514/6.2013-467>