



С П Р А В О Ч Н И К

*ВОДОРОД
свойства,
получение,
хранение,
транспортирование,
применение*



ББК 6П7 + 6П2

В624

УДК 546.11.002.61 : 661.96 : 620.9(031)

Рецензент: Б. И. Пихтовников (Управление по науке и технике
Министерства по производству минеральных удобрений СССР)

Водород. Свойства, получение, хранение, транспортиро-
В624 **вание, применение:** Справ. изд./Д. Ю. Гамбург, В. П. Се-
менов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова; Под ред.
Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. — М.: Химия, 1989. —
672 с.: ил.

ISBN 5-7245-0034-5

Приведены важнейшие сведения о физико-химических, теплофизи-
ческих, теплотехнических, оптических, электрических, магнитных и дру-
гих свойствах водорода, в частности, его изотопов, показаны особен-
ности процесса горения водорода. Даны характеристики различных
способов получения, хранения и транспортирования газообразного,
жидкого и других видов водорода, показана его совместимость с опре-
деленными конструкционными и уплотнительными материалами. Рас-
смотрены области, конкретные примеры и перспективы применения во-
дорода в различных отраслях промышленности, а также проблемы эко-
логии при его широком использовании в качестве универсального энер-
гоносителя. Особое внимание обращено на условия безопасного обра-
щения с водородом.

Данные глав 2—6 согласованы с ГСССД.

Для специалистов химической, нефтехимической промышленности
и других отраслей народного хозяйства, полезен преподавателям и
студентам соответствующих вузов и техникумов.

В $\frac{2802010000-155}{353(01)-89}$ 70—88

ББК 6П7 + 6П2

ISBN 5-7245-0034-5

© Издательство «Химия», 1989 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
<i>Глава 1. Современные и перспективные энергетические ресурсы</i>	11
1.1. Ресурсы органических горючих	11
1.2. Ресурсы атомного горючего	18
1.3. Ресурсы солнечной и других видов возобновляемых источников энергии	26
1.4. Общая характеристика природных источников водорода	30
1.5. Экологические проблемы, возникающие при использовании органических горючих	33
1.6. Водородная технология — путь к экологическому равновесию	40
1.7. Экологический аспект водородной технологии	43
<i>Глава 2. Физико-химические свойства водорода в различных агрегатных состояниях и гидридов металлов</i>	46
2.1. Общие сведения о физико-химических свойствах водорода	46
2.2. Орто- и пара-формы водорода	56
2.3. Фазовое равновесие в растворах водорода	61
2.4. Шугообразный водород	69
2.5. Твердый водород	70
2.6. Атомный водород	85
2.7. Гидриды металлов	88
2.8. Получение жидкого водорода	95
2.9. Нормы на технический водород	100
<i>Глава 3. Теплофизические, акустические, оптические, электрические и магнитные свойства водорода</i>	102
3.1. Давление насыщенных паров и температуры фазовых переходов	102
3.2. Плотность, удельный и молярный объемы	106
3.3. Термические коэффициенты	119
3.4. Поверхностное натяжение	141
3.5. Акустические свойства	143
3.6. Оптические, электрические и магнитные свойства	156
<i>Глава 4. Диффузия, вязкость и теплопроводность водорода</i>	153
4.1. Диффузия	163
4.1.1. Диффузия в жидком водороде	163
4.1.2. Диффузия в газообразном водороде	166
4.2. Вязкость	172
4.2.1. Вязкость жидкого водорода	172
4.2.2. Вязкость газообразного водорода	182
4.2.3. Вязкость смесей	185
4.3. Теплопроводность	193
4.3.1. Теплопроводность жидкого водорода	193
4.3.2. Теплопроводность газообразного водорода	193
4.3.3. Теплопроводность смесей	203

Глава 5. Теплотехнические и термодинамические свойства 207

5.1. Энергия связей, диссоциация, теплота образования	207
5.2. Теплота испарения и конверсии	212
5.3. Теплота сгорания, теплопроизводительность	214
5.4. Термическое уравнение состояния	216
5.5. Теплоемкость	219
5.6. Энтальпия (теплосодержание), хладоемкость	236
5.7. Энтропия	245

Глава 6. Воспламенение, горение и детонация водорода 260

6.1. Константы химического равновесия	260
6.2. Состав и температура продуктов сгорания	260
6.3. Излучательная способность пламени	267
6.4. Нормальная скорость распространения пламени	267
6.5. Детонационные характеристики	274
6.6. Концентрационные пределы распространения пламени	275
6.7. Условия воспламенения горючих смесей	281
6.8. Самовоспламенение	285

Глава 7. Современные методы получения водорода 288

7.1. Физические методы извлечения водорода из водородсодержащих смесей	288
7.2. Получение водорода электролизом воды	292
7.2.1. Некоторые теоретические основы процесса получения водорода электролизом воды	294
7.2.2. Новые возможности получения водорода методом электролиза воды	303
7.2.3. Электролиз воды в обращенных топливных элементах	308
7.2.4. Электролиз морской воды	310
7.2.5. Получение водорода электролизом воды в сочетании с газификацией твердого горючего	311
7.3. Получение водорода в процессе парциального окисления и паровой конверсии углеводородов и оксида углерода	314
7.3.1. Процесс, основанный на парциальном окислении углеводородов	314
7.3.2. Процесс паровой каталитической конверсии метана и жидких углеводородов	318
7.3.3. Процесс паровой конверсии оксида углерода	322
7.4. Получение водорода в процессе переработки угля и кокса	323
7.4.1. Коксование и окисление кокса в расплаве	323
7.4.2. Газификация кокса и угля паром, паровоздушной и парокислородной смесью	324
7.4.3. Современные промышленные методы газификации твердых горючих	325
7.4.4. Современные опытно-промышленные методы газификации твердых горючих	325
7.4.5. Плазменная парокислородная газификация угля	330
7.5. Термический и термомагнитный методы получения водорода	330
7.5.1. Термический метод	330
7.5.2. Термомагнитный метод	334
7.6. Получение водорода методом фотолиза	335
7.6.1. Фотокаталитическое разложение воды	335
7.6.2. Электрохимический фотолиз	338

7.6.3. Получение водорода методом биофотоллиза	341
7.6.4. Прямой фотоллиз водяного пара в высокотемпературной ядерной плазме	347

Глава 8. Методы получения водорода с использованием атомной энергии

8.1. Термохимические методы получения водорода	349
8.1.1. Краткий обзор состояния работ	349
8.1.2. Железо-оксидные и углерод-оксидные системы	357
8.1.3. Галогидные системы	358
8.1.4. Системы на основе металлов, их оксидов и солей	380
8.1.5. Термохимические системы, основанные на сере и ее соединениях	389
8.1.6. Селеновые системы	399
8.1.7. Системы на основе неметаллов и воды	399
8.1.8. Системы на основе органических соединений	400
8.1.9. Термохимическое разложение воды, катализируемое цеолитами	402
8.1.10. Особенности и перспективы развития термохимических методов	402
8.1.11. Эксергетический анализ термодинамических потерь в термохимических циклах	408
8.2. Получение водорода радиолизом	409
8.2.1. Радиолиз диоксида углерода с последующей паровой конверсией оксида углерода	410
8.2.2. Радиолиз воды при использовании термоядерного реактора и лазера	411
8.3. Комбинированные методы получения водорода	412
8.3.1. Термоэлектрохимические циклы	412
8.3.2. Термофотохимические циклы	416
8.3.3. Плазмохимические методы. Получение водорода методом СВЧ- и ВЧ-разрядов	420
8.3.4. Косвенные методы использования солнечной энергии для получения водорода из воды	423
8.4. Использование атомной энергии для получения водорода и других вторичных энергоносителей	423
8.4.1. Атомно-водородные комплексы	427
8.4.2. Газификация угля и сланцев	430
8.4.3. Использование тепла атомного реактора для металлургических целей	438
8.5. Энергетический коэффициент полезного действия процессов получения водорода	441

Глава 9. Средства и условия хранения и транспортирования водорода

9.1. Хранение газообразного водорода	449
9.2. Транспортирование газообразного водорода	453
9.2.1. Автомобильный, железнодорожный и водный транспорт	453
9.2.2. Трубопроводный транспорт	454
9.3. Хранение жидкого водорода	465
9.4. Средства и условия транспортирования жидкого водорода	469
9.5. Хранение и транспортирование водорода в химически связанном состоянии	471
9.6. Гидридная система хранения водорода	474
9.6.1. Общая характеристика гидридной системы хранения	474
9.6.2. Гидриды металлов и интерметаллидов	479
9.7. Криоадсорбционное хранение водорода	486

9.8.	Хранение водорода в микрокапсулированном и инкапсулированном виде	487
9.9.	Хемотермические системы хранения и транспортирования тепловой энергии при помощи водорода	487
9.10.	Технико-экономическая оценка различных вариантов хранения водорода	489
9.11.	Совместимость конструкционных и уплотнительных материалов с водородом	495
9.12.	Материалы и способы теплоизоляции криогенных резервуаров и трубопроводов	501
9.13.	Очистка газообразного водорода	504

Глава 10. Основные направления применения водорода 505

10.1.	Общая характеристика производства и потребления водорода	505
10.2.	Использование водорода в химической, нефтехимической и металлургической промышленности	516
10.2.1.	Синтез аммиака, метанола, углеводородов. Оксосинтез. Гидрирование жиров	517
10.2.2.	Нефтепереработка. Гидрогенизационная очистка нефтепродуктов. Производство изоцианатов	518
10.2.3.	Использование водорода в металлургии и плазмохимии	521
10.3.	Использование водорода на наземном транспорте	524
10.3.1.	Автомобильный транспорт на газообразном и жидком водороде	525
10.3.2.	Автомобильный транспорт на водородных топливных элементах	533
10.3.3.	Автомобильный транспорт на гидридном горючем	534
10.6.3.	Использование водорода в автономной энергетике	
10.4.	Использование водорода в авиации	538
10.4.1.	Требования к авиационному водородному горючему, его преимущества и недостатки	538
10.4.2.	Водород как горючее для сверхзвуковой авиации	542
10.4.3.	Водород как горючее для дозвуковой авиации	544
10.4.4.	Экологические аспекты использования водородного горючего в авиации	545
10.4.5.	Технико-экономические прогнозы перевода авиационной техники на водородное горючее	546
10.5.	Использование водорода в качестве ракетного горючего	548
10.5.1.	Водород как горючее в ЖРД	548
10.5.2.	Атомный водород как ракетное горючее	551
10.6.	Некоторые традиционные и перспективные области применения водорода в технике	552
10.6.1.	Использование водорода для получения пищевых белков	552
10.6.2.	Использование водорода для сварки и резки металлов	553
10.6.3.	Использование водорода в автономной энергетике	554
10.6.4.	Использование водорода в системе электростанций и в атомной энергетике	559
10.6.5.	Использование водорода в качестве защитной атмосферы и хладагента	560
10.6.6.	Использование водорода для передачи энергии	561
10.6.7.	Использование водорода в научных исследованиях	562
10.6.8.	Использование водорода в сельском хозяйстве	563
10.6.9.	Использование водорода в коммунальном хозяйстве	563
10.7.	Области использования гидридного водорода	565
10.7.1.	Использование гидридов в качестве теплового насоса и термосорбционного компрессора	565
10.7.2.	Использование гидридов для хранения электроэнергии	566
10.7.3.	Получение дейтерия при помощи гидридов металлов	567

Глава 11. Энергетические и технико-экономические перспективы перехода на водородную технологию 567

11.1. Стоимость первичной энергии	567
11.2. Экономика получения водорода из углеводородов	571
11.3. Экономика получения водорода и технологических газов на атомно-водородных комплексах	581
11.3.1. Использование тепла атомного реактора для переработки органического горючего	582
11.3.2. Использование тепла атомного реактора для термохимического разложения воды	585
11.3.3. Использование атомной энергии в термохимических и электрохимических процессах	589
11.3.4. Использование атомной энергии для получения жидкого водорода — горючего для авиации	591
11.3.5. Использование атомной энергии для получения синтетических органических горючих	591
11.4. Экономика электрохимического получения водорода при использовании атомной энергии	592
11.5. Прогнозные оценки по экономике получения водорода и синтетических горючих	598
11.6. Некоторые новые аспекты экономики водородной технологии	605
11.7. Некоторые проблемы и перспективы водородной технологии	611

Глава 12. Техника безопасности при производстве, хранении, транспортировании и использовании водорода 615

12.1. Общие представления о пожаро- и взрывоопасности водорода	615
12.2. Токсические свойства и физиологическое действие водорода на человека и окружающую среду	618
12.3. Особенности водорода, определяющие его специфические пожаро- и взрывоопасные свойства	619
12.4. Опасности, связанные со взрывом водорода	623
12.5. Опасности, связанные с накоплением статического электричества	625
12.6. Пожаро- и взрывоопасность при хранении водорода	626
12.7. Условия безопасности при заполнении емкостей жидким водородом	630
12.8. Пожаро- и взрывоопасность при транспортировании водорода	631
12.9. Условия безопасности при использовании водорода в качестве горючего в транспортных средствах	633
12.10. Условия безопасности при использовании водорода в быту	635
12.11. Общая система мер безопасности при производстве водорода	636
12.12. Требования к производственным помещениям	638
12.13. Техничко-экономические аспекты обеспечения техники безопасности	639
<i>Библиографический список</i>	642

<i>Предметный указатель</i>	664
-----------------------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

Водород как технический продукт широко используют во многих отраслях народного хозяйства — в технологических процессах переработки нефти, производства аммиака, метанола, в металлургической промышленности, во многих отраслях науки и техники. В последнее время водород рассматривают как универсальный теплоноситель и как аккумулятор энергии.

Потребности общества в энергетических ресурсах непрерывно возрастают по мере развития научно-технической революции. При этом большую часть энергии получают за счет использования невозобновляемых ресурсов (нефть, природный газ, уголь, сланцы), запасы которых далеко не безграничны. По современным представлениям, например, запасы нефти будут практически исчерпаны через 50—100 лет, а каменного угля — через 300—400 лет.

Все возрастающие энергетические потребности общества наиболее полно могут быть удовлетворены при переходе на термоядерную энергетику, который, вероятно, будет реализован в ближайшие десятилетия. Естественно, в этом случае потребуются эффективный вторичный энергоноситель. Таким универсальным энергоносителем может являться водород, поскольку он обладает высокой теплотой сгорания (примерно в 3 раза большей, чем углеводородные горючие, в пересчете на массу топлива) и не загрязняет окружающую среду вредными продуктами сгорания, т. е. является экологически чистым энергоносителем. Это выгодно отличает его от органических горючих, огромное потребление которых сопровождается большими выбросами в атмосферу оксидов углерода, азота, серы и других вредных веществ, что вызывает нарушение экологического равновесия в природе. Например, накопление в атмосфере диоксида углерода опасно из-за возникновения так называемого парникового эффекта, сильное повышение которого может привести к катастрофическим последствиям.

Учитывая сказанное, а также практическую доступность неограниченных запасов сырья (воды) для получения водорода, можно предположить, что со временем он все в большей степени будет заменять нефть, природные газы, уголь и другие невозобновляемые первичные источники энергии органического происхождения.

Весьма перспективно использование водорода в качестве горючего в транспортных средствах (авто- и авиатранспорт, авиационно-космические объекты) ввиду его высокой теплоты сгорания и значительной хладоемкости. Особый интерес представляет водород как аккумулятор энергии — вторичный энергоноситель, который можно эффективно использовать, например, на электростанциях для покрытия пиковых нагрузок. Кроме того, применение водорода в качестве энергоносителя дает возможность передавать энергию на большие расстояния с более высоким КПД, чем это обеспечивают современные системы, в том числе передачи электроэнергии по проводам. Повышается значение широкого использования водорода для получения синтетических жидких топлив и синтетических газов (типа природных) из угля и сланцев. Развитие промышленных биологических процессов получения пищевых белков также связано с использованием водорода. Примеры применения водорода в химической и нефтехимической промышленности, в наземном и воздушном транспорте, коммунальном хозяйстве, в новых направлениях

науки и техники, приведенные в книге, показывают, сколь обширны и заманчивы перспективы использования водорода в народном хозяйстве.

Таким образом, широкое использование водорода в качестве универсального экологически чистого энергоносителя и сырья позволит успешно решить многие важные энергетические и технологические проблемы. Однако следует постоянно помнить, что при практическом решении конкретных задач, связанных с использованием водорода, необходимо тщательно соблюдать правила техники безопасности.

Для решения указанных проблем надо знать свойства и особенности поведения водорода в условиях производства, при транспортировании и хранении, при использовании в различных технологических процессах и энергетических установках. На основе общих представлений о перспективах водородной энергетики и водородной технологии с учетом конкретных задач, стоящих перед специалистами в этих областях, проведены тщательный отбор и систематизация материала для данного справочника.

В результате анализа многочисленных литературных источников отобраны наиболее необходимые и достоверные данные по всем основным свойствам водорода, по характеристикам процессов его воспламенения и горения, о фазовом равновесии в системах жидкость — пар, твердое вещество — жидкость и т. д. Как правило, приведены не только экспериментальные и расчетные данные, но и анализ основных закономерностей в изменении показателей соответствующих свойств в зависимости от температуры и давления. Для этой цели широко использовано графическое представление экспериментальных и расчетных данных. Уравнения для расчета показателей теплофизических и других свойств водорода отобраны с учетом физических представлений о процессе; когда же такой возможности не было, выбирали наиболее удобные для практического использования эмпирические уравнения. Коэффициенты таких уравнений проверены и пересчитаны с учетом Международных единиц СИ. В порядке иллюстрации приведены примеры расчетов по этим уравнениям.

При рассмотрении физико-химических основ процессов получения водорода предпочтение отдавали наиболее эффективным промышленным и, особенно, перспективным методам (электрохимическим, фотохимическим, термическим, комбинированным и др.), которые все еще недостаточно освещены в монографиях и справочниках. Значительное место уделено анализу эффективности методов получения водорода из различного сырья с использованием разных источников энергии.

Вопросы экономики водорода как вторичного энергоносителя только начинают всесторонне разрабатываться. Во многих аспектах они имеют прогнозный характер. Авторы считали полезным привести здесь некоторые стоимостные показатели по данным США и ФРГ. Однако эти данные могут служить только как чисто ориентировочные, показывающие тенденции изменения соответствующих показателей.

По транспортированию и хранению водорода, по его совместимости с конструкционными, уплотнительными и теплоизоляционными материалами даны, как правило, только общие положения, которые необходимо соблюдать при выполнении различных технологических операций с водородом и при выборе материалов для изготовления емкостей, трубопроводов и технологического оборудования. Не было необходимости (да и возможности — ввиду

ограниченного объема справочника) приводить исчерпывающую информацию и по ряду других направлений. Например, по некоторым вопросам получения жидкого водорода большой и полезный материал содержит превосходный «Справочник по физико-техническим основам криогеники» под ред. М. П. Малкова. Имеются также хорошо известные справочники по теплофизическим свойствам газов и газовых смесей.

Авторы данной книги — первого специализированного справочника по водороду, исходя из общих концепций водородной энергетики и водородной технологии, включали в него в первую очередь такой материал, который еще не получил достаточного отражения в общей справочной литературе. В то же время, этот справочник, по возможности, охватывает весь комплекс необходимых для соответствующих специалистов данных. Многие справочные данные не являются стандартными (метрологически аттестованными), но, тем не менее, они вполне корректны и могут быть использованы в инженерной практике. Те читатели, которым потребуется более полная информация по тому или иному конкретному вопросу, могут получить ее, используя обширный библиографический список цитируемых в настоящем справочнике работ.

Приведенные в справочнике данные о свойствах водорода в соответствии с ГОСТом 8.310—78 относятся к категории информационных.

Поскольку наблюдается тенденция ко все более узкой специализации, материалы по свойствам водорода условно разделены на несколько целенаправленных глав. Например, справочные данные о вязкости, теплопроводности и диффузии, необходимые для специалистов, занимающихся вопросами теплообмена, выделены в отдельную главу. Такое распределение материала, по мнению авторов, дает дополнительные удобства читателям при пользовании справочником. Сведения по АЭС и некоторые другие данные приведены по состоянию на 1 января 1985 г.

Авторы выражают глубокую признательность Б. И. Пихтовникову и И. В. Калечицу за тщательный просмотр рукописи и полезные советы, которые были учтены при подготовке окончательной редакции справочника, а также О. Н. Нестеркиной за помощь при подготовке рукописи к печати.

Критические замечания и пожелания читателей, направленные на повышение практической полезности справочника, будут с благодарностью приняты авторами,

СОВРЕМЕННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ

В мире наблюдаются два взаимосвязанных процесса, нарушающих гармоничное взаимодействие человеческого общества с окружающей средой: непрерывный рост отрицательного воздействия хозяйственно-технической деятельности человека на эволюцию биосферы и несомненные признаки истощения на нашей планете ископаемого органического горючего.

Являясь следствием научно-технической революции, эти процессы имеют глобальный характер и требуют тщательного анализа и соответствующих эффективных действий, ибо выйдя из-под контроля, они могут создавать на планете опасные экологические ситуации. Поэтому в настоящее время возросли экологические требования к технологическим процессам; возникла необходимость перевода горючего органического происхождения в сферу нетопливного химического использования; назрел постепенный переход на получение вторичных энергоносителей, использование которых не вносило бы экологических возмущений и не было бы связано с потреблением органического горючего.

1.1. РЕСУРСЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ

При сохранении современных темпов роста добычи и потребления невозобновляемых горючих ископаемых, экономически пригодных для использования, их запасы будут исчерпаны в течение ближайших 100—250 лет [1, 2].

Человечество с начала своего существования до 1970 г. добыло около 85 млрд. т у. т. (энергетически тонна условного топлива — т у. т. эквивалентна $2,93 \cdot 10^7$ кДж). Половина этого количества приходится на последние 25 лет. Практически весь природный газ, использованный для промышленных и бытовых нужд, извлечен из недр в последние 25 лет.

Общее количество нефти, переработанной с 1860 по 1969 гг., т. е. за 109 лет, составляет 35,8 млрд. т, из них 30 млрд. т (83,8 %) было использовано за последние 30 лет [3]. В 1820 г. на планете было добыто 30 млн. т угля, через 105 лет — 1380 млн. т, а в 1971 г. — 3000 млн. т [4]. Ожидается, что с 1970 по 2000 г. потребление горючего составит 400 млрд. т у. т., что в 4 раза больше имеющихся в настоящее время достоверных запасов нефти и в семь раз больше имеющихся достоверных запасов газа [5].

Рассмотрено [6, 7] несколько моделей развития добычи ископаемых горючих. В качестве исходных точек отсчета принята предполагаемая добыча к 2000 г. от $3 \cdot 10^{10}$ до $9 \cdot 10^{10}$ т у. т. в год. И в каждой из моделей развития найдена точка максимума, которая располагается между 2020 и 2070 гг. Это означает, что примерно через 100 лет возникнет нехватка в ископаемом органическом горючем. Если исходить из наиболее оптимистических прогнозных расчетов мировых ресурсов органического горючего, включая в них запасы битуминозных сланцев и битуминозных песчаников, то и в этом случае пригодных для использования запасов органического горючего хватит человечеству едва ли более чем на 150—250 лет, а нефти на 50—100 лет

Таблица 1.1. Современная оценка мировых запасов горючих ископаемых

Горючее	Предельные геологические запасы				Геологически вероятные			
	10 ¹² т у. т.	%	10 ¹² т у. т.	%	10 ¹² т у. т.	%	10 ¹² т у. т.	%
Уголь	84,80	69,33	15,80	27,6	11,21	90,44	9,8 ¹⁾	78,8
Нефть	9,80	8,00	1,18	2,1	0,74	6,00	1,04	8,4
Природный газ и газовый конденсат	5,20	4,25	0,33	0,6	0,23	1,85	0,31	2,5
Битуминовые сланцы	20,93	17,10	39,50	69,8	0,11	0,92	0,71	5,7
песчаники	1,62	1,32					0,49	3,9
Торф	—	—	—	—	0,10	0,79	0,09	0,7
Всего:	122,35	100,0	56,81	100,0	12,39	100,0	12,44	100,0

¹⁾ В том числе бурого угля $1,9 \cdot 10^{12}$ (15,3 %). ²⁾ То же, $2,4 \cdot 10^{12}$ (24,0 %). ³⁾ То же, $0,111 \cdot 10^{12}$

Осредненные данные о мировых геологических, достоверных и промышленных запасах горючих приведены в табл. 1.1.

Общие ресурсы минеральных горючих, атомной, термоядерной и солнечной энергии представлены в табл. 1.2, характеристики энергетических ресурсов СССР — в табл. 1.3 [19, 20].

Общегеологические запасы каменного угля на земле, по данным ряда исследователей [21], составляют $7 \cdot 10^{12}$ т, запасы нефти и газа $0,13 \cdot 10^{12}$ т, а общая биомасса органики земли $8 \cdot 10^{12}$ т (на сухую массу), или $4 \cdot 10^{12}$ т углерода.

По другим данным [22, 23], геологически вероятные запасы угля могут находиться в пределах от $(11-14) \cdot 10^{12}$ до $20 \cdot 10^{12}$ т у. т. Запасы торфа на планете очень велики. Например, в США они составляют $52,14 \cdot 10^{12}$ т у. т., что эквивалентно 38 млрд. м³ нефти [24].

Таблица 1.2. Общие ресурсы горючих ископаемых, атомной, термоядерной и солнечной энергии [19]

Источники первичной энергии	Энергетический эквивалент ¹⁾ , единицы Q
Нефть и газ	20—30
Уголь	150—400
Деление ядер:	
реакторы на тепловых нейтронах	17—23
реакторы на быстрых нейтронах	800—1200
Синтез ядер:	
дейтерий-литиевый цикл ²⁾	$1,2 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^7$
дейтериевый цикл	$3 \cdot 10^{10}$
Солнечная энергия (на Земле в год)	2700

¹⁾ $Q = 1,055 \cdot 10^{21}$ Дж = $3,6 \cdot 10^{10}$ т у. т. ²⁾ Приведенное значение для дейтерий-литиевого цикла определяется запасами лития в морской воде (концентрация $\approx 0,1$ мг/дм³); мировое потребление энергии в 1980 г. составляло $\approx 0,3Q$.

запасы		Достоверные технически доступные для извлечения запасы						Доказанные, промышленные экономически пригодные для извлечения запасы			
10 ¹² т у т.	%	10 ¹² т у т.	%	10 ¹² т у т.	%	10 ¹² т у т.	%	10 ¹² т у т.	%	10 ¹² т у т.	%
10,13 ²⁾	85,7	4,0	67,0	1,76	52,9	2,9	77,0	0,64 ³⁾	69,0	0,54	61,5
0,36	3,0	0,45	8,0	0,41	12,7	0,37	10,0	0,13	15,1	0,14	15,9
0,27	2,3	0,22	4,0	0,31	9,4	0,50	13,0	0,08	9,5	0,09	10,8
0,72	6,0	0,75	13,5	0,35	10,6	—	—	0,03	3,2	0,05	5,3
0,36	3,0	0,17	3,0	0,39	11,7	—	—	0,03	3,2	0,06	6,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11,84	100	5,59	100	3,22	100	3,77	100	0,91	100	0,88	100,0

(23 %).

В работах о ресурсах горючих ископаемых значительное внимание уделяется запасам природного газа в форме газогидратных залежей материков и мирового океана. Только на территории СССР по некоторым подсчетам [25—27] хранится $57 \cdot 10^{12}$ м³ углеводородов в виде твердых гидратов. Ряд исследователей [17] считает, что общие запасы природного газа в виде газогидратных соединений составляют для материков $0,053 \cdot 10^{12}$, а для мирового океана $11,3 \cdot 10^{12}$ т у т.

Доказанные извлекаемые запасы природного газа составляют 81 000 км³ ($2,92 \cdot 10^{18}$ кДж), современное их потребление 1700 км³ в год. Доказанные запасы обычной нефти 91,4 млрд. т, современное их потребление 2,7 млрд. т. Мировые запасы высоковязких нефтей в составе различных битуминозных

Таблица 1.3. Характеристика некоторых энергетических ресурсов СССР (по состоянию на начало 1980 г.) [20]

Энергоресурсы	Потенциальные ресурсы ⁴⁾		Разведанные ресурсы категории ⁵⁾ А + В + С	
	млрд. т у т.	% к итогу	млрд. т у т.	% к итогу
Уголь	4900	94,6	200	76,2
в том числе в восточных районах	4600	88,0	140	53,6
Природный газ ¹⁾	220	4,2	40	14,3
Гидроэнергия ²⁾	60	1,2	25 ³⁾	9,5
в том числе в восточных районах	50	1,0	20	7,5
Всего (округленно)	5200	100,0	270	100,0

¹⁾ С учетом шельфов морей. ²⁾ В расчете на 100 лет использования при эквиваленте 1 кВт·ч = 0,3 кг у т. ³⁾ Гидроресурсы, экономичные для использования. ⁴⁾ Геологически вероятные запасы. ⁵⁾ Достоверные технически доступные для извлечения запасы.

Таблица 1.4. Распределение геологических запасов угля по основным регионам Земли [22, 32, 33]

Страна (регион)	Все ресурсы, млрд т	Достоверно извлекаемые запасы млрд т
США	2926—3968 ¹⁾	186
КНР	1011—1500	38
Европа (без СССР)	608	127
Канада	109	6
Другие страны (без СССР)	388	58

¹⁾ Из них 2237 млрд т прогнозные и 1731 млрд т — балансовые ресурсы.

Таблица 1.5. Структура мирового потребления энергии и доказанных запасов органических горючих [34, 35]

Органические горючие	Доказанные запасы, %	Мировое потребление энергии (70-е годы), %
Уголь	72,8—61,5	29,1—34,0
Нефть	11,6—15,9	50,6—44,0
Природный газ	8,2—10,8	20,3—22,0
Нефтеносные пески	7,4—11,8	0,0
Нефтеносные сланцы		

Таблица 1.6. Структура потребления энергетических ресурсов в СССР (млн. т у. т. в год с округлением до 5 млн. т у. т.) [20]

Ресурсы	1913 г.	1940 г.	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.
Уголь	25	140	205	360	410	440
Нефть	15	45	55	165	385	620
Природный и попутный газ	—	5	10	55	230	450
Гидроэнергия ¹⁾	—	1	5	20	50	60
Ядерная энергия ²⁾	—	—	—	—	5	20
Прочие ресурсы ²⁾	55	90	95	100	100	110
Итого (округленно)	95	280	370	700	1180	1700
Экспорт	Мало	Мало	5	60	165	320
Всего:	95	280	375	760	1345	2020

¹⁾ По среднему расходу горючего на производство электроэнергии на электростанциях.

²⁾ Включая децентрализованные заготовки горючего и побочные энергетические ресурсы.

пород оцениваются в 250—360 млрд т, т. е. примерно в 3 раза больше доказанных запасов обычной нефти. Из всех геологических запасов угля на планете более 90 % приходится на долю 4 стран: СССР, США, Канада и КНР (табл. 1.4).

Таблица 1.7. Достоверные технически доступные для извлечения запасы нефти, природного газа и угля на начало 80-х годов (в млрд. т у. т.) [28]

Регион	Нефть	Природный газ	Уголь
Ближний Восток	57,4—75,0	17,8—23,0	0,2—0,3
СССР, Восточноевропейские страны, Китай	12,7—16,3	26,4—34,3	187,6—243,0
Северная Америка	10,8—14,0	9,4—12,0	143,1—186,0
Африка	9,1—11,6	5,2—6,7	26,1—33,8
Центральная и Южная Америка	4,3—5,5	3,0—3,9	7,6—9,9
Дальний Восток, Австралия, Океания	3,0—3,8	4,5—5,8	50,1—65,0
Западная Европа	2,2—2,8	3,3—4,3	69,8—90,0
Всего:	99,5—129,0	69,4—90,0	484,5—628,0

Таблица 1.8. Обеспеченность добычи нефти (в годах) доказанными запасами¹⁾ по регионам [29]

Регион	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Ближний и Средний Восток	75	67	48	53
Западная Европа	13	53	103	27
Африка	29	21	29	25
Южная, Юго-Восточная и Восточная Азия	42	48	25	19
Южная и Центральная Америка	15	15	19	18
Австралия и Океания	27	27	16	15
Северная Америка	12	12	11	14
В мире в целом:	36	35	33	33

¹⁾ Например, для Ближнего и Среднего Востока при уровне добычи 1965 г. запасов должно было хватить на 75 лет.

Следует обратить внимание на диспропорцию в энергетическом балансе мира между экономически доступными запасами ископаемых горючих и динамикой их потребления в последние десятилетия (табл. 1.5). Структура потребления энергетических ресурсов в СССР представлена в табл. 1.6.

В табл. 1.7—1.10 [4, 20, 22, 23, 28, 29, 31] дано географическое распределение запасов ископаемых органических горючих по категориям (геологические, доступные, технически и экономически извлекаемые), а также по степени изученности этих запасов и обеспеченности ими населения земли. Потребление энергетических ресурсов по отдельным странам и регионам мира и его развитие представлено в табл. 1.11 и 1.12.

За все время своего существования вплоть до 1980 г. человечество израсходовало энергии 6Q. Предполагается, что с 1980 по 2000 гг. оно израсходует еще 13Q, т. е. вдвое больше, чем за всю предшествующую свою

Таблица 1.9. Обеспеченность (на определенное число лет) добычи газа доказанными запасами по регионам [29]

Регион	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Ближний и Средний Восток	1596	486	327	425
Африка	649	1131	309	207
Австралия и Океания	—	251	198	88
Южная и Центральная Америка	95	73	68	65
Южная, Восточная и Юго-Восточная Азия	145	114	117	62
Западная Европа	10	54	30	19
Северная Америка	19	14	12	13
В мире в целом:	39	36	40	43

Таблица 1.10. Динамика мирового потребления энергетических ресурсов (уголь, нефть, природный газ, гидроэнергия, ядерное горючее) [20]

Показатель	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.	2000 г. (прогноз)
Население мира, млрд. чел.	2,5	3,0	3,6	4,5	6,1—7,4
Расход энергоресурсов ¹⁾ :					
млрд. т у. т.	2,7	4,3	7,2	10,5	16—18
т у. т./чел	1,2	1,5	2,0	2,3	2,6—2,4

¹⁾ Без учета таких видов горючего как дрова и сельскохозяйственные отходы.

Таблица 1.11. Потребление энергетических ресурсов в разных странах мира на душу населения (т у. т./чел) и электроэнергии (тыс. кВт·ч/чел) по уровню начала 80-х годов [20]

Регион	т у. т./чел	тыс. кВт. ч/чел
США	11,7	11,0
Страны ЕЭС	6,8	4,57
СССР	6,2	4,60
Япония	4,2	4,82
Остальные страны мира	1,2	0,67
В мире в целом:	2,3	1,79

историю. Можно полагать, что потребление твердого горючего будет развиваться более ускоренными темпами. Экспертами установлено, что спрос на уголь будет возрастать примерно на 3 % ежегодно [36].

Считается, что при уровне добычи органического горючего в 9 млрд. т у. т. (1980 г.) экономически пригодных для извлечения запасов минерального

Таблица 1.12 Рост численности населения и потребления энергетических ресурсов за период 1900—2000 гг. (прогноз) [25, 39]¹⁾

Показатель	1900 г.	1920 г.	1940 г.	1960 г.	1980 г.	2000 г.
Численность населения земли, млрд. чел.	1,617	1,811	2,295	2,982	4,4—4,5	6,1—7,4
Удельное энергопотребление, т у. т./чел	0,79	1,18	1,40	1,47—1,66	2,37 и до 2,7	2,86—3,3 и до 4,75
Общее потребление первичной энергии, млрд. т у. т./год	1,28	2,14	3,20	4,40—4,94	10,45—11,0	17,4—20,10 и до 29
в том числе:						
угля	0,75	1,34	1,92	2,08	2,80	6,9
нефти	0,03	0,14	0,45	1,35	4,30	4,0
гидроэнергии	0,02	0,03	0,06	0,29	0,58	1,0
природного газа	0,01	0,03	0,12	0,62	1,85	4,0
ядерной энергии	—	—	—	—	0,23	1,4
прочих видов энергии	0,49	0,60	0,65	0,60	0,71	1,1

¹⁾ Подчеркнутые цифры взяты для расчета общего потребления первичной энергии и ее распределения по отдельным видам энергии.

Таблица 1.13. Изменения в оценках геологических запасов угля в 10^{12} т на планете [40]

Страна и тип углей	1913 г.	1936 г.	1960 г.	1968 г.	1977 г.
СССР	0,2	1,2	1,2	5,5	6,5
США	3,2	2,9	1,7	1,5	3,8
Китай	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
Остальные страны	2,0	1,9	1,0	0,8	1,7
Всего на планете	6,4	7,0	4,9	8,8	13,5
в том числе:					
каменные угли	3,4	5,3	4,3	6,7	8,3 ¹⁾
бурые угли	3,0	1,7	0,6	2,1	5,2 ¹⁾

¹⁾ В т у. т.: каменные угли $7,727 \cdot 10^{12}$ т; бурые угли $2,399 \cdot 10^{12}$ т.

горючего хватит примерно на 100 лет [37]. За последние 50 лет в силу развития геологической службы наши представления о запасах горючих ископаемых на планете существенно изменились (табл. 1.13). Размещение потенциальных (геологических) ресурсов и разведанных запасов угля в СССР на начало 1980 г. представлено в табл. 1.14. На долю СССР приходится 57 % мировых запасов угля, более 30 % природного газа, более 60 % торфа, около 50 % сланцев [38].

В табл. 1.15 приведены официальные данные всемирных энергетических конференций. Согласно официальным источникам в оценку вошли запасы, содержащиеся на глубинах до 1200 м. Максимальные оценки отдельных

Таблица 1.14. Размещение ресурсов угля в СССР на начало 1980 г. [20]

Районы	Текущие потенциальные (геологические) ресурсы ¹⁾			В том числе разведанные запасы категории А + В + С ₁		
	млрд т	млрд. т у. т.	%	млрд. т	млрд. т у. т.	%
По СССР (округленно)	6300	4900	100,0	235	200	100,0
Районы Европейской части	470	340	6,8	75	60	29,8
в том числе:						
Северо-Запад	270	190	3,9	10	7	3,5
Украина и Молдавия	140	105	2,1	53	42	20,8
Северный Кавказ	25	20	0,4	8	7	3,5
Центр	20	15	0,3	4	3	1,5
Волго-Урал	15	7	0,1	2	1	0,5
Районы Азиатской части	6300	4600	93,2	210	140	70,2
в том числе:						
Восточная Сибирь	3290	2350	47,6	60	35	17,3
Дальний Восток	1980	1430	28,9	15	8	4,0
Западная Сибирь	790	660	13,5	105	80	39,0
Казахстан	170	130	2,6	25	17	8,9
Средняя Азия	50	30	0,6	5	2	1,0

¹⁾ Учтены общие геологические запасы, из которых 5600 млрд. т (82 %) оценены как кондиционные.

авторов поднимались до 15,3 (П. Авертг, 1977 г.) и 16,0 трлн. т (Н. В. Мельников, 1971 г.).

1.2. РЕСУРСЫ АТОМНОГО ГОРЮЧЕГО

Энергетические потребности мира непрерывно растут. Они удваиваются примерно через каждые 14 лет [41]. В связи с дефицитом органического горючего возрастает роль атомной энергетики. По современным данным ресурсы атомной энергии, считая уран 235 и 238, оцениваются в несколько десятков тысяч Q ($Q = 3,6 \cdot 10^{10}$ т у. т.), а дейтерия в воде океанов достаточно для получения энергии порядка $10^6 Q$ [42].

Природный металлический уран содержит 0,711 % делящегося урана-235, остальная часть приходится на стабильный уран-238, но он может быть превращен в плутоний-239. Что касается тория-232, то он может быть переведен в уран-233, являющийся атомным горючим. Энергетически 1 кг урана-235 эквивалентен 2840 т угля, т. е. по удельной теплоте сгорания уран-235 превосходит уголь примерно в 3 млн. раз.

Согласно данным Всемирного Энергетического конгресса (1974 г.), общие запасы урана в капиталистических странах, пригодные к добыче (по ценам до 39 долл./кг элементарного урана), оцениваются в 4 млн. т [43]. Большая часть запасов урана в капиталистических странах (85 %) находится в США, Канаде, Южной Африке и Австралии. Суммарные мировые запасы тория, добываемого по цене до 26 долл./кг, достигают примерно 1,72 млн. т. Около 19 % этих запасов классифицируются как надежно доказанные и 81 % — как запасы добавочные, добываемые преимущественно в Бразилии. Запасы тория, доступные по неопределенным ценам, достигают 1 млн. т.; большая их часть сосредоточена в Индии, Египте, Норвегии.

Таблица 1.15. Сравнительная оценка доступных невозобновляемых ресурсов горючих в мире [4]

Вид горючего	Энергетический эквивалент, 10 ¹² т у т
Ископаемое органическое горючее	1,090
в том числе:	
твердое горючее	0,516
углеводороды битуминозных песков и сланцев	0,373
нефть	0,135
природный газ	0,066
Ископаемое атомное горючее доступное по цене 26 долл/кг	2,257
в том числе:	
уран с реактором-размножителем	1,690
торий с реактором-размножителем	0,567
уран без реактора-размножителя	0,028
Всего:	3,347

Таблица 1.16. Запасы урана по географическим регионам без стран социалистического содружества ¹⁾ [4,23]

Регион	Запасы урана, 10 ⁶ т	
	достоверные	дополнительные оценочные
Северная Америка	0,825	1,709
Африка к югу от Сахары	0,428	0,134
Западная Европа	0,389	0,090
Австралия, Новая Зеландия, Япония	0,245	0,042
Латинская Америка	0,057	0,094
Средний Восток и Северная Африка	0,032	0,070
Южная Азия	0,029	0,023
Восточная Азия	0,002	—
Всего:	2,007	2,162

¹⁾ В расчет приняты ресурсы при стоимости 130 долл. за кг урана по ценам 1976 г

Таблица 1.17. Теоретические ¹⁾ запасы урана в различных регионах мира по состоянию на 1982 г. [4]

Регион	Число стран	Количество урана млн т
Северная Америка	3	2,1—3,6
Австралия и Океания	18	2—3
Африка	51	1,3—4,0
Южная и Центральная Америка	41	0,7—1,9
Западная Европа	22	0,3—1,3
Азия, включая Дальний Восток (без СССР и Китая)	41	0,2—1,0

¹⁾ Теоретические запасы включают уран как уже открытых месторождений, так и пока не найденных, но, по экспертным оценкам, предположительно существующих и доступных для разработки на современном научно-техническом уровне Сюда не входит уран, содержащийся в морской воде Его количество в Мировом океане оценивается в 4 млрд т.

Таблица 1.18. Мировые энергетические ресурсы по оценкам США на 1974 г. [4]

Источники энергии	Энергетический эквивалент, 10^{12} т у. т.	Источники энергии	Энергетический эквивалент, 10^{12} т у. т.
Реакторы-размножители	14 652	Нефть и природный газ	0,832
Ископаемые угли	5,997	Битуминозные сланцы и нефтеносные пески	0,732
Уран	2,498		

Запасы атомного горючего [23] примерно в 2,2 раза больше запасов органических горючих (табл. 1.15 и 1.16). Распределение запасов уранового горючего по географическим регионам представлено в табл. 1.17 [23]. Общие мировые первичные энергетические ресурсы по оценке Scientific American представлены в табл. 1.18 [4].

Запасы уранового горючего в зависимости от стоимости его добычи представлены в табл. 1.19 [44].

Запасы урана, извлечение которых в 12—24 раза дороже, чем издержки на добычу обычных урановых руд, очень значительны. Достаточно указать, что запасы урана в сланцах составляют более 200 млн. т, а в гранитах более 1 800 млн. т. В среднем урана содержится: в сланцах 10—80 г/т, в гранитах 4—20 г/т; содержание урана в морской воде составляет 0,003 г/т [18]. Есть основания предполагать, что нехватка мировых запасов урана будет чувствоваться уже в 90-е годы.

Атомные реакторы современного поколения производят от 18—22 до 26,8 тыс. т у.т. на 1 т урана. Следовательно, из имеющихся достоверных запасов урана 2,093 млн. т, доступных к разработке на современном уровне технического развития, можно получить 40—45 млрд. т у.т., а учитывая вероятные запасы урана 3,855 млн. т — порядка 110—120 млрд. т у.т. [18]. В реакторах-размножителях уран будет использоваться в 40—60 раз эффективнее. Это и есть реальный потенциал атомного горючего (табл. 1.20)

Таблица 1.19. Достоверные и вероятные запасы урана ¹⁾ [44]

Стоимость добычи урана, долл/кг	Запасы урана, 10^6 т		Энергетический эквивалент, 10^{18} кДж
	достоверные	вероятные	
До 25	0,772	0,660	58,62—117,23
25—40	0,595	0,510	47,73—87,92
40—80	0,375	1,150	30,14—123,51
100	5,5	—	443,8
100—200	15,4	—	1243,5
200—1000	53,0	—	4278,9

¹⁾ Достоверные запасы тория в энергетическом эквиваленте составляют $(41,8—159,1) \cdot 10^{18}$ кДж [44].

Таблица 1.20. Мировые ресурсы горючего атомной и термоядерной энергетики [45]

Принцип производства энергии	Вид ресурсов	Ресурсы в энергетическом эквиваленте, $10^3 Q$
Реакторы на тепловых нейтронах Реакторы-размножители	Уран при затрате на его извлечение до 130 долл/кг	0,04
	Уран при затратах на его извлечение: до 130 долл/кг	1,0
	до 295 долл/кг	2,5
	Уран из океанских вод	340
Термоядерные реакторы	Уран в земной коре на глубине до 500 м	670
	Литий (как источник трития для термоядерной реакции $D + T$) при затратах на его извлечение до 60 долл/кг	1,90
	Литий из океанических вод	2750
	Дейтерий из океанических вод (для реакции $D + D$)	4000

[45]. В настоящее время экономически выгодно добывать уран из руд, содержащих не менее 0,1 % урана. При этом стоимость добычи составляет 80 долл/кг урана.

В настоящее время атомная энергетика базируется на АЭС с реакторами на тепловых нейтронах. В процессе деления 1 кг урана выделяется $78,71 \cdot 10^9$ кДж ($26,8 \cdot 10^3$ т у. т.). Если исходить из того, что в реакторах на тепловых нейтронах реализуется только 1,5 % располагаемой энергии, то из $3,33 \cdot 10^6$ т урана можно получить 3,7 Q энергии. Это примерно соответствует достоверным запасам нефти капиталистических стран. Но если даже новые поиски достоверных залежей урановых руд увеличат эти ресурсы в пять раз, т. е. до 20 Q, то и в этом случае возможности АЭС использовать реакторы на тепловых нейтронах ограничиваются первой четвертью XXI в.

Если природный уран-238 подвергнуть действию нейтронного потока, то образуется новое синтетическое ядерное горючее — плутоний-239. Таким образом в самом ядерном реакторе можно получать атомное горючее, которого в природе не существует. Атомный реактор может быть сконструирован так, что количество образующегося из урана-238 атомов плутония-239 будет превосходить количество атомов делящегося урана-235 и, следовательно, весь природный уран-238 будет превращаться в ядерное горючее. Аналогичным образом и торий-232 под действием нейтронного потока превращается в торий-233, а затем в уран-233, являющийся также синтетическим атомным горючим.

Реактор-размножитель может сделать «горючим» большую часть всего природного атомного горючего, включая торий. Это обеспечило бы в целом получение 360 Q энергии вместо 1,8 Q, которые можно получить при использовании разведанных в настоящее время запасов урана.

В таком энергетическом цикле можно использовать и дорогой уран-238, например уран, рассеянный в бедных рудах, океанской воде [31, 46]. Сочетание реакторов, потребляющих уран-235 или плутоний-239 с реакторами-размножителями, которые кроме энергии производят новое ядерное горючее, превращает атомную энергетику в крупномасштабный, по существу неограниченный, источник энергии [47].

Соотношение между основными запасами органического горючего, урана и дейтерия показано в табл. 1.21. Запасы урана по некоторым странам [37] в тыс. т (в скобках вероятные) составляют: США — 600 (2246); Австралия — 320 (420); Швеция — 300 (577); ЮАР — 276 (740); Канада — 212 (605), Испания — 104 (107).

Есть еще два важных довода в пользу ориентации на атомную энергетику: 1) органическое горючее необходимо беречь как незаменимое сырье химической промышленности; 2) через 20 лет после пуска первой атомной электростанции атомная энергия стала конкурентоспособной с энергией, получаемой на электростанциях, работающих на угле, жидком горючем, природном газе [48].

Доля атомной энергии в мировом энергетическом балансе растет, и, как показывают прогнозы [50], к 2000 г. она достигнет 27—40 %. Темпы роста удельного веса АЭС в общей выработке электроэнергии видны из данных табл. 1.22 [13, 14, 30]. В мире действуют 370 атомных реакторов; 15 % всей электроэнергии в мире получается за счет ядерных источников («Советская Россия», 26 апреля 1987 г.). В 1985 г. выработка электроэнергии на АЭС составила: Франция — 65 %, ФРГ — 31 %, Япония — 24 %, Великобритания — 21 %, США — 15 %, СССР — 10,8 % («Правда», 30 апреля 1987 г.). К 2000 г. мощность АЭС в мире достигнет примерно $5,3 \cdot 10^9$ кВт с потреблением урана $(10,6) \cdot 10^5$ т/год. Учитывая срок работы станций (25—30 лет) можно заключить, что уже в начале XXI в. дешевого природного урана будет недостаточно для обеспечения дальнейшего развития ядерной энергетики с использованием тепловых реакторов, и применение реакторов на быстрых нейтронах с производством плутония станет неизбежным.

Для атомной энергетики перспективна концепция, основанная на возрастании в будущем в энергетике искусственных неэлектрических энергоносителей, в больших масштабах допускающих аккумуляцию и транспортирование энергии. Наиболее перспективным энергоносителем такого типа можно считать водород или водородсодержащие энергоносители [51].

Таблица 1. 21. Запасы органического горючего, урана и дейтерия [12—14, 42, 49]

Горючее	Энергетический эквивалент горючего	
	10^{21} кДж	10^{14} т у. т.
Органическое горючее	0,377—13,19	0,12—4,5
Уран:		
на суше	10,5—164,5	3,0—56,0
в морской воде	254,1	87,0
Дейтерий	$76,2 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$

Таблица 1.22. Темпы роста использования ядерной энергии в энергетике мира (по прогнозным данным на 1974 г.) [13, 14, 30]

Показатель	1985 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Суммарная мощность АЭС, млн. кВт	900	1900	3400	5300
Выработка электроэнергии АЭС, 10^{12} кВт·ч	5,5	11,7	20,7	32,7
Общая выработка электроэнергии в мире, 10^{12} кВт·ч	14,3	20,1	28,0	39,1
Доля АЭС в общей выработке электроэнергии, %	38	58	74	83
Общая потребность мира в первичной тепловой энергии, 10^{12} кВт·ч	122	155	191	236
Выработка тепла реакторами, 10^{12} кВт·ч	16,5	34,8	56,4	80
Доля ядерного тепла в первичной энергии, %	14	24	33	40

Начиная с восьмидесятых годов, отмечается появление многочисленных исследований по применению атомной энергии вне энергетики, например в металлургии, в процессах переработки твердого топлива, в частности, в термохимических процессах получения водорода. Для осуществления таких процессов требуются температуры на уровне 850—1300 °С. В атомных водо-водяных реакторах температура теплоносителя на выходе из реактора составляет 300—400 °С и его использование для проведения химико-технологических процессов имеет ограниченные возможности.

На основе атомного реактора на тепловых нейтронах разработан реактор на быстрых нейтронах с газовым теплоносителем (ВТГР). Одна из особенностей высокотемпературных атомных реакторов заключается в том, что температуру теплоносителя можно поддерживать на уровне до 900—1200 °С, например температура гелия на выходе из реактора достигает 950 °С [51]. Техническая характеристика действующих опытно-промышленных ВТГР представлена в табл. 1.23 [52].

В ряде стран работают над созданием высокотемпературных жидкосолевых реакторов (ВТЖСР). Эти реакторы представляют собой безвальные системы, в которых функции горючего и теплоносителя совмещаются в одном рабочем теле. Предполагается, что температурный уровень в этих реакторах может быть доведен до 1300 °С [53, 54]. Это позволит существенно расширить возможности проведения химико-технологических процессов с использованием атомных реакторов. В табл. 1.24 даны температурные уровни, необходимые для осуществления химико-технологических процессов, связанных с получением водорода [55].

Атомная энергия по отношению к традиционным источникам энергии обладает рядом преимуществ. Атомное горючее является наиболее компактным и транспортабельным, его удельная энергоемкость в 1—2 млн. раз больше, чем обычного горючего. В то же время АЭС по сравнению с электростанциями на угле и мазуте в условиях нормальной эксплуатации существенно меньше загрязняют окружающую среду (табл. 1.25). За год

Таблица 1.23. Техническая характеристика опытно-промышленных ВТГР [52]

Показатель	Местонахождение реактора			
	Англия	ФРГ	США	
			Пит-Боттам	Форт Сент-Врейн
Мощность, МВт:				
тепловая	20	49	115	800
электрическая	—	15	45,4	330
КПД, %	—	27,0	34,6	39,4
Параметры теплоносителя:				
давление, МПа	20,0	1,0	2,4	4,9
температура, °С:				
на входе	350	200	345	405
на выходе	750	850	750	775
Параметры пара:				
давление, МПа	—	7,1	10,0	17,0
температура, °С	—	500	538	535

Таблица 1.24. Температуры, необходимые для осуществления химико-технологических процессов [55]

Процесс	Температура, °С	Процесс	Температура, °С
Удаление серы из нефти	500—600	Коксование угля	900—1000
Газификация бурого угля паром	700—800	Термохимическое разложение воды	600—1100
Паровая конверсия метана	700—850	Разложение сырой нефти	900—1200
Рафинирование сырой нефти	600—900	Нагрев газов доменного дутья	1200—1400
Производство этилена	700—900	Агломерация железной руды	1300—1450
Прямое восстановление железной руды газом	800—900	Производство цемента	1500—1600
Газификация каменного угля паром	800—950	Производство стекла	1500—1700

Таблица 1.25. Влияние работы тепловых и атомных электростанций на окружающую среду (на 1 МВт_г в год) [39]

Показатели электростанций, компоненты продуктов сгорания	Электростанция		
	на угле	на мазуте	атомная
Расход кислорода, тыс. т	8	8	—
Расход воздуха, млн. м ³ :			
на сжигание	29	29	—
на разбавление:			
активных веществ	500	1,5	0,08
остальных газов	1,8 · 10 ⁴	7,3 · 10 ³	—
Содержание в продуктах сгорания, т:			
диоксид углерода	1 · 10 ⁴	1 · 10 ⁴	—
диоксид серы	140	55	—
диоксид азота	20	20	—
оксид углерода	0,5	0,01	—
зола:			
общее количество	350	—	—
летучая	5,0	0,7	—
Занимаемая площадь, тыс. м ²	1,2—1,4	0,15—0,50	0,3—0,5

Таблица 1.26. Прогнозируемая роль атомной энергетики в энергетике мира по данным МИРЭК-9 (оптимистический прогноз) [56]

Показатель	1980 г.	1990 г.	2000 г.
Суммарная мощность, млн. кВт:			
электростанций мира	2 150	4 000	7 000
в том числе АЭС	300	1 400	3 300
Отпуск электроэнергии, млрд. кВт·ч:			
электростанциями мира	9 300	17 000	30 000
в том числе АЭС	1 800	8 500	20 000
Доля АЭС, %	19	50	67

человек, проживающий рядом с АЭС, получает дополнительно примерно такую же дозу облучения, сколько телезритель, проводящий каждый день 30 минут у цветного телевизора [46]. Электростанции, работающие на угле, могут в сотни раз сильнее, чем атомные загрязнять радиоактивностью окружающую среду [39], поскольку уголь содержит значительные количества природных радиоактивных веществ.

Вклад атомной энергетики (в %) в производство электроэнергии по основным промышленно развитым странам в 1984 г. составлял [46]: Франция — 45; Финляндия — 40; Англия — 15—17; Япония — 15; США — 12—13; СССР — 9 %.

К 2000 г. удельный вес атомной энергетики от общей выработки электроэнергии в мире значительно возрастет (табл. 1.26). Переход на атомную энергетику исключает огромные выбросы газообразных продуктов, а также потребление кислорода, которого, например в 1984 г., израсходовано для сжигания органического горючего в 5 раз больше, чем потребовалось для дыхания всего населения Земли [86].

Энергетические проблемы человечества в наиболее полном объеме будут решены при освоении термоядерного синтеза. Ниже приведены основные реакции термоядерного синтеза и их энергетический потенциал (табл. 1.27).

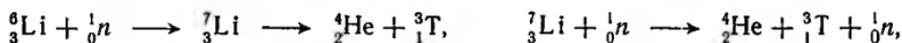
В гидросфере, масса которой составляет $1,4 \cdot 10^{18}$ т, содержится $25 \cdot 10^{12}$ т дейтерия, 1 кг которого энергетически эквивалентен 18 000 т угля

Таблица 1.27. Основные реакции ядерного синтеза и их энергетический потенциал

Реакция	Энергетический потенциал ¹⁾	
	МэВ	ТДж/кг
${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^1_1\text{H}$	3,25	79,2
${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	4,0	97,2
${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	17,6	338,4
${}^2_1\text{D} + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_1\text{H}$	18,3	352,8

¹⁾ МэВ — миллион электрон-вольт; ТДж — триллион джоулей на 1 кг вещества реагирующих ядер; n — нейтрон.

Ожидают, что реакторы синтеза первого поколения будут использовать цикл дейтерий — тритий. Горючими в этом случае будут дейтерий и литий, изотоп которого литий-6, составляя 7,5 % природного лития, под действием нейтронов превращается в тритий и гелий. В более отдаленном будущем будет, может быть, необходимо использовать только дейтерий — изотоп водорода, который содержится в природе в количестве 1 ч на 6500 ч водорода (0,015 %); его выделяют из тяжелой воды с использованием методик, предусматривающих дистилляцию, электролиз и химический обмен [4]:



1.3. РЕСУРСЫ СОЛНЕЧНОЙ И ДРУГИХ ВИДОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Ресурсы солнечной энергии настолько велики, что их можно условно принять бесконечными. Мощность солнечного излучения, падающего на землю, составляет $(0,12—0,17) \cdot 10^{15}$ кВт, что эквивалентно $190 \cdot 10^{12}$ т у.т. [46]. (В 1983 г. суммарное потребление энергии в мире равнялось примерно 10 млрд. т у.т.) Половина этой энергии отражается и земли достигает $(2,2—3,85) \cdot 10^{24}$ Дж в год [57, 21]. Примерно 75 % солнечной энергии идет на поддержание теплового баланса планеты, примерно 23 % — на осуществление гидрологического цикла, 0,2 % — на циркуляцию воздушных масс в атмосфере — энергия ветра, от 0,03 % до 0,1 % — на фотосинтез [29, 58].

На земле растительный мир ежегодно использует для фотосинтеза $150 \cdot 10^9$ т CO_2 и $25 \cdot 10^9$ т водорода. При этом выделяется $400 \cdot 10^9$ т кислорода и синтезируется $450 \cdot 10^9$ т органических веществ [58]. За счет солнечной энергии в год синтезируется $100 \cdot 10^9$ т целлюлозы, что соответствует примерно $30 \cdot 10^9$ т у.т.

В табл. 1.28 [21, 29, 59] представлена оценка энергетического потенциала возобновляемых источников энергии планеты, а также указаны примерные величины этих энергоресурсов, доступных для использования.

В табл. 1.29 и 1.30 [45] представлена одна из оценок потенциальных возможностей использования возобновляемых источников энергии в сравнении с прогнозируемыми ежегодными мировыми потребностями в энергии. Состояние использования альтернативных источников первичной энергии показано в табл. 1.31.

Использование солнечной энергии для нужд энергетики и технологии возможно в различных направлениях.

Теплотехнические методы. Эти методы возможно применять для генерирования электроэнергии, например нагревом теплоносителя с дальнейшим использованием его в турбине. В солнечных лучах, падающих на квадрат территории со стороной в 70 км в Среднеазиатской части СССР, содержится количество энергии, эквивалентное 600 млн. т нефти (только в пустыне Каракумы умещается около 60 таких квадратов). Если утилизировать только 20 % этой солнечной энергии (80 % потери) с площади 65 км^2 , то этого количества солнечной энергии будет достаточно, чтобы за ее счет выработать $1,3 \cdot 10^{12}$ кВт·ч, что составляет годовую выработку электроэнергии в СССР в 1980 г. [60].

Фотоэлектрические методы. Эти методы основаны на использовании полупроводниковых преобразователей солнечного тепла непосредственно в элек-

Таблица 1.28. Распределение солнечной энергии и оценка энергетического потенциала возобновляемых источников энергии [39, 21, 59]

Энергетический ресурс	Мощность, 10^{12} кВт		Технический потенциал. 10^9 т у. т год	Степень освоения ⁵⁾
	полная	доступная для использования		
Поток солнечной радиации на Землю:	174 (100 %)	—	—	—
прямое отражение в космическое пространство (не влияет на энергетический баланс Земли)	52 (30 %)	—	—	—
энергия солнечного излучения, поглощаемая земной поверхностью	122 (70 %)	—	—	—
Прямое преобразование в теплоту	82 (47 %)	—	—	—
Расход на испарение	40 (23 %)	—	540 ¹⁾	Оп.-пром.
Перенос тепла океаном с экватора к полюсам:	2	—	—	
использование температурного градиента воды океанов	—	—	0,35 ²⁾	Оп.-пром.
энергия морских волн	—	—	1,0 ³⁾	Оп.-пром.
Перенос тепла с экватора к полюсам атмосферой	10	—	—	—
Поглощение тепла сушей	20	—	—	—
Мощность испарения сушей (эвапотранспирация)	5	—	—	—
Мощность фотосинтеза	0,1	0,05	—	—
Отходы сельскохозяйственного производства для энергетического использования	—	—	1,0—1,3	Пром.
Гравитационная мощность:	0,1	—	—	—
гидроэнергия рек (падение стока с высоты 300 м)	0,003	0,003	—	—
гидроэнергия	—	—	2,9 ⁴⁾	Кр. пром.
Падающая на пустыни мощность солнечной радиации	6	—	—	—
Мощность солнечных батарей	—	0,001	—	Оп.-пром.
Ветровая мощность	2	—	—	Пром.
Мощность ветровых установок	—	$1 \cdot 10^{-4}$	3,0	Пром.
Геотермальная мощность	0,03	—	—	—
в том числе:				
мощность вулканов и гейзеров	0,0003	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—
геотермальное тепло — пар, горячая вода	—	—	0,1	Оп.-пром.

Энергетический ресурс	Мощность, 10^{12} кВт		Технический потенциал, 10^9 т у. т. / год	Степень освоения ⁵⁾
	полная	доступная для использования		
Приливная мощность	1,0	—	—	—
в том числе:				
приливные станции	—	$6 \cdot 10^{-5}$	—	—
энергия приливов	—	—	0,04	Оп.-пром.
Вся возобновляемая мощность	82	0,05	—	—

1) При условии использования 1 % земной поверхности. 2) При расстоянии 10 км от берегов по всему океану. 3) При фронте волн в 35 тыс. км 4) Экономический потенциал составляет 1,0 млрд. т у. т.; из этого потенциала используется примерно 15 %. 5) Оп.-пром., Пром., Кр. пром.—соответственно в опытно-промышленном, промышленном и крупнопромышленном масштабе.

Таблица 1.29. Прогнозируемые ежегодные возможности возобновляемых источников энергии [45]

Вид возобновляемого источника энергии	Энергетический потенциал, Q/год	Вид возобновляемого источника энергии	Энергетический потенциал, Q/год
Солнечная радиация (потенциально возможная 2000 Q)	10,0	Гидроресурсы	0,065
		Ветер	0,040
Тепло морей и океанов	1,8	Морские волны	0,030
Геотермальная энергия	1,0	Морские приливы	0,014

Таблица 1.30. Ежегодные прогнозируемые энергетические потребности мира [45]

Год	Годовая потребность мира в энергии, Q	Численность населения, млрд. чел.	Энергетическая мощность на 1 чел. ¹⁾ кВт _{тепл} /год
1975	0,25	3,9	1,1—2,1
2000	0,76—0,82	6,4	4,0—4,3
2020	1,5—1,8	8,8	5,8—6,9
2050	2,6—3,9	11,0	8,3—11,7

1) В США в 1975 г. энергетическая мощность на одного человека составляла 10 кВт_{тепл}/год.

Таблица 1.31. Освоение и использование альтернативных источников энергии [39]¹)

Вид энергии	Состояние освоения				Конечная форма энергии
	экспериментальная установка	полупромышленная установка	опытно-промышленный агрегат	промышленный агрегат	
Геотермальная	+	+	+	+	Горячая вода, пар электроэнергии
Приливная	+	+	+	+	Электроэнергия
Энергия ветра	+	+	1980—1985 гг.	После 1990 г.	То же
Энергия морских волн	+	1980—1985 гг.	1995—2000 гг.	После 2000 г.	»
Солнечная	+	+	Около 1985 г.	Около 1995 г.	Горячая вода, пар, электроэнергия
Атомная (реакция деления): тепловые реакторы	+	+	+	+	Электроэнергия, пар, горячая вода
реакторы-размножители	+	+	+	Около 1985 г.	То же
Термоядерная	+	+	Около 1990 г.	После 2000 г.	»
Энергия газификации угля	+	+	+	+	Газ, электроэнергия
Водородная энергетика	+	После 1985 г.	Около 1990 г.	После 2000 г.	То же
Фотосинтез	+	+	После 1985 г.	После 2000 г.	Газ

¹) Публикация 1981 г. Знаком + обозначены существовавшие в то время установки, указаны также предполагаемые тогда сроки освоения.

Таблица 1.32. Перспективы развития топливно-энергетического комплекса мира

Источник энергии	1980 г		2000 г	
	млн. т у. т.	%	млн. т у. т.	%
Нефть	3915	37,8	5000	29,4
Уголь	3016	29,1	4800	28,2
Газ	2169	20,9	2750	16,2
Гидроресурсы	690	6,7	750	4,4
Ядерное горючее	270	2,6	3000	17,6
Прочие виды горючего	298	2,9	300	1,8
Новые источники энергии	—	—	400	2,4
Всего:	10 358	100	17 000	100

троэнергию. Солнечные батареи имеют КПД 10 % и выше. Широкое использование полупроводниковых преобразователей в энергетике сдерживается пока их слишком высокой стоимостью.

Биологические методы. В процессах фотосинтеза солнечная энергия на всей планете запасается в виде химической энергии в количестве $(1,7—2,22) \cdot 10^{18}$ кДж. Для этой области использования солнечной энергии можно реально рассматривать лишь отходы лесного и сельского хозяйства. КПД фотосинтеза в среднем по земному шару составляет лишь доли процента. В то же время известно, что такие водоросли как хлорелла повышают КПД фотосинтеза до 6 %. Важно изучить и затем использовать механизм биологического преобразования солнечной энергии для целей получения метана и водорода. Работы в этом направлении развернуты в ряде стран.

Химические или фотохимические методы. Эти методы основаны на процессах, при которых видимая часть солнечного света с помощью чисто химических катализаторов (выделяемых из растений активных в фотосинтезе веществ или соответствующих бактерий) разлагает воду на водород и кислород. Создается фотохимический преобразователь солнечной энергии.

Применительно к США была сделана оценка энергетического вклада возобновляемых источников энергии, связанных с деятельностью солнца [47]. Была рассчитана доля этих источников энергопотребления США в 1973 г. Получены следующие результаты: энергия ветра 6,1 %, гидроэнергия 4 %, энергия морских приливов и отливов 3 %, геотермальная энергия 5,6 %. Таким образом, все виды возобновляемых источников энергии могут в лучшем случае дать, исходя из примера США, порядка 20 % необходимых энергетических ресурсов. На 2000 год доля возобновляемых источников энергии в энергетике различных стран прогнозируется на уровне 5—10 %. Примерно такие же выводы можно сделать по данным табл. 1.32 [29].

1.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОРОДА

Водород — один из наиболее распространенных элементов на земле (девятое место по массе) В земной коре из каждых 100 атомов на долю водорода приходится 15 (1% по массе). В плотной части земной коры (16 км), вклю-

Таблица 1.33. Содержание некоторых легких элементов в оболочке земли (литосфера + гидросфера + атмосфера) и во вселенной [61]

Элемент	Символ	Оболочка Земли		Вселенная
		% (масс.)	относительное атомное число (по отношению к Si=1000)	
Кислород	O	49,4	3370	25 000
Кремний	Si	25,75	1000	1 000
Алюминий	Al	7,51	304	95
Водород	H	0,88	960	25 000 000
Углерод	C	0,087	7,9	9 300
Азот	N	0,030	2,3	2 400
Фтор	F	0,027	1,5	1,6
Дейтерий	D	$4 \cdot 10^{-6}$	0,14	4 500
Неон	Ne	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	14 000
Гелий	He	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	3 800 000

чая воду и атмосферу, содержится примерно 0,88 % (масс.) или 15,4 % (ат.) водорода.

Среднее содержание водорода в атмосфере вблизи земной поверхности составляет $5 \cdot 10^{-5}$ % (об.), т. е. в свободном состоянии он встречается крайне редко. Солнце содержит 57 % (масс.) водорода и 40 % гелия. Содержание некоторых легких элементов в оболочке земли и во вселенной показано в табл. 1.33.

Водород выделяется в свободном состоянии при извержении вулканов, находится в газообразных продуктах выделения фумарол, а также присутствует в виде включений в калийных солях, некоторых других минералах, в изверженных горных породах (граниты, гнейсы, базальты). Свободный водород содержится в некоторых природных и попутных газах ряда нефтяных месторождений. Однако в результате геологических процессов в атмосферу переходит гораздо меньше водорода, чем от биологических превращений.

Ежегодно в почве, водоемах разлагаются миллионы тонн растительных остатков, например целлюлозы, белковых веществ и т. д. и происходит разложение их некоторыми видами анаэробных бактерий. Эти процессы дают значительные количества свободного водорода.

В природе водород находится в соединении со многими элементами: кислородом, серой, азотом, хлором, реже с фосфором, иодом, бромом и другими элементами. Он входит в

Рис. 1.1. Зависимость содержания водорода C_{H_2} от числа атомов углерода в молекуле углеводорода n по гомологическим рядам

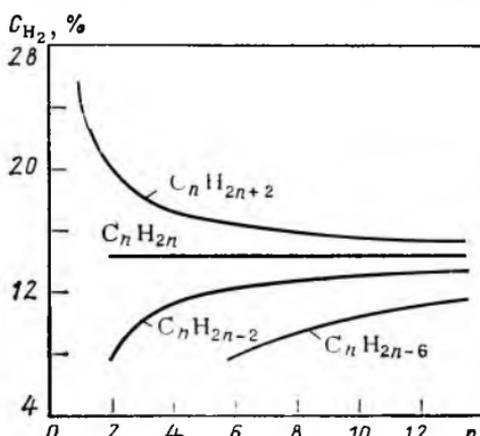


Таблица 1.34. Содержание водорода в некоторых химических соединениях [62]

Соединение	Масса, кг/кмоль	Содержание водорода, % (масс.)	Соединение	Масса, кг/кмоль	Содержание водорода, % (масс.)
CH ₄	16,043	25,13	LiH	7,948	12,67
C ₂ H ₆	30,070	20,11	H ₂ O	18,016	11,19
C ₃ H ₈	44,097	18,28	NaBH ₄	37,843	10,65
NH ₃	17,032	17,75	C ₆ H ₆	78,114	7,75
C ₄ H ₁₀	58,124	17,34	CaH ₂	42,096	4,79
C ₅ H ₁₂	72,151	16,78	NaOH	39,999	2,52
C ₂ H ₄	28,054	14,36	H ₂ SO ₄	98,082	2,05
C ₂ H ₅ OH	46,070	13,12			

Таблица 1.35. Примерное содержание водорода в различных видах горючего

Горючее	Содержание H ₂ , %	Горючее	Содержание H ₂ , %
Природный газ	25	Дрова	6
Сжиженные газы	18	Торф	6
Бензин	15	Бурые угли	4—6
Керосин	14	Каменные угли	4—6
Дизельное горючее	13	Древесный уголь	2—4
Нефть	11—14	Полукок	2—3
Мазут	11—12	Антрацит	1—3
Сланцы	7—10	Кокс	0,3—1

Таблица 1.36. Примерное содержание водорода и других углеводородов в некоторых горючих газах (в пересчете на сухой очищенный газ) [62]

Горючие газы	Компоненты газа, % (об.)			
	H ₂	CH ₄	гомологи CH ₄	C _n H _{2n}

Газы нефтепереработки

Отходящий газ установок риформинга на платиновом катализаторе (платформинг)	86,6	3,2	10,2	—
Газы гидрирования нефтяных остатков («бедный газ»)	55,0	29,0	8,6	—
Отходящий газ установок риформинга на кобальт-молибденовом катализаторе (гидроформинг)	51,5	25,5	23,0	—
Метан-водородная фракция (после разделения пирогаза)	47,3	45,0	2,0	2,3
Газ каталитического крекинга	25,9	35,6	18,7	19,8
Газ термического крекинга	—	63,9	28,0	8,1

Газы переработки твердых горючих ископаемых

Коксовый газ	56,1	24,6	0,8	2,1
Водяной газ из кокса (генератор периодического действия)	50,0	0,5	—	—

Горючие газы	Компоненты газа % (об.)			
	H ₂	CH ₄	гомологи CН ₄	C _n H _{2n}
Водяной газ из бурого угля (генератор непрерывного действия на парокислородном дутье)	43,3	2,0	—	—
Природный газ (Дашавское месторождение)	—	98,0	0,9	—

состав пресной воды (11,19 %), морской воды (10,72 %), различных соединений, образующих угли, нефть, природные газы, а также организмы животных и растений, т. е. входит в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов и других сложных соединений.

Данные о содержании водорода в некоторых химических соединениях, горючих газах, в различных жидких горючих приведены в табл. 1.34—1.36, а в индивидуальных углеводородах по гомологическим рядам — на рис. 1.1.

1.5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ

Окружающая нас среда состоит из биосферы, атмосферы, гидросферы и литосферы. Между этими регионами происходит постоянное химическое и биологическое взаимодействие, тепло- и массообмен. В природе существует динамическое равновесие между этими регионами, пока человеческое вмешательство его не нарушает. Непрерывный рост масштабов сжигания органических ископаемых создает три типа экологически опасных ситуаций: общий рост выбросов вредных веществ в атмосферу, создание парникового эффекта за счет выброса диоксида углерода и повышение температуры среды на земной поверхности.

При работе любого двигателя внутреннего сгорания в зависимости от типа двигателя, сорта горючего и режима работы образуются продукты сгорания примерно следующего состава: CO — 1—9 % (об.) насыщенные углеводороды — 0,5—8, ненасыщенные углеводороды — 0,5, CO₂ — 2—10, H₂ — 1—7, O₂ — 0,5—5, N₂ — 69—79 % (об.). Автомобиль при среднегодовом пробеге 15 тыс. км выбрасывает в окружающее пространство 3250 кг CO₂, 250 кг CO, 93 кг углеводородов и 27 кг оксидов азота [63]. (Предполагают, что число автомобилей к 1990 г. превысит 400 млн., т. е. в 10 раз больше, чем в 1941 г.) Сюда следует добавить выбросы от двигателей, работающих в сельском хозяйстве, промышленности, на железнодорожном транспорте.

Доля вредных веществ, поступающих с отработанными газами автомобильных двигателей, составляет 39—63 % от общего загрязнения окружающей среды. Насколько велики и опасны для окружающей среды автомобильные выбросы, особенно выбросы оксида углерода, даже по сравнению с промышленными выбросами, включая электростанции, в целом можно судить по данным табл. 1.37 [64].

Таблица 1.37. Выбросы автомобильного транспорта и промышленности, включая электростанции, в США за 1970 г. [64]

Вредные вещества	Выбросы, млн. т/год		Вредные вещества	Выбросы, млн. т/год	
	автото- моби	промыш- ленность + электро- станции		автото- моби	промыш- ленность + электро- станции
Оксид углерода	59,7	5,2	Оксиды азота	5,5	6,5
Углеводороды и другие органиче- ские соединения	10,9	6,4	Серосодержащие соединения	1,1	22,4
			Микрочастицы	1,0	9,8

По данным ЮНЕСКО, на нашей планете расходуется столько кислорода для технических нужд, сколько было бы достаточно для жизни 43 миллиардов человек.

В настоящее время на сжигание угля, нефти, газа и других горючих ископаемых тратится около $2 \cdot 10^{10}$ т свободного кислорода в год. Это значительно превышает все естественные статьи баланса кислорода в биосфере и не компенсируется никаким другим процессом. Расчеты показывают, что за всю историю человечества на сжигание всех видов горючего было израсходовано $273 \cdot 10^9$ т кислорода, при этом образовалось $322 \cdot 10^8$ т CO_2 . Но главное заключается в том, что 90 % израсходованного кислорода и образовавшегося диоксида углерода приходится на последние 50 лет. Действительно, реактивный самолет с 4-мя двигателями за время полета из Нью-Йорка в Париж потребляет 35 т кислорода. Это такое количество, которое выделяет за день 3 тысячи гектаров леса (взрослое дерево в сутки выде-

Таблица 1.38. Основные источники загрязнения атмосферы планеты по примерно уровню середины 1970-х годов¹⁾ [20]

Источник загрязнения	Выбросы в атмосферу, млн. т/год				
	CO_2	CO	SO_2	углево- дороды	NO_x
Использование угля	7000	15	100	Мало	30
Переработка нефти и ее производных	—	50	10	10	Мало
Использование нефтепродуктов	7000	250	40	60	35
Потери нефти при транспортировании	—	—	—	10	—
Использование природного газа	2400	—	—	—	5
Использование нестандартного горючего (дрова, сельскохозяйственные отходы и др.)	2000	50	Мало	Мало	Мало
Отходы цветной металлургии	—	—	25	—	—
Испарение растворителей	—	—	25	—	—
Сжигание отходов	600	35	Мало	15	Мало
Всего	19 000	400	400	95	70

¹⁾ Таблица составлена на основе доклада Робинсона на Мировом нефтяном конгрессе (Москва, 1970 г.) с корректировкой на 70-е годы

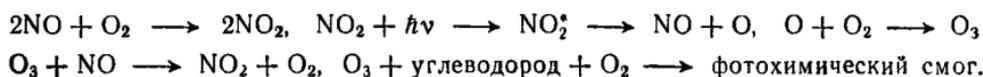
ляг 180 л кислорода). Автомобиль на 1000 км пробега потребляет 4—5 т кислорода (столько же потребляет взрослый человек за год). Тепловая электростанция средней мощности, работающая на органическом горючем, расходует примерно столько же кислорода, сколько его производит лесной массив площадью 1,5—2 тыс. км², а для воспроизводства кислорода, израсходованного при работе одного легкового автомобиля, надо иметь рощу в 150 дубов [20].

В табл. 138 [20] суммированы основные ежегодные выбросы в атмосферу, связанные с работой промышленности, транспорта, бытом на середину 70-х годов. Сюда следует добавить, что ежегодно в атмосферу попадает ряд вредных веществ (в том числе SO₂, NO_x и CO) в результате протекания ряда природных процессов на суше и в мировом океане [20, 65]:

Вещество	CO	NO _x	SO ₂
Выбросы, млн. т:			
с дымовыми газами . .	304	53—70	70
от природных процессов	300	770	150

Таким образом, промышленные выбросы в атмосферу приобретают характер и масштабы глобальных процессов и, естественно, нарушают установившееся экологическое равновесие в природе. К этому следует добавить выделение в воздушное пространство ежегодно 2,5·10⁸ т пыли [66], которую многие исследователи, занимающиеся экологией, не учитывают.

Типичные данные о выбросах в атмосферу оксидов азота промышленными котельными установками приведены в табл. 139 [67]. Дюоксид азота токсичен и, кроме того, он является источником образования других загрязняющих веществ. В присутствии некоторых углеводородов на солнечном свете диоксид азота участвует в образовании фотохимического смога [67]:



В табл. 140 [44] приведены данные по выделению NO_x в различных устройствах по сжиганию органического горючего. При сгорании 1 кг угля выделяется в среднем 5—10 г оксидов азота (в пересчете на NO₂), мазута 5—15 г, природного газа — 1—10 г [68]. В табл. 141 [69] приведены ориентировочные значения выбросов CO, SO₂ и NO₂ по наиболее распространенным видам источников сжигания органического горючего. Данные о выбросах тепловых электростанций, работающих на органическом горючем, пред-

Таблица 1.39. Содержание NO_x в дымовых газах котельных (в 10⁻⁴ %) при сжигании различного вида органических горючих

Горючее	Без применения ограничивающих средств		С применением ограничивающих средств	
	пределы	средняя величина	пределы	средняя величина
Природный газ	50—1000	200	50—350	110
Котельное горючее	65—650	280	150—365	210
Уголь	164—1500	475	200—700	370

Таблица 1.40. Выделение NO_x в различных устройствах сжигания органических горючих

Сжигающее устройство	Содержание NO _x в отходящих газах, 10 ⁻⁴ %	Сжигающее устройство	Содержание NO _x в отходящих газах, 10 ⁻⁴ %
Бунзеновская горелка	20	Нефтяные силовые станции Двигатели, работающие по циклу Отто Газовая силовая станция Силовая станция, работающая на угле	700—2500
Горелка с наддувом	50		
Устройство газового отопления	40—130		
Ракетные двигатели	100—350		
Устройства отопления нефтью	50—700		
Двигатели, работающие по циклу Дизеля	5—2000		

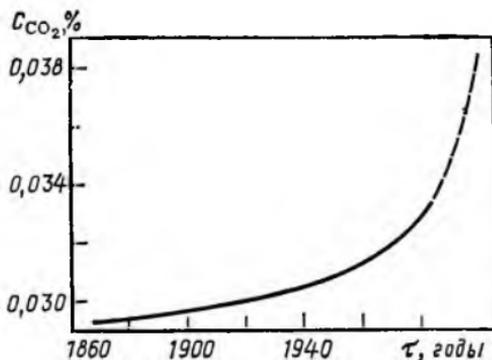
Таблица 1.41. Содержание токсичных веществ в выбросах основных потребителей горючего [69]

Потребитель горючего	Горючее	Токсичный компонент, кг/т у. т.		
		SO ₂	NO ₂	CO
Электростанции и районные котельные	Газ	0	5,0	0,95
	Мазут	29,8	7,8	3,9
	Уголь	40,1	18,0	0
Промышленные и коммунальные котельные, бытовые печи	Газ	0	4,0	44,0
	Мазут	29,8	4,8	39,0
	Вагранки, без дожигания CO	Газ	0	8,6
Автомобили с карбюраторным двигателем	Кокс	25,4	8,7	144,0
	Бензин	0	14,0	86,0
Автомобили с дизельным двигателем	Дизельное горючее	7,2	14,0	43,0

Таблица 1.42. Ежегодные выбросы загрязняющих воздух веществ с электростанций мощностью 1000 МВт, работающих на ископаемом горючем при 75 %-ом коэффициенте нагрузки

Характеристика	Вид горючего		
	уголь	нефть	газ
Общее потребление горючего	2,3 · 10 ⁶ т	1,74 · 10 ⁶ м ³	192 · 10 ⁶ м ³
Выбросы загрязнителей воздуха 10 ³ т:			
CO ₂	6356	6088	401
SO ₂	118,77	52,37	0,02
NO ₂	18,75	21,88	21,56
CO	1,04	0,63	0,51
HC	0,31	0,42	0,03
альдегиды	0,004	0,21	—
твердые частицы	4,17	0,88	0,31
Выбросы радиоактивных изотопов 10 ⁻⁴ Кю:			
Ra 236	172	1,5	—
Ra 228	108	3,5	—

Рис. 1.2. Изменение во времени τ концентрации диоксида углерода C_{CO_2} в атмосфере [70]



ставлены в табл. 1.42 [70]. Следует обратить внимание на довольно значительные выбросы радиоактивных веществ при работе тепловых электростанций на угле и нефти.

Важной в экологическом отношении проблемой является борьба с выбросами в воздух больших количеств диоксида углерода, что чревато возникновением так называемого парникового эффекта. Сущность его сводится к тому, что молекулы CO_2 , находящиеся в атмосфере, обладают способностью поглощать инфракрасную радиацию Земли и излучать ее обратно, вызывая тем самым повышение температуры приземных слоев атмосферы. В случае перехода определенного предела это может повлечь за собой нарушение экологического равновесия Земли.

На рис. 1.2 показан рост концентрации CO_2 в атмосфере. За последние 130 лет содержание CO_2 в атмосфере выросло на 13 % (отн.), а в настоящее время возрастает на 0,2 % (отн.) в год. Если рассматриваемая тенденция сохранится, то средняя концентрация CO_2 в воздухе к 2000 г. возрастет на 20 %, а к 2020 г. содержание CO_2 в атмосфере удвоится [71].

Выбросы CO_2 в атмосферу планеты в результате сжигания ископаемого горючего составляли: в 1888 г. — $0,1 \cdot 10^9$ т, а в 1980 г. — $5 \cdot 10^9$ т (половина из этого количества остается в атмосфере, четверть поглощает Мировой океан, а четверть — биомасса растений). Таким образом, за 100 лет выбросы CO_2 увеличились почти в 50 раз [72]. На рис. 1.3 [70] эти данные представлены в графическом виде.

Переход на синтетическое горючее, полученное из угля, не снижает выбросы CO_2 в атмосферу, как это следует из данных табл. 1.43. Количество

Таблица 1.43. Образование CO_2 при сжигании различных горючих [70]

Горючее	Образование CO_2 , кг		Горючее	Образование CO_2 , кг	
	на 1 кг горючего	на 1000 кДж		на 1 кг горючего	на 1000 кДж
Синтетический природный газ ¹⁾	2,57	8,75	Бензин и другие нефтяные горючие ²⁾	1,13	3,14
Метанол ¹⁾	2,11	2,75	Метанол	1,05	1,38
Кокс	2,11	3,67	Природный газ	0,83	2,75
Водород ¹⁾	2,03	16,5	Водород ³⁾	0,83	7,00
Каменный уголь	1,58	2,75			
Древесина	1,35	1,47			

¹⁾ Получаемый на основе газификации угля. ²⁾ Получаемые при нефтепереработке. ³⁾ Получаемый на основе конверсии природного газа.

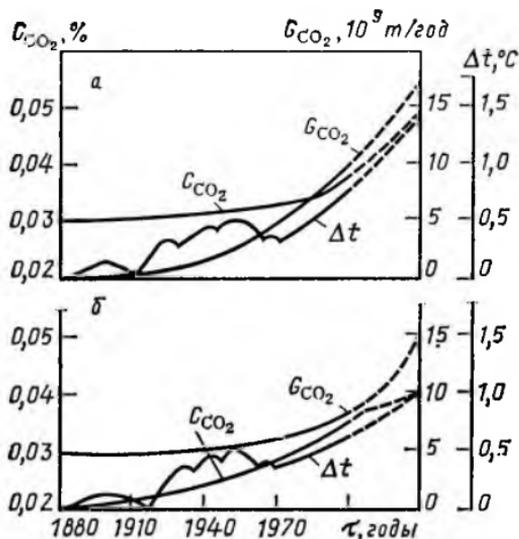


Рис. 1.3. Изменение во времени τ эмиссии диоксида углерода в атмосферу G_{CO_2} , его концентрации в атмосфере C_{CO_2} и температуры воздуха у поверхности земли Δt при высоком (а) и низком (б) потреблении энергии

выбрасываемого CO_2 на единицу производимой энергии в случае сжигания природного газа и водорода, получаемого конверсией природного газа, в три раза меньше, чем в случае сжигания синтетического природного газа, полученного в процессе газификации угля, и в два раза меньше, чем при прямом сжигании каменного угля

и кокса. Составы отходящих газов при сжигании метана и водорода, а также выбросы CO_2 при сжигании различных органических горючих представлены в табл. 1.44 и 1.45.

В настоящее время в атмосфере Земли содержится 0,033 % (об.), или 0,051 % (масс.) CO_2 ($2,63 \cdot 10^{12}$ т). Средняя температура поверхности Земли равна $14^\circ C$. По расчетам американского геохимика Г. Пласа, при удвоении содержания CO_2 в атмосфере средняя температура поверхности Земли повысилась бы на $2-4^\circ C$.

Баланс CO_2 [73] в биосфере показывает, что основная масса CO_2 ($4,3 \cdot 10^{11}$ т в год) находится в кругообороте обмена с веществом и энергией природы планеты, кругообороте, связанном с жизнью и смертью всего живого (растительность ежегодно поглощает из атмосферы и гидросферы $430 \cdot 10^9$ т CO_2 , из них $350 \cdot 10^9$ т поглощают растения суши и $80 \cdot 10^9$ т растения океана). Баланс CO_2 складывается из расходной части, которая составляет $3 \cdot 10^9$ т/год, это количество CO_2 захороняется в осадочных карбонатных породах и в виде органического вещества. В приходной части этого баланса $0,14 \cdot 10^9$ т в год CO_2 , выделяющегося в атмосферу в результате вулканической деятель-

Таблица 1.44. Состав отходящего газа при сжигании метана и водорода [44]

Формула	Сжигаемый газ			Содержание в отходящем газе, м ³		
	Объем, м ³	Теплота сгорания, кДж/м ³	Расход воздуха на полное сжигание газа, м ³	CO ₂	H ₂ O	N ₂
CH ₄	1	39815	9,52	1	2	7,5
H ₂	1	12770	2,36	0	1	1,8
CH ₄	105	$4,1868 \cdot 10^6$	990,6	105	210	787,5
H ₂	327	$4,1868 \cdot 10^6$	760,6	0	327	614,5

Таблица 1.45. Количество выделяющегося CO_2 при сжигании различных органических горючих [44]

Горючее	Содержание углерода в горючем, %	Выделение при сжигании т CO_2 /т. в. т.
Бурый уголь	26—40	3,38—5,22
Продукты газификации угля	74	3,20 ¹⁾
Каменный уголь	75	2,75
Нефть	86	2,19
Природный газ	70	1,88
Метан	75	1,63
Водород	0	0,0

1) С учетом CO_2 , выделившегося при газификации угля с целью получения синтетического природного газа.

ности, и $14 \cdot 10^9$ т в год CO_2 , образующегося при сжигании горючих ископаемых

Средняя температура на поверхности Земли во многом зависит от концентрации в атмосфере трех газов: CO_2 , H_2O и O_3 . Хотя концентрация этих веществ в атмосфере незначительна ($\text{H}_2\text{O} - 2\%$, $\text{CO}_2 - 0,033\%$ и $\text{O}_3 - 10^{-7}\%$), тем не менее они оказывают определенное влияние на общее количество солнечной энергии, достигающей поверхности Земли. В соответствии с одной из предложенных моделей [44], удвоение концентрации CO_2 в атмосфере (от 0,03 до 0,06 %) при постоянной относительной влажности приведет к повышению температуры нижних слоев атмосферы на 1,9—2,36 °C. Такой подогрев атмосферы подтвержден непосредственными опытами [74].

Если исходить из того, что в конце столетия одна треть потребности в энергии будет покрываться за счет атомной энергии, а все остальное за счет нефти и угля, что население на Земле в 2050 г. составит $11 \cdot 10^9$ человек и что потребление энергии на одного человека достигнет 222 ГДж в год, то в этом случае энергопотребление в мире, соответствующее ему повышение концентрации CO_2 в атмосфере и температуры у поверхности Земли будут изображаться кривыми, представленными на рис. 1.4 [44]. Данные графики подтверждают возможность повышения температуры нижних слоев атмосферы примерно на 2 °C. Приблизительно то же следует из данных рис. 1.3.

Для предотвращения такого повышения температуры и связанного с ним нарушения экологического равновесия на планете необходим переход на водородную технологию, развитие которой не сопровождается ростом выделе-

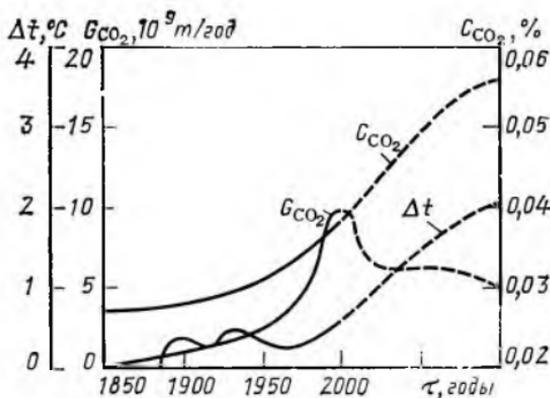


Рис. 1.4. Прогноз изменения во времени τ эмиссии диоксида углерода в атмосферу G_{CO_2} (по заданной модели структуры потребления энергии), его содержания в атмосфере C_{CO_2} и температуры воздуха у поверхности Земли Δt

Таблица 1.46. Компоненты атмосферы (по Е. Алмквисту)

Компоненты	Концентрация, 10^{-6} % (об.)		Эмиссия, млн. т/год		Время нахождения в атмосфере у поверхности Земли
	большой город	сельская местность	естественная	в результате деятельности человека	
Водяной пар	$(0,3-6) \cdot 10^3$	$(0,3-6) \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^8$	—	10 дней
Диоксид углерода	328	325	$5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	5 лет
Оксид углерода	5,0	0,1	10^3	300	0,1—3 года
Метан	3,0	1,5	1400	100	3 года
Углеводороды	2,0	0,001	200	40	—
Закись азота	0,5	0,3	600	—	4 года
Озон	0,3	0,020	10^5	—	10 дней
Оксид азота	0,2	0,001	500	100	5 дней
Диоксид серы	0,2	0,032	$4 \cdot 10^3$	100	5 дней
Диоксид азота	0,1	0,001	—	—	—
Сероводород	0,024	0,032	100	3	2 дня
Аммиак	0,01	0,006—0,02	$6 \cdot 10^3$	4	2—5 дней
Фреоны	$(1-2) \cdot 10^{-4}$	$(0,5-1) \cdot 10^{-4}$	—	0,8	50—70 лет

ния CO_2 . В таком направлении будут развиваться химическая технология, транспорт, металлургия, энергетика.

Необходимо также учитывать, что в результате проведения многих технологических процессов происходит непрерывное накопление неблагоприятных компонентов в окружающей планету атмосфере. В связи с этим возникает настоятельная необходимость выбирать и применять оптимальное в экологическом плане горючее (табл. 1.46) [75].

1.6. ВОДОРОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ — ПУТЬ К ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ РАВНОВЕСИЮ

Создание нового универсального энергоносителя — это не частная задача какой-то отрасли техники. Проблема получения, транспортирования, хранения, распределения, использования такого нового энергоносителя — дело, в решении которого заинтересованы все области современной техники. В особенности это относится к химической технологии. Естественно, что именно химическая технология и выдвигает такой универсальный вторичный энергоноситель — водород, который полностью удовлетворяет указанным требованиям. В то же время химическая технология обеспечивает условия, когда ископаемое горючее может быть переведено в категорию неэнергетического использования.

Переход транспорта, промышленности и бытовых потребителей на водород — это путь к радикальному решению проблемы охраны воздушного бассейна от отравлений, вызываемых оксидами углерода и азота; от хронических отравлений, вызываемых оксидами серы, углеводородами, и от вековых накоплений в атмосфере диоксида углерода, откуда углерод уводится в энергетические тупики (залежи карбонатов). Переход на водородную технологию не меняет не только водного баланса планеты, но и водного ба-

ланса отдельных регионов, где будут расположены крупные системы для разложения воды термохимическим способом или электролизом.

Научно-техническая революция диктует новые формы взаимодействия человечества с природой. Такой новой формой является экотехнология, центральным звеном которой должно стать водородное горючее. Создание водородной технологии является долгосрочной задачей и в то же время конкретным все более весомым вкладом в решение энергетических проблем развивающегося мира.

Водород универсален, он является и горючим, и химическим сырьем. Транспортирование водорода по примерной оценке только на 20—50 % дороже транспортирования природного газа. Потери энергии при компримировании водорода при его транспортировании по трубопроводам составляют примерно 1 % переносимой энергии, а стоимость транспортирования равна примерно 10 % стоимости передаваемого газа [76]. Водород удобен при хранении. Дает возможность гибкого решения проблемы отбора энергии в условиях переменной потребности в нем, имеет высокую теплоту сгорания.

Как показывают прогнозы, ожидается равновесие между стоимостью водорода, полученного за счет, например, энергии Солнца, и современными закупочными ценами на водород, получаемый из углеводородного сырья [77]. Еще более благоприятно складывается ситуация при использовании для получения водорода атомной энергии. На рис. 1.5 представлены схемы энергетических циклов на водороде и органическом горючем.

По современным исследованиям [16], водород способен покрыть 85 % всех энергетических потребностей в секторе индустрии и 92 % потребностей бытового сектора и сектора мелких потребителей.

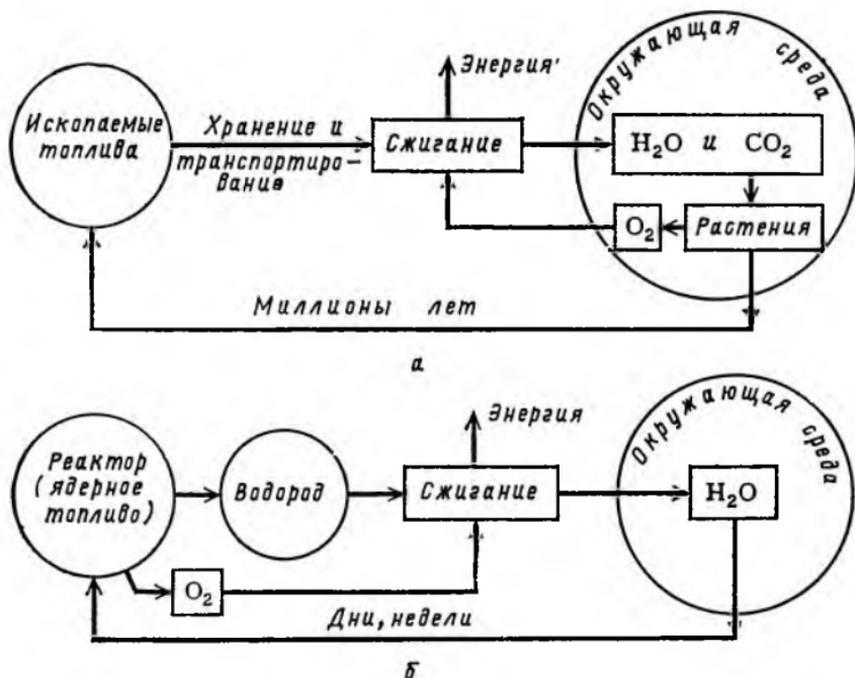


Рис. 1.5. Схемы использования и возобновления ископаемых видов горючего (а) и водорода (б)

Универсализм водорода состоит в том, что он может заменить любой вид горючего в различных отраслях производства, в промышленности, на транспорте, в энергетике. Он способен заменить природный газ для бытовых целей, бензин — в двигателях внутреннего сгорания, специальные виды горючих — в ракетных двигателях, ацетилен — в процессах сварки металлов, кокс — в металлургических процессах, метан — в топливных элементах, углеводороды — в ряде микробиологических процессов, углерод — во многих процессах, требующих восстановителя. Водород может быть легко использован и на небольших передвижных или стационарных энергетических установках, в газовых турбинах для генерирования электроэнергии и в крупных топках и печах; может и храниться в любых количествах. Его использование в качестве энергоносителя не потребует коренных изменений в современной технологии топливоиспользования.

Применение водорода облегчает переход от ископаемых горючих к атомной энергетике. Этот переход завершится, видимо, за пределами текущего века, но постепенно развивать его необходимо уже сегодня. Обладая всеми преимуществами горючих ископаемых, водород свободен от их недостатков. При его сжигании с дозированным количеством кислорода не создается вредных выбросов, ликвидируется опасность парникового эффекта.

Запасы сырья для получения водорода в природе практически неисчерпаемы. Только в морях и океанах нашей планеты, по ряду оценок, содержится $(1-2) \cdot 10^{17}$ т водорода и $2 \cdot 10^{13}$ т дейтерия. При сжигании водород вновь в виде воды возвращается в кругооборот природы.

Будучи технологическим сырьем для получения аммиака, метанола, гидразина, гидрирования угля, водород и в новых формах косвенно увеличивает ресурсы энергетического горючего. Все это лишь средства и формы аккумуляирования энергии водорода. Универсальность водорода характеризуется и тем, что он способен заменить электричество в качестве энергетического посредника между атомным реактором и потребителями энергии.

Электричество является гигиеничной и удобной формой энергии и оно всегда будет выполнять присущую ей роль в энергетической системе. Но электричество не является наилучшей формой энергии с точки зрения ее транспортирования и хранения. Стоимость передачи и распределения электрической энергии высока — достигает 50 % общей ее стоимости. Велики и потери электроэнергии при ее передаче на дальние расстояния. Однако и расположение крупных электростанций внутри густонаселенных промышленных районов также неприемлемо из-за большого локального выделения тепла в окружающую среду.

Экономичное хранение электроэнергии в больших количествах невозможно. Это создает необходимость приспосабливать энергоустановку к изменяющимся требованиям потребителя, поэтому в среднем фактор нагрузки такой установки составляет 0,5 [78]. Все это отражается на затратах горючего на производство электроэнергии. В начале 1976 г., например, порядка 25 % невозобновляемых источников горючего (уголь, нефть, газ) расходовались на производство электроэнергии [79].

Известно, что средний удельный расход тепловой энергии на американских электростанциях, работающих на органическом горючем, составляет 10720 кДж на 1 кВт·ч вырабатываемой электроэнергии. Так как 1 кВт·ч электроэнергии эквивалентен 3600 кДж тепловой энергии, то средний тер-

Таблица 1.47. Стоимость энергии, произведенной и доставленной потребителю в форме электричества и через производство водорода [81]

Статья расхода	Электроэнергия, долл/ГДж	Водород, долл/ГДж
Производство	27,97	30,90—33,83
Система распределения по потребителям	16,83	3,56
Передача на 100 км	6,40	5,44
Общая стоимость	51,20	39,90—42,83

мический КПД электростанций составляет 32,5 %. Ниже приведены данные по КПД энергоснабжения бытового потребления при сопоставлении электроэнергии и газа [80] как энергоносителей:

Источник энергии	КПД термический производства энергии, %	КПД термический транспортирования и распределения энергии, %	КПД энерго- снабжения потребителя, %
Электроэнергия	32,5	86	28
Газ	97,0	96	93

Как следует из этих данных, при выработке и распределении электричества только 28 % от содержащейся в природных ресурсах энергии поступает к потребителю, а при использовании газа — 93 %.

Энергетическая система, в целом построенная на водороде и включающая транспортирование энергии и ее распределение при использовании водорода в качестве энергоносителя, оказывается более экономичной. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 1.47.

Вероятно, наиболее рациональной может стать энергетическая система, построенная на двух энергоносителях: на электричестве (автоматизация, механизация, освещение, передача информации, система управления) и на водороде (транспорт, быт, химия, металлургия, энергетика). Перспективность такой системы определяется и ее наибольшим приближением к эволюции биосистемы планеты. Это подтверждают и расчеты, проведенные в Нидерландах [82].

1.7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВОДОРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Использование водорода как энергоносителя позволяет рассматривать и решать энергетические проблемы в тесной связи с экологическими. Создаются благоприятные возможности для уменьшения образования твердых отходов, вредных газовых выбросов и ликвидации парникового эффекта. При водородной энергетике кислород, который получается из воды одновременно с водородом, может использоваться для биохимической очистки сточных вод, в качестве окислителя при сжигании твердых отходов. Потребности в кислороде для биохимической очистки сточных вод на душу населения составляют примерно 0,075 кг/сут. Эта норма обычно повышается на 80 %, когда промышленные отходы сбрасываются вместе со сточными водами [83], а для мусоросжигания в большом городе, подобном, например, Нью-Йорку —

Таблица 1.48. Содержание загрязняющих веществ в продуктах сгорания для Нью-Йорка (1985 г.) [83]

Вещество	Обычное снабжение горючим ¹⁾ , тыс. т			Снабжение водородом, тыс. т
	нефть	природный газ	газолин	
Диоксид серы	99,0	0,110	24,0	—
Оксиды азота	25,4	32,8	65,0	98,0 ²⁾
Макрочастицы	16,8	4,1	31,6	—
Углеводороды	6,4	—	112,0	—
Оксид углерода	4,2	0,110	2200,0	—

1) В 1985 г. в Нью-Йорке сжигалось следующее количество горючего: нефти — $17,5 \cdot 10^6$ м³, природного газа $17,17 \cdot 10^9$ м³; бензина $22 \cdot 10^6$ м³. 2) Предполагается 60 % снижение содержания оксидов азота в продуктах сгорания для автомобильного транспорта, тогда выхлопы будут такими же, как и при использовании природного газа.

0,83 кг/сут. В промышленно развитых странах на каждого городского жителя приходится 1—2 кг мусора в сутки [84]. Следовательно, в крупном промышленном городе на одного жителя требуется расходовать для удаления отходов примерно 1 кг кислорода в день. Кислород, получаемый как побочный продукт, в комплексе с энергетическим использованием водорода решает экологическую проблему больших городов.

Широкое использование кислорода позволило получать большой экономический эффект в металлургии, химии и других отраслях промышленности за счет интенсификации технологических процессов.

Переход на использование водорода, как следует из расчетных данных табл. 1.48, целесообразен во всех аспектах. Переход на водородное горючее избавляет такой город как Нью-Йорк от выброса более 2 млн. т оксида углерода, 120 тыс. т SO₂, почти 120 тыс. т несгоревших углеводородов и более 50 тыс. т сажевых частиц в год.

Роль водорода в кругообороте веществ в природе. Использование водорода дает возможность возвращать в кругооборот природы из энергетических тупиков карбонатный углерод [71]. Диоксид углерода в процессе гидрирования может быть превращен в метан, по реакции водяного газа — в оксид углерода, а при последующем гидрировании — в метанол или жидкие углеводороды.

Водород необычайно быстро проходит путь использования в технике и возобновления в природе (рис. 1.6). Разложение воды и получение из нее водорода и кислорода — это тот процесс, который в громадных масштабах осуществляется растительным миром нашей планеты. Первая стадия фотосинтеза в растительном мире это процесс фотолиза воды на водород и кислород. Кислород при этом выделяется в свободном виде, а водород используется на гидрирование CO₂. В обобщенном виде это выражается уравнением:



Сотворчество с природой в этой области — это гидрирование неограниченных запасов CO₂ карбонатных пород, гидрирование избыточных количеств CO₂ из атмосферы, возврат углерода CO₂ для активного использования

во имя сохранения ресурсов природы и сохранения здоровья живущего на Земле человечества.

В земной атмосфере содержится примерно $2,6 \cdot 10^{12}$ т CO_2 , в воде морей и океанов в растворенном виде примерно $150 \cdot 10^{12}$ т, а в карбонатных породах Земли примерно 10^{17} т [71]. С 1970 по 1980 г. ежегодный прирост выбросов CO_2 составлял 4 % [71].

На долю углерода приходится 0,087 % массы земной коры, что составляет $20 \cdot 10^{12}$ т. Из них 99,5 % связано в виде карбонатных пород (карбонаты кальция, магния), 0,47 % составляет диоксид углерода в воздухе и воде и только 0,02 % общих запасов углерода на Земле приходится на уголь, нефть, газ и 0,01 % остается на биосферу ($2 \cdot 10^9$ т) [85]. Таким образом, водород и карбонатный углерод вместе позволяют иметь неисчерпаемые ресурсы органического сырья и углеводородного горючего на нашей планете.

Связанный углерод в виде природного газа, нефти, твердого горючего (древесина, каменный и бурый уголь, торф) из биологических тупиков переводится активной человеческой деятельностью в энергетические тупики, в залежи карбонатных пород. При наличии относительно дешевого водорода углерод из энергетических тупиков может быть вновь возвращен в жидкие и газообразные углеводороды.

Особый интерес представляет получение ряда важных химических продуктов с использованием CO_2 и H_2 [80, 71]. Например, каталитическое восстановление диоксида углерода водородом дает метанол — превосходное энергетическое горючее и сырье для химической промышленности.

Установлено, что возможно образование метанола на окисдных катализаторах непосредственно из CO_2 и H_2 [71]. В настоящее время во всем мире выработка метанола составляет около 15 млн. т/год. В случае промышленной реализации процесса синтеза метанола на основе CO_2 и H_2 можно ожидать, что его производство значительно увеличится и удешевится, что он станет заметным источником для получения бензина и других горючих.

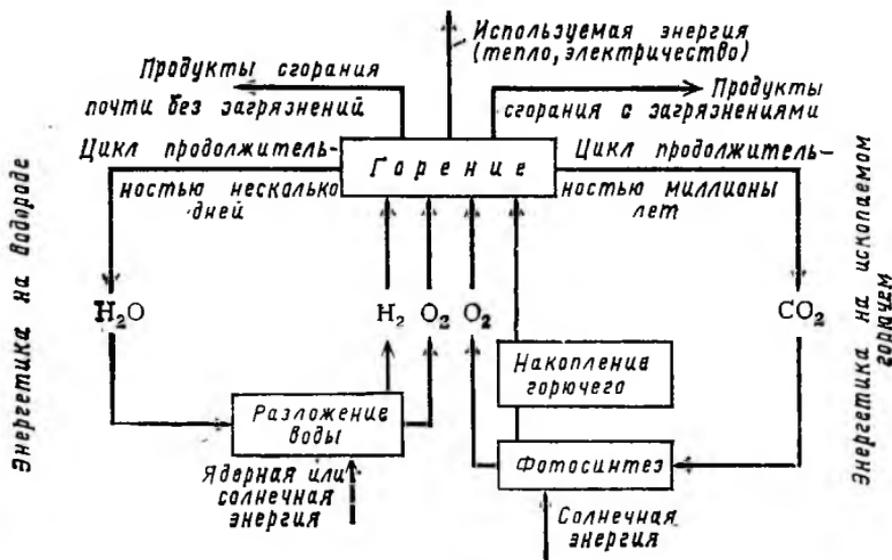
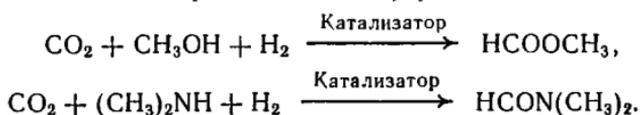


Рис. 1.6. Схема использования и возобновления водорода в качестве горючего [86]

Из метанола можно производить этилен, параксилол, ацетальдегид. Взаимодействием CO_2 с оксидом этилена на катализаторе можно получить этиленкарбонат. В присутствии оксидов переходных металлов в качестве катализаторов из CO_2 , водорода и метанола может быть получен метилформиат, а из CO_2 , диэтиламина и водорода — диметилформамид:



Миллионы тонн CO_2 могут быть использованы для получения карбамида и ряда других важных химических продуктов:



Таким образом, благодаря водородной технологии открывается перспектива получения практически неограниченного количества углеводов для удовлетворения потребностей человека.

Глава 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ И ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВОДОРОДА

Атом водорода представляет собой протон, вокруг которого на расстоянии 10^{-8} см (1Å) движется электрон. Молекулярный водород может существовать в шести изотопных модификациях: H_2 , HD, D_2 , DT, HT, T_2 . Последние три молекулы нестабильны.

Природный водород состоит из двух устойчивых изотопов: легкого водорода, или протия (^1H) и тяжелого водорода, или дейтерия (^2H или D). Протий составляет основную массу атомов ($\approx 99,984\%$) в природном водороде; на долю дейтерия приходится $\approx 0,0156\%$ (ат). Сверхтяжелый водород, или тритий (^3H или T) — радиоактивный изотоп с мягким β -излучением и периодом полураспада $T_{1/2} = 12,262$ года. По содержанию (по массе) протий, дейтерий и тритий в природных материалах соотносятся как $1 : 6,8 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-18}$. Так как относительная разница в массах изотопов велика, то они заметно различаются по своим физическим и реакционно-кинетическим свойствам. Некоторые характеристики водорода и его изотопов приведены в табл. 2.1—2.3.

По своему химическому строению водород занимает особое место среди других химических элементов: положительно заряженное ядро и один валентный электрон в перзой главной квантовой оболочке. Так как эта оболочка имеет два электрона на s-уровне, то H-атом может образовать с таким же атомом ковалентную связь. Эти связи водорода достаточно стабильны (см. табл. 2.3), что отчасти обуславливает низкую реакционную способность водорода. В молекулах H_2 , HD, HT, D_2 , DT и T_2 межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы являются весьма слабыми.

Таблица 2.1. Заряды и массы электрона, протона, нейтрона и дейтрона (ядро атома дейтерия)

Название частицы	Символ	Заряд	Масса
Электрон	e	1	0,000549
Протон	${}^1_1\text{H}^+$ или p	1	1,0075973
Нейтрон	n	0	1,0089899
Дейтрон	D или d	1	2,014196

Таблица 2.2. Массы, упаковочные множители и дефекты массы изотопов водорода [61, 750]

Изотоп	Условное обозначение	Число протонов	Масса	Упаковочный множитель ¹⁾ , 10^4	Дефект массы ²⁾		Период полураспада, годы	Энергия распада, кэВ
					ГЕМ	10^6 кДж/атом		
Водород (протий)	${}^1_1\text{H}$	0	1,008146	81,46	—	—	—	—
Дейтерий	${}^2_1\text{H}$; ${}^2_1\text{D}$	1	2,014744	73,42	2,391	215,08	—	—
Тритий	${}^3_1\text{H}$; ${}^3_1\text{T}$	2	3,01700	56,67	9,13	821	12,262	13

¹⁾ Отношение разности между массой атома M и его массовым числом A (массовое число — общее число составных частей ядра — нейтронов и протонов) к его массовому числу A , т. е. выражение $(M - A)/A$ называется упаковочным множителем. ²⁾ Дефектом массы атомного ядра называется разность между массой атомного ядра и суммой масс входящих в его состав свободных нейтронов и протонов. Дейтрон, состоящий из протона и нейтрона, имеет дефект массы, равный $1,007597 + 1,008990 - 2,014196 = 0,002391$ единицы массы, или 2,391 ГЕМ.

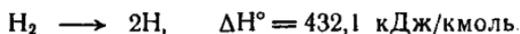
Таблица 2.3. Некоторые физические константы дейтерия и трития [87, 88]

Константа	Дейтерий	Тритий	Константа	Дейтерий	Тритий
Температура, К:			Критическое давление, МПа	1,63	1,81
кипения	23,56	25,06	Теплота плавления, кДж/кг	49,19	—
плавления	18,56	—			

Во всех трех агрегатных состояниях водород состоит из молекул H_2 . Это неполярное молекулярное вещество, в газообразном состоянии — самый легкий газ, в жидком (при $T < 33$ К) и твердом (при $T < 13$ К) состоянии — самые легкие жидкость и кристалл.

Водород в химических реакциях может выступать как восстановитель, реже как окислитель. В этом проявляется промежуточное положение водорода в окислительно-восстановительном ряду. Для протекания реакции

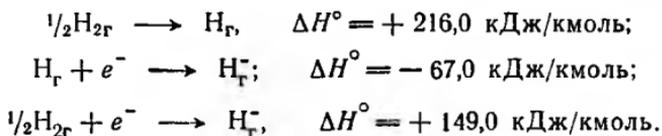
прочная молекула водорода должна диссоциировать, что требует значительной затраты энергии



Диссоциация может протекать по трем механизмам:

1. Гомолитический распад, когда образуются водородные радикалы, т. е. атомный водород.

2. Образование иона H^- за счет присоединения одного электрона. Это возможно лишь в реакциях с сильными донорами электронов, например, с щелочными металлами. Реакция образования H^- из молекулярного водорода — эндотермический процесс:



Гидрид-ионы могут присутствовать в солеобразных соединениях (например, гидриды щелочных металлов). Если центральный атом металла не обладает столь явно выраженными электроположительными свойствами, то связь металл — водород содержит ковалентную составляющую.

3. Отщепление электрона с образованием H^+ иона (протона):
 $\text{H}_{\text{Г}} - e^- \longrightarrow \text{H}_{\text{Г}}^+$.

Известен водородоподобный атом — позитроний, образованный позитроном и электроном. Он в тысячу раз легче водорода. Время его жизни измеряется миллиардными долями секунды. Изучение реакций позитрония позволяет выявить влияние массы на химические свойства элементов [89].

Водород (Hydrogenium). Относительная атомная масса природной смеси водорода 1,00797 (по углеродной шкале $^{12}_6\text{C} = 12,00000$), атомный номер 1, валентность 1.

Водород характеризуется наименьшими силами межмолекулярного взаимодействия по сравнению со всеми другими веществами, кроме гелия. Свойства водорода при обычных температурах и давлениях близки к свойствам идеального газа и хорошо подчиняются уравнению $PV = nRT$.

В обычных температурных условиях водород состоит из двух атомов (формула H_2). При высоких температурах (2500—5000 К) образуется атомный водород, а при температурах порядка 10^5 К он заметно диссоциирует на протоны и электроны. Некоторые константы и характеристики атомного и молекулярного водорода приведены в табл. 2.2—2.7.

В молекуле водорода атомы соединены весьма устойчивой ковалентной химической связью. Энергия разрыва одной связи $\text{H}-\text{H}$ равна 4,4776 эВ (1 эВ = $1,60210 \cdot 10^{-19}$ Дж), или 430,95 кДж на 1 кмоль; энергия ионизации молекулярного водорода составляет 1490 Дж/моль; сродство к электрону 71 кДж/кмоль, межъядерное расстояние $1,06 \cdot 10^{-10}$ м.

Атомы в молекуле водорода колеблются друг относительно друга с основной частотой $1,32 \cdot 10^{14}$ Гц, причем эти колебания не вполне гармоничны. В молекуле водорода H_2 электроны спарены, поэтому она диамагнитна. Ионы H_2^+ и H_2^- имеют по одному неспаренному электрону, и поэтому они парамагнитны.

Таблица 2.4 Основные константы и свойства молекулярного водорода

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Атомный номер	1	Сечение захвата тепловых нейтронов, мегабарны:	
Радиус ближайшей к ядру орбиты электрона, см	$0,53 \cdot 10^{-8}$	водород	0,331
Скорость движения электрона по орбите, м/с	$22 \cdot 10^5$	дейтерий	0,51
Диаметр молекулы	$2,4 \cdot 10^{-8}$	Молекулярная масса водорода:	
Межатомное расстояние Н—Н при равновесном положении ядер, см	$0,7414 \cdot 10^{-8}$	природного состава (99,7 % H_2 и около 0,03 D)	2,0161
Дипольный момент	0	противя	2,015650
Число столкновений (при 20 °С, 0,101 МПа), c^{-1}	$10,0 \cdot 10^9$	Объем, занимаемый одним молекул (при 0 °С и 0,1013 МПа), $dm^3/моль$	22,4281
Средняя длина свободного пробега молекулы (при 0 °С, 0,1013 МПа), см	$1,123 \cdot 10^{-5}$	Энергия разрыва связей в молекуле, кДж/кг:	
Средняя скорость молекулы (при 0 °С и 0,1013 МПа), см/с	$16,96 \cdot 10^4$	H_2 (298К)	$2,14449 \cdot 10^5$
		H_2^+	$\approx 1,269172 \cdot 10^5$
		H_2^-	$\approx 7,26736$

Таблица 2.5 Физические свойства водорода в характерных точках, термические коэффициенты ¹⁾ [90, 832]

Показатель	Значение показателя	
	n-H ₂	D-H ₂
Молекулярная масса	2,0157	
Тройная точка:		
температура $T_{тр}$, К	13,95	13,80
давление $P_{тр}$, Па	7396,7	7042,1
плотность $\rho_{тр}$, (кг/м ³):		
жидкости	77,0	
газа	0,134	
Поверхностное натяжение при $\sigma_{ж}$, Н/м	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$
Нормальная точка кипения:		
температура, К	20,39	20,27
давление, Па	10^5	
плотность, кг/м ³ :		
жидкости	70,98	70,78
газа	1,350	1,338
Критическая точка:		
температура $T_{кр}$, К	33,22	32,97
плотность $\rho_{кр}$, кг/м ³	30,67	31,43
Фактор сжимаемости ¹⁾ z	1,000600	1,000577
Коэффициент термического расширения ¹⁾ α , 1/К	0,00332	
Коэффициент изотермической сжимаемости ¹⁾ β , 1/Па	$0,9995 \cdot 10^{-5}$	
Коэффициент давления ¹⁾ γ , К ⁻¹	0,003357	

¹⁾ Значения термических коэффициентов даны при 298 К (25 °С)

Таблица 2.6. Коэффициенты переноса энергии и массы, теплотехнические, акустические, электрические и магнитные свойства водорода [91]

Показатель	Значение показателя	
	n-H ₂	p-H ₂
Коэффициент динамической вязкости, Па·с		
жидкость при $t_{кип}$	$12,58 \cdot 10^{-6}$	$12,45 \cdot 10^{-6}$
газ при 25 °С	$8,92 \cdot 10^{-6}$	—
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К):		
жидкость при $t_{кип}$	0,118	—
газ при 25 °С	0,182	0,187
Коэффициент диффузии водорода в воздух при 25 °С, м ² /с	$76,9 \cdot 10^{-6}$	
Удельная теплоемкость жидкости при $t_{кип}$, кДж/(кг·К)	9,63	
Мольная теплоемкость газа, Дж/(моль·К):		
при послоянном давлении и 25 °С	24,2	
при постоянном объеме и 0,101 МПа	15,95	
Теплота испарения при нормальной температуре кипения, кДж/кг	454,2	446,1
Скорость звука, м/с		
в газе при 25 °С	1315	1305
в жидкости при $t_{кип}$	1114	1103
Показатель преломления в жидкости при $t_{кип}$ ($\lambda \rightarrow \infty$)	1,1092	—
Мольная рефракция при 21 К и $\lambda = 0,546 \cdot 10^{-3}$ мм	2,08782	—
Относительная диэлектрическая проницаемость жидкости при $t_{кип}$	1,231	
Магнитная восприимчивость газа ¹⁾ :		
удельная, м ³ /кг	-0,025	
объемная	$-2,11 \cdot 10^{-5}$	

¹⁾ Значения магнитной восприимчивости газа даны для 25 °С и нормального давления.

Таблица 2.7. Свойства водорода как горючего [92]

Показатель	Значение показателя
Удельная теплота сгорания, МДж/кг; МДж/м ³ :	
вышшая	142; 12,8
низшая	120; 10,8
Концентрационные пределы воспламенения в воздухе, % (об.)	4—75
Стехиометрическое отношение воздух — горючее по массе (21 % О ₂ , 78 % N ₂ , 1 % Ar)	34,5
Концентрационные пределы воспламенения в кислороде, % (об.)	4—95
Диапазон детонации, % (об.):	
в воздухе	18—60
в кислороде	15—90
Максимальная нормальная скорость распространения пламени, см/с	259
Температура, К:	
пламени в воздухе при стехиометрическом составе смеси	2300
самовоспламенения стехиометрической смеси в воздухе	510
Минимальная энергия, инициирующая воспламенение в стехиометрической смеси в воздухе при 25 °С и 0,101 МПа	0,018
Минимальное расстояние гашения пламени, см	0,06

Молекулярный водород нетоксичен, без вкуса и запаха, бесцветен (т. е. интервалы между его энергетическими уровнями не соответствуют видимой части спектра излучения), легко воспламеняется и горит бледно-голубым слабосветящимся пламенем. Водород почти не растворим в полярных растворителях, но хорошо растворим в неполярных растворителях. Это свидетельствует о том, что прочность связей водорода с полярными молекулами меньше, чем прочность связей между самими молекулами полярных растворителей. В то же время, его взаимодействия с неполярными веществами должны быть подобны взаимодействиям между самими молекулами неполярных веществ. В воде водород растворяется, но слабо (2 : 100 по объему); при повышении давления растворимость водорода в воде растёт.

Вследствие небольшой молекулярной массы в соответствии с законом Грэма и Бунзена водород обладает наибольшей из всех газов диффузионной и эффузионной способностями. В широком диапазоне температур водород имеет наибольшую теплопроводность, которая, например, при температуре 25 °С и атмосферном давлении примерно в 7 раз больше, чем у воздуха. Водород проводит тепло в семь раз лучше воздуха. Эффект Джоуля — Томсона наблюдается ниже минуса 80 °С.

При охлаждении водорода ниже минуса 240 °С под давлением 1,28 МПа он конденсируется в очень легкую (примерно в 15 раз легче воды) прозрачную бесцветную легкоподвижную жидкость, не проводящую электричество и обладающую небольшим поверхностным натяжением. При охлаждении до —259 °С образует твердый водород — белую пенообразную массу, плотность которой в 12 раз меньше плотности воды. Многочисленные справочные материалы о физико-химических свойствах водорода во всех агрегатных состояниях имеются в работах [93—96].

Химические свойства. Водород обладает признаками первой и последней групп периодической системы химических элементов. В химических соединениях водород обычно имеет положительную валентность, следовательно ведет себя подобно щелочному металлу. В гидридах (соединениях водорода с металлами) ион водорода отрицательно одновалентен. Этим и объясняется двойственное положение водорода в таблице элементов.

Многие соединения водорода с металлоидами при комнатной температуре являются газами. Соединения водорода с металлами в обычных условиях находятся в кристаллическом состоянии. В соединениях с элементами с наиболее ярко выраженными металлическими свойствами водород присутствует главным образом в виде гидрид-иона H^{-1} ; в соединениях с некоторыми другими металлами — как атомный водород H ; в соединениях с большинством неметаллов водород связан ковалентными связями вида $H-O-H$. В реакциях с рядом металлоидов (элементами, имеющими тенденцию к присоединению электронов), например O_2 , Cl_2 , S , N_2 , водород образует не ионную связь, характеризующуюся полным переходом электронов от одного атома к другому, а полярную, при которой электронная пара соединяющихся атомов односторонне «оттянута» к одному из них.

Водород обладает сильными восстановительными свойствами, он может отнимать кислород или галогены от многих металлов и металлоидов, но при 25 °С и 0,1 МПа его химическая активность невелика, в этих условиях он медленно реагирует даже с кислородом (но при температуре 550 °С эта реакция носит взрывной характер). Без нагрева водород реагирует лишь

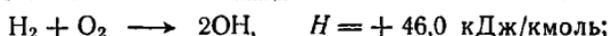
с фтором и хлором (на свету), с металлоидами химически более активен, чем с металлами.

При повышенных температурах водород вступает в соединения со многими элементами. Его реакционная способность возрастает под действием света (ультрафиолетовые лучи), электрической искры и электроразряда, в присутствии катализаторов, под воздействием элементарных частиц атомного распада.

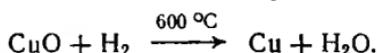
Повышенная реакционная способность водорода в момент его выделения объясняется тем, что при этом реагируют не только молекулы, но и атомы водорода. Атомный водород уже при комнатной температуре соединяется с серой, фосфором, мышьяком, восстанавливает оксиды ряда металлов, вытесняет некоторые металлы (Cu, Pb, Ag и др.) из их солей. В ряде реакций с участием водорода первичным актом реакций часто является распад молекулы водорода на атомы. Но на этот распад необходимы значительные энергетические затраты, порядка 431,24 кДж/кмоль, поэтому взаимодействие с атомным водородом идет уже при комнатной температуре.

Ниже приведены примеры некоторых химических реакций с водородом.

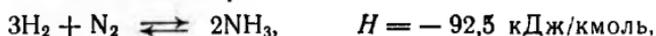
1. Цепная реакция с кислородом:



2. Реакция с химически связанным кислородом:



3. Реакция с азотом и хлором:



4. Реакции с бором и элементами главных подгрупп IV — VII групп периодической системы приводят к образованию легколетучих гидридов (гидриды бора, углеводороды, кремневодороды, фосфины, сероводород, аммиак, галогеноводороды).

В гидридах бора, так же как гидридах гелия и элементов IV—VII групп, химическая связь ковалентная или полярная. Все многообразие углеводородов — лишь частный случай летучих гидридов.

5. Реакции с элементами главных подгрупп I и II групп периодической системы приводят к образованию солеобразных гидридов (например, LiH, CaH₂, SrH₂, BaH₂):



В виде ионов H⁻ водород находится в соединениях с рядом металлов (натрий, калий, кальций, магний и др.), которые легко отдают ему электроны. Реакция протекает при нагревании металлов в атмосфере водорода. Гидриды образуются при нагревании водорода со щелочными и щелочно-

земельными металлами. В гидридах щелочей (например, LiH) водород выступает как анион.

6. Комплексные гидриды. Гидриды с элементами главных подгрупп: $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Li}[\text{GaH}_4]$, $\text{U}[\text{BH}_4]_4$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$, $\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)]_3$. Гидриды с переходными элементами: ReHg^{2-} , $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{ClH}]^+$, $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{H}_2]^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, $\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$, $\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$ и др.

7. Реакции с металлами побочных подгрупп I—VIII групп периодической системы приводят к образованию металлоподобных гидридов — твердых веществ с металлическими свойствами, соединений или нестехиометрических твердых растворов. Металлоподобные, или металлообразные гидриды — это в основном твердые растворы водорода в металлах. По свойствам и характеру химической связи эти гидриды сходны с металлами. К гидридам этой группы относятся и двойные металлические гидриды переменного состава, например TiFeH_x .

Водород под давлением 10—20 МПа и при нагревании до 200 °С и выше, а также в присутствии активирующих веществ может выделять металлы из растворов их солей. При высокой температуре водород восстанавливает многие неорганические соединения, оксиды, сернистые соединения. В присутствии катализаторов водород гидрирует непредельные и ароматические углеводородные соединения. Гидрирование является процессом присоединения каким-либо веществом водорода; чаще всего это происходит в присутствии катализатора, при повышенной температуре, под давлением (гидрирование азота до аммиака, гидрирование оксида углерода до метана, до метанола и высших спиртов, угля до жидких углеводородов, гидрирование непредельных и ароматических соединений). В присутствии коллоидной платины или палладия ряд процессов гидрирования протекает на холоду.

Поскольку многие реакции водорода (и его соединений) сильно экзотермичны — как, например, его реакция с кислородом, — водород (и соединения, содержащие водород) часто используется в качестве горючего со следующими тепловыми эффектами:

- 1) $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 - 213,3 \text{ кДж/кг}$;
- 2) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} - 141,88 \text{ кДж/кг}$;
- 3) $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{F}_2 \longrightarrow \text{HF} - 269 \text{ кДж/кг}$;
- 4) $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} - 92,443 \text{ кДж/кг}$.

Особенно привлекательны в этом отношении реакции 1—3 [97].

Водород образует бинарные соединения с большинством химических элементов и громадное количество соединений с углеродом. Не менее 95 % всех известных химических соединений содержат водород. Основная роль водорода в этих соединениях заключается в том, что он покрывает собой периферию молекул. Чаще всего каждый атом водорода образует прочную связь лишь с одним атомом молекулы. В образовании этих связей участвуют атомы водорода, уже связанные ковалентной связью с атомами других элементов. Водородные связи очень слабы, они примерно в 20 раз слабее обычных химических связей. Возникновение таких слабых связей объясняется тем, что ион водорода — положительно заряженный протон, хорошо притягивается к отрицательно заряженным электронным оболочкам других атомов, не испытывая при этом, в силу минимального заряда протона, сильного отталкивания ядер.

Таблица 2.8. Термодинамические постоянные¹⁾ некоторых водородсодержащих соединений при 298,15 К [98]

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta \bar{H}_{об. 298,15}^{\circ}$ кДж/кмоль	$\Delta \bar{G}_{об. 298,15}^{\circ}$ кДж/кмоль	$\Delta \bar{S}_{298,15}^{\circ}$ кДж/(кмоль·К)
H ₂	г	0	0	130662
H	г	218111	203394	114681
H ₂ O	г	-241980	-245493	188841
	ж	-286021	-237341	69961
NH ₃	г	-461385	-16496	192467
CH ₄	г	-74860	-50786	186279
C ₂ H ₄	г	-52569	68169	219598
C ₂ H ₅	г	-84536	-32908	229646

1) Стандартное состояние: чистое вещество при давлении 0,101 МПа и температуре 298,15К; $\Delta \bar{H}_{об}^{\circ}$ — тепло, полученное системой при образовании вещества в его стандартном состоянии из элементов в их стандартных состояниях; для растворов рассматривается образование из чистой H₂O и элементов растворяемого вещества в их стандартном состоянии; $\Delta \bar{G}_{об}^{\circ}$ — свободная энергия, полученная системой при образовании вещества в его стандартном состоянии из элементов в их стандартных состояниях; для растворов рассматривается образование из чистой H₂O и элементов растворяемого вещества в их стандартных состояниях $\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H}^{\circ} - T \Delta \bar{S}^{\circ}$; $\Delta \bar{S}_{298,15}^{\circ}$ — энтропия вещества в его стандартном состоянии.

Таблица 2.9. Некоторые физико-химические свойства воды¹⁾

Процесс	Температура, °С	Значение энергии реакции			
		в энергетических единицах, кДж/кмоль	в атомно-физических единицах, эВ	в единицах длины волны эквивалентного светового кванта, 10 ⁻¹⁰ М	в единицах температуры, К
Электролитическая диссоциация: H ₂ O → H ⁺ + OH ⁻ - q	20	-57,15	0,55	21057	3930
Электролитическое разложение: H ₂ O → H ₂ + ½O ₂ - q	25	-119,4	1,23	10077	9430
Окисление водорода: H ₂ + ½O ₂ → H ₂ O(пар) + q	25	241,97	2,49	4973	19234
H ₂ + ½O ₂ → H ₂ O(вода) + q	25	286,02	2,94	4207	22736
Диссоциация на атомный водород и нейтральную гидроксильную группу: H ₂ O → H + OH - q	—	-493,2	5,08	2440	35850
Диссоциация на атомные компоненты: H ₂ O → H + O + H - q	—	-916,5	9,43	1310	72670
Ионизация H ₂ O → H ₂ O ⁺ + e - q	—	-1223,8	12,59	981	96650

1) Термическая диссоциация H₂O → H⁺ + OH⁻ → H₂ + O₂ + OH при 2500 °С дает смесь, содержащую 4,5 % (H₂ + O₂); 5,6 % (H₂ + OH⁻).

В табл. 2.8 и 2.9 даются некоторые термодинамические свойства ряда водородсодержащих соединений и в первую очередь воды. Пользуясь этими данными, можно определить стандартную энтальпию и стандартную свободную энергию ряда важнейших реакций гидрирования.

Дейтерий (Deuterium). Атом дейтерия состоит из одного протона, одного нейтрона и одного электрона, вращающегося вокруг ядра. Для образования ядра дейтерия — дейтрона необходимы очень высокие температуры (несколько миллионов градусов). Дейтроны образуются, в частности, в недрах Солнца в результате протонно-прогонной реакции, когда один из протонов становится нейтроном и происходит слияние протона с нейтроном. При таком слиянии испускается нейтрино и рождается нейтрон-протонная частица — дейтрон. Дейтрон в отличие от протона слабо поглощает нейтроны, но хорошо замедляет их. Поэтому тяжелая вода D_2O является хорошим замедлителем нейтронов в атомных реакторах.

Этот изотоп, как и протий, существует в двух аллотропических модификациях: орто-дейтерий ($o-D_2$) и пара-дейтерий ($p-D_2$). При комнатной температуре дейтерий состоит из 2 частей орто дейтерия и 1 части пара-дейтерия; такой состав дейтерия принято считать нормальным. При абсолютном нуле устойчив чистый орто-дейтерий.

Газообразный дейтерий можно получить, например, разложением оксида дейтерия (тяжелой воды) натрием, раскаленным железом или электролизом в присутствии карбоната натрия. Свойства оксида дейтерия приведены в табл. 2.10.

Для разделения изотопов химические реакции обычно не применяются, так как массы атомов практически не оказывают влияния на их протекание. Для разделения изотопов водорода можно использовать такие процессы, на протекание которых оказывает существенное влияние масса атома. Дейтерий и его соединения по своим химическим свойствам вполне аналогичны водороду (протию) и его соединениям, но имеются существенные различия в коэффициентах равновесия и особенно в скоростях реакций. Различие в скоростях реакций в общем тем больше, чем ниже температура, при которой протекает реакция.

Таблица 2.10. Физико-химические свойства оксида дейтерия (тяжелой воды) [99]

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1105	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м	67,8
Температура, °С		Показатель преломления n_D при 20 °С	1,3284
замерзания:		Диэлектрическая проницаемость при 25 °С	77,5
при 0,101 МПа	3,82 ¹⁾	Теплота, кДж/кг:	
понижение (мольное)	2,05	плавления	317,6
при максимальной плотности	11,6 ²⁾	испарения при 0 °С	2330,4
кипения при 0,101 МПа	101,42	Ионное произведение при 25 °С	$1,6 \cdot 10^{-16}$
критическая	371,5		
Вязкость при 20 °С, мПа·с	1,26		

1) Для H_2O 0 °С 2) Для H_2O 4 °С.

Дейтерий и его соединения менее реакционноспособны, чем водород и его соединения. Реакции в тяжелой воде протекают значительно медленнее, чем в обычной. Это связано с тем, что энергия активации для D_2 на 3,559 кДж/кмоль выше, чем энергия активации для H_2 .

Однако существуют и такие реакции, скорость которых в тяжелой воде выше, чем в обычной. Это в основном реакции, которые катализируются ионами H^+ или D^+ и ионами OH^- или DN^- . Из теории гомогенного катализа следует, что в этих случаях увеличение скорости реакции вызвано большей прочностью связи дейтронов по сравнению с протонами.

При обычных температурах водород и дейтерий не реагируют; они вступают в реакцию только при повышенных температурах или при соприкосновении с накаливаемой никелевой проволокой по схеме: $D_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HD$. При повышении температуры равновесие этой реакции сдвигается в сторону образования HD.

Тритий (Tritium). Тритий — сверхтяжелый изотоп водорода, его плотность в жидком состоянии в 3,56 раза выше плотности жидкого водорода. Содержание трития в атмосфере ничтожно мало. Концентрация трития в атмосферном водороде составляет примерно $4 \cdot 10^{-15} - 7 \cdot 10^{-12} \%$ (ат.). Общее количество трития в атмосфере меньше 1 килограмма (1 атом трития на 10 см^3 воздуха). Поэтому выделение трития из природного водорода практически не реально.

В обычной воде один атом трития приходится на 10^{18} атомов протия. Простой расчет показывает, что во всех водоемах земного шара, включая Мировой океан, трития не более 100 кг. Некоторые теплофизические свойства трития представлены в табл. 2.3.

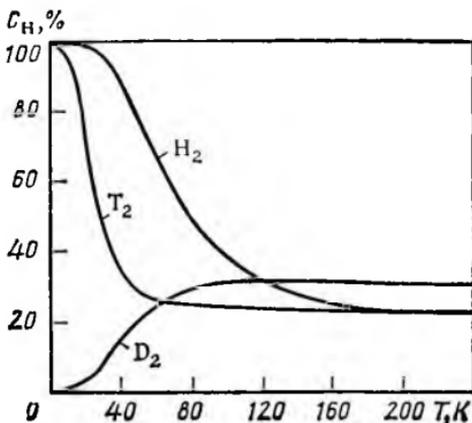
Тритий радиоактивен, при распаде образуются отрицательные β -частицы (максимальная энергия 1,463 эВ); при этом образуются устойчивые изотопы. Период полураспада трития 12,262 года. Распад атмосферного трития компенсируется его образованием из атмосферного азота и других элементов под воздействием нейтронов космических лучей или других процессов и за счет диффузии и конвекции (в виде молекул HT) попадает на поверхность Земли.

Тритий образуется и при бомбардировке соединений, содержащих дейтерий, по реакции: ${}^2_1D + {}^2_1D \rightarrow {}^3_1T + {}^1_1H$. В концентрированной тяжелой воде можно достигнуть миллионнократного обогащения тритием.

2.2. ОРТО- И ПАРА-ФОРМА ВОДОРОДА

Для водорода характерен особый случай аллотропии (аллотропия — свойство химического элемента существовать в виде нескольких форм простых веществ). Изотопы атомов H, D и T образуют двухатомные молекулы H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT и DT, из них молекулы H_2 , D_2 и T_2 существуют в двух ядерно-изомерных формах спина: орто-форме и пара-форме. Существование двух модификаций молекул водорода связано с различной взаимной ориентацией ядерных спинов атомов и, следовательно, с различными значениями вращательных квантовых чисел. В молекулах пара-водорода ядерные спины антипараллельны и вращательные квантовые числа четные. Орто-водород имеет параллельные спины и нечетные квантовые числа. Ядерная спиновая изомерия является исходной причиной различных магнитных, спектральных и термических свойств обеих модификаций. Пара- и орто-модификации водорода обладают различ-

Рис. 2.1. Зависимость равновесного орто-пара-состава водорода (протия, дейтерия, трития) C_H от температуры T (кривые относятся к пара-модификации) [100, 101]



При обычной (комнатной) температуре изотопы водорода имеют следующий равновесный состав: протий и тритий содержат по 75 % пара-формы и по 25 % орто-формы, дейтерий соответственно 66,67 и 33,33 %. Изотопы такого состава считаются нормальными и обозначаются как нормальный водород ($n-H_2$), дейтерий ($n-D_2$), тритий ($n-T_2$). Соотношение орто- и пара-формы не меняется, если температура выше 25 °C для H_2 , -70 °C для D_2 и -100 °C для T_2 [100, 101].

При температуре 20,4 K в равновесном водороде (H_2) содержится около 0,21 % $o-H_2$ — такой водород отождествляется с пара-водородом. Равновесный орто-пара-состав изотопов водорода в зависимости от температуры представлен на рис. 2.1 и в табл. 2.11. Данные, приведенные в табл. 2.11, получены расчетным путем для состояния идеального газа. Эти данные согласуются с экспериментально найденными. Термодинамическое равновесие между орто- и пара-модификациями подчиняется закону Больцмана [102, 103].

Таблица 2.11. Концентрация пара-модификаций водорода, дейтерия и трития при разных температурах [104, 105]

T, K	$n-H_2, \%$	$n-D_2, \%$	$n-T_2, \%$	T, K	$n-H_2, \%$	$n-D_2, \%$	$n-T_2, \%$
10	99,9999	0,02	97,25	90	42,882	31,39	—
15	99,99	0,48	83,82	99,66	—	32,20	—
20	99,82	1,99	66,49	100	38,62	32,16	25,08
20,39	99,789	—	—	110	35,41	32,63	—
25	99,03	4,59	52,83	120	32,959	—	—
30	97,02	7,85	43,53	130	31,11	33,08	—
33,10	95,034	—	—	140	29,69	—	—
35	93,54	11,36	37,38	150	28,603	33,25	25,00
40	88,727	14,77	33,32	160	27,77	—	—
45	83,00	17,92	30,61	180	26,65	—	—
50	77,054	20,71	28,80	200	25,974	33,33	—
55	71,20	23,10	27,57	250	25,264	33,33	—
60	65,569	25,12	26,74	298,16	25,075	—	—
65	—	26,79	26,18	300	25,072	—	—
70	55,991	28,16	25,80	350	25,019	—	—
75	—	29,26	—	400	25,005	—	—
80	49,537	30,14	25,36	500	25,000	—	—

Таблица 2.12. Теплота полной конверсии от нормального орто-пара-состава до равновесного при различных температурах [109]

Температура К	Теплота конверсии, кДж/кмоль			Температура, К	Теплота конверсии, кДж/кмоль		
	H ₂	D ₂	T ₂		H ₂	D ₂	T ₂
0	1058,76	237,56	357,85	75	371,58	—	—
10	—	—	344,36	100	177,48	2,60	0,042
20	1055,95	223,07	195,94	150	30,40	0,042	—
30	1015,72	—	83,27	200	4,14	—	—
40	896,94	—	32,03	250	0,461	—	—
50	730,85	83,23	11,51	273	0,293	—	—

Скорость самопроизвольного орто- и пара-превращения молекул, обусловленного магнитным взаимодействием орто-молекул, описывается уравнением

$$-dx/d\tau = kx^2, \quad \text{откуда} \quad x = (1/x_0 + k\tau)^{-1},$$

где x_0 — начальная концентрация орто-водорода; x — доля орто-водорода к моменту τ ; k — коэффициент пропорциональности для жидкого орто-водорода $k = 11,4 \cdot 10^{-8} \text{ ч}^{-1}$ [106] или $(12,65 + 0,04) \cdot 10^{-8} \text{ ч}^{-1}$ [107].

В твердой фазе скорость конверсии $k = 11,9 \cdot 10^{-8} \text{ ч}^{-1}$ [106]. Равновесный орто-пара-состав водорода слабо зависит от агрегатного состояния и давления в системе. Скорость конверсии орто-молекул резко возрастает (на несколько порядков) при адсорбции на твердых поверхностях. В связи с этим твердые вещества (оксиды металлов, гидроксид железа, активный уголь и др.) могут служить катализаторами этой реакции. Скорость конверсии зависит от свойств твердой поверхности, характера ее обработки, наличия примесей и других факторов.

Процессы превращения $o\text{-H}_2 \rightarrow n\text{-H}_2$, $n\text{-D}_2 \rightarrow o\text{-D}_2$ и $o\text{-T}_2 \rightarrow n\text{-T}_2$ относятся к экзотермическим. Данные по теплоте конверсии изотопов водорода приведены в табл. 2.12—2.14. Переход водорода из одной модификации в другую происходит и при очень низких температурах, но процесс идет с незначительной скоростью. Его можно ускорить давлением. Следует, однако, учитывать,

Таблица 2.13 Орто-пара-состав водорода при равновесии [92]

Температура, К	Содержание $n\text{-H}_2$ (равновесный состав), %	Теплота конверсии $o\text{-H}_2$ в $n\text{-H}_2$, Дж/моль	Теплота конверсии от нормального состава до равновесного Дж/моль
10	99,999	1417,86	1058,63
20	99,821	1417,86	1055,91
30	97,021	1417,86	1015,72
40	88,727	1417,78	896,94
50	77,054	1417,06	730,85
100	38,620	1295,56	177,48
200 ¹⁾	25,974	440,45	4,14

¹⁾ При температурах $T > 200 \text{ К}$ состав практически постоянен и соответствует 75 % $o\text{-H}_2$ и 25 % $n\text{-H}_2$. Водород такого состава называют нормальным $n\text{-H}_2$; при температуре вблизи нормальной точки кипения $T = 20,4 \text{ К}$ равновесный состав соответствует 99,8 % $n\text{-H}_2$. Водород такого состава называют равновесным ($e\text{-H}_2$).

Таблица 2.14. Теплота конверсии Q водорода при различных температурах T [110]

T, K	$Q_{\text{конв.}}, \text{кДж/кмоль}$	T, K	$Q_{\text{конв.}}, \text{кДж/кмоль}$
Переход $o\text{-H}_2$ в $n\text{-H}_2$			
20	1416,91	150	866,82
40	1416,84	200	440,16
60	1412,59	250	189,60
80	1381,41	198,16	76,78
100	1294,70	300	74,10
Переход $n\text{-H}_2$ в $e\text{-H}_2$			
0	1058,0	125	75,23
20	1055,2	150	30,40
30	1015,0	175	11,40
40	896,3	200	4,10
50	730,4	225	1,40
75	371,3	250	0,46
100	177,4	273	0,30
Переход $n\text{-D}$ в $o\text{-D}_2$			
0	712,20	150	75,48
20	712,16	200	4,73
25	711,78	250	0,59
50	652,66	300	0,04
100	224,51	400	0,00
Переход $n\text{-D}_2$ в $e\text{-D}_2$			
0	237,40	100	2,59
20	222,92	150	0,04
25	203,76	200	0,00
50	83,18	250	0,00
Переход $o\text{-T}_2$ в $n\text{-T}_2$			
0	476,81	75	121,67
10	476,81	100	25,44
20	475,47	125	5,48
30	454,38	150	1,05
40	390,12	175	0,21
50	296,77	200	0,04
Переход $n\text{-T}_2$ в $e\text{-T}_2$			
0	357,61	35	52,26
10	344,13	40	32,01
15	279,24	50	11,09
20	195,81	75	0,63
25	129,49	100	0,04
30	83,22	125	0,00

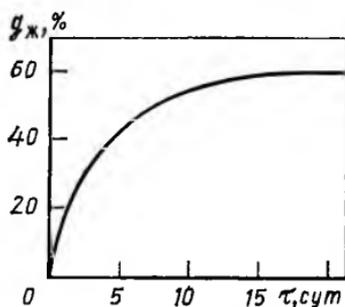


Рис. 2.2. Зависимость количества испарившегося жидкого водорода $g_{ж}$ при орто-пара-превращении от длительности испарения τ

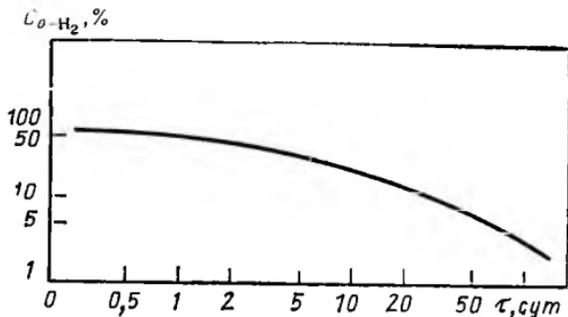


Рис. 2.3. Зависимость содержания орто-формы C_{o-H_2} в жидком водороде от продолжительности процесса орто-пара-превращения τ

что при охлаждении водорода, например, при его ожижении, спонтанного установления равновесия в соответствии с достигнутой температурой не наступает. Процесс установления равновесия длится много суток. Это означает, что в ожижителе, в котором отсутствуют каталитические ускорители орто-пара-превращений, жидкий водород длительное время термодинамически находится в неравновесном состоянии. В результате перехода пара-водорода в орто-форму, сопровождающегося значительным тепловыделением, жидкий водород постепенно испаряется. Потери жидкого водорода, обусловленные этой причиной, могут достигнуть 70 % общих потерь. Это необходимо учитывать при хранении жидкого водорода и его перевозках [108]. Протекание во времени спонтанного орто- и пара-превращения иллюстрируют рис. 2.2 и 2.3.

Для технического использования жидкий водород, в котором испарение водорода происходит за счет его орто-пара-превращения, неприслем. Поэтому все промышленные ожижительные установки используют катализаторы для орто-пара-превращения [111] и ускорения процесса установления равновесия.

При использовании активного древесного угля, охлажденного жидким водородом, орто-пара-конверсия занимает несколько минут. В качестве катализаторов орто-пара-конверсии могут использоваться никель, вольфрам, а также некоторые парамагнитные оксиды хрома, кадмия, оксиды железа [101, 102, 108, 109]. В табл. 2.15 приведены данные об относительной активности некоторых катализаторов, оцениваемой константой скорости реакции. Из приведенных данных следует, что при температуре 78 К наиболее активен гидро-

Таблица 2.15. Влияние катализаторов на константы скорости орто-пара-конверсии водорода [112]

Катализатор	Константа скорости, см ³ /(кг·с)			$\frac{K_{22\text{ К}}}{K_{78\text{ К}}}$
	78 К	64 К	22 К	
Cr ₂ O ₃ + NiO	3—3,40	2,8—3,0	3,2—4,2	2,1—2,5
Cr(OH) ₃	1,12—1,46	1,06—1,36	1,8—3,2	4,0
Mn(OH) ₄	1,46—2,40	1,2—2,30	3,2—4,2	4,0
Fe(OH) ₃	2—4,60	1,4—2,34	1,8—4,2	1,86
Co(OH) ₃	0,48—0,56	0,4—0,5	0,64—0,68	2,6
Ni(OH) ₂	0,88—1,36	0,7—1,2	1,0—1,6	2,6

оксид железа; достаточно высокой его активность сохраняется и при пониженных температурах. Следует отметить, что активность всех катализаторов повышается с понижением температуры, особенно это характерно для гидроксидов хрома и марганца. Наиболее доступен хромо-никелевый катализатор, активность которого мало меняется в пределах 78—22 К. Однако активация его довольно сложна.

Получение водорсда с концентрацией орто-формы более 75 % возможно с помощью дистилляции, так как пара-водород более летуч. Эффективное разделение дает алюминий, обладающий избирательной адсорбцией при 20,4 К с коэффициентом обогащения 16 [109]. Орто-пара-состав водорода, полученного при низких температурах, устойчив. Это объясняется тем, что теплота перехода водорода из одного состояния в другое весьма значительна (см. табл. 2.12).

При непрерывном орто-пара-превращении необходимое добавочное тепло минимально. Это означает, что для каждой температуры устанавливается свое равновесие. В промышленных условиях на ожижительной установке орто-пара-превращения проводятся в две ступени: при температуре жидкого азота и при температуре жидкого водорода. Для орто-пара-превращения в промышленных условиях расходуется примерно 20—30 % от общей энергии, требуемой для ожижения [108].

2.3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ВОДОРОДА

Фазовое равновесие смесей водорода с различными газами имеет большое теоретическое и практическое значение для процессов получения, хранения, транспортирования и применения водорода. В табл. 2.16—2.27 приведены дан-

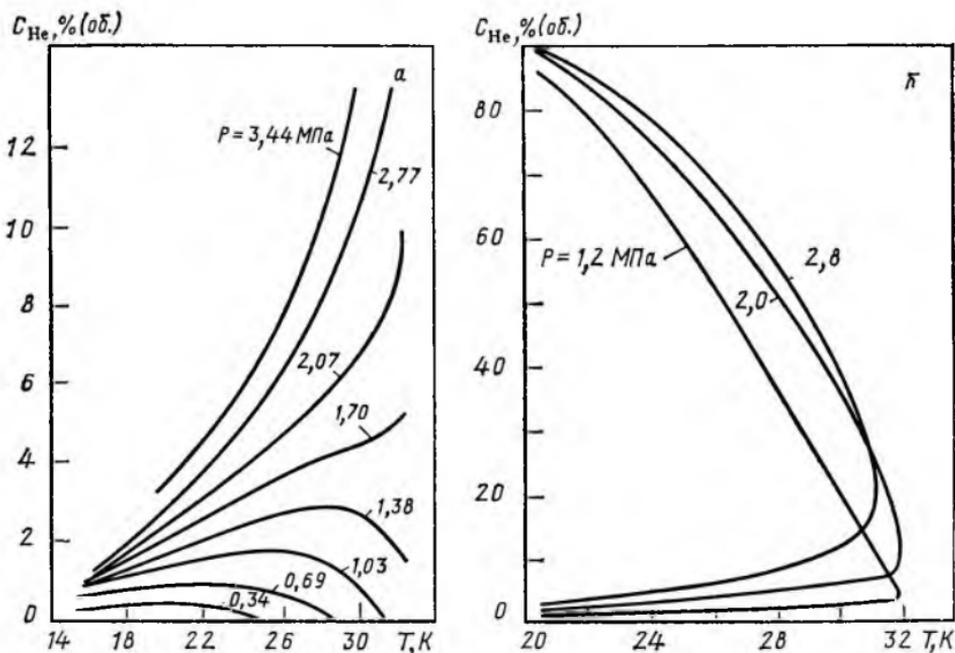


Рис. 2.4. Зависимость растворимости гелия C_{He} в нормальном водороде от температуры T при различных давлениях P :

a —в жидком водороде; b —в жидком и газообразном водороде

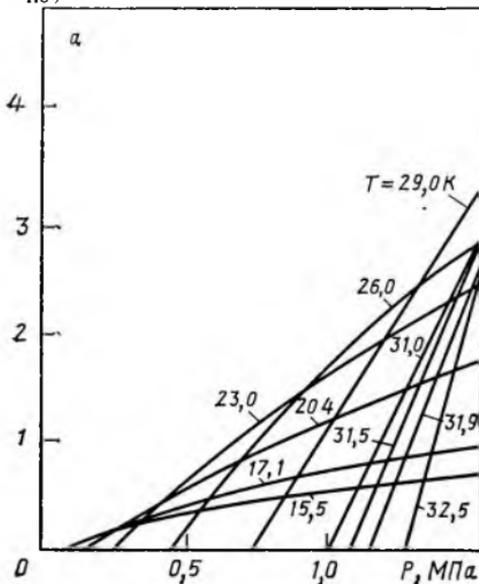
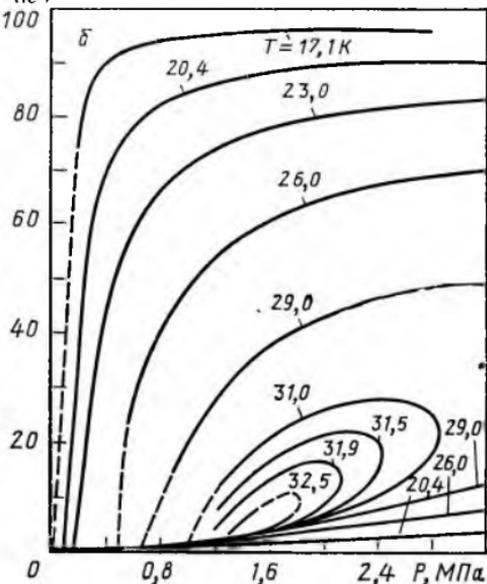
$C_{\text{He}}, \% (\text{об.})$  $C_{\text{He}}, \% (\text{об.})$ 

Рис. 2.5. Зависимость растворимости гелия C_{He} в нормальном водороде от давления P при различных температурах T :

а — в жидком водороде [113]; б — в жидком и газообразном водороде

ные о фазовом равновесии $n\text{-H}_2$ и растворимости компонентов в системах водород — гелий, водород — азот, водород — кислород, водород — оксид углерода, водород — метан и водород — вода. Более подробные материалы приведены в литературе [113—115, 155].

Система водород — гелий. Результаты исследования данной системы приведены в табл. 2.17—2.19 и на рис. 2.4, 2.5. Из сопоставления данных следует, что при $T = 20,4$ K состав жидкости в системах нормальный водород — гелий и пара-водород — гелий одинаков в пределах точности эксперимента, различия в составах пара малы. При повышенных температурах (≥ 31 K) заметно различие в составах жидкости. Растворимость гелия в жидком водороде увеличивается с повышением давления и понижением температуры.

Система водород — азот. Сводные данные о результатах исследования этой системы газов приведены в табл. 2.20—2.22 и на рис. 2.6 и 2.7. Из экспериментальных данных следует, что в области выше критической растворимость азота уменьшается с понижением температуры. Растворимость

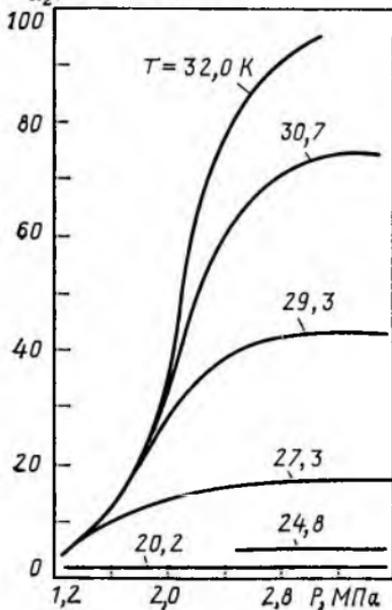
 $C_{\text{N}_2}, 10^6 \text{ мольн. доли}$ 

Рис. 2.6. Зависимость растворимости твердого азота C_{N_2} в жидком водороде от давления P при различных температурах T

Таблица 2.16 Свойства n-H₂ при фазовом равновесии [92]

Температура, К	Твердое тело — жидкость		Жидкость — газ			Теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/кг	Теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг
	$\rho_{\text{т}}$, МПа	$\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{с}}$, МПа	$\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{газ}}$, кг/м ³		
14	0,597	77,37	0,080	76,87	0,14	453,88	59,53
16	7,112	80,60	0,022	75,07	0,34	452,89	64,49
20	22,707	86,36	0,093	71,10	1,24	448,92	78,87
25	46,316	92,51	0,329	64,49	4,02	411,22	100,20
30	74,008	—	0,823	53,83	10,88	292,17	125,00
40	140,639	—	—	—	—	—	185,52
50	221,496	—	—	—	—	—	257,45

Таблица 2.17. Равновесие жидкость — пар (ж — п) в системе нормальный водород — гелий [113, 116]

p_{Σ} , 10 ⁵ Па	C _{He} , % (мол.)		p_{Σ} , 10 ⁵ Па	C _{He} , % (мол.)	
	ж	п		ж	п
$T = 15,50$ К			$T = 20,40$ К		
3,38	—	93,78	21,35	2,36	88,97
5,17	0,29	95,51	27,55	2,96	90,08
6,89	0,46	96,31	34,45	3,39	90,35
8,55	0,51	96,77	$T = 26,0$ К		
10,34	0,55	97,02	5,58	0,67	22,60
12,07	0,64	97,14	6,89	0,97	33,50
13,78	0,71	97,29	8,55	1,43	43,37
17,25	0,82	97,41	10,34	1,92	49,77
21,05	0,87	97,48	13,78	2,86	56,90
$T = 17,07$ К			17,25	3,64	62,67
3,89	0,36	89,67	21,35	4,76	65,65
5,17	0,43	91,86	27,55	6,64	68,58
6,89	0,57	93,30	34,45	8,48	70,02
8,55	0,72	94,12	8,75	0,91	14,03
10,34	0,80	94,64	10,40	1,50	21,92
12,07	0,89	95,03	12,07	2,20	27,75
13,78	1,00	95,15	13,78	3,07	32,98
17,25	1,14	95,56	17,25	4,59	39,54
21,35	1,31	95,82	21,35	6,21	43,70
27,55	1,51	95,90	27,55	9,63	47,95
$T = 20,40$ К			34,45	13,35	49,20
$T = 20,40$ К			$T = 31,50$ К		
2,41	0,34	53,60	12,18	1,27	7,67
3,445	0,41	65,45	13,78	2,30	11,94
5,17	0,61	75,40	15,49	3,61	15,64
6,89	0,84	80,30	17,20	4,83	18,35
8,55	1,05	83,20	18,94	6,26	20,30
10,34	1,30	84,80	21,35	8,18	21,37
12,07	1,54	86,03	22,20	10,47	21,49
13,78	1,67	87,13	24,35	16,59	17,58
17,25	2,05	88,41			

Таблица 2.18. Равновесие жидкость — пар (ж — п) в системе пара-водород — гелий [117]

$p_{\Sigma}, 10^5 \text{ Па}$	$C_{\text{He}}, \% \text{ (мол.)}$		$p_{\Sigma}, 10^5 \text{ Па}$	$C_{\text{He}}, \% \text{ (мол.)}$	
	ж	п		ж	п
$T = 20,4 \text{ К}$			$T = 26,0 \text{ К}$		
2,39	0,23	49,40	13,79	3,03	53,55
3,48	0,58	62,79	17,24	3,67	58,77
6,93	0,87	78,21	20,69	5,08	63,00
10,34	1,17	83,00	27,58	5,95	66,51
12,07	1,55	84,71	34,47	7,82	67,15
13,79	1,77	85,79			
17,24	2,04	86,64			
20,69	2,25	86,80			
27,58	2,66	88,72			
34,47	3,08	—			
$T = 23,0 \text{ К}$			$T = 29,0 \text{ К}$		
4,45	0,54	45,60	9,77	1,19	17,60
6,96	1,05	61,70	12,03	2,22	26,15
8,62	1,38	67,00	17,34	4,78	37,90
10,37	1,75	70,90	20,72	6,33	41,90
12,07	2,27	73,50	27,61	10,06	49,00
17,23	3,00	77,90			
20,68	3,65	79,50			
27,58	4,73	79,10			
34,47	5,62	82,50			
$T = 26,0 \text{ К}$			$T = 31,0 \text{ К}$		
6,93	0,79	29,66	13,79	2,17	13,17
10,34	2,00	45,57	17,13	4,40	20,10
			17,24	4,55	—
			20,69	7,52	13,14
			22,33	9,08	—
			22,89	—	26,68
			24,12	—	23,94
			25,27	12,55	23,53
			26,92	18,12	18,44

Таблица 2.19. Растворимость гелия¹⁾ в жидком водороде [118]

$T, \text{ К}$	$p_{\text{He}}, \text{ МПа}$	$C_{\text{He}}, \% \text{ (мол.)}$	$T, \text{ К}$	$p_{\text{He}}, \text{ МПа}$	$C_{\text{He}}, \% \text{ (мол.)}$
16,3	0,188	1,26	22,3	0,774	8,35
17,7	0,382	3,80	26,8	0,201	0,59
19,8	0,710	11,05	27,3	0,438	1,03
20,7	0,179	0,69	28,6	0,659	2,89
21,6	0,372	3,01			

1) p_{He} — парциальное давление гелия.

Таблица 2.20. Растворимость твердого азота (в 10^{-6} мольн. долей) в жидком водороде [119]

Температура, К	Давление, МПа					
	1,27	1,52	2,03	2,53	3,04	3,55
20,2	2	2	2	2	2	2
24,8	—	—	—	5,2	5,2	5,2
27,3	4	9	13	17	17	17
29,3	4	10,5	30,0	40	43	43
30,7	4	10,5	36,3	65	—	76
32,0	4	10,5	39,6	85	95	101

Таблица 2.21. Равновесие жидкость — пар (ж — п) в системе азот — водород (содержание H_2 в мол. %) [120, 121]

Давление, МПа	Температура, К											
	65		70		80		90		100		110	
	ж	п	ж	п	ж	п	ж	п	ж	п	ж	п
1,013	1,8	—	—	—	1,8	—	1,5	—	0,6	—	—	—
1,216	2,2	—	2,5	—	2,4	—	2,2	—	1,1	—	—	—
2,026	3,6	98,1	3,8	95,8	4,0	88,5	4,1	71,0	3,6	52	2,2	27,7
3,040	5,1	98,1	5,6	96,8	6,0	90,8	6,6	77,0	6,6	59,6	6,0	35,2
4,053	6,6	98,1	7,3	97,2	8,3	91,4	9,4	80,1	9,7	63,6	9,8	43,7
5,066	8,0	98,0	9,0	97,2	10,6	91,8	12,2	81,6	13,2	66,1	13,6	47,3
6,080	9,4	97,8	10,6	96,9	13,0	91,8	15,2	81,8	16,8	67,1	17,8	48,0
7,093	10,6	97,4	12,2	96,4	15,4	92,0	18,2	83,0	21,0	67,0	23,6	46,0
8,106	11,9	97,0	13,8	95,8	17,8	91,5	21,6	82,6	25,5	65,8	—	—
9,119	13,2	96,6	15,3	95,1	20,2	90,3	25,0	81,5	30,3	64,0	—	—
10,13	14,4	96,1	16,9	94,4	22,6	89,6	28,8	79,8	—	—	—	—
12,16	16,5	95,3	20,0	92,9	27,6	86,7	36,4	74,8	—	—	—	—
14,18	18,3	94,5	23,0	91,3	32,5	82,9	—	—	—	—	—	—
16,21	20,0	93,7	26,0	89,5	—	—	—	—	—	—	—	—
18,24	21,9	92,6	29,1	87,4	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2.22. Равновесие жидкость — пар в системе водород — азот [122, 123]

T, K	$p_{\Sigma}, \text{МПа}$	$p_{N_2}, \text{МПа}$	$C_{N_2},$ мольн. доли	T, K	$p_{\Sigma}, \text{МПа}$	$p_{N_2}, \text{МПа}$	$C_{N_2},$ мольн. доли	
63,6	0,506	0,0171	0,0338	63,15	3,55	0,0443	0,0125	
68,0		0,0342	0,0676	68,25		0,0946	0,0267	
72,2		0,0588	0,1160	72,5		0,152	0,0429	
74,6		0,0628	0,1240	75,2		0,189	0,0535	
63,6	1,013	0,0216	0,0213	63,0	4,56	0,063	0,0139	
68,1		0,0481	0,0475	68,0		0,126	0,0	
72,3		0,0762	0,0752	72,5		0,200	0,0437	
74,7		0,1040	0,1030	75,0		0,243	0,0533	
63,7	1,52	0,0278	0,0183	90,04	1,020	—	0,4097	
68,1		0,0587	0,0386	90,03		1,185	—	0,3733
72,4		0,0919	0,0605	90,01		1,298	—	0,3881
74,7		0,1200	0,0787	90,02		1,785	—	0,2676
63,1	2,53	0,0331	0,0131	90,06	2,442	—	0,2200	
68,1		0,0696	0,0275	95,02		1,109	—	0,5508
72,5		0,1160	0,0462	95,00		2,621	—	0,2995
74,9		0,1300	0,0515					

Таблица 2.23. Равновесие твердое тело — газ для системы кислород — водород [124]

T, K	$C_{O_2}, 10^{-4} \% \text{ (мол.)}$	T, K	$C_{O_2}, 10^{-4} \% \text{ (мол.)}$	T, K	$C_{O_2}, 10^{-4} \% \text{ (мол.)}$
$p = 0,446 \text{ МПа}$		$p = 3,548 \text{ МПа}$		$p = 6,995 \text{ МПа}$	
38,44	0,475	37,05	15	39,55	135
39,83	1,30	38,72	25	43,99	295
42,49	4,95	44,55	92	45,66	395
44,10	11,0	46,49	180	49,38	600
47,05	28,5	46,49	150	$p = 10,5 \text{ МПа}$	
$p = 0,790 \text{ МПа}$		47,33	142	20,94	0,64
37,77	0,5	50,66	245	25,38	3,8
41,49	4,75	50,94	290	30,94	40,0
46,49	32	54,55	400	34,10	80
49,83	77	$p = 6,995 \text{ МПа}$		43,72	475
$p = 3,548 \text{ МПа}$		30,10	4,9	44,27	475
22,23	0,105	32,05	15,5	48,72	800
28,78	1,15	35,38	26,5	49,83	1300
31,22	2,65	36,94	52,0	50,94	1400
		38,16	69,5		

Таблица 2.24. Парциальное давление кислорода в водороде и содержание O_2 в газовой фазе, равновесной с твердым кислородом [124, 125]

T, K	$p_{O_2}, 10^{-2} \text{ Па}$	$C_{O_2}, 10^{-4} \% \text{ (мол.)}$	T, K	$p_{O_2}, 10^{-2} \text{ Па}$	$C_{O_2}, 10^{-4} \% \text{ (мол.)}$
$p_x = 0,5066 \text{ МПа}$			$p_x = 1,013 \text{ МПа}$		
40,0	0,0048	1,2	49,1	0,39	38
41,4	0,0101	2,0	52,0	1,13	110
42,0	0,0115	2,2	54,7	3,50	350
44,0	0,048	9,7	$p_x = 1,52 \text{ МПа}$		
45,8	0,088	17	40,0	0,017	1,1
47,1	0,110	22	44,0	0,12	7,9
49,1	0,28	56	46,0	0,21	14
52,2	0,86	160	48,0	0,41	22
54,7	2,40	480	48,9	0,63	47
$p_x = 1,013 \text{ МПа}$			50,9	1,00	65
44,0	0,065	6,3	52,0	1,21	80
45,8	0,124	12	53,0	1,87	130
47,1	0,120	20			

Таблица 2.25. Растворимость кислорода в водороде [124—126]

$p, \text{ МПа}$	T, K	Растворимость, % (мол.)	Парциальное давление, Па	$p, \text{ МПа}$	T, K	Растворимость, % (мол.)	Парциальное давление, Па
1,5	53,0	0,0130	186,20	1,5	46,0	0,0028	41,23
	52,0	0,0080	121,03		44,0	0,0014	21,28
	50,9	0,0065	99,75		40,0	0,00079	11,97
	49,7	0,0073	—		36,0	0,00011	1,73
	48 °	0,0047	62,50				

p , МПа	T , К	Растворимость, % (мол)	Парциальное давление, Па	p , МПа	T , К	Растворимость, % (мол)	Парциальное давление, Па
1,0	54,7	0,0350	345,80	0,5	49,1	0,0056	27,93
	52,0	0,0110	113,05		47,1	0,0022	11,04
	49,1	0,0038	38,57		45,8	0,0017	8,78
	47,1	0,0020	19,95		44,0	0,00097	4,79
	45,8	0,0012	12,37		42,0	0,00022	1,14
0,5	44,0	0,00063	6,52	41,4	0,00020	1,01	
	54,7	0,0480	239,40	40,4	0,00012	0,48	
	52,2	0,0160	86,45				

Таблица 2.26. Растворимость ¹⁾ водорода в воде при различных температурах [127]

T , К	$a \cdot 10^2$	$g \cdot 10^4$	T , К	$a \cdot 10^2$	$g \cdot 10^4$
273	2,148	1,922	289	1,869	1,654
274	2,126	1,901	290	1,856	1,641
275	2,105	1,881	291	1,844	1,628
276	2,084	1,862	292	1,831	1,616
277	2,064	1,843	293	1,819	1,603
278	2,044	1,824	298	1,754	1,535
279	2,025	1,806	303	1,699	1,474
280	2,007	1,789	308	1,666	1,425
281	1,989	1,772	313	1,644	1,384
282	1,972	1,756	318	1,624	1,341
283	1,955	1,740	323	1,608	1,287
284	1,940	1,725	333	1,600	1,178
285	1,925	1,710	343	1,600	1,020
286	1,911	1,696	353	1,600	0,790
287	1,897	1,682	363	1,600	0,460
288	1,883	1,668	373	1,600	—

¹⁾ Обозначения: a — коэффициент растворимости Бунзена, показывающий число объемов газа при 0,1013 МПа и 0 °С, растворяющегося в одном объеме воды при данной температуре и парциальном давлении газа 0,1013 МПа; g — масса газа в граммах, который растворяется в 100 г воды при данной температуре под общим давлением (парциальное давление газа плюс давление паров воды при температуре растворения), равным 0,1013 МПа.

Таблица 2.27. Растворимость водорода в воде (в м³H₂/кг H₂O) при различных давлениях и температурах [127]

Давление p , 10 ⁵ Па	Температура, К					
	273	293	313	333	353	373
25,3	0,536	0,450	0,413	0,405	0,420	0,462
50,7	1,068	0,895	0,822	0,810	0,839	0,912
76,0	1,601	1,341	1,232	1,211	1,254	1,355
101,3	2,130	1,785	1,638	1,610	1,667	1,805
152,0	3,168	2,649	2,432	2,393	2,485	2,681
202,65	4,187	3,499	3,210	3,168	3,286	3,544
304,0	6,139	5,158	4,747	4,692	4,866	5,220
405,3	8,009	6,766	6,245	6,173	6,392	6,841
506,6	9,838	8,328	7,705	7,625	7,885	8,429
608,0	11,626	9,856	9,135	9,016	9,324	9,994
709,3	13,37	11,362	10,524	10,405	10,757	11,512
810,6	15,013	12,808	11,889	11,746	12,169	12,980
911,9	16,548	14,217	13,230	13,084	13,533	14,394
1013,25	18,001	15,592	14,569	14,407	14,867	15,775

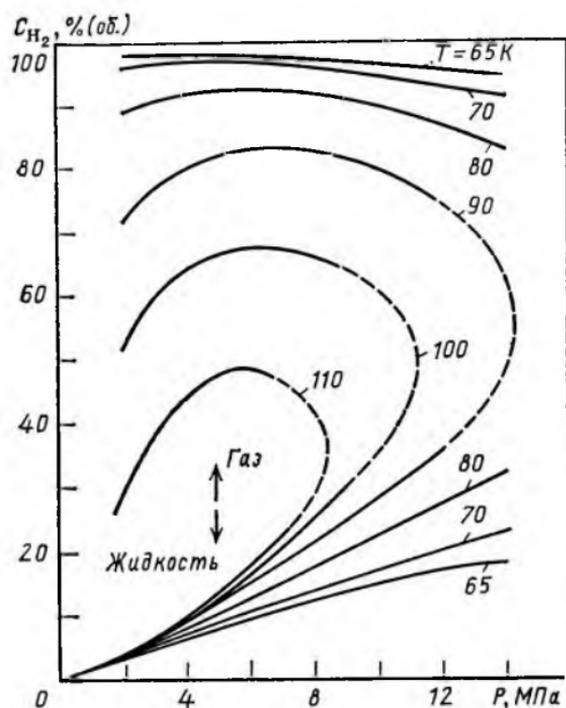


Рис. 2.7. Зависимость растворимости водорода C_{H_2} в азоте от давления P при различных температурах T

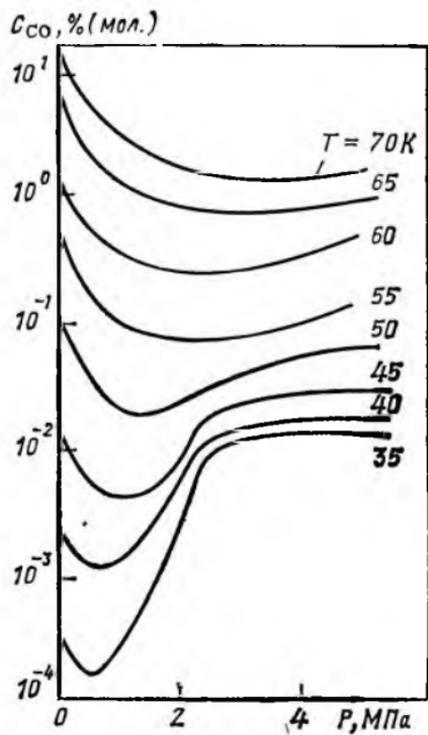


Рис. 2.8. Зависимость растворимости оксида углерода C_{CO} в водороде от давления P при различных температурах T

азота в жидком водороде выше, чем в газообразном. При температуре ниже 30 К растворимость азота в водороде с изменением давления меняется незначительно. Лишь около критической температуры наблюдается некоторое увеличение растворимости азота с увеличением давления.

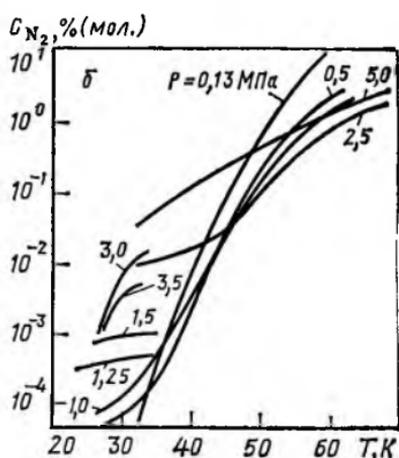
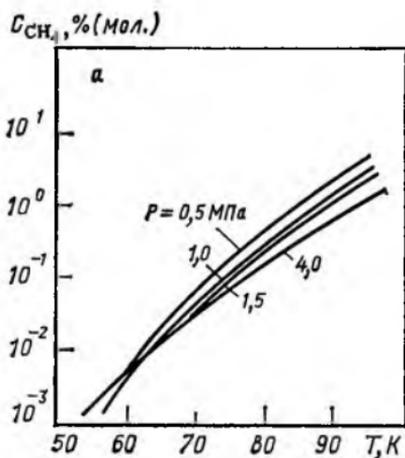
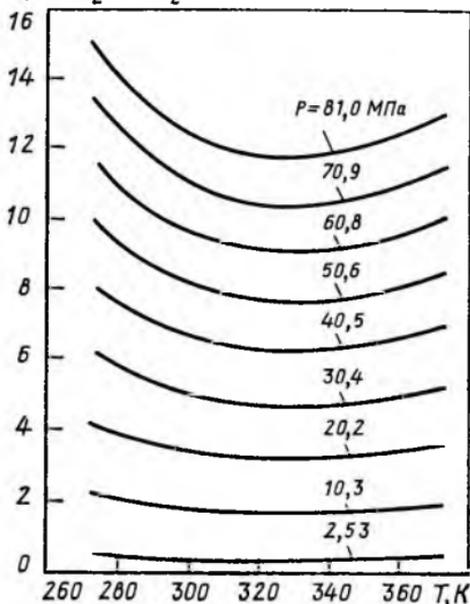


Рис. 2.9. Зависимость растворимости метана (а) и азота (б) в водороде от температуры T при различных давлениях P

Рис. 2.10. Зависимость растворимости газообразного водорода H_2 в воде H_2O от температуры T при различных давлениях P

$C, м^3 H_2 / кг H_2O$



В жидком водороде при атмосферном давлении растворимость азота составляет около 10^{-8} мольной доли.

В системе азот—водород при постоянном давлении с повышением температуры содержание водорода увеличивается в жидкой фазе и уменьшается в паровой (рис. 2.9).

Система водород—кислород. Результаты исследования растворимости твердого кислорода в газообразном водороде при температурах от тройной точки кислорода (54,4 К) до 20 К приведены в табл. 2.23—2.25. Погрешность данных, приведенных в табл. 2.23, составляет 2—4 %.

Растворимость твердого кислорода в газообразном водороде в интервале 54,4—36 К примерно в 10 раз меньше, чем азота. Растворимость кислорода с повышением температуры с 36 К до 53 К при 1,5 МПа увеличивается примерно на два порядка. Растворимость кислорода в жидком водороде составляет $(0,1—0,5) \cdot 10^{-7}$ мольной доли.

Система водород—оксид углерода. Данные о растворимости оксида углерода в водороде приведены на рис. 2.8. Видно, что растворимость оксида углерода в водороде лежит в области 0,8—1,2 МПа при изменении температуры в интервале 35—50 К.

Система водород—метан. Данные о растворимости метана в водороде при различных температурах и давлениях приведены на рис. 2.9. Растворимость метана в водороде возрастает с повышением температуры, но в целом она достаточно низкая.

Система водород—вода. Данные о растворимости водорода в воде при различных температурах и давлениях представлены в табл. 2.26 и 2.27, а также на рис. 2.10.

2.4. ШУГООБРАЗНЫЙ ВОДОРОД

При охлаждении до температуры ниже температуры тройной точки водород переходит в твердое состояние. При температурах несколько выше температуры тройной точки возможно получение смеси твердого водорода с жидким. Такая смесь представляет собой суспензию, которую принято называть шугообразным водородом.

Шугообразный водород может быть получен четырьмя способами: охлаждением жидкого водорода гелием (рис. 2.11), нагревом твердого водорода гелием, непрерывным и периодическим вакуумированием. Последний, наиболее распространенный процесс основан на циклическом изменении давления в емкости с жидким водородом выше и ниже давления тройной точки путем

контролируемого вакуумирования. При этом температура кипения жидкого водорода понижается до температуры тройной точки. Значительная часть откачиваемого водорода вновь возвращается для ожижения. Ниже давления тройной точки вследствие массо- и теплообмена на поверхности раздела пар—жидкость образуется корка твердого водорода (температура затвердевания). Когда давление в емкости становится выше тройной точки (температура плавления), твердая корка частично тает и погружается в жидкость. Кристаллы твердого водорода, которые погружаются в жидкость, имеют размеры 1—3 мм.

Периодическое вакуумирование продолжается до тех пор, пока не образуется суспензия. Стабильное образование шугообразного водорода в емкости объемом 0,5 м³ достигается за 40 ч. Такой процесс получения шугообразного водорода имеет недостатки: значительные потери водорода от испарения, образование сравнительно крупных частиц твердого водорода, цикличность процесса.

Приток тепла, обуславливающий потери 0,1 % жидкого водорода в результате испарения, вызывает расплавление 0,7 % твердой фазы. Для сокращения потерь водорода от испарения применяется желатинизация шугообразного водорода. Необходимое количество гелеобразующего компонента на основе SiO₂ прямо пропорционально содержанию жидкости в шугообразном водороде.

2.5. ТВЕРДЫЙ ВОДОРОД

В твердом состоянии водород образует молекулярный кристалл, в узлах решетки которого находятся молекулы H₂. Твердый водород является диэлектриком. В кристалле твердого водорода электроны сильно связаны со своими атомами. Теоретические расчеты предсказывают, что при давлении порядка 200 ГПа должен происходить фазовый переход из молекулярной формы твердого водорода в атомную с образованием кристаллической решетки, в узлах которой находятся протоны, а электроны коллективизируются. Такой кристалл должен обладать металлической проводимостью [129—132]. Физические свойства твердого водорода представлены в табл. 2 28.

В твердом водороде возможны фазовые переходы. В частности, переход в высокотемпературное состояние с быстро переориентируемыми молекулами. В табл. 2.29 приведены температуры таких переходов в зависимости от концентрации орто-модификации.

Давление насыщенных паров. Данные о давлении насыщенных паров над

Рис. 2.11. Схема установки для получения шугообразного водорода (Пат. 3221458, 1970, США):

1—резервуар с жидким водородом; 2—насос; 3—теплообменник; 4—винтовая насадка; 5—охлаждающие элементы; 6—емкость для гелия; 7—емкость для шугообразного водорода; 8—трубопровод для шугообразного водорода; H₂(ж)—жидкий водород; H₂(ш)—шугообразный водород

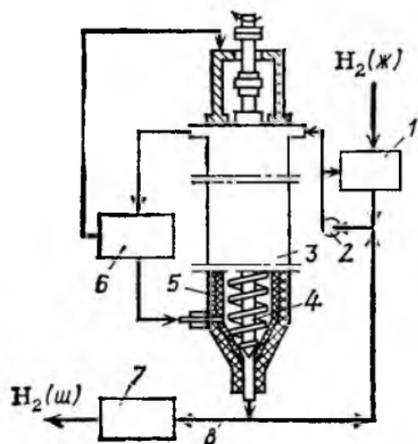


Таблица 2.28. Теплофизические свойства твердого водорода [110, 111, 128, 133]

Показатель	Значение показателя
Температура плавления $T_{пл}$ при давлении 0,101 МПа, К	11,15
Тройная точка:	
температура $T_{тр}$, К	13,805
давление $P_{тр}$, Па	7,182
плотность $\rho_{тр}$, кг/м ³	86,7
Плотность при 11 К ρ , кг/м ³	80,7
Теплота плавления в тройной точке при 14 К $\Delta H_{пл}$:	
кДж/кмоль	117,4
кДж/кг	58,7
Давление паров при температуре 10 К, Па	253,27
Диэлектрическая постоянная ϵ при 13,5 К	1,1952
Коэффициент термического расширения при 4 К, м ³ /К	$24 \cdot 10^{-4}$
Теплота сублимации $\Delta H_{субл.}$, кДж/кг	507,39
Температура тройной точки, К:	
$n\text{-H}_2$	13,956
$p\text{-H}_2$	13,805

Таблица 2.29. Температура фазового превращения в твердом водороде при различной концентрации орто-модификации x_0 [134]

x_0 , мольн доля	Температура, К		x_0 , мольн доля	Температура, К	
	охлаждение	нагревание		охлаждение	нагревание
1,00	2,88	2,92	0,63	0,90	1,07
0,95	2,58	2,70	0,62	0,82	1,00
0,90	2,38	2,45	0,61	0,73	0,92
0,85	2,10	2,22	0,60	0,65	0,85
0,80	1,82	1,96	0,59	0,55	0,80
0,75	1,58	1,72	0,58	0,40	0,74
0,70	1,30	1,48	0,57	0,40	0,69
0,67	1,15	1,30	0,56	0,40	0,63
0,65	0,98	1,18	0,55	0,40	0,50

Таблица 2.30. Давление насыщенных паров над поверхностью твердого водорода [134]

T , К	$n\text{-H}_2$, МПа	$p\text{-H}_2$, МПа	T , К	$n\text{-H}_2$, МПа	$p\text{-H}_2$, МПа
10	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	13	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
11	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	13,947 1)	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$7,04 \cdot 10^{-3}$
12	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$			

1) Тройная точка

Таблица 2.31. Давление насыщенных паров нормального водорода ¹⁾ и пара-водорода ²⁾ в зависимости от температуры [134]

Т, К	n-H ₂ , Па	Т, К	n-H ₂ , Па
13,957	7200	13,81	7051
11,11	760	13,00	4017
10,67	483	12,00	1837
9,91	207	11,00	742,2
9,29	97,6	10,00	255,6
8,76	42,4	8,00	14,9
8,11	17,25	6,00	$1,597 \cdot 10^{-1}$
7,43	5,36	4,00	$2,773 \cdot 10^{-5}$
5,0	$2,52 \cdot 10^{-3}$	3,00	$6,442 \cdot 10^{-9}$
3,4	$1,3 \cdot 10^{-7}$	2,00	$5,313 \cdot 10^{-16}$

¹⁾ Данные работы [141]. ²⁾ В интервале температур от 3,4 до 4,5 К — по данным работы [140], а 4,7–11 К — работы [135].

поверхностью твердого водорода приведены в табл. 2.30. Зависимость давления паров от температуры для твердого водорода может быть представлена уравнением:

$$\lg p = A - (B/T) + CT. \quad (2.1)$$

В интервале от 10 К до тройной точки можно принимать следующие значения постоянных этого уравнения:

Постоянные	n-H ₂	n-H ₂	Выражение p в уравнении (2.1)
A	6,68978	6,74938	Па
A	1,68978	1,74938	бар
B	47,20590	47,01720	—
C	0,03939	0,03635	—

Исходя из экспериментальных данных (табл. 2.31), в работе [135] предложено расчетное уравнение для определения давления насыщенных паров твердого нормального водорода (p в Па) в интервале температур от 4,7 до 13,95 К:

$$\lg p = -43,39/T + 5/2 \lg T + 4,1715. \quad (2.2)$$

Примеры расчета

1. Вычислить давление насыщенного пара над поверхностью твердого нормального водорода при 12 К по уравнению (2.1).

$\lg p = 6,68978 - (47,2059/12) + 0,03939 \cdot 12 = 3,22864$, откуда $p = 1,69 \cdot 10^3$ Па.

По табл. 2.30 $p = 1,7 \cdot 10^3$ Па, т. е. погрешность расчета $\Delta = -0,6\%$.

2. Вычислить давление насыщенных паров над поверхностью твердого пара-водорода при 12 К по уравнению (2.1).

$\lg p = 6,74938 - (47,0172/12) + 0,03635 \cdot 12 = 3,26748$, откуда $p = 1,85 \cdot 10^3$ Па.

По табл. 2.30 $p = 1,85 \cdot 10^3$ Па, т. е.

погрешность расчета $\Delta = 0\%$.

Температура плавления. Зависимость температуры плавления водорода изучена в широком интервале давлений — до 1925 МПа. На основании экспе-

Таблица 2.32. Температура плавления $T_{пл}$ нормального водорода и пара-водорода при различных давлениях ¹⁾ [134]

$T_{пл}$, К	$P_{н-Н_2}$, МПа	$p_{н-Н_2}$, МПа	$T_{пл}$, К	$P_{н-Н_2}$, МПа
13,956	0,007200	0,4696	55	261,6
14	0,1699	0,5974	60	307,9
16	6,647	7,112	65	357,1
18	14,01	14,51	70	409,2
20	22,18	22,71	80	521,3
22	31,09	31,63	90	644,2
24	40,68	40,26	100	777,4
30	73,35	74,00	120	1073,4
40	139,80	140,5	140	1407,8
50	220,70	221,5	160	1778,5

¹⁾ Значения P для температур тройных точек взято из работы [147], для температур до 15 К — из работы [148], для температур до 50 К — рассчитано по уравнению (2.3), для температур 50–160 К — из работы [149].

Таблица 2.33. Плотность ρ и мольный объем v кристаллического нормального водорода соответственно при разных температурах и давлениях

T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	v , см ³ /моль	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	v , см ³ /моль	
4,2	0	89,0	22,65 ²⁾	4,2	294,2	133	15,1	
	0,9807	89,6	22,49		392,3	141	14,3	
	2,452	90,4	22,3		588,4	153	13,2	
	4,903	91,5	22,0		784,5	162	12,4	
	7,355	92,5	21,8		980,7	170	11,8	
	9,807	93,3	21,6		1176,8	178	11,3	
	19,61	95,9	21,0 ³⁾		1569,1	191	10,6	
	39,23	101	20,0		1961,3	200	10,1	
	58,84	105	19,2		13,96	0,0072	86,67 ¹⁾	23,26 ^{1), 4)}
	98,07	112	18,0		16,43	8,100	89,60 ¹⁾	22,50 ¹⁾
	196,10	125	16,1		18,24	14,910	91,72 ¹⁾	21,98 ¹⁾

¹⁾ Значения v и ρ на линии равновесия кристалл—пар и кристалл—жидкость. ²⁾ По [145] погрешность изменяется от 0,5 % при $P=0$ до 1 % при $P=10$ МПа. ³⁾ Расчетные значения [146]; погрешность от 0,5 % при $P=0$ до 5 % при $P=2000$ МПа. ⁴⁾ По [143], погрешность $\leq 0,5$ %.

риментальных данных [136—139] предложено аналитическое соотношение, связывающее давление и температуру плавления для нормального водорода и пара-водорода в интервале давлений от 0 до 539 МПа [142]:

$$(p - p_{тр}) / (T_{пл} - T_{1р}) = A \exp(-\alpha/T) + BT, \quad (2.3)$$

где $A = 3073,29$ кПа/К; $\alpha = 5,693$ К; $B = 67,55$ кПа/К; $T_{тр}$ и $p_{тр}$ — температура и давление в тройной точке.

Результаты измерений отличаются от значений, рассчитанных по уравнению (2.3), не более, чем на 2 %.

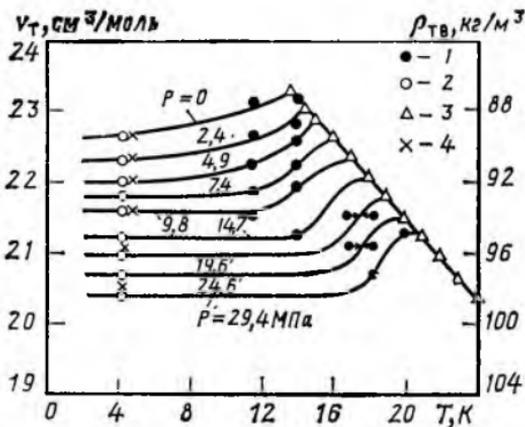


Рис. 2.12. Зависимость мольного объема v_T и плотности ρ_T кристаллических $n\text{-H}_2$ (1—3) и $m\text{-H}_2$ (4) от температуры T при различных давлениях P :

1—по [144]; 2—по [145, 146]; 3—по линии равновесия жидкость—кристалл. по [143]; 4—по [143, 145]

Температуры плавления при различных давлениях для нормального водорода и пара-водорода в интервале температур от тройной точки до 160 К приведены в табл. 2.32.

Плотность и мольный объем твердого водорода. Данные о плотности и мольном объеме нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 2.33, 2.34 и на рис. 2.12.

Мольный объем пара-водорода и нормального водорода на линии равновесия кристалл — жидкость описывается уравнением [143]

$$v = 27,1788 - 0,283044T, \quad (2.4)$$

где v — мольный объем на линии равновесия, $\text{см}^3/\text{моль}$; T — температура, К.

Расчетные значения согласуются с непосредственно измеренными в пределах погрешности измерения. При $T = 4,2$ К мольный объем пара-водорода превышает на $1,3 \pm 0,2\%$ мольный объем орто-водорода [150].

Таблица 2.34. Плотность ρ и мольный объем v кристаллического пара-водорода при различных температурах и давлениях [143, 144]

T, K	$P, \text{МПа}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	T, K	$P, \text{МПа}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$
11,49	0	87,3	23,08	16,89	25,33	95,5	21,10
	2,53	89,1	22,63	17,00	10,71	30,13 ¹⁾	22,36 ¹⁾
	5,07	90,7	22,22	18,00	14,51	91,29 ¹⁾	22,084 ¹⁾
	7,60	92,3	21,85	18,20	20,26	93,7	21,52
	10,13	93,6	21,85		25,33	95,7	21,07
	10,13	93,6	21,53		30,39	97,4	20,70
	13,803	0,007	86,6	23,27 ¹⁾	19,00	18,51	92,47
13,89	2,53	88,3	22,83	19,97	25,33	94,0	21,45
	5,07	89,3	22,58		30,39	94,6	21,30
	7,60	90,6	22,24		35,46	95,3	21,15
	10,13	91,9	21,93	20,00	22,70	93,69 ¹⁾	21,518 ¹⁾
	15,20	94,8	21,26	21,00	27,09	94,93 ¹⁾	21,235 ¹⁾
14,00	0,596	86,83 ¹⁾	23,216 ¹⁾	22,00	31,64	96,22 ¹⁾	20,952 ¹⁾
15,00	3,736	87,91 ¹⁾	22,933 ¹⁾	23,00	36,34	97,53 ¹⁾	20,669 ¹⁾
16,00	7,11	89,0 ¹⁾	22,65 ¹⁾	24,00	41,26	98,89 ¹⁾	20,386 ¹⁾
16,89	15,20	91,6	22,00				
16,89	20,26	93,5	21,55				

¹⁾ Значения ρ и v на линии равновесия кристалл—жидкость; погрешность v на линии равновесия составляет 0,2 %, при максимальном удалении от линии равновесия достигает 1 %.

Таблица 2.35. Рекомендуемые значения плотности ρ , мольного объема v и изотермического коэффициента сжимаемости β пара-водорода при разных температурах и давлениях [134]

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$10^{-3} \frac{v}{\text{м}^3/\text{кмоль}}$	$10^{-10} \beta, \text{Па}^{-1}$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$10^{-3} \frac{v}{\text{м}^3/\text{кмоль}}$	$10^{-10} \beta, \text{Па}^{-1}$
$p = 0$				$p = 150 \cdot 10^5 \text{ Па}$			
4,2	87,08	23,15	54,1	4,2	92,73	21,74	35,2
10	86,89	23,20	56,1	10	92,69	21,75	35,8
12	86,66	23,26	59,2	12	92,60	21,77	34,0
13,8	86,22	23,38	62,9	14	92,43	21,81	35,7
$p = 25 \cdot 10^5 \text{ Па}$				$p = 200 \cdot 10^5 \text{ Па}$			
4,2	88,11	22,88	49,2	16	92,05	21,90	39,4
10	87,99	22,91	50,6	18	91,55	22,02	44,2
12	87,87	22,95	52,8	18,1	91,51	22,03	41,9
14	87,38	23,07	56,9	$p = 300 \cdot 10^5 \text{ Па}$			
14,6	87,19	23,12	58,1	4,2	94,38	21,36	31,8
$p = 50 \cdot 10^5 \text{ Па}$				10	94,33	21,37	32,3
4,2	89,12	22,62	44,9	12	94,24	21,39	32,7
10	89,04	22,64	46,0	14	94,16	21,41	31,0
12	88,88	22,68	47,6	16	93,85	21,48	33,3
14	88,53	22,77	51,1	18	93,50	21,56	36,3
15,4	88,15	22,87	53,8	19,3	93,07	21,66	37,9
$p = 100 \cdot 10^5 \text{ Па}$				4,2	97,25	20,73	26,8
4,2	91,01	22,15	38,2	12	97,11	20,76	27,3
10	90,93	22,17	39,0	16	96,78	20,83	28,4
12	90,85	22,19	39,7	20	96,13	20,97	30,7
14	90,60	22,25	42,1	21,6	95,81	21,04	31,9
16	90,20	22,35	47,8				

Таблица 2.36. Плотность ρ и мольный объем v в твердого нормального водорода вдоль линии плавления [149]

T, K	$\rho, \text{МПа}$	$v, \text{м}^3/\text{ммоль}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{МПа}$	$v, \text{м}^3/\text{ммоль}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
75,0	473,3	14,61	138,0	125,8	1176,9	11,93	169,0
75,1	471,9	14,49	139,1	131,0	1242,1	11,83	169,7
75,2	474,6	14,61	138,0	133,6	1252,7	11,83	170,4
75,2	476,3	14,63	137,8	143,6	1485,2	11,35	177,6
88,8	637,8	13,64	147,8	143,8	1462,6	11,38	177,1
89,6	641,8	13,61	148,1	145,3	1478,6	11,35	177,6
100,8	776,4	13,18	153,0	152,8	1666,2	11,24	179,4
109,2	901,0	12,81	157,4	154,0	1676,9	11,21	179,8
115,5	977,9	12,53	160,9	163,9	1871,0	10,89	185,1
123,5	1142,1	12,27	164,8				

1) Точность определения мольного объема $0,06 \text{ см}^3/\text{ммоль}$.

Для определения плотности водорода вдоль линии плавления в интервале температур от 14 до 17 К рекомендуется [151] уравнение

$$\rho = 63,24 + 12,37T, \quad (2.5)$$

где ρ — кг/м³; T — К; погрешность определения плотности не превышает 0,2 %.

Уравнение (2.5) предпочтительнее уравнения (2.4) в интервале температур от тройной точки примерно до 16 К. Рекомендуемые значения мольного объема и плотности пара-водорода в интервале температур от 4,2 К до температуры плавления и давлений от 0 до 200 МПа приведены в табл. 2.35 [134]. Данные о плотности и мольном объеме твердого нормального водорода вдоль линии плавления приведены в табл. 2.36.

Примеры расчета

1. Вычислить мольный объем нормального водорода на линии равновесия кристалл — жидкость для $T = 16,43$ К.

По уравнению (2.4)

$$v = 27,1788 - 0,283044 \cdot 16,43 = 22,53 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

По табл. 2.33 $v = 22,50$ см³/моль, т. е. погрешность расчета $\Delta = 0,13$ %.

2. Вычислить мольный объем пара-водорода на линии равновесия кристалл — жидкость для $T = 20$ К.

По уравнению (2.4)

$$v = 27,1788 - 0,283044 \cdot 20 = 21,518 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

По табл. 2.34 $v = 21,518$ см³/моль, т. е. погрешность расчета $\Delta = 0$ %.

Изотермический коэффициент сжимаемости. Данные о изотермическом коэффициенте сжимаемости кристаллических нормального водорода приведены в табл. 2.37 и 2.38, а для пара-водорода — в табл. 2.35, 2.37 и 2.38. При существующей точности измерений не удается обнаружить влияния орто- и пара-состава на сжимаемость водорода.

Значения коэффициента расширения твердого водорода (погрешность не более 10 % в интервале температур от 10 до 18 К и давлений от 0,4 до 20 МПа) приведены в табл. 2.39 [152, 153]. Зависимость коэффициента объемного расширения твердого пара-водорода от температуры при давлениях до 20 МПа описывается интерполяционным уравнением [154]

$$\beta = 1,45 \cdot 10^{-3} \{ 1 + 2 [(T/T_{\text{пл}} - 0,1)^3 \cdot 2 - (T/T_{\text{пл}} - 0,1)^4] \} (T/T_{\text{пл}})^3. \quad (2.6)$$

Коэффициент диффузии. По данным [134] коэффициент самодиффузии в твердом водороде имеет следующие значения:

$T, \text{ К}$	10	11	12	13	13,956
$D, \text{ м}^2/\text{с}$	146	23,6	5,19	1,44	0,502

Теплопроводность. Имеющиеся данные о теплопроводности твердого водорода приведены на рис. 2.13. Теплопроводность твердого водорода возрастает при уменьшении содержания в нем орто-модификации. При этом теплопроводность по температуре проходит через максимум, положение которого смещается в область более низких температур при обогащении смеси пара-водородом.

Акустические свойства. О распространении звуковых волн в твердом водороде имеются ограниченные сведения. Известно, что в нем распространяются продольные и поперечные волны. Скорость распространения продоль-

Таблица 2.37. Изотермический коэффициент сжимаемости кристаллических нормального водорода и пара-водорода¹⁾ [132]

Т, К	Р, МПа	$\beta, 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$	Т, К	Р, МПа	$\beta, 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$
н-Н ₂			н-Н ₂		
4,2	0	50,0	4,2	294,2	6,2
	19,6	31,6			392,3
	39,2	23,4	п-Н ₂		
	58,8	19,4	11,49	0—10,1	68,3
	98,0	14,3		13,98	2,5—15,2
200,3	8,2	16,89		15,2—25,3	40,8

1) Для пара-водорода приведены средние в рабочем интервале давлений расчетные значения коэффициента сжимаемости.

Таблица 2.38. Мольный объем¹⁾ v и коэффициент изотермической сжимаемости β для нормального водорода при $T=77 \text{ К}$ при разных давлениях (сглаженные значения) [156]

Р, МПа	$v, \text{ м}^3/\text{ммоль}$	$\beta, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	Р, МПа	$v, \text{ м}^3/\text{ммоль}$	$\beta, 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$
500	14,38	5,03	1500	10,98	1,63
600	13,74	4,13	1600	10,81	1,53
700	13,23	3,51	1800	10,50	1,37
800	12,80	3,06	2000	10,23	1,23
900	12,44	2,72	2200	9,99	1,13
1000	12,12	2,44	2400	9,78	1,03
1100	11,85	2,22	2600	9,59	0,958
1200	11,60	2,04	2800	9,41	0,892
1300	11,37	1,88	3000	9,23	0,863
1400	11,17	1,75			

1) Погрешность определения мольного объема 1 %.

Таблица 2.39. Коэффициент расширения ($\beta \cdot 10^{-4}, \text{ К}^{-1}$) твердого пара-водорода

Температура, К	Давление, МПа					
	0,39	3,04	5,88	9,81	14,81	19,81
10	9,9	—	—	—	—	—
11	15,3	10,4	8,3	—	—	—
12	21,3	15,3	12,0	8,8	6,5	—
13	27,4	22,0	17,3	12,3	9,2	6,7
14	—	—	24,1	17,3	12,7	9,1
15	—	—	—	23,9	17,1	12,1
16	—	—	—	—	22,9	15,8
17	—	—	—	—	29,4	20,2
18	—	—	—	—	—	25,5

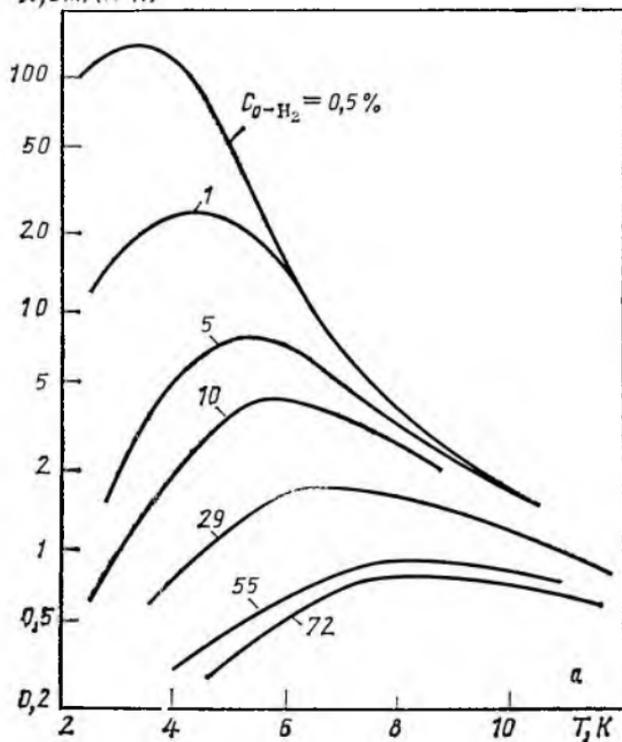
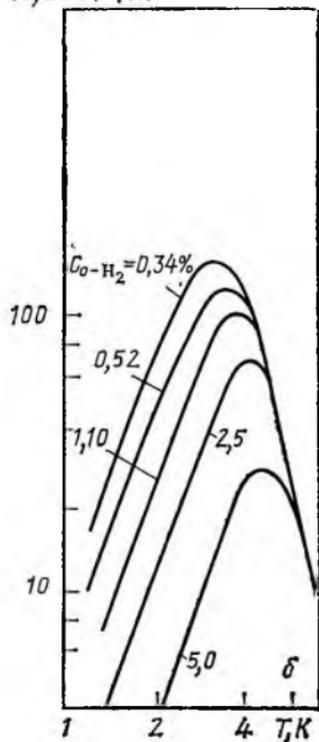
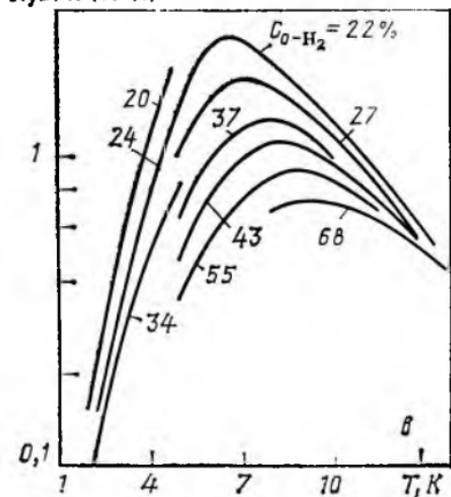
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ 

Рис. 2.13. Зависимость теплопроводности твердого водорода λ от температуры T при различном содержании орто-модификации C_{o-H_2} по данным работ [157] — а, [158] — б и [159] — в

ных волн (a_e) примерно в 1,9 раза больше скорости распространения поперечных волн (a_n). Данные о скорости распространения ультразвуковых волн в твердом нормальном водороде и пара-водороде приведены в табл. 2.40 и 2.41. Погрешность определения a_e 0,5 %, а a_n — 1—2 %.

Для расчета коэффициента Пуассона используется уравнение

$$\sigma_s = 1/2 (a_e^2 - 2a_n^2) / (a_e^2 - a_n^2). \quad (2.7)$$

Таблица 2.40. Скорость распространения продольных (a_e) и поперечных (a_n) ультразвуковых волн в твердом водороде ¹⁾ (сглаженные значения) для различных температур T [100, 101, 162]

T, K	$a_e, \text{ м/с}$	$a_n, \text{ м/с}$	$a_e, \text{ м/с}$	$a_n, \text{ м/с}$	T, K	$a_e, \text{ м/с}$	$a_n, \text{ м/с}$	$a_e, \text{ м/с}$	$a_n, \text{ м/с}$
	нормальный водород		пара-водород			нормальный водород		пара-водород	
0	2200	1160	2110	1140	7	2175	1150	2085	1130
1	2200	1160	2110	1140	8	2165	1145	2075	1125
2	2200	1160	2110	1140	9	2155	1140	2065	1120
3	2195	1160	2105	1140	10	2140	1135	2050	1115
4	2190	1160	2100	1140	11	2125	1125	2035	1105
5	2185	1160	2095	1140	12	2100	1110	2010	1095
6	2180	1155	2090	1135					

¹⁾ Коэффициент Пуассона σ_s в интервале температур 0–12 К для нормального водорода и пара-водорода равен соответственно 0,31 и 0,29.

Таблица 2.41. Скорость звука a_e и a_n , температура Дебая θ_D и коэффициент Пуассона σ_s вдоль линии плавления нормального водорода [149]

T, K	$P, \text{ МПа}$	$a_e, \text{ м/с}$	$a_n, \text{ м/с}$	θ_D, K	σ_s
75,04	473,3	5230	2460	230	0,36
75,21	474,6	5203	2460	280	0,36
75,21	476,3	5120	2460	280	0,35
88,8	637,8	5530	2680	311	0,35
100,8	776,4	5777	2870	336	0,34
115,5	977,9	6334	3300	391	0,31
131,0	1242,1	6122	3300	396	0,30
133,6	1252,7	6821	3280	400	0,35
143,8	1462,6	6908	3410	420	0,34
163,9	1871,0	7400	3600	457	0,34

Таблица 2.42. Диэлектрическая проницаемость ϵ твердого пара-водорода вдоль линии плавления [151]

T, K	$p, \text{ МПа}$	ϵ	T, K	$p, \text{ МПа}$	ϵ
14,4	1,815	1,28770	19,0	18,515	1,30843
15,0	3,748	1,29036	19,8	21,854	1,31216
16,0	7,136	1,29493	20,4	24,437	1,31484
17,0	10,726	1,29930	21,4	28,885	1,31908
18,0	14,511	1,30408	22,2	32,571	1,32266

$C_T, \text{кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})$

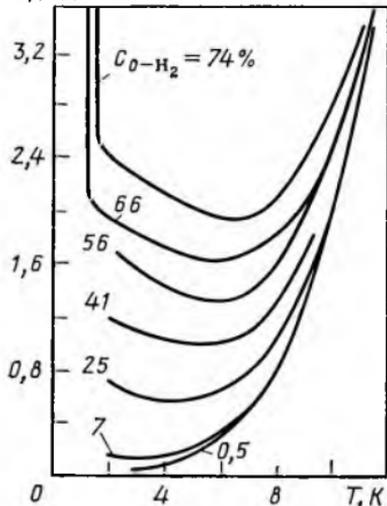


Рис. 2.14. Зависимость теплоемкости твердого водорода C_T от температуры T при различном содержании орто-модификации C_{o-H_2} .

Оптические, электрические и магнитные свойства. Современные исследования диэлектрической проницаемости твердого водорода охватывают практически весь температурный интервал существования твердой фазы. Однако эти исследования не гарантируют высокую точность определения диэлектрической проницаемости, особенно вдоль линии плавления. Данные о диэлектрической проницаемости твердого водорода вдоль линии плавления приведены в табл. 2.42. При температуре ниже 14 К диэлектрическая проницаемость ϵ водорода имеет следующие значения [160, 161]:

$p, \text{Па}$	426,6	466,6	559,9	773,2
$T, \text{К}$	13,2	13,3	13,5	14,0
ϵ	1,210	1,212	1,224	1,248

Из приведенных данных видно, что диэлектрическая проницаемость твердого водорода уменьшается при понижении температуры.

По диэлектрической проницаемости пара-водород и нормальный водород при температуре плавления различаются незначительно. Это видно из следующих данных [163]: для $p\text{-H}_2$ $\epsilon = 1,29660$ (16,55 К), для $n\text{-H}_2$ $\epsilon = 1,2979$ (16,65 К).

Для расчета ϵ вдали от кривой плавления можно использовать уравнение Клаузиуса — Мосотти:

$$(4\pi/3) \alpha = (M/\rho) [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)]. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) приводится к следующему виду:

$$\epsilon = (2k + 1)/(1 - k). \quad (2.9)$$

где $k = 4/3\pi\alpha\rho/M$, M — молекулярная масса, ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; α — поляризуемость.

Таблица 2.43. Теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ пара-водорода, рассчитанная по уравнению (2.10) [165]

$P, \text{МПа}$	$T, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж}/\text{кмоль}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж}/\text{кг}$	$P, \text{МПа}$	$T, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж}/\text{кмоль}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж}/\text{кг}$
0,007	13,80	117,4	58,24	20,506	19,48	153,3	76,07
0,020	13,81	117,4	28,25	20,678	19,52	153,6	76,22
2,619	14,65	122,0	60,51	27,916	21,19	166,3	82,52
5,512	15,53	127,1	63,03	34,257	22,55	177,5	88,04
13,785	17,81	141,6	70,23				

Таблица 2.44. Теплота сублимации $\Delta H_{сб}$ пара-водорода и нормального водорода при различных температурах

T, K	$\Delta H_{сб}, Дж/моль$	T, K	$\Delta H_{сб}, Дж/моль$	T, K	$\Delta H_{сб}, Дж/моль$
Пара-водород [141]					
13,813	1025,30	9	946,71	4	846,74
13	1014,50	8	927,50	3	826,06
12	999,43	7	907,78	2	805,29
11	982,89	6	887,69	1	784,48
10	965,27	5	867,30		
Нормальный водород [147]					
4,2	823	12	993	18	1039
6	863	14	1025	20	1002
8	908	16	1043	21	966
10	952	—	—	—	—

Зависимость α от температуры и давления в исследованном диапазоне слабая. Поэтому с достаточной для многих целей точностью ее можно принимать постоянной.

Теплота плавления. В пределах погрешности эксперимента (0,5—1%) теплота плавления не зависит от орто-пара-состава. Для нормального водорода при $T = 13,947 K$ и $P = 7,2 kPa$ теплота плавления равна $58,24 kJ/kg$ ($117,4 kJ/kmole$) [164].

В табл. 2.43 приведены данные о теплоте плавления пара-водорода, вычисленные по уравнению [165]

$$\Delta H_{пл} = 58,23 + 8,702 \cdot 10^{-7} P, \quad (2.10)$$

где $\Delta H_{пл}$ — в kJ/kg ; P — давление, Па.

Уравнение (2.10) обобщает данные по теплоте плавления пара-водорода при давлении до $34,3 MPa$ с погрешностью около 1%

Теплота сублимации. Надежные экспериментальные данные по сублимации водорода отсутствуют. В табл. 2.44 приведены расчетные данные по сублимации нормального водорода и пара-водорода.

Теплоемкость. Известно, что теплоемкость твердого водорода существенно зависит от орто-пара-состава. При содер-

$c, kJ/(kg \cdot K)$

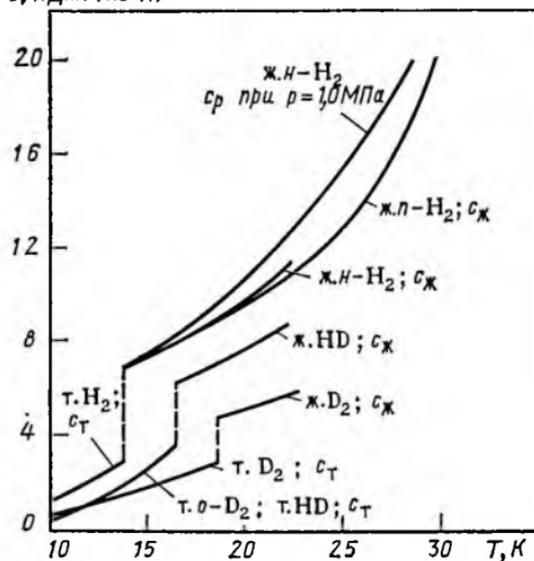


Рис. 2.15. Зависимость теплоемкости водорода, дейтерия и водорододейтерия c от температуры T в твердом (т) или жидком (ж) состояниях, находящихся под давлением насыщенных паров [169]

$C_T, \text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$

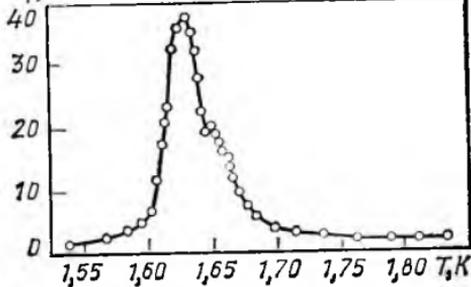


Рис. 2.16. λ -Аномалия теплоемкости твердого водорода C_T при нулевом давлении и содержании 74,1 % $o\text{-H}_2$ [170]

жании 0,5 % орто-водорода теплоемкость по мере повышения температуры от 2 до 12 К возрастает. Если же в твердом водороде содержится 7—74 % орто-водорода, то теплоемкость его при нагревании от 4 до 7 К снижается.

При температуре выше 12 К теплоемкость практически не зависит от орто-пара-состава. Теплоемкость твердого водорода в интервале температур от 1,15 К до тройной точки представлена на рис. 2.14 [166].

В табл. 2.45 и 2.46 приведены сглаженные данные по теплоемкости и дебаевой температуре твердого водорода в широком интервале температур. Обобщенные данные по теплоемкости водорода, дейтерия и водорододейтерия в твердом и жидком состояниях приведены на рис. 2.15. При температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается аномальная зависимость теплоемкости твердого водорода от температуры (рис. 2.16). Данные для температур выше, чем в табл. 2.46, приведены ниже:

$T, \text{К}$	24	26	28	30	30,36
$C_D, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	5,880	7,037	8,224	9,450	9,677
$\theta_D, \text{К}$	152,55	151,29	149,62	147,44	146,95

В работе [167] исследовалась теплоемкость твердого пара-водорода при температуре от 2 до 9 К и предложено уравнение

$$c_s = 0,6 \cdot 10^{-3} T^3 + 4,22 \cdot 10^{-6} T^5, \quad (2.11)$$

где c_s — кДж/(кг·К); T — К.

Примеры расчета

Вычислить теплоемкость твердого пара-водорода при $T = 5$ К. По уравнению (2.11)

$$c_s = 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 5^3 + 4,22 \cdot 10^{-6} \cdot 5^5 = 88,19 \cdot 10^{-3} \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

По данным табл. 2.45 $c_s = 88,30 \cdot 10^{-3}$ кДж/(кг·К), т. е. погрешность расчета $\Delta = -0,13$ %.

Таблица 2.45. Теплоемкость c_s твердого пара-водорода, находящегося в равновесии с собственным паром при различных температурах

$T, \text{К}$	$c_s \cdot 10^{-3}$ кДж/(кг·К) [167] ¹⁾	$c_s \cdot 10^{-3}$ кДж/(кг·К) [168] ²⁾	$T, \text{К}$	$c_s \cdot 10^{-3}$ кДж/(кг·К) [167] ¹⁾	$c_s \cdot 10^{-3}$ кДж/(кг·К) [168] ²⁾
2	4,93	4,25	8	445,95	437,51
3	17,26	15,23	9	684,54	661,23
4	42,78	39,04	10	—	950,92
5	88,27	83,58	11	—	1315,02
6	162,21	158,14	12	—	1759,97
7	276,79	273,32	13	—	2290,74
			14	—	2931,83

1) Разброс результатов в работе [167] 5—7 %. 2) Погрешность измерений в работе [168] от 1 % при максимальных температурах, до 5 % при самых низких.

Таблица 2.46. Теплоемкость C_p при постоянном объеме v и дебаева температура θ_D твердого пара-водорода при различных молярных объемах ¹⁾ [134]

T, K	$C_p, Дж/(моль \cdot K)$	θ_D, K	$C_p, Дж/(моль \cdot K)$	θ_D, K	T, K	$C_p, Дж/(моль \cdot K)$	θ_D, K	$C_p, Дж/(моль \cdot K)$	θ_D, K
0	$v = 22,787 \text{ см}^3/\text{моль}$ 0	126,49	$v = 22,261 \text{ см}^3/\text{моль}$ 0	134,53	0	$v = 20,685 \text{ см}^3/\text{моль}$ 0	156,20	$v = 19,120 \text{ см}^3/\text{моль}$ 0	184,67
1	$9,667 \cdot 10^{-4}$	126,22	$8,029 \cdot 10^{-4}$	134,27	1	$5,1251 \cdot 10^{-4}$	155,95	$3,095 \cdot 10^{-4}$	184,50
2	$7,889 \cdot 10^{-3}$	125,38	$6,541 \cdot 10^{-3}$	133,46	2	$4,159 \cdot 10^{-3}$	155,20	$2,498 \cdot 10^{-3}$	183,95
3	$2,755 \cdot 10^{-2}$	123,00	$2,279 \cdot 10^{-2}$	132,06	3	$1,437 \cdot 10^{-2}$	153,99	$8,560 \cdot 10^{-3}$	183,03
4	$6,856 \cdot 10^{-2}$	121,97	$5,656 \cdot 10^{-2}$	130,04	4	$3,518 \cdot 10^{-2}$	152,35	$2,074 \cdot 10^{-2}$	181,71
5	0,1423	119,51	0,1172	127,51	5	$7,150 \cdot 10^{-2}$	150,34	$4,167 \cdot 10^{-2}$	179,99
6	0,2636	116,78	0,2168	124,65	6	0,1294	148,03	$7,457 \cdot 10^{-2}$	177,90
7	0,4492	114,04	0,3694	121,75	7	0,2173	145,30	0,1234	175,49
8	0,7164	111,52	0,5890	119,07	8	0,3432	142,60	0,1927	172,86
9	1,076	109,38	0,8864	116,79	9	0,5157	140,04	0,2878	170,12
10	1,531	107,68	1,266	114,97	10	0,7423	137,74	0,4141	167,42
11	2,076	106,40	1,727	113,58	11	1,028	135,77	0,5767	164,88
12	2,701	105,41	2,264	112,50	12	1,374	134,15	0,7792	162,62
13	3,408	104,47	2,873	111,59	13	1,778	132,86	1,023	160,71
14	4,204	103,24	3,552	110,67	14	2,235	131,86	1,308	159,20
15	5,049	102,32	4,296	109,71	16	3,282	130,48	1,996	157,13
15,67	5,513	102,69	—	109,71	18	4,490	129,21	2,820	155,48
16	—	—	5,088	108,76	20	5,840	127,61	3,765	154,46
17	—	—	5,954	107,48	22	7,258	125,93	4,794	153,53
17,38	—	—	6,347	106,51	22,82	8,015	123,75	—	—

1) Погрешность определения теплоемкости примерно 0,5 %.

Таблица 2.47. Механические свойства твердых нормального водорода и пара-водорода

Свойство	Скорость $\dot{\epsilon}$, с^{-1}	Температура, К							
		1,4	3	4,2	6	8	10	12	13
Нормальный водород									
σ_B , кПа	1	275	302	308	302	271	226	173	152
	2	282	320	330	314	279	233	182	153
	3	292	333	341	333	304	257	206	157
σ_T , кПа	1	142	110	100	89	73	55	33	20
	2	161	137	118	104	84	59	39	25
	3	184	162	147	132	118	94	59	29
ϵ_n , %	1	0,8	3,4	6,0	11,5	18,2	27,0	40,1	53,6
	2	0,6	2,0	4,6	9,6	16,7	23,2	36,8	50,2
	3	0,3	1,0	3,1	8,2	15,1	21,4	34,0	42,4
ϵ_B , %	1	0,8	1,4	2,1	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
	2	0,6	1,1	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,5
	3	0,3	0,7	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
Пара-водород									
σ_B , кПа	1	428	490	482	436	364	280	168	98
	2	516	506	507	484	393	296	173	126
	3	528	524	523	490	425	326	178	147
σ_T , кПа	1	82	69	65	54	42	37	29	16
	2	88	74	69	61	54	53	37	20
	3	99	93	86	76	68	55	41	29
ϵ_n , %	1	3,6	7,0	10,2	17,3	28,0	45,1	62,1	—
	2	2,8	6,0	8,8	15,1	23,3	34,2	51,5	—
	3	2,1	4,6	7,3	13,2	20,6	31,1	46,3	—
ϵ_B , %	1	1,6	2,2	2,8	3,2	3,6	3,7	3,8	4,1
	2	1,8	1,8	2,3	2,7	3,0	3,1	3,2	3,4
	3	0,9	1,2	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3

Таблица 2.48. Статические модули сдвига Юнга E и сдвига G нормального водорода и пара-водорода

T, К	E, МПа	G, МПа	E, МПа	G, МПа	T, К	E, МПа	G, МПа	E, МПа	G, МПа
	Нормальный водород		Пара-водород			Нормальный водород		Пара-водород	
0	343	140	333	138	6,0	257	99	255	98
1,4	329	135	314	133	8,0	235	89	235	88
2,0	310	129	309	127	10	216	76	216	76
3,0	302	120	299	118	12	197	67	196	67
4,2	284	108	281	108	13	186	61	187	61

Механические свойства. Энергия пара-водорода и нормального водорода исследованы при растяжении со скоростями $\dot{\epsilon} = 4,8 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур от 1,4 К до температуры плавления [171—175].

В табл. 2.47 и 2.48 [173] приведены данные по статическим модулям Юнга E и сдвига G , пределам прочности σ_b , текучести σ_t , относительным удлинениям, соответствующим разрушению образцов ϵ_n и пределу прочности ϵ_b .

2.6. АТОМНЫЙ ВОДОРОД

Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. Энергия диссоциации молекулы водорода на два атома составляет 4,776 эВ, энергия связи электрона с ядром атома (потенциал ионизации) равна 13,595 эВ. Нейтральный атом водорода может присоединять второй электрон, образуя отрицательный ион (H^-), или отдавать, образуя положительный ион (H^+). Энергия связи второго электрона с нейтральным атомом составляет 0,78 эВ. В случае присоединения электрона к нейтральному атому водорода выделяется энергия.

Таблица 2.49. Основные физико-химические свойства и константы атомного водорода [176]

Показатель	Значение показателя
Электронное строение атома	$1S'$
Масса атома (по шкале C_{12}) A , г-атом	1,007825
Объем атома (при температуре кипения) v_a , см ³ /г	14,4
Радиус (Боровский) свободного Н атома r_b , см	$0,78 \cdot 10^{-8}$
Ковалентный радиус атома (Полинг) в кристаллической структуре r_n , см	$0,3707 \cdot 10^{-8}$
Вандерваальсовский радиус r_v , см	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Радиус иона H^- (свободного, расчетный) r_{H^-} , см	$2,08 \cdot 10^{-8}$
Радиус иона H^+ r_{H^+} , см	10^{-13}
Радиус иона в кристаллах, см	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Среднее время жизни электровозбужденного атома ¹⁾ τ , с	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Электроотрицательность атома по шкале Полинга	2,2
Сродство к электрону $\text{H} + e = \text{H}^-$:	
Эв	-0,747
Дж/моль	$-0,721 \cdot 10^5$
Потенциал ионизации $\text{H} = \text{H}^+ + e$, эВ	13,595
Энтальпия гидратации атома водорода, кДж/моль	4,1868
Теплоемкость ²⁾ C , кДж/(моль·К)	20,80
Изменение энтальпии при образовании атома из молекулярного водорода ³⁾ $\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	217,98
Стандартное значение энтропии ⁴⁾ S_{298}^0 , кДж/(моль·К)	0,1146
Атомный инкремент магнитной восприимчивости χ , м ³ /г-атом	-2,93

¹⁾ Соответствует переходу $1^2S_{1/2} - 2P_{3/2} (1/2)$, длина волны поглощенного излучения $1216 \cdot 10^{-10}$ м. ²⁾ Теплоемкость не зависит от температуры. ³⁾ Для ионов H^+ и H^- $\Delta H_{f, 298}^0 = -1536,2$ и $125,08$ кДж/моль соответственно; $S_{298}^0 = 0,10884$ кДж/(моль·К).

Таблица 2.50 Полное теплосодержание $I_{\text{п}}$ атомного водорода [181]

Т, К	$I_{\text{п}}$		Т, К	$I_{\text{п}}$		Т, К	$I_{\text{п}}$	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
300	218 198	108 236	2300	259 798	128 872	4200	299 318	148 476
400	220 278	109 268	2400	261 878	129 904	4300	301 398	149 507
500	222 358	110 300	2500	263 958	130 935	4400	303 478	150 539
600	224 438	111 332	2600	266 038	131 967	4500	305 558	151 571
700	226 518	112 363	2700	268 116	132 998	4600	307 638	152 603
800	228 598	113 395	2800	270 198	134 031	4700	309 718	153 634
900	230 678	114 427	2900	272 278	135 062	4800	311 798	154 666
1000	232 758	115 459	3000	274 358	136 094	4900	313 878	155 698
1100	234 838	116 490	3100	276 438	137 126	5000	315 958	156 730
1200	236 918	117 522	3200	278 518	138 158	5100	318 038	157 762
1300	238 998	118 554	3300	280 598	139 190	5200	320 118	158 793
1400	241 078	119 586	3400	282 678	140 221	5300	322 198	159 825
1500	243 158	120 618	3500	284 758	141 253	5400	324 278	160 857
1600	245 238	121 649	3600	286 838	142 285	5500	326 358	161 889
1700	247 318	122 681	3700	288 918	143 317	5600	328 438	162 920
1800	249 398	123 713	3800	290 998	144 348	5700	330 518	163 952
1900	251 478	124 745	3900	293 078	145 380	5800	332 598	164 984
2000	253 557	125 776	4000	295 158	146 412	5900	334 678	166 016
2100	255 638	126 808	4100	297 238	147 444	6000	336 758	167 048
2200	257 718	127 840						

Свойства атомного водорода. Предельная эквивалентная электропроводимость иона H^+ в воде κ характеризуется следующими данными [176]:

$t, ^\circ\text{C}$	0	5	15	18	25	45	55	100
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$	225	250	301	315	350	441	483	630

В случае отщепления электрона от атома водорода остается его ядро — протон. Размер ядра атома водорода $0,1 \cdot 10^{-12}$ см, для ядер других элементов (после отщепления от атома всех валентных электронов) — в пределах $(0,2-3,3) \cdot 10^{-8}$ см. Основные свойства и константы атомного водорода представлены в табл. 2.49, данные о теплосодержании — в табл. 2.50.

Имеются предположения, что атомный водород может находиться в сверхтекучем состоянии [177]. Реакция диссоциации молекулы водорода эндотермична и протекает с большим поглощением тепла [178]:



Парциальный состав (содержание водорода C_{H_2}) и степень диссоциации водорода N в зависимости от температуры при 0,101 МПа представлены ниже [179, 180]:

$T, \text{К}$	300	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000
$C_{\text{H}_2}, \%$	10^{-34}	0,0009	0,081	1,25	7,85	28,2	62,2	95,5
N	$2,56 \cdot 10^{-34}$	—	$1,22 \cdot 10^{-3}$	—	0,0903	—	0,625	0,950

Константа равновесия газовых реакций атомного водорода определяется уравнением

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,57} \left[\frac{\Delta(G^0 - H_0^0)}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right], \quad (2.12)$$

где $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$.

Термодинамические функции Дебая $D \left[- (G^0 - H_0^0)/T \right]$ в Дж/(моль · К) для атомного водорода имеют следующие значения [176]:

$T, \text{ К}$	298,15	500	800	1000
D	93,822	104,571	114,340	118,976
$T, \text{ К}$	1500	2000	3000	5000
D	127,407	133,385	141,8146	152,4332

Другие функции Дебая имеют следующие значения: $(H_T - H_0)_{298} = 6,196$ кДж/кмоль; $\Delta H_{f,0}^0 = 216,028$.

Атомный водород при комнатной температуре (25 °С) восстанавливает ряд металлических оксидов, сульфиды, галогены, образует водородные соединения с серой, мышьяком, фосфором, с молекулярным кислородом дает пероксид водорода (реакция должна протекать при низкой температуре, в противном случае образуется вода).

Получение атомного водорода. Наиболее широкое применение приобрел способ получения атомного водорода при пропускании тихих электроразрядов через молекулярный водород под давлением 13,3—66,5 Па [182 ÷ 184]. В качестве источника атомного водорода используют также вещества, отщепляющие при их облучении атомы водорода. Например, при облучении ультрафиолетовым светом иодистого водорода происходит реакция с образованием атомного водорода:



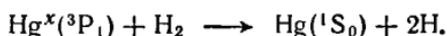
Для получения атомного водорода применяется также метод термической диссоциации молекулярного водорода на платиновой, палладиевой или вольфрамовой проволоке, нагретой в атмосфере водорода при давлении менее 1,33 Па. Диссоциации водорода на атомы можно достигнуть и при использовании радиоактивных веществ [185].

Термическая диссоциация водорода — это автокаталитическая реакция, протекающая по схеме [186]:



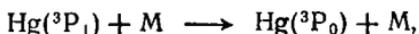
где А — какая-либо частица, атом или молекула.

Атомный водород образуется также в результате сенсibilизированных реакций, реагенты которых при добавлении светопоглощающего вещества становятся чувствительными к излучению в спектральной области этого вещества. Например, известно, что водород поглощает свет лишь в далекой ультрафиолетовой области спектра, поэтому получение возбужденных молекул водорода обычным оптическим способом затруднено. Но если в водород или его смесь с другим газом, например с азотом или парами воды, ввести пары ртути и далее эту смесь подвергнуть облучению ртутной кварцевой лампой, то в результате поглощения атомами ртути излучения, соответствующего резонансной линии $2537 \cdot 10^{-8}$ см, в смеси образуются возбужденные атомы ртути $\text{Hg}^x(^3\text{P}_1)$, которые, взаимодействуя с молекулой водорода, расщепляют его на атомы [187, 188]:



При низких давлениях выход атомного водорода растет в присутствии азота или паров воды. Связано это с появлением долгоживущих метаста-

бильных атомов ртути, вследствие чего вероятность взаимодействия с водородом увеличивается. Метастабильные атомы возникают в результате реакции



где М — обозначает азот или водяной пар.

Известен способ получения атомного водорода в высокочастотном электрическом разряде с последующим вымораживанием молекулярного водорода

Хранение и стабилизация атомного водорода. Известен так называемый матрично-изолированный способ хранения свободных атомов водорода [188]. Атомы водорода захватываются инертным твердым телом, находящимся при криогенной температуре. Для этого атомный водород, полученный в газообразном состоянии, необходимо быстро сконденсировать и захватить вымораживанием в узлы или межузловые места криогенной инертной кристаллической решетки. Свободные атомы водорода можно также сохранять локальным методом, при котором диссоциация молекулы водорода происходит исключительно в заранее приготовленной матрице. Чтобы избежать рекомбинации атомного водорода, его необходимо стабилизировать. Стабилизация достигается при очень низких температурах (0,1—0,5 К) и очень сильных магнитных полях (5—10 Т), которые могут создаваться сверхпроводящими магнитами [189, 190].

При хранении в атомном водороде протекают процессы рекомбинации атомов в молекулы. Для стабилизации атомного водорода необходимо, чтобы спины электронов были параллельными. Установлено, что этого можно достигнуть с помощью мощных магнитных полей — порядка 70—100 кГа. В настоящее время имеются технические возможности получать магнитные поля до 200 кГа.

Использование атомного водорода. Прежде всего атомный водород является ускорителем химических реакций. В частности, реакция горения водорода в кислороде в присутствии небольших количеств свободных атомов водорода протекает полнее и заканчивается быстрее. Дело заключается в том, что благодаря наличию активных центров в зоне химической реакции снижается среднее значение потенциала активации. Высокая реакционная способность атомов водорода приводит к тому, что они определяют механизм реакции окисления и ее скорость. Энергетически это связано с тем, что энергия, использованная на диссоциацию молекул водорода, в виде тепла возвращается обратно в процесс. Поэтому использование атомного водорода благоприятно сказывается на рабочем процессе двигателей внутреннего сгорания.

При рекомбинации атомного водорода по уравнению $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + 22 \cdot 10^5$ кДж/кг выделяется тепла в 17 раз больше, чем при сжигании молекулярного водорода по уравнению $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 1,3 \cdot 10^4$ кДж/кг. Это открывает возможности использования атомного водорода в качестве однокомпонентного горючего.

2.7. ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Физико-химические свойства. Ввиду малого размера молекулы и высокой диффузионной способности газообразный водород способен проникать в решетку твердого металла или сплава и закрепляться в определенных местах ячейки кристалла. Для многих металлов возможная степень насыщения во-

дородом так велика, что концентрация водорода в единице объема гидрида существенно выше, чем в случае жидкого водорода.

Физико-химические свойства гидридов довольно хорошо коррелируют с группами периодической системы, к которым принадлежат исходные металлы. Щелочные металлы и их сплавы дают солеподобные гидриды, в которых водород играет роль аниона. Все они относительно стабильны. Давление диссоциации этих гидридов достигает 0,1 МПа при следующих температурах: лития 894; натрия 421; калия 428, рубидия 364; цезия 389 °С.

Щелочноземельные металлы и их сплавы образуют гидриды, которые характеризуются высоким содержанием водорода: у гидрида бериллия — 15,6 % (масс.), магния — 7,65 % (масс.). Гидриды трех остальных редкоземельных металлов значительно более стабильны, чем MgH_2 . Диссоциация CaH_2 происходит при температуре 1074 °С; SrH_2 при 992 °С; BaH_2 при 943 °С Среди сплавов редкоземельных металлов описано много важных гидридов и особенно сплавов типа AB_5 , где А — редкоземельный элемент, В — не образующий гидрида переходный элемент, обычно никель или кобальт, например, $LaNi_5 \dots H_2$; $LaCo_5 \dots H_2$. Редкие земли очень дороги, однако технические смеси редких земель — мишметаллы — могут представлять значительный интерес.

Гидрид алюминия содержит 10 % водорода и разлагается при относительно низкой температуре (несколько выше 100 °С), однако его получение, так же как и гидрида бериллия, очень сложно. Титан, цирконий, гафний и их

Таблица 2.51. Бинарные соединения водорода (гидриды) ¹⁾ [98]

Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VIII	V	VI	VII
	Твердые гидриды при температуре 20 °С							Газообразные гидриды при температуре 20 °С		
2	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	C _n H _m	—	—	—	NH ₃	H ₂ O (ж)	HF
3	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	—	—	—	PH ₃	H ₂ S	HCl
4	KH	CaH ₂	ScH _{<3}	TiH _{<2}	VH _{<1}	CrH _{<2}	FeH ₂ , CoH ₂ , NiH ₂	—	—	—
	CuH	ZnH ₂	Ga ₂ H ₆	GeH ₄	—	—	—	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
5	RbH	SrH ₂	YH _{<3}	ZrH _{<2}	NbH _{<1}	—	PdH _{<1}	—	—	—
	AgH	CdH ₂	InH ₃	ZnH ₄	—	—	—	SbH ₃	H ₂ Te	HI
6	CsH	BaH ₂	—	HfH _{<2}	TaH _{<1}	—	—	—	—	—
	AuH	HgH ₂	TeH ₃	PbH ₄	—	—	—	BiH ₃	H ₂ Po	—

¹⁾ Не все перечисленные здесь вещества являются стехиометрическими соединениями, что отражено формулами (например, $ScH_{<3}$, $VH_{<1}$). Элементы периодической системы, для которых вообще не указана формула гидрида, не образуют устойчивых бинарных соединений с водородом

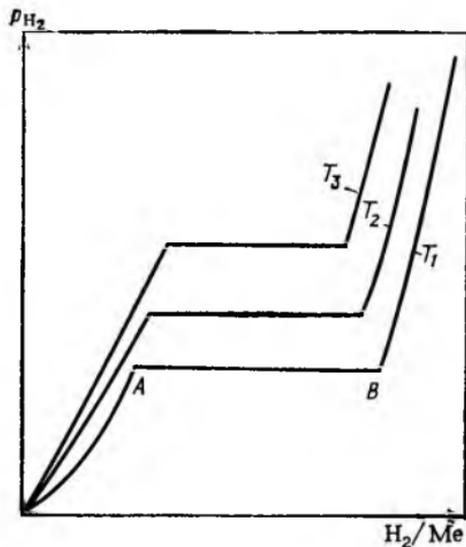


Рис. 2.17. Изотермы ($T_1 - T_3$) в координатах давление P — состав H_2/Me в типичных системах $H_2 - Me$

сплавы мало пригодны для обратимого хранения водорода. Однако многие их сплавы реагируют с водородом, давая тройные гидриды, некоторые из которых можно использовать для хранения водорода, например интерметаллическое соединение $TiFeH_x$, каждая молекула которого поглощает почти два атома водорода.

Особенностью гидридов ванадия, ниобия, тантала и их сплавов является чувствительность стабильности этих гидридов к небольшим количествам металлических примесей к исходным металлам.

Следуя этим путем можно в зависимости от количества этих примесей получить спектр гидридов с различными $P - T$ -характеристиками, как и в случае, например, AB_x -сплавов. Палладий, уран, торий и их сплавы имеют пока научный интерес, хотя гидрид урана UH_3 практически использовался в качестве источника водорода для ряда экспериментальных целей. Он разлагается при температуре $430^\circ C$, при этом получается очень чистый водород.

В табл. 2.51 представлены известные бинарные соединения водорода, расположенные по группам элементов периодической системы. В табл. 2.52 [191] дана характеристика некоторых гидридов

Соотношение температура — давление — состав. Металлы могут поглощать значительное количество водорода, а затем при незначительных изменениях условий возвращать его обратно, при этом большая часть возвращаемого водорода выделяется при примерно постоянном давлении. Это обусловлено тем, что в данном случае происходит не растворение водорода в металле, а идет обратимая химическая реакция [192, 195] На рис. 2.17 представлено идеализированное поведение металл-водородной системы. На этом

Таблица 2.52. Сравнительные характеристики некоторых гидридов металлов с высоким содержанием водорода

Гидрид	Содержание водорода		Водородная емкость, $\frac{см^3 H_2}{г гидрида}$	Плотность, $г/см^3$	
	$\frac{10^{22} \text{ атом H}}{см^3 \text{ гидрида}}$	% (масс.)		гидрида	водорода, парциальная
LiH	5,87	12,60	1615	0,77	0,097
CaH ₂	5,47	4,75	560	1,91	0,091
	7,31	4,25	500	2,86	0,121
	9,05	4,04	486	3,75	0,153
TiH ₂	7,78	3,26	378	3,96	0,129
ZrH ₂	7,25	2,15	246	5,60	0,121
H ₂ (ж)	4,20	100	—	0,071	0,07

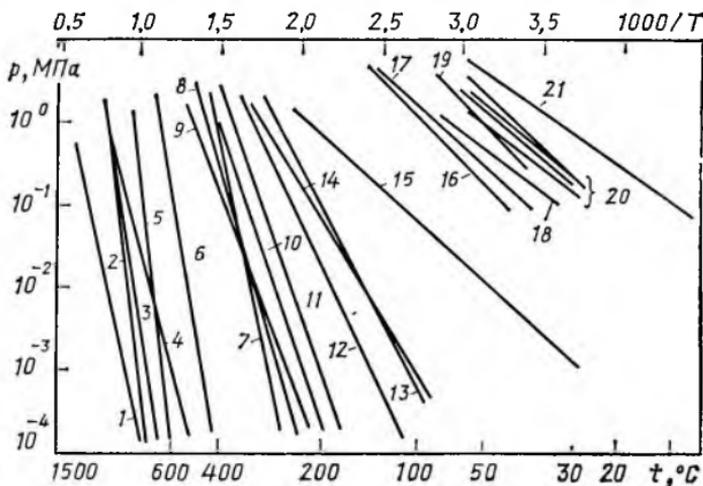


Рис. 2.18. Зависимость равновесного давления паров водорода p от температуры t для гидридов:

1—La·LaH₂; 2—Ca·CaH₂; 3—Sr·SrH₂; 4—Ba·BaH₂; 5—Li·LiH; 6—Ti·TiH₂; 7—K·KH; 8—Na·NaH; 9—U·UH₃; 10—Cs·CsH; 11—Rb·RbH; 12—Mg·MgH₂; 13—Mg₂Cu·MgH₂ + MgCu₂; 14—Mg₂Ni·Mg₂NiH₄; 15—Pd·PdH_{0,8}; 16—VNb·H; 17—NbH·NbH₂; 18—LaNi₅H; 19—VH·VH₂; 20—FeT·H; 21—MnNi₅H

рисунке изображена зависимость равновесного давления от состава. На первом участке — от начала координат до точки A — существует истинный раствор, и зависимость давления от состава описывается приблизительно параболой $P = K (H/M)^2$. Это соответствует закону Генри для диссоциации растворенного вещества. Между точками A и B существует насыщенный раствор с составом $(H/M)_A$ и гидридная фаза с составом $(H/M)_B$. За точкой B давление возрастает, при этом изменяется состав гидридной фазы. Кривые $T_1 - T_3$ показывают влияние повышения температуры на соотношение давление — состав.

При заданной температуре гидрид находится в равновесии с водородом при его определенном парциальном давлении. Каждому гидриду отвечает определенная диаграмма состав — давление — температура. Для каждого гидрида, следовательно, существует серия изобар давление — температура. На рис. 2.18 дано соотношение давление — температура для ряда гидридов. Если водород удаляется из системы, разложение происходит до тех пор, пока давление водорода достигнет равновесного значения.

Равновесное давление является не только функцией температуры, но, как было указано, также функцией концентрации водорода в твердой фазе. Это давление не является обычно постоянным, как в стехиометрических соединениях, например, типа хлоридов, и его можно менять в относительно широких пределах. Путь, по которому давление диссоциации гидрида изменяется вместе с составом твердой фазы, показан на рис. 2.17 [193] для идеализированного случая систем $M-H_2$. По мере того как водород поглощается металлом и соотношение H/M растет, равновесное давление повышается круто до точки A . От этой точки твердая фаза представляет собой раствор водорода в металле в большей степени, чем химическое соединение. При более высоких концентрациях водорода появляется вторая фаза, имеющая состав B . Добавление водорода не приводит к повышению равновесного

Таблица 2.53. Энтальпия ΔH_F^0 и энтропия ΔS_F^0 образования некоторых гидридов при 25 °С [195, 193, 194]

Исходный и конечный продукты	ΔH_F^0 , кДж/моль	ΔS_F^0 , кДж/(моль $H_2 \cdot K$)
Li—LiH	—180,87	—157,38
Na—NaH	—113,04	—
K—KH	—113,88	—
Mg—MgH	—74,52	—135,23
$Mg_2NiH_{0,3}$ — $Mg_2NiH_{4,2}$	—64,48	—121,42
Ca—CaH ₂	—174,59	—127,28
Al—AlH ₃	—11,30	—129,37
La—LaH ₂	—207,66	—
Ge—GeH ₂	—205,99	—
LaNi ₅ —LaNi ₅ H ₈	—31,82	—108,86
Ti—TiH _{1,97}	—125,18	—125,60
TiFeH _{0,1} —TiFeH _{1,0}	—28,05	—104,67
Zr—ZrH ₂	—163,28	—
V—VH _{0,2}	—64,06	—78 71
VH _{0,9} —VH _{2,0}	—40,19	—142,35
U—UH ₃	—84,57	—121,00

давления до тех пор, пока вся твердая фаза не достигнет данного состава. Дальнейшее обогащение твердой фазы водородом требует резкого повышения давления. Кривые, обозначенные как T_2 и T_3 , на том же рисунке показывают влияние повышения температуры на давление разложения. Части кривых, параллельные оси абсцисс («плато»), редко бывают строго горизонтальными, особенно в сплавах. Наличие температурного градиента в образце гидрида во время процессов сорбции и десорбции может приводить к наклону «плато». В идеализированном графике не учтено и явление гистерезиса в периодических процессах поглощения и отдачи водорода. Величина гистерезисного эффекта может изменяться в довольно широких пределах. При гистерезисе изотерма давление—состав, описывающая систему, к которой добавляется водород, выше, чем изотерма десорбции.

Термодинамика и кинетика гидридообразования. Из наиболее важных свойств гидридов следует отметить экзотермичность процесса поглощения водорода с образованием гидрида, т. е. процесс сопровождается выделением тепла.

Теплота, выделяемая при образовании гидридов, как следует из данных табл. 2.53, лежит в пределах от 16,7 до 209,3 кДж/кмоль H_2 . Естественно, чтобы водород выделился из гидрида, необходимо затратить тепло; при этом тепло должно быть соответствующего потенциала, чтобы обеспечить энтальпию диссоциации гидрида. Теплота образования гидридов ΔH может быть вычислена по температурной зависимости давления разложения или калориметрически [193, 194]. Гидриды, которые имеют высокое давление разложения при низких температурах, характеризуются, как правило, относительно малым значением теплоты образования.

Таблица 2.54. Теплота сгорания некоторых простых гидридов в кислороде [197]

Гидрид	Теплота сгорания, кДж		
	на 1 моль гидрида	на 1 кг гидрида	на 1 кг стехиометрической смеси гидрида и кислорода
LiH	361,99	47 101	15 638
NaH	325,94	12 531	7 519
BeH ₂	836,94	75 877	19 448
MgH ₂	770,54	29 266	13 209
B ₂ H ₆	2012,47	72 674	16 270
B ₁₀ H ₁₄	7980,46	65 247	16 827
Al ₂ H ₃	1188,63	39 620	15 240
CH ₄	802,86	50 053	10 032
C ₂ H ₄	1323,87	47 194	10 668
Парафиновые углеводороды C ₆ -C ₁₆	—	43 960—44 800	9420—9546
Олефиновые углеводороды C ₈ -C ₁₆	—	43 895—44 170	9240—10 048
Нафтеновые углеводороды C ₈ -C ₁₆	—	43 375—43 460	9420—9588
Ароматические углеводороды C ₈ -C ₁₂	—	41 520—40 165	9546—9630
SiH ₄	1419,32	43 434	14 507
NH ₃	316,94	18 610	7725
N ₂ H ₄	534,44	16 663	8344

Таблица 2.55. Газопроизводительность некоторых гидридов и металлов [196, 197]

Вещество	Плотность, г/см ³	Расход водорода в дм ³ на гидролиз	
		1 кг вещества (0 °C и 0,101 МПа)	1 дм ³ гидридов
LiH	0,82	2820	2300
Li ₃ NH ₄	0,67	4130	2767
LiAlH ₄	1,01	2359	2382
NaBH ₄	1,074	2370	2546
BeH ₂	—	4062	—
MgH ₂	—	1708	—
CaH ₂	1,70	1064	910
B ₂ H ₆	—	4864	—
Al(BH ₄) ₃	0,559	3761	2100
Li с водой	0,534	1610	860
Mg с кислотой	1,74	920	1600
Al со щелочью	2,70	1240	3220
Zn с кислотой	7,139	342	2320
Si со щелочью	2,32	1598	3665

Скорость реакции образования гидридов зависит от ряда факторов, в том числе от природы системы. Так, некоторые титан-кобальтовые сплавы взаимодействуют с водородом очень быстро (даже в форме брусков), магний более медленно (даже в виде порошка). Необходимо также отметить, что все гидридообразующие металлы за исключением палладия имеют к кислороду большее сродство, чем к водороду, и обычно покрыты оксидной пленкой. Так как образование гидрида зависит от состояния сорбирующей поверхности металла, эта поверхность должна быть свободна от оксидной пленки и возможно более «разрыхлена», например в результате проведения серии циклов гидрирование — дегидрирование. Таким образом, повторное использование металла или сплава в процессе ведет к его активации и росту скорости образования гидрида. Процесс гидрирования может быть ускорен прибавлением к гидрируемому металлу кагалитических добавок. Например, образование гидрида магния ускоряется в присутствии никеля.

Гидриды обладают значительной теплотой сгорания, и выдерживают в этом отношении сравнение с лучшими углеводородными горючими. Это хорошо видно из табл. 2.54, где представлены термодинамические свойства и теплоты сгорания металлических гидридов по сравнению с метаном и другими углеводородами, а также такими жидкими гидридами, как аммиак и гидразин, используемыми в качестве жидкого горючего.

Содержание водорода в гидридах. Известно применение гидридов в качестве газообразователей при их реакциях с водой. В этом случае получается

Таблица 2.56. Содержание водорода в некоторых гидридах при 20 °C [197, 194, 195]

Соединение (сплав)	Плотность, г/см ³	Содержание водорода, % (масс.)	Объемная плотность ¹⁾ , N · 10 ²²	Соединение (сплав)	Плотность, г/см ³	Содержание водорода, % (масс.)	Объемная плотность ¹⁾ , N · 10 ²²
H ₂	0,0763 (при -260 °C)	100	4,593	AlH ₃	1,48	10,10	8,9
				V ₁₀ H ₁₄	0,92	11,53	6,39
				V ₂ H ₆	0,44	21,80	5,77
H ₂ (при 10 МПа)	8,2 · 10 ⁻⁵	100	0,49		(-94,5 °C)		
CaH ₂	1,90	4,31	4,91	N ₂ H ₄	1,004	12,58	7,56
MgH ₂	1,40	7,60	6,70	Керосин	0,803	14,70	6,77
LiH	0,82	12,68	6,23	H ₂ O	0,998	11,19	6,71
NaH	1,40	4,20	2,30	NH ₃	0,60	17,70	6,50
Ti-I _{1,75}	3,91	3,53	8,26	Mg ₂ NiH _{4,2}	2,60	3,80	5,90
CeH ₃	5,50	2,10	7,00	FeTiH _{0,14} ←	—	1,52	5,50
ZrH _{1,92}	5,67	2,07	7,07	← FeTiH _{1,74}			
UH ₃	11,00	1,30	8,30	LaNi ₅ H _{6,7}	8,25	1,54	7,58
LaH _{2,76}	5,83	1,96	6,86	TiFeH _{1,93}	5,47	1,80	6,00
VH ₂	4,50	2,08	11,37	LiAlH ₄	0,91	10,6	5,74

1) Число атомов водорода в 1 см³ вещества

удвоенное количество водорода по сравнению с содержанием его в молекуле самого гидрида (табл. 2.55). Это гораздо больше, чем газопроизводительность металлов, обычно применяемых для получения водорода. К тому же в случае гидридов не нужно применять кислот и щелочей.

В качестве источника водорода могут применяться и сами гидриды (без использования воды) при их нагревании. В табл. 2.56 показано содержание водорода в некоторых металлических гидридах по сравнению с содержанием водорода в жидких гидридах — гидразин, аммиак, керосин и вода [197, 194]. Концентрация водорода на единицу объема, как это видно из таблицы, в гидридах металлов даже больше, чем у жидкого водорода. Например, гидрид титана TiH_2 содержит $1,7 \text{ дм}^3\text{H}_2/\text{см}^3$.

Наибольшее массовое содержание водорода имеют гидриды щелочных металлов (LiH — до 12,6 %). Они образуются непосредственно взаимодействием металла с водородом. Но скорость разложения таких гидридов невелика. Гидриды Al, Be, B, имеющие ковалентную связь, разлагаются легко и при невысокой температуре, но не получают прямым воздействием водорода на металл. Переходные металлы обычно образуют температуростойчивые гидриды, поэтому также не могут быть использованы в качестве аккумуляторов водорода [198].

2.8. ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ВОДОРОДА

Сжижение водорода достигается обычно многоступенчатым охлаждением в каскадных установках, для которых расход энергии меньше, чем в других. Но для ожижения водорода могут использоваться различные холодильные циклы, основанные как на эффекте дросселирования (эффект Джоуля — Томпсона), так и на расширении водорода с производством внешней работы в расширительной машине-детандере. При этом должны учитываться некоторые специфические свойства водорода, а именно: 1. В отличие от других газов водород при обычной температуре имеет отрицательный дроссель-эффект, т.е. при расширении нагревается. Для получения положительного дроссель-эффекта сжатый водород должен быть предварительно охлажден до температуры ниже температуры инверсии (около 200 К). Это обычно достигается охлаждением до температуры ниже 80 К испаряющимся жидким азотом (в специальных теплообменниках);

2. Водород при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) является смесью двух модификаций: 75 % орто-водорода и 25 % пара-водорода. При температуре ожижения (20,4 К) равновесное содержание пара-формы составляет 99,82 %. Термическое равновесие не зависит от давления. Процесс перехода орто-формы в пара-форму протекает спонтанно и сопровождается выделением тепла в количествах, в 1,15 раза превышающих теплоту испарения водорода. Переход от орто- к пара-водороду является экзотермическим процессом (704 кДж/кг), поэтому подведенного тепла более чем достаточно для испарения жидкого водорода (теплота испарения 448 кДж/кг). Открытие взаимного превращения орто- и пара-водорода и разработка катализаторов для поддержания равновесия в жидкой фазе в процессе ожижения сделали возможным крупномасштабное производство жидкого водорода.

В жидкой фазе орто-пара-конверсия водорода в отсутствие катализатора происходит со скоростью 1 % в час. Поэтому после ожижения нормального

водорода за счет выделения теплоты при конверсии за 1 сут испаряется 18 % сжиженного водорода, за неделю 50 % [44]. Во избежание больших потерь жидкого водорода необходимо до его подачи на хранение осуществить орто-пара-конверсию. На промышленных установках для ожижения водорода имеются конверторы, предназначенные для орто-пара-конверсии водорода в присутствии катализатора, позволяющего получать жидкий параводород концентрацией 92—98 %. В качестве катализаторов используют: хром-никелевый катализатор, активный уголь; катализатор, содержащий 30—35 % Cr_2O_3 , нанесенный на Al_2O_3 ; оксид никеля, нанесенный на глинозем; сплав серебра с палладием; чистый рутений; гидроксиды металлов [103]. Сернистые соединения и хлор действуют на катализаторы орто-пара-конверсии как необратимые яды; временно действующими ядами являются: метан, оксид углерода, этилен. От всех этих ядов водород, идущий на орто-пара-конверсию, должен быть тщательно очищен [103].

Кроме того, наличие примесей в газообразном водороде может нарушить работу различных систем ожижителя. Безусловно недопустимо наличие в жидком водороде частиц твердого кислорода, в частности по условиям техники безопасности. Поэтому во всех методах ожижения водорода предусмотрена тонкая очистка газообразного водорода до содержания примесей менее 10^{-4} %, а также орто-пара-конверсия водорода до состава с содержанием 95 % $n\text{-H}_2$ или даже выше — вплоть до равновесного содержания, соответствующего точке кипения водорода, содержащего 99,8 % $n\text{-H}_2$.

Теоретически минимальная работа ожижения водорода в обратимом процессе при орто-пара-конверсии, протекающей равновесно на катализаторах, численно равна эксергии водорода в сжиженном состоянии:

$$L_{\text{мин}} = (H_n - H_k) - T_0 (S_n - S_k),$$

где индексы n — начальное и k — конечное состояние системы; T_0 — температура окружающей среды (высокотемпературного источника теплоты в холодильном цикле).

Однако на различных стадиях орто-пара-конверсии в цикле сжижения минимальная работа ожижения будет разная. Равновесная конверсия в процессе ожижения может быть достигнута в одну стадию (сразу конечное содержание $n\text{-H}_2$) и в несколько стадий (промежуточные стадии и конечная стадия). Теоретические данные о минимальной работе ожижения водорода нормального исходного состава при 0,101 МПа и 300 К до точки нормального кипения (20,23 К) приведены в табл. 2.57 [92, 199]. Однако общие затраты энергии на ожижение в реальных условиях выше указанной минимальной работы ожижения и связаны с принятым циклом ожижения, с нарастанием в этих циклах «совершенства».

Примеры идеальных циклов ожижения (по степени нарастания их совершенства): a — цикл с простым дросселированием сжатого газообразного водорода, предварительно охлажденного до температуры 80 К; b — цикл с простым дросселированием в две стадии сжатого водорода, предварительно охлажденного до 80 К; v — комбинированный цикл с детандером, работающим при температуре ниже 80 К.

Необходимые общие расходы энергии на ожижение 1 кг газообразного водорода в указанных циклах при условии идеального изотермического сжатия, идеального теплообмена, достижения равновесия процесса орто-пара-

Таблица 257. Минимальная работа ожигения водорода нормального исходного состава при давлении 0,1013 МПа и температуре 300 К

Конечный состав	Процесс конверсии	Стадия конверсии	Работа ожигения	
			кДж/г	кВт·ч/кг
Равновесный при 20, 23 К	Равновесный 1 стадия + + равновесный 5 стадий	Непрерывная 80 К + непрерывная	14,28	3,966
			14,42	4,006
	80—65—50—35—20, 23 К	15,25	4,237	
	4 стадии 80—60—40—20, 23 К	15,56	4,323	
	3 стадии 80—50; 20, 23 К	15,74	4,372	
Равновесный при 80 К (48,54% n-H ₂) Нормальный (25% n-H ₂)	2 стадии 80—20, 23 К	17,53	4,870	
	1 стадия 20, 23 К	19,36	5,377	
	1 стадия 80 К	12,55	3,486	
	Нет конверсии	—	12,09	3,486

Таблица 258. Общие затраты энергии на ожигение 1 кг газообразного водорода (идеальные условия)

Стагья расхода	Цикл производсва		
	а	б	в
Общий расход энергии на 1 кг жидкого водорода, кВт·ч	17,3	12,1	6,65
Расход жидкого азота на 1 кг жидкого водорода, кг	14,8	12,5	8,50

Таблица 259. Расход энергии на получение жидкого водорода разного состава¹⁾ на установках производительностью 1—100 т/ч

Показатель	Производительность, т/ч					
	1—2		5—10		30—100	
Состав получаемого жидкого водорода, % n-H ₂	48,5	95,0	48,5	95,0	48,5	95,0
Расход энергии на получение 1 кг жидкого H ₂ :						
кВт·ч	25	28	12,5	18,0	9,15	11,7
МДж	90,0	100,0	45,0	64,5	32,9	42,0

¹⁾ Данные по затратам носят ориентировочный характер и могут колебаться в зависимости от условий работы установки.

Таблица 2.60. Потребная мощность холодильных машин на 1 Вт холодопроизводительности для ожижения различных газов [44, 108, 202]

Газ	Температура конденсации, К	Потребная мощность, Вт/Вт холодопроизводительности	
		идеальный цикл Карно	фактические производственные затраты
He	4,02	70	620
H ₂	20,4	11,5—13,6	78
N ₂	77,3	2,65	14
CH ₄	112,2	2,3	13

конверсии и с учетом затрат на ожижение необходимого количества азота, обеспечивающего начальное охлаждение, приведены в табл. 2.58. Практические энергозатраты на получение жидкого водорода в промышленных установках значительно выше теоретических и общих идеальных затрат. Они зависят от совершенства установок, стабильности их работы, выбора цикла охлаждения, мощности установки, конечного состава получаемого водорода (табл. 2.59) [103, 200, 201, 92].

Ввиду низкой температуры конденсации водорода и связанным с этим низким КПД холодильных машин ожижение водорода требует существенных энергетических затрат, значительно больших, чем, например, для ожижения метана. Необходимые мощности холодильных машин на 1 Вт холодопроизводительности для ожижения различных газов по сравнению с водородом приведены в табл. 2.60 [108].

Примерная структура (в %) стоимости производства жидкого водорода на установках с суточной производительностью 1000—2500 т приведена ниже (расчет сделан с учетом колебания стоимости жидкого водорода, получаемого на основе конверсии природного газа, в пределах 0,30—0,40 долл/кг по курсу 1978 г.):

Сырье (уголь)	6,8
Производство газообразного водорода	29,2
Трубопровод длиной 1800 км для газообразного водорода	6
Ожижение	48
Хранение жидкого водорода	10
Общая стоимость (0,28 долл. за 1 кг)	100

Энергетические затраты в широко распространенных промышленных установках ожижения водорода составляют 61—90 МДж (17—25 кВт·ч) на 1 кг жидкого 95 %-ного пара-водорода [203], что составляет примерно 28 % его энергетического содержания [204]. Рекомендуемые на перспективу промышленные системы ожижения водорода будут расходовать 0,89 кВт·ч на ожижение 1 м³ H₂. В пересчете на эквивалентную теплоту сгорания это в 5,5 раза больше, чем в случае ожижения метана. Расход энергии на охлаждение водорода до 65 К составляет 2,25 кВт·ч на килограмм водорода.

В 1952 г. самой крупной установкой по ожижению водорода был водородный ожижитель производительностью 454 кг/сут. В 1959 г. были

построены и введены в эксплуатацию четыре промышленные установки производительностью от 0,9 до 27 т жидкого пара-водорода в сутки [103]. Уровень производства жидкого водорода в США в 1975 г составлял 50—70 тыс. т (по некоторым данным до 90 тыс. т/год) [92]. В США сооружены и работают ряд установок ожижения водорода производительностью 30—50 м³ (жидкого водорода) в час и выше [205]. Крупнейшая ожижительная установка имеет производительность 60 т/сут [103]. В 1981 г. в США было произведено более 243 тыс т товарного водорода, из которых более половины — жидкий водород [92].

Расчеты, проведенные для перспективных крупнотоннажных производств, показывают, что стоимость жидкого водорода, получаемого из углеводородного сырья, снижается от 0,35 до 0,28 долл. за 1 кг при изменении суточной производительности от 1000 до 2500 т/сутки.

В типичном современном (1978 г.) [206] процессе ожижения водорода имеются три индивидуальных технологических потока: поток продукта, поток рециркулирующего водорода и поток холодного азота. Два последних потока обеспечивают охлаждение, необходимое для ожижения продукционного потока. Азот, который поставляется частично в жидком виде, а частично в виде холодного газа, обеспечивает охлаждение до 80 К. Охлаждение ниже 80 К осуществляется посредством рециркуляции водорода — за счет работы расширения. При этом используются турбины, работающие на двух температурных уровнях, и дросселирование по методу Джоуля — Томпсона для окончательного охлаждения продукта.

Для получения жидкого водорода экономически целесообразно использовать газы, содержащие не менее 25 % водорода [207]. Газы, идущие на получение водорода, должны быть подвергнуты тщательной очистке от примесей, позволяющей достигнуть остаточного содержания всех примесей в газообразном водороде порядка 10^{-8} — 10^{-7} объемн. долей. Более высокое содержание примесей может в процессе охлаждения привести к забивке аппаратов, арматуры и трубопроводов ожижительной установки [103]. В табл 2 61 [207, 103] представлены некоторые данные о методах очистки водородсодержащих газовых смесей и их эффективности для ряда примесей. Очистку от кислорода, азота, аргона, оксида углерода чаще всего проводят на активном угле или силикагеле при 80 К. Если в процессе десорбции активного угля или силикагеля, использованных для низкотемпературной очистки газообразного водорода, используют вакуум и нагрев до 373—473 К, то водород может быть очищен от примесей азота и кислорода до их остаточного содержания $2 \cdot 10^{-10}$ объемн. долей [208]. Нагрев сорбента и последующее его вакуумирование дают возможность очистить водород от метана, аргона, оксида углерода, азота до содержания этих примесей не более 1 млн^{-1} [207]. По техническим условиям, действующим в США [209], общее содержание примесей в водороде после его прохождения системы очистки должно быть не выше $5 \cdot 10^{-6}$, а содержание кислорода не выше $1 \cdot 10^{-6}$ масс. долей [103].

Параметрическими исследованиями установлено, что основное влияние на эффективность процесса ожижения оказывают содержание пара-водорода в продукте, КПД компрессора и противодавление рецикла. Важной характеристикой работы ожижительной установки является коэффициент ее использования, а также продолжительность пускового периода низкотемпературного

Таблица 2.61. Методы очистки водородсодержащих газовых смесей и их эффективность [207, 209, 103]

Метод очистки	Примеси, удаляемые в процессе очистки	Содержание примесей в газе		Рекомендуемое давление, МПа
		до очистки, % (об.)	после очистки, млн ⁻¹	
Промывка: водой горячим раствором K ₂ CO ₃ этаноламиновым раствором раствором каустика (NaOH) медноаммиачным раствором	H ₂ S, CO ₂	Выше 3	10 ⁴	Выше 2,0 Выше 0,7
	CO ₂ , H ₂ S	Выше 3	(0,5—2,0) · 10 ⁴	
	CO ₂ , H ₂ S	Выше 3	10—50	До 7,0
	CO ₂ , H ₂ S	Ниже 1,0	Единицы	До 7,0
Адсорбция: на активном угле на молекулярных ситах	CO, CO ₂ , O ₂	1,5	Единицы	Выше 1,4
	N ₂ , H ₂ S, H ₂ O, меркаптаны	Ниже 1,5	20	Выше 7,0
	CO, CO ₂	Ниже 1,5	10	Выше 0,7
	H ₂ O	—	Единицы	—
Метанирование Диффузия на палладиевых мембранах	CH ₄	—	100	—
	CO, CO ₂	Ниже 1,5	10	Любое
	Любые	Любые	Единицы	0,7—2,8
Низкотемпературная адсорбция на активном угле или силикагеле (T ≈ 80 K)	CO, N ₂ , CH ₄ , Ag, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, масла	Ниже 1,0	1—2	—

блока. Коэффициент использования установки — это отношение выданного потребителю количества жидкого водорода к ожиженному в установке. Он зависит от тепловых потерь в коммуникациях, арматуре, стационарных и транспортных танках и равен примерно 88—95 %. Пусковой период низкотемпературного блока составляет примерно 12 ч после пуска водородных компрессоров [103].

На основе работы крупнейшей в настоящее время демонстрационной установки для ожижения водорода (мощностью 60 т/сут) определено, что достижимая единичная мощность блока ожижения равна 250 т/сут. Более мощные блоки не будут экономически оправданы. Основной статьей расхода на блоке ожижения мощностью 250 т/сут является электрическая энергия (общий расход 1200 МВт). Работа ожижения составляет 45 кДж/г. При сравнении с теоретической работой ожижения, равной 10,67 кДж/г при условиях ведения процесса в данном блоке, получаем термодинамический КПД 23,7 %. КПД одного ожижителя 36,0 %. Тепловой КПД процесса ожижения равен 68,3 %.

2.9. НОРМЫ НА ТЕХНИЧЕСКИЙ ВОДОРОД

Выпускаемый промышленностью технический водород должен соответствовать ГОСТу 3022—80. В зависимости от способов получения технический водород выпускается четырех марок: А — водород, получаемый электро-

Таблица 2.62. Нормы на технический водород по маркам
(по ГОСТ 3022—80)

Наименование показателей	Нормы для марок					
	А	Б		В		
		высшего сорта	1-го сорта	высшего сорта	1-го сорта	2-го сорта
Содержание водорода в пересчете на сухой газ, % (об.), не менее	99,99	99,95	99,8	98,5	97,5	95,0
Общее содержание газов: кислорода, азота, оксида углерода, метана, диоксида углерода в пересчете на сухой газ, % (об.), не более	0,01	0,05	0,2	1,5	2,5	5,0
в том числе:						
кислорода, не более	0,01	0,05	0,2	0,3	0,4	0,5
оксида углерода, не более	Не определяется	Отсутствует	—	0,2	0,3	1,2
диоксида углерода, не более	То же	То же	—	0,2	0,2	1,0
Концентрация водяных паров при 20 °С и 0,101 МПа, г/м ³ :						
в трубопроводах и в резинотканевых газгольдерах, не более	25,0	5,0	25,0	25,0	25,0	25,0
в баллонах под давлением, не более	0,2	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание щелочи	Не определяется	Не определяется		Должен выдерживать испытание по п. 4.6 ГОСТа		
Содержание сероводорода	То же	Отсутствие		Должен выдерживать испытание по п. 4.7 ГОСТа		
Содержание хлора	»	Не определяется		Должен выдерживать испытание по п. 4.8 ГОСТа		
Содержание масла	»	То же		Должен выдерживать испытание по п. 4.9 ГОСТа		

лизом воды, Б — водород, получаемый железо-паровым способом и взаимодействием ферросилиция с раствором щелочи, В — водород, получаемый электролизом хлоридов и паровой конверсией углеводородных газов. По физико-химическим показателям технический водород должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 2.62.

Поставщик гарантирует соответствие всего поставляемого технического водорода требованиям ГОСТа 3022—80 при соблюдении потребителем условий хранения. Гарантийный срок хранения технического водорода с государственным Знаком качества — три года со дня изготовления. При истечении гарантийного срока хранения перед использованием водород должен быть проверен на соответствие требованиям стандарта.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ, АКУСТИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

3.1. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Давление насыщенных паров водорода изучалось в широком интервале температур [110]. Сводные данные для нормального водорода ($n\text{-H}_2$), параводорода ($p\text{-H}_2$) и орто-водорода ($o\text{-H}_2$) приведены в табл. 3.1—3.3, а также на рис. 3.1. По сравнению с орто-водородом, параводород имеет несколько более высокое давление насыщенных паров.

Температурная зависимость давления насыщенных паров водорода описывается следующими уравнениями (3.1)—(3.3).

1. Для температуры ниже точки кипения

$$\lg P = A + B/T + CT, \quad (3.1)$$

где P — давление; T — температура, К; A , B , C — постоянные, значения которых приведены ниже.

Постоянная	$n\text{-H}_2$	[210]	$p\text{-H}_2$	Единица измерения
	[104]		[104]	
A	6,79177	6,77587	6,76882	Па
A	1,79177	1,77587	1,76882	бар
A	4,66687	4,65097	4,64392	мм рт. ст.
B	-44,95690	-44,39470	-44,34500	—
C	0,020537	0,02072	0,02039	—

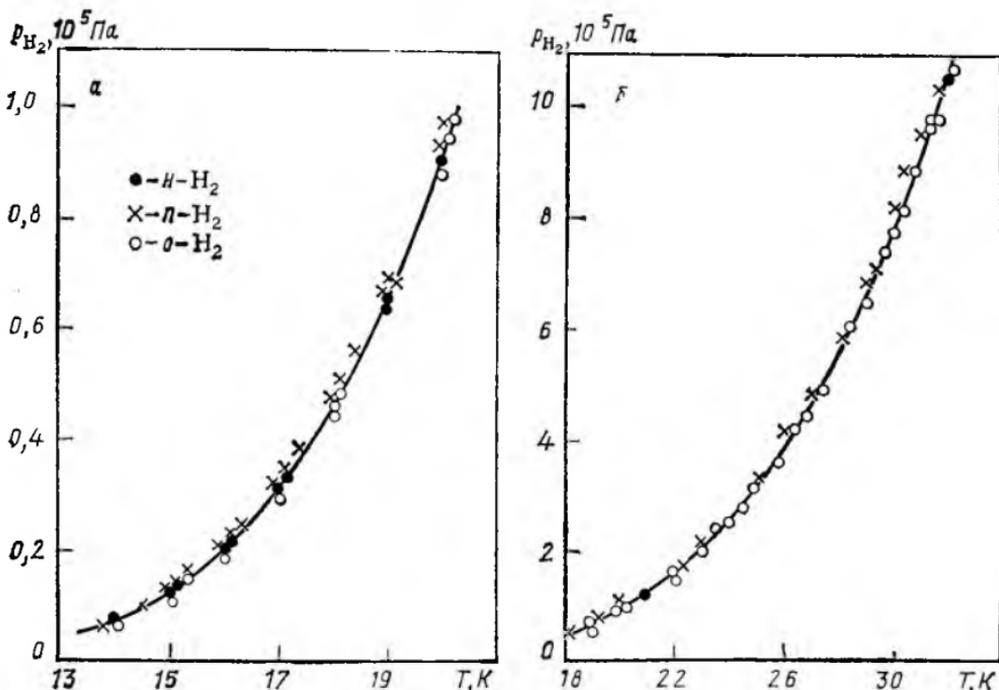


Рис. 3.1. Зависимость давления насыщенных паров водорода p от температуры T (а, б)

Таблица 3.1. Давление насыщенных паров p нормального водорода при различных температурах T

T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$	T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$	T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$
По [211]		По [211]		По [104]	
21,02	1,2117	27,54	5,2761	13,96	0,0720
21,30	1,3077	27,96	5,7141	14,00	0,0738
21,61	1,4234	27,97	5,7221	15,00	0,1266
22,09	1,6028	28,30	6,0633	16,00	0,2043
22,24	1,6813	28,89	6,7071	17,00	0,3135
22,77	1,9263	29,18	7,0537	18,00	0,4610
23,08	2,0753	29,50	7,4362	19,00	0,6542
23,54	2,3087	29,77	7,7761	20,00	0,9006
24,68	2,9910	29,99	8,0646	21,00	1,2081
24,93	3,1576	30,60	8,9077	22,00	1,5848
25,21	3,3508	31,12	9,6901	22,13	1,6405
26,32	4,1958	31,35	9,9714	23,00	2,0388
26,72	4,5330	31,72	10,5459	23,52	2,3119
27,07	4,8429	32,28	11,4495	23,57	2,3369

Таблица 3.2. Давление насыщенных паров p пара-водорода

T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$	T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$	T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$
По [215]		По [214]		По [214]	
13,82	0,0706	22,0	1,6338	31,0	9,6289
13,98	0,0777	23,0	2,0964	31,5	10,3902
14,52	0,1048	25,0	3,2894	32,0	11,1989
15,01	0,1344	26,0	4,0357	32,5	12,0574
15,35	0,1491	27,0	4,8929	32,6	12,2358
16,29	0,2440	28,0	5,8692	32,7	12,4160
17,43	0,3884	29,0	6,9781	32,8	12,5986
18,45	0,5644	30,0	8,2250	32,9	12,7865
19,05	0,6927	30,5	8,9057	33,0	12,9749
20,27	1,0130				

Таблица 3.3. Давление насыщенных паров p орто-водорода [104]

T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$	T, K	$p, 0,1 \text{ МПа}$
14,05 ¹⁾	0,0734	19	0,6409
15	0,1229	20	0,8834
16	0,1987	20,45 ²⁾	1,0133
17	0,3055	22	1,5605
	0,4504	23	2,0112

1) Тройная точка. 2) Нормальная точка кипения.

Уравнение (3.1) можно использовать и для более высоких температур, но точность будет несколько меньше. Например, для пара-водорода при 28 К отклонение расчетных значений от экспериментальных достигает 0,3 %

2. При температурах выше точки кипения для аппроксимации данных по давлению насыщенных паров можно использовать следующие уравнения:

для $n\text{-D}_2$

$$\lg p = -A - B/T + C \lg T, \quad (3.2)$$

для $n\text{-H}_2$

$$\lg p = A - B/(T + D) + CT. \quad (3.3)$$

Постоянные имеют следующие значения

Постоянная	$n\text{-D}_2$	$n\text{-H}_2$	Единица измерения
	по (3.2)	по (3.3)	
A	-3,43703	7,00632	Па
A	1,56297	2,00622	бар
A	1,55447	2,00062	атм
B	31,87500	50,00971	—
C	2,39188	0,017485	—
D	—	1,00440	—

Уравнение (3.3) применимо для температурного интервала 20—29 К; для области температур 29—33 К к полученным значениям необходимо вводить поправку:

$$\Delta p = A(T - 29)^3 - B(T - 29)^5 + C(T - 29)^7. \quad (3.4)$$

Постоянные в уравнении (3.4) имеют следующие значения:

A	B	C	Единица измерения
133,445	56,667	0,396484	Па
$1,334 \cdot 10^{-3}$	$56,664 \cdot 10^{-5}$	$3,964 \cdot 10^{-6}$	бар
$1,317 \cdot 10^{-3}$	$55,926 \cdot 10^{-5}$	$3,913 \cdot 10^{-6}$	атм

В табл. 3.4 приведены результаты измерений давления насыщенных паров дейтерия. Экспериментальные данные описываются с точностью 0,2—0,3 % уравнением [217]

$$\lg p = 8,58549 - 74,28940T^{-1} - 0,029345T + 0,00047507T^2, \quad (3.5)$$

где p — давление, Па.

Таблица 3.4. Давление p насыщенных паров дейтерия [156, 217, 218] при различных температурах T

T, K	p, kPa						
18,72	17,2	27,49	267,0	25,49	166,3	35,00	1038,9
20,00	29,3	29,00	374,8	26,30	203,0	35,79	1167,9
21,00	43,0	29,85	442,2	36,65	1323,5	23,63	101,3
22,00	61,1	30,90	534,5	37,49	1483,0	25,00	147,5
22,00	84,8	31,95	641,0	38,02	1596,3	26,00	190,1
23,57	101,3	32,89	748,7	38,34	1663,9	28,00	300,4
24,59	127,8	33,91	882,8				

Нормальный (75 % *o*-H₂) и равновесный при 20,1 К (0,21 % *o*-H₂) водород имеют следующие значения температуры (*T*, К) фазовых переходов:

Переход	<i>n</i> -H ₂	<i>n</i> -H ₂
В тройной точке	13,947	13,803
В нормальной точке кипения . .	20,384	20,267
В критической точке	33,240	32,990

Примеры расчета

1. Вычислить давление насыщенных паров *n*-H₂ при 15 К по уравнению (3.1)

Решение:

$$\lg p = 6,79177 - \frac{44,95690}{15} + 0,020537 \cdot 15 = 4,10272,$$

или $p = 1,266 \cdot 10^4$ Па.

По табл. 3.1 $p = 1,266 \cdot 10^4$ Па.

Погрешность расчета $\Delta = 0$ %.

2. Вычислить давление насыщенных паров *n*-H₂ при 15,01 К по уравнению (3.1)

Решение:

$$\lg p = 6,76882 - \frac{44,34500}{15} + 0,02039 \cdot 15 = 4,11834,$$

или $p = 0,1313 \cdot 10^5$ Па.

По табл. 3.2 $p = 0,1344 \cdot 10^5$ Па.

Погрешность расчета $\Delta = -2,3$ %.

3. Вычислить давление насыщенных паров *n*-H₂ при 23 К по уравнению (3.2).

Решение:

$$\lg p = + 3,43703 - \frac{31,87500}{23} + 2,39188 \lg 23 = 5,30818,$$

или $p = 2,033 \cdot 10^5$ Па.

По табл. 3.1 $p = 2,0388 \cdot 10^5$ Па.

Погрешность расчета $\Delta = -0,3$ %.

4. Вычислить давление насыщенных паров *n*-H₂ при 30 К по уравнению (3.3)

Решение:

$$\lg p = 7,00622 - \frac{50,00971}{30 + 1,0044} + 0,017485 \cdot 30 = 5,9181,$$

или $p = 8,281 \cdot 10^5$ Па.

По табл. 3.2 $p = 8,2250 \cdot 10^5$ Па.

Погрешность расчета $\Delta = 0,7$ %.

5. Вычислить давление насыщенных паров дейтерия при 29 К по уравнению (3.5)

Решение. $\lg p = 8,58549 - 74,2894 \cdot 29^{-1} - 0,029345 \cdot 29 + 0,00047507 \cdot 29^2 = 5,57232.$

или $p = 3,736 \cdot 10^5$ Па

По табл. 3.4 $p = 3,748 \cdot 10^5$ Па.

Погрешность расчета $\Delta = -0,32$ %.

3.2. ПЛОТНОСТЬ, УДЕЛЬНЫЙ И МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМЫ

Жидкий и газообразный водород. Экспериментальные и расчетные данные о плотности, удельном и мольном объемах жидкого и газообразного водорода в зависимости от температуры и давления, на линии насыщения и затвердевания и в характерных точках приведены в табл. 3.5—3.18 и на рис. 3.2—3.3. Температурная зависимость плотности нормального жидкого водорода для всей области температур вдоль линии насыщения может быть описана уравнением [110, 220, 227]

$$\rho - \rho_{кр} = \sum_{n=1}^4 \alpha_n (T_{кр} - T)^{n/3}, \quad (3.6)$$

где $\rho_{кр}$ и ρ — плотность при температуре $T_{кр}$ и T на линии насыщения; $n = 1.2.3.4$; α_n — константа

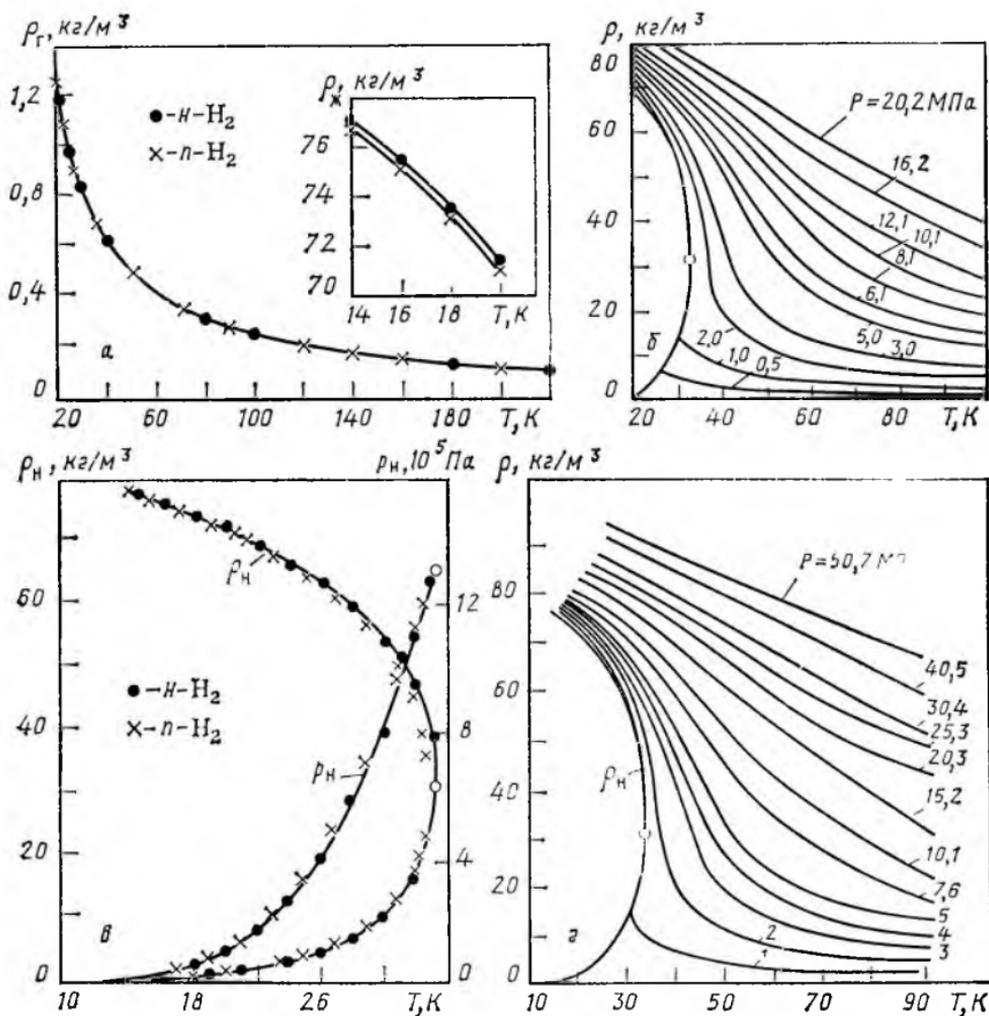


Рис. 3.2. Зависимость плотности (ρ_l и $\rho_{ж}$) водорода от температуры T : а — при $P = 0.1$ МПа; б — $n\text{-H}_2$ при различных давлениях P ; в — плотность $\rho_{лн}$ на линии насыщения ($P_{н}$ — давление насыщенных паров); г — $n\text{-H}_2$ при различных давлениях; $\rho_{лн}$ — на линии насыщения

Таблица 3.5. Плотность ρ нормального водорода в характерных точках¹

Состояние системы		Плотность ρ , кг/м ³	Состояние системы		Плотность ρ , кг/м ³
параметр	фаза		параметр	фаза	
$T_{пл} = 13,95$ К	ж г	77,15 —	$T_{кр} = 33,24$ К; $P_{кр} = 1,298$ МПа	—	31,57
$T_{кип} = 20,38$ К	ж г	71,07 1,20	273 К	г	0,0893
			293 К	г	0,0846
			298 К	г	0,0814
$T_{кр} = 33,24$ К	г	0,760	373 К	г	0,0661
			773 К	г	0,0317

1) Значения ρ , за исключением их значений в критической точке, даны при $P = 0,1$ МПа

Таблица 3.6. Плотность ρ жидкого нормального водорода и пара-водорода на линии насыщения при различных температурах T

Т, К	ρ , кг/м ³		Т, К	ρ , кг/м ³	
	75 % о-Н ₂ + 25 % п-Н ₂	п-Н ₂		75 % о-Н ₂ + 25 % п-Н ₂	п-Н ₂
20,27	—	70,77	26,0	63,02	62,81
20,39	70,97	—	27,0	61,20	60,96
21,0	70,20	69,94	28,0	59,17	58,95
22,0	68,96	68,76	29,0	56,87	56,70
23,0	67,64	67,45	30,0	54,20	53,91
24,0	66,22	65,96	31,0	50,95	50,55
25,0	64,69	64,47	32,0	46,61	45,95

Таблица 3.7. Плотность ρ и удельный объем V нормального водорода на линии насыщения при различных температурах T и давлениях P [221]

Т, К	P , 10 ⁶ Па	V, дм ³ /кг		ρ , кг/м ³	
		ж	г	ж	г
13,947	0,0723	12,9757	7836,01	77,07	0,128
14	0,0745	12,9827	7629,30	77,03	0,131
15	0,1274	13,1184	4744,34	76,23	0,211
16	0,2054	13,2642	3109,67	75,39	0,322
17	0,3150	13,4223	2130,29	64,04	0,559
18	0,4629	13,5946	1514,27	73,56	0,660
19	0,6561	13,7824	1109,97	72,56	0,901
20	0,9022	13,9879	834,61	71,49	1,198
21	1,2086	14,2133	640,90	70,36	1,560
22	1,6836	14,4616	500,76	69,15	1,997
23	2,0358	14,7366	396,86	67,86	2,519
24	2,5737	15,0433	318,19	66,47	3,143
25	3,2062	15,3882	257,51	64,98	3,993
26	3,9418	15,7806	209,93	63,37	4,763
27	4,7887	16,2334	172,05	61,60	5,812
28	5,7549	16,7666	141,44	59,64	7,070
29	6,8483	17,4126	116,29	57,43	8,599
30	8,0777	18,2295	95,20	54,86	10,504
31	9,4548	19,3385	76,94	51,71	12,997
32	10,9968	21,0711	60,14	47,46	16,628
33	12,7314	25,312	41,1477	39,41	24,303
33,1	12,9169	26,5420	38,3051	37,68	26,106

Таблица 3.8. Плотность ρ и удельный объем V пара-водорода на линии насыщения при различных температурах T и давлениях P [221]

Т, К	P, 10^5 Па	V, $\text{дм}^3/\text{кг}$		ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	
		ж	г	ж	г
13,8	0,0704	12,9986	7963,00	76,93	0,126
13,9	0,0744	13,0117	7579,12	76,85	0,132
14,0	0,0788	13,0252	7207,18	76,77	0,139
15,0	0,1341	13,1648	4500,55	75,96	0,222
16,0	0,2154	13,3153	2960,89	75,11	0,338
17,0	0,3291	13,4787	2035,04	74,20	0,491
18,0	0,4820	13,6565	1450,67	73,23	0,689
19,0	0,6812	13,8506	1065,90	72,20	0,938
20,0	0,9342	14,0629	803,06	71,11	1,245
21,0	1,2487	14,2960	617,66	69,95	1,619
22,0	1,6330	14,5529	483,19	68,71	2,069
23,0	2,0954	14,8378	383,28	67,40	2,689
24,0	2,6449	15,1557	307,47	65,99	3,253
25,0	3,2901	15,5141	248,89	64,47	4,018
26,0	4,0394	15,9229	202,87	62,80	4,929
27,0	4,9012	16,3964	166,18	60,99	6,018
28,0	5,8831	16,9573	136,46	58,97	7,328
29,0	6,9931	17,6427	111,98	56,68	8,930
30,0	8,2406	18,5216	91,35	53,99	10,946
31,0	9,6381	19,7457	73,33	50,64	13,637
32,0	11,2047	21,7772	56,34	45,92	17,749
33,0	12,9339	30,1531	30,1525	33,16	33,165

Таблица 3.9. Плотность ρ и удельный объем V жидкого и газообразного нормального водорода при $P = 10^5$ Па [293] при различных температурах T

T, К	V, $\text{м}^3/\text{кг}$	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	T, К	V, $\text{м}^3/\text{кг}$	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$
14	0,01297	77,101	220	9,07887	0,110
16	0,01325	75,472	240	9,9043	0,101
18	0,13580	73,638	260	10,7545	0,0930
20	0,01398	71,531	280	11,55456	0,0865
22	0,83854	1,193	300	12,37996	0,0808
24	0,93046	1,075	350	14,44246	0,0692
26	1,02100	0,979	400	16,50446	0,0606
28	1,10850	0,902	450	18,56696	0,0539
30	1,19600	0,836	500	20,62897	0,0485
32	1,28378	0,779	550	22,69147	0,0441
34	1,36885	0,731	600	24,75347	0,0404
36	1,45446	0,688	650	26,81548	0,0373
38	1,53968	0,649	700	28,87798	0,0346
40	1,62450	0,616	750	30,93998	0,0323
50	2,04550	0,489	800	33,00198	0,0303
60	2,46329	0,406	850	38,04020	0,0263
70	2,87937	0,347	900	42,08630	0,0238
80	3,29440	0,304	950	39,18849	0,0255
90	3,70890	0,270	1000	41,25050	0,0242
100	4,12290	0,243	1100	45,37450	0,0220
120	4,95010	0,202	1200	49,49850	0,0202
140	5,77629	0,173	1300	53,62100	0,0186
160	6,60268	0,151	1400	57,74800	0,0173
180	7,42806	0,135	1500	61,87000	0,0162
200	8,25400	0,121			

Таблица 3.10. Плотность ρ и удельный объем V жидкого и газообразного пара-водорода при $P = 10^5$ Па и различных температурах T [223]

T, K	$V, m^3/kg$	$\rho, kg/m^3$	T, K	$V, m^3/kg$	$\rho, kg/m^3$
14	0,01301	76,858	80	2,79846	0,357
16	0,01330	75,165	90	3,70890	0,270
18	0,01365	73,282	100	4,12250	0,243
20	0,01406	71,109	120	4,95010	0,202
22	0,79846	1,252	140	5,77629	0,173
24	0,93031	1,075	160	6,60268	0,151
26	1,02014	0,980	180	7,42808	0,135
28	1,20863	0,902	200	8,25397	0,121
30	1,19613	0,836	220	9,07887	0,110
32	1,28284	0,780	240	9,90427	0,101
34	1,36895	0,730	260	10,72966	0,0932
36	1,45456	0,687	280	11,55456	0,0865
38	1,53973	0,649	300	12,37996	0,0808
40	1,62460	0,616	350	14,44246	0,0692
50	2,04559	0,489	400	16,50446	0,0606
60	2,46334	0,406	450	18,56696	0,0539
70	2,87944	0,347	500	20,62897	0,0485

Таблица 3.11. Плотность ρ и мольный объем V жидкого нормального водорода в зависимости от давления и температуры [224]

P, MPa	$\rho, kg/m^3$	$V, cm^3/моль$	P, MPa	$\rho, kg/m^3$	$V, cm^3/моль$
При $T = 16,666 K$			При $T = 19,051 K$		
0	74,65	27,00	10,61	81,07	24,87
1,35	75,95	26,54	14,62	83,24	24,22
4,62	78,95	25,53	При $T = 20,396 K$		
8,12	81,15	24,84	0	70,79	28,48
При $T = 17,909 K$			1,29	72,31	27,88
0	73,50	27,43	4,11	75,26	26,79
1,19	74,68	26,99	6,94	78,16	25,79
4,30	77,58	25,98	10,84	80,36	25,09
7,59	79,91	25,23	14,67	82,62	24,40
10,86	81,86	24,63	При $T = 20,420 K$		
При $T = 19,051 K$			0	70,79	28,48
0	72,30	27,88	1,80	72,74	27,71
1,12	73,49	27,43	4,68	75,93	26,55
3,73	76,06	26,50	7,73	78,40	25,71
7,12	78,77	25,59	10,63	80,34	25,09
			14,68	82,73	24,37

Таблица 3.12. Плотность ρ жидкого нормального водорода в зависимости от давления P и температуры T [225]

P , МПа	ρ , кг/м ³	P , МПа	ρ , кг/м ³	P , МПа	ρ , кг/м ³
При $T = 21$ К		При $T = 26$ К		9,138	72,60
0,121	70,20	0,394	63,02	11,495	74,62
0,892	71,30	1,413	65,57	13,854	76,42
2,101	72,69	3,229	68,65	При $T = 30$ К	
4,090	74,65	3,595	69,21	0,808	54,20
6,203	76,48	5,179	71,25	0,925	55,07
8,634	78,34	6,509	72,64	1,311	57,25
11,371	80,14	8,725	74,62	2,057	60,17
При $T = 22$ К		10,972	76,44	2,720	62,05
0,158	68,96	13,579	78,30	3,543	63,95
0,336	69,25	При $T = 27$ К		4,350	65,55
1,748	71,29	0,479	61,19	5,303	67,09
2,980	72,68	0,756	62,07	6,418	68,62
5,015	74,65	1,459	63,97	6,827	69,17
7,148	76,47	2,162	65,50	8,583	71,20
9,617	78,33	3,010	67,11	10,014	72,59
12,391	80,15	4,029	68,64	12,418	74,59
При $T = 23$ К		4,406	69,20	14,813	76,41
0,203	67,64	6,033	71,24	При $T = 31$ К	
0,806	68,67	7,388	72,63	0,940	50,95
1,152	69,24	9,649	74,61	1,075	52,36
2,607	71,28	11,933	76,44	1,420	55,07
3,863	72,67	14,576	78,29	1,865	57,25
5,941	74,64	При $T = 28$ К		2,670	60,17
8,097	76,46	0,575	59,16	3,374	62,05
10,604	78,32	0,823	60,18	4,238	63,94
13,411	80,16	1,410	62,06	5,078	65,54
При $T = 24$ К		2,152	63,96	6,064	67,09
0,257	66,22	2,892	65,56	7,211	68,61
0,710	67,14	3,777	67,11	7,630	69,16
1,618	68,67	4,828	68,64	9,431	71,19
1,967	69,23	5,215	69,19	10,891	72,58
3,466	71,27	5,885	71,23	13,342	74,58
4,745	72,66	8,263	72,62	15,769	76,41
6,870	74,63	10,572	74,60	При $T = 32$ К	
9,052	76,46	12,895	76,43	1,099	46,61
11,593	78,32	15,578	78,29	1,126	47,11
14,428	80,17	При $T = 29$ К		1,269	49,63
При $T = 25$ К		0,685	56,87	1,532	52,36
0,320	64,68	0,758	57,26	1,935	55,07
1,476	67,13	1,442	60,18	2,419	57,24
2,425	68,69	2,065	62,06	3,281	60,16
2,782	69,22	2,847	63,96	4,027	62,04
4,323	71,26	3,022	65,55	4,931	63,94
5,628	72,65	4,541	67,10	5,802	65,53
7,798	74,62	5,624	68,63	6,823	67,08
10,011	76,45	6,022	69,18	8,003	68,61
12,585	78,31	7,735	71,21	8,431	69,15
				10,276	71,18
				11,770	72,57
				14,266	74,58

Р, МПа		ρ, кг/м ³		Р, МПа		ρ, кг/м ³		Р, МПа		ρ, кг/м ³	
При T = 33 К											
		5,975		62,02		3,356		47,09			
		6,999		63,92		3,762		49,62			
1,268	38,35	7,966		65,51		4,305		52,34			
1,282	39,25	9,088		67,06		5,027		55,04			
1,311	41,91	10,365		68,58		5,760		57,22			
1,372	44,51	10,825		69,12		6,939		60,13			
1,489	47,11	12,800		71,15		7,912		62,01			
1,667	49,63	14,410		72,54		9,051		63,89			
1,989	52,36					10,114		65,49			
2,445	55,06	При T = 36 К				11,334		67,04			
2,974	57,24					12,710		68,56			
3,892	60,16	2,079		39,25		13,201		69,089			
4,678	62,03	2,199		41,91		15,304		71,12			
5,623	63,93	2,370		44,51							
6,526	65,53	2,560		47,10		При T = 39 К					
7,580	67,07	2,922		49,62							
8,793	68,60	3,373		52,35		2,903		39,24			
9,231	69,14	3,987		55,05		3,119		41,90			
11,119	71,17	4,644		57,23		3,394		44,50			
12,649	72,56	5,723		60,14		3,738		47,09			
		6,621		62,02		4,183		49,62			
При T = 34 К		7,685		63,91		4,774		52,34			
		8,684		65,51		5,550		55,04			
1,544	39,25	9,839		67,05		6,321		57,22			
1,602	41,91	11,148		68,58		7,544		60,13			
1,700	44,51	11,619		69,11		8,558		62,00			
1,856	47,10	13,638		71,14		9,732		63,89			
2,090	49,63	15,291		72,53		10,828		65,48			
2,448	52,36					12,078		67,03			
2,956	55,06	При T = 37 К				13,491		68,55			
3,530	57,23					13,988		69,08			
4,502	60,15	2,352		39,24		16,134		71,11			
5,334	62,03	2,504		41,90							
6,312	63,92	2,710		44,50							
7,247	65,52	2,976		47,09							
8,335	67,07	3,341		49,62							
9,579	68,59	3,839		52,34		3,180		39,24			
10,029	69,13	4,506		55,05		3,431		41,89			
11,961	71,16	5,201		57,22		3,735		44,49			
13,530	72,55	6,332		60,14		4,123		47,09			
		7,267		62,01		4,605		49,61			
		8,369		63,90		5,244		52,33			
При T = 35 К		10,104		65,50		6,074		55,03			
		10,587		67,04		6,882		57,21			
1,810	39,25	11,928		68,57		8,149		60,12			
1,899	41,91	12,411		69,10		9,205		61,99			
2,033	44,51	14,473		71,13		10,415		63,88			
2,227	47,10					11,539		65,48			
2,504	49,63	При T = 38 К				12,823		67,02			
2,910	52,35					14,271		68,55			
3,470	55,06	2,626		39,24		14,775		69,07			
4,087	57,23	2,810		41,90		16,963		71,10			
5,113	60,14	3,052		44,50							

Таблица 3.13. Плотность ρ (в кг/м^3) нормального водорода при различных температурах T и давлениях P [223]

T, K	P, МПа								
	0,1	0,2	0,6	1,0	1,6	2,0	3,0	4,0	5,0
14	77,120	—	—	—	—	—	—	—	—
16	75,475	75,559	75,929	76,303	76,826	77,150	77,925	78,686	79,367
18	73,628	73,735	74,169	74,581	75,165	75,531	76,419	77,239	78,016
20	71,512	71,639	72,152	72,620	73,306	73,735	74,719	75,645	76,506
22	1,1920	69,228	69,779	70,413	71,209	71,716	72,803	73,898	74,858
24	1,0750	2,318	67,153	67,876	68,850	69,443	70,809	71,997	73,067
26	0,9794	2,077	63,916	64,883	66,139	66,885	68,499	69,900	71,134
28	0,9021	1,888	59,749	61,200	62,939	63,957	65,945	67,603	69,039
30	0,8361	1,735	6,384	56,138	58,962	60,339	63,017	65,072	66,752
32	0,7789	1,607	5,628	12,584	53,444	55,812	59,643	62,239	64,242
34	0,7305	1,499	5,080	10,166	42,042	49,217	55,581	59,049	61,555
36	0,6875	1,405	4,655	8,850	20,554	36,908	50,537	55,413	58,568
38	0,6494	1,323	4,309	7,949	15,873	24,744	44,122	51,231	55,276
40	0,6155	1,251	4,021	7,267	13,594	19,478	36,949	46,525	51,690
50	0,4888	0,986	3,057	5,274	8,904	11,533	18,911	26,725	33,728
60	0,4059	0,815	2,491	4,226	6,937	8,815	14,297	18,805	23,834
70	0,3473	0,696	2,110	3,551	5,758	7,257	11,070	14,933	18,788
80	0,3035	0,608	1,834	3,072	4,949	6,212	9,385	12,560	15,713
90	0,2696	0,539	1,638	2,712	4,352	5,448	8,188	10,915	13,603
100	0,2425	0,485	1,457	2,430	3,890	4,862	7,286	9,683	12,043

Таблица 3.14. Плотность ρ (в кг/м^3) нормального водорода при различных температурах T и давлениях P [226]

T, K	P, МПа								
	5,066	7,599	10,132	12,666	15,199	20,265	25,331	40,530	50,662
20,34	75,888	77,980	79,692	81,262	82,700	85,020	87,08	—	—
21,15	75,332	77,428	79,192	80,958	82,300	84,650	86,80	—	—
22,15	74,750	76,800	78,650	80,420	81,760	84,250	86,43	—	—
23,15	73,820	76,080	78,070	79,750	81,250	83,820	87,07	—	—
24,15	73,160	75,350	77,430	79,350	80,730	83,340	85,63	91,50	—
25,15	72,037	74,580	76,750	78,555	80,150	82,850	85,20	91,10	93,95
26,15	71,370	73,900	76,140	77,960	79,570	82,330	84,75	90,70	93,60
27,15	70,175	73,038	75,450	77,400	78,950	81,780	84,28	90,25	93,22
28,15	69,250	72,070	74,670	76,670	78,300	81,200	83,62	89,85	92,90
29,15	68,100	71,150	73,675	75,825	77,630	80,625	83,30	89,50	92,50
30,15	66,870	70,150	73,000	75,070	76,950	80,000	82,80	89,05	92,15
31,15	65,570	69,200	72,032	74,300	76,250	79,420	82,28	88,60	91,77
32,15	64,150	68,100	71,100	73,450	75,500	78,770	81,75	88,15	91,40
33,15	62,700	66,950	70,120	72,650	74,750	78,170	81,18	87,75	91,00
34,15	61,075	65,840	69,100	71,750	73,950	77,550	80,59	87,25	90,62
35,15	59,470	64,552	68,100	70,950	73,280	76,920	80,00	86,80	90,25
36,15	57,850	63,370	67,130	69,950	72,400	76,250	79,450	85,400	89,900
37,15	56,230	62,225	66,160	69,145	71,620	75,600	78,855	85,945	89,465
38,15	54,600	61,050	65,295	68,250	70,735	74,950	78,275	85,500	89,075
39,15	53,000	59,850	64,280	67,450	70,050	74,270	77,670	85,050	88,675
40,15	51,400	58,680	63,270	66,525	69,265	73,625	77,055	84,610	88,300
41,15	49,800	57,470	62,250	65,640	68,510	72,950	76,415	84,165	87,895
42,15	48,175	56,250	61,250	64,790	67,715	72,235	75,770	83,725	87,490

Т, К	P, МПа								
	5,066	7,599	10,132	12,666	(19)	20,265	25,331	40,530	50,662
43,15	46,500	55,080	60,225	63,925	66,940	71,530	75,115	83,270	87,060
45,15	43,100	52,575	58,200	62,150	65,350	70,080	73,810	82,370	86,250
47,15	39,500	50,025	56,070	60,390	63,750	68,650	72,515	81,450	85,470
49,15	35,050	47,650	54,000	58,615	62,200	67,230	71,250	80,525	84,680
51,15	32,225	44,530	52,030	56,835	60,625	65,825	70,000	79,610	83,915
53,15	29,365	41,835	50,050	55,005	59,065	64,450	68,750	78,650	83,105
58,15	24,650	36,460	45,110	50,825	55,130	61,150	65,700	76,250	81,070
63,150	21,902	32,630	40,667	46,645	51,300	57,900	62,790	73,830	79,000
68,15	19,930	29,260	36,925	42,880	47,750	54,730	59,980	71,450	76,910
73,15	19,250	26,475	33,325	39,312	44,600	52,150	57,420	69,135	74,785
77,35	16,935	24,550	31,360	37,415	42,300	49,670	55,200	67,275	73,010

Таблица 3.15. Плотность ρ (в $\text{кг}/\text{м}^3$) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01 - 3,0$ МПа [221]

Т, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	76,7714	76,8504	77,1918	—	—	—
16	0,1539	75,1740	75,5628	76,0732	76,9090	77,7215
18	0,1363	73,2776	73,7278	74,2629	75,2553	76,1681
20	0,1223	71,1115	71,6448	72,2715	73,4164	74,4521
22	0,1110	1,1924	69,2572	70,0125	71,3658	72,5550
24	0,1016	1,0749	66,4691	67,4227	69,0674	70,4677
26	0,0936	0,9802	63,0770	64,4874	66,4603	68,1521
28	0,0869	0,9020	5,7065	60,5842	63,4422	65,5590
30	0,0811	0,8360	4,9909	55,2964	59,8255	62,6146
32	0,0760	0,7795	4,4814	12,5331	55,1980	59,2018
34	0,0715	0,7305	4,0896	10,1507	48,3915	55,1150
36	0,0675	0,6875	3,7741	8,8431	35,9092	50,0283
38	0,0639	0,6494	3,5120	7,9434	24,4630	43,6360
40	0,0607	0,6155	3,2894	7,2627	19,3799	36,6002
42	0,0578	0,5851	3,0970	6,7194	16,6034	30,5895
44	0,0552	0,5575	2,9285	6,2702	14,7715	26,1729
46	0,0528	0,5440	2,7794	5,8894	13,4305	23,0070
48	0,0506	0,5097	2,6461	5,5607	12,3879	20,6714
50	0,0485	0,4888	2,5260	5,2727	11,5362	18,8773
60	0,0404	0,4059	2,0666	4,2255	8,8116	13,7078
70	0,0346	0,3473	1,7542	3,5509	7,2546	11,0674
80	0,0303	0,3035	1,5262	3,0722	6,2097	9,3827
90	0,0269	0,2696	1,3519	2,7121	5,4477	8,1871
100	0,0242	0,2425	1,2139	2,4301	4,8625	7,2839
120	0,0202	0,2020	1,0091	2,0152	4,0157	5,9951
140	0,0173	0,1731	0,8639	1,7234	3,4278	5,1102
160	0,0152	0,1515	0,7555	1,5064	2,9937	4,4604
180	0,0135	0,1346	0,6714	1,3384	2,6590	3,9611
200	0,0121	0,1211	0,6042	1,2044	2,3927	3,5665
220	0,0110	0,1101	0,5493	1,0950	2,1755	3,2415
240	0,0101	0,1010	0,5032	1,0038	1,9948	2,9728

Т, К	Р, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
260	0,00932	0,0932	0,4648	0,9268	1,8421	2,7458
280	0,00865	0,0865	0,4317	0,8608	1,7112	2,5514
300	0,00808	0,0808	0,4029	0,8036	1,5979	2,3829
350	0,00692	0,0692	0,3455	0,6891	1,3711	2,0459
400	0,00606	0,0606	0,3024	0,6033	1,2009	1,7928
450	0,00538	0,0539	0,2688	0,5365	1,0683	1,5956
500	0,00484	0,0485	0,2420	0,4830	0,9622	1,4376
550	0,00440	0,0441	0,2200	0,4392	0,8753	1,3082
600	0,00404	0,0404	0,2017	0,4027	0,8028	1,2002
650	0,00373	0,0373	0,1862	0,3719	0,7414	1,1087
700	0,00346	0,0346	0,1729	0,3454	0,6887	1,0301
750	0,00323	0,0323	0,1614	0,3224	0,6431	0,9620
800	0,00303	0,0305	0,1513	0,3023	0,6032	0,9023
850	0,00285	0,0285	0,1425	0,2846	0,5678	0,8496
900	0,00269	0,0269	0,1345	0,2688	0,5375	0,8028
950	0,00255	0,0255	0,1275	0,2547	0,5083	0,7608
1000	0,00242	0,0242	0,1211	0,2419	0,4830	0,7178
1100	0,00220	0,0220	0,1101	0,2357	0,4392	0,6576
1200	0,00202	0,0202	0,1009	0,2017	0,4028	0,6031
1300	0,00186	0,0186	0,0932	0,1862	0,3719	0,5569
1400	0,00173	0,0173	0,0865	0,1729	0,3577	0,5454
1500	0,00161	0,0162	0,0808	0,1614	0,3224	0,4830

Таблица 3.16. Плотность ρ (в $\text{кг}/\text{м}^3$) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-9,0$ МПа [221]

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	78,4840	79,2025	79,8835	80,5281	—	—
18	77,0148	77,8025	78,5452	79,2460	79,9120	80,5474
20	75,8961	76,2689	77,0855	77,8506	78,5727	79,2554
22	73,6282	74,6064	75,5090	76,3498	77,1356	77,8776
24	71,7008	72,8065	73,8142	74,7420	75,6081	76,4164
26	69,5920	70,8591	71,9953	73,0307	73,9822	74,8669
28	67,2810	68,7494	70,0441	71,2044	72,2611	73,2350
30	64,7276	66,4625	67,9477	69,2596	70,4382	71,5126
32	61,8861	63,9697	65,7000	67,1935	68,5135	69,7051
34	58,6882	61,2468	63,2849	64,9968	66,4844	67,8083
36	55,0442	58,2608	60,6900	62,6672	64,3515	65,8266
38	50,8755	54,9842	57,9127	60,2043	62,1149	63,7633
40	46,1969	51,4270	54,9332	57,6065	59,7794	61,6213
42	41,2959	47,6199	51,7984	54,8929	57,3556	59,4112
44	36,6648	43,7563	48,5628	52,0901	54,8600	57,1428
46	32,6574	40,0409	45,3254	49,2510	52,3227	54,8361
48	29,3501	36,6441	42,2001	46,4395	49,7847	52,5176
50	26,6638	33,6461	39,2795	43,7250	47,2859	50,2140
60	18,7833	23,8116	28,5423	32,8169	36,5942	39,9093
70	14,9307	18,7711	22,5084	26,0683	29,3993	32,4779

Т, К	P МПа					
	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
80	12,5586	15,7036	18,7840	21,7683	24,8722	27,3474
90	10,9105	13,5992	16,2358	18,8052	21,2937	23,6907
100	9,6816	12,0442	14,3619	16,6260	18,8293	20,9657
120	7,9479	9,8689	11,7543	13,6001	15,4049	17,4212
140	6,7677	8,3980	9,9991	11,5695	13,1080	14,6138
160	5,9051	7,3267	8,7241	10,0964	11,4434	12,7644
180	5,2440	6,5071	7,7499	8,9719	10,1729	11,3530
200	4,7196	5,8576	6,9783	8,0816	9,1672	10,2353
220	4,2927	5,3292	6,3507	7,3573	8,3489	9,3256
240	3,9379	4,8901	5,8293	6,7555	7,6688	8,5693
260	3,6382	4,5192	5,3887	6,2479	7,0939	7,9296
280	3,3815	4,2014	5,0112	5,8110	6,6010	7,3810
300	3,1590	3,9259	4,6839	5,4331	6,1734	6,9050
350	2,7137	3,3745	4,0285	4,6756	5,3161	5,9498
400	2,3791	2,9599	3,5354	4,4398	4,6702	5,2297
450	2,1184	2,6367	3,1507	3,6602	4,1656	4,6666
500	1,9094	2,3774	2,8418	3,3027	3,7600	4,2138
550	1,7379	2,1647	2,5884	3,0091	3,4268	3,8416
600	1,5949	2,0130	2,3766	2,7636	3,1482	3,5302
650	1,4733	1,8364	2,1969	2,5553	2,9115	3,2656
700	1,3696	1,7071	2,0426	2,3763	2,7081	3,0381
750	1,2792	1,5947	1,9086	2,2208	2,5313	2,8403
800	1,2001	1,4963	1,7911	2,0844	2,3763	2,6667
850	1,1302	1,4094	1,6872	1,9638	2,2391	2,5132
900	1,0679	1,3319	1,5948	1,8565	2,1170	2,3764
950	1,0122	1,2626	1,5119	1,7602	2,0075	2,2537
1000	0,9620	1,2001	1,4373	1,6735	1,9088	2,1431
1100	0,8753	1,0921	1,3081	1,5234	1,7379	1,9516
1200	0,8028	0,9940	1,2003	1,3980	1,5951	1,7915
1300	0,7415	0,9254	1,1088	1,2917	1,4739	1,6557
1400	0,6888	0,8598	1,0304	1,2004	1,3699	1,5391
1500	0,6432	0,8029	0,9923	1,1212	1,2797	1,4378

Таблица 3.17. Плотность ρ (в кг/м³) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа [221]

Т, К	P МПа				
	10	15	20	25	30
18	81,1505	—	—	—	—
20	79,9088	82,7833	85,2046	—	—
22	78,5819	81,6501	84,2010	86,4209	88,4145
24	77,1770	80,4606	83,1487	85,4646	87,5278
26	75,6962	79,2180	82,7324	84,4797	86,6139
28	74,1400	77,9288	80,9322	83,4620	85,6753
30	72,5028	76,5847	79,7665	82,4145	84,7105
32	70,7919	75,1964	78,5696	81,3404	83,7254
34	69,0154	73,7629	77,3339	80,2460	82,7222

Г. К	Р, МПа				
	10	15	20	25	30
36	67,1465	72,2896	76,0761	79,1216	81,6997
38	65,2176	70,7770	74,7863	77,9800	80,6602
40	63,2253	69,2358	73,4779	76,8211	79,6091
42	61,1818	67,6626	72,1499	75,6507	78,5482
44	59,0890	66,0726	70,8068	74,4686	77,4766
46	56,9619	64,4647	69,4577	73,2749	76,3990
48	54,8212	62,8469	68,1015	72,0802	75,3200
50	52,6823	61,2264	66,7508	70,8840	74,2355
60	42,8222	53,3050	60,0339	64,9633	68,8692
70	35,3030	46,2743	53,7570	59,3238	63,7089
80	29,9123	40,5100	48,2421	54,1585	58,8888
90	25,9873	35,9028	43,5427	49,5731	54,4922
100	23,0309	32,2092	39,5919	45,5827	50,5590
120	18,8811	26,7480	33,4585	39,1467	44,0171
140	16,0863	22,9460	28,9842	34,2701	38,9072
160	14,0595	20,1467	25,6090	30,4960	34,8658
180	12,5119	17,9934	22,9766	27,4996	31,6047
200	11,2858	16,2794	20,8612	25,0642	28,9214
220	10,2874	14,8777	19,1208	23,0443	26,6754
240	8,5693	13,7077	17,6608	21,3392	24,7665
260	8,7543	12,7147	16,4163	19,8791	23,1226
280	8,1513	11,8601	15,3418	18,6134	21,6912
300	7,6279	11,1162	14,4036	17,5043	20,4328
350	6,5771	9,6171	12,5042	15,2485	17,8601
400	5,7841	8,4801	11,0558	13,5187	15,8758
450	5,1635	7,5868	9,9128	12,1471	14,2955
500	4,6642	6,8666	8,9867	11,0319	13,0056
550	4,2535	6,2708	8,2204	10,1063	11,9319
600	3,9097	5,7715	7,5757	9,3254	11,0235
650	3,6175	5,3463	7,0254	8,6575	10,2450
700	3,3665	4,9798	6,5502	8,0795	9,5698
750	3,1476	4,6605	6,1354	7,5742	8,9786
800	2,9557	4,3798	5,7703	7,1288	8,4567
850	2,7804	4,1311	5,4464	6,7331	7,9924
900	2,6346	3,9092	5,1570	6,3791	7,5766
950	2,4989	3,7100	64,8969	6,0606	7,2021
1000	2,3765	3,5302	4,6619	5,7725	6,8630
1100	2,1646	3,2182	4,2536	5,2715	6,2726
1200	1,9873	2,9569	3,9112	4,8507	5,7759
1300	1,8369	2,7349	3,6199	4,4921	5,3522
1400	1,7077	2,5440	3,3689	4,1829	4,9864
1500	1,5955	2,3779	3,1506	3,9137	4,6675

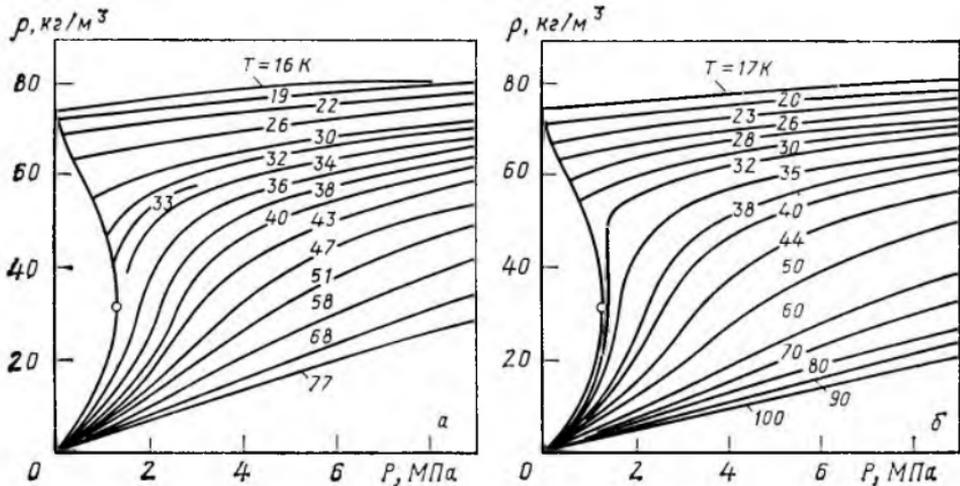


Рис. 3.3. Зависимость плотности нормального (а) и пара-водорода (б) от давления P при различных температурах T

Значения константы a_n приведены ниже:

a_n	n -H ₂ ρ , моль/см ³	n -H ₂	a_n	n -H ₂ ρ , кг/м ³	n -H ₂
$\alpha_1 \cdot 10^3$	6,6466259	6,2675345	α_1	13,399190	12,6349735
$\alpha_2 \cdot 10^3$	1,0265796	1,4973511	α_2	2,0695229	3,01856997
$\alpha_3 \cdot 10^3$	0,085490460	-0,13306903	α_3	0,17234364	-0,26825918
$\alpha_4 \cdot 10^3$	-0,067034234	-0,02069318	α_4	-0,1351370	-0,04171621

Для определения плотности пара-водорода на линии насыщения предложены [227, 228] следующие уравнения:

для жидкости

$$\rho - \rho_{кр} = A \Delta T^{0,38} + B \Delta T + C \Delta T^{4/3} + D \Delta T^{5/3} + E \Delta T^2, \quad (3.7)$$

для пара при низких давлениях

$$\lg \rho = A + B T^{-1} + C \lg T + D T^{-2} + E T^{-3}, \quad (3.8)$$

Таблица 3.18. Давление паров $P_{затв}$, мольный объем V , плотность ρ и фактор сжимаемости Z пара-водорода на линии затвердевания при различных температурах [221]

T , К	$P_{затв}$, МПа	V , м ³ /кмоль	ρ , кг/м ³	$Z = \frac{PV}{RT}$
14	0,5964	0,026089	77,2716	0,13372
15	3,7368	0,025524	78,9821	0,76483
16	7,1120	0,025012	80,5989	1,33724
17	10,7076	0,024543	82,1391	1,85931
18	14,5114	0,024112	83,6073	2,33798
19	18,5138	0,023711	85,0213	2,77878
20	22,7065	0,023336	86,3876	3,18655
21	27,0827	0,022981	87,7220	3,56463
22	31,6367	0,022643	89,0315	3,91630
23	36,3635	0,022317	90,3320	4,24376

для пара при высоких давлениях

$$\rho - \rho_{кр} = A \Delta T^{0.37} + B \Delta T + C \Delta T^{0.7} + D \Delta T^{0.8} \quad (3.9)$$

В уравнениях (3.7)–(3.9) $\Delta T = T_{кр} - T$, К; константы A, B, C, D и E имеют следующие значения:

Константа	(3.7)	Значение константы в уравнениях	
		(3.8)	(3.9)
		ρ моль/см ³	
A	$0,732346 \cdot 10^{-2}$	$-0,27176666 \cdot 10^4$	$-0,71967724 \cdot 10^{-2}$
B	$-0,44074261 \cdot 10^{-3}$	$0,21129340 \cdot 10^3$	$0,14495527 \cdot 10^{-2}$
C	$0,66207946 \cdot 10^{-3}$	$0,13364318 \cdot 10^2$	$0,32403120 \cdot 10^{-2}$
D	$-0,29226363 \cdot 10^{-5}$	$-0,19311670 \cdot 10^4$	$-0,44640177 \cdot 10^{-2}$
E	$0,40084907 \cdot 10^{-4}$	$0,67461013 \cdot 10^4$	—
		ρ кг/м ³	
A	14,763656	$-0,23872166 \cdot 10^2$	-14,5082613
B	-0,88851066	$0,21129340 \cdot 10^3$	2,9222113
C	1,33471250	$0,13364318 \cdot 10^2$	6,5322746
D	-0,58918594	$-0,19311670 \cdot 10^4$	-8,9991918
E	0,08080877	$0,67461013 \cdot 10^4$	—

Для определения мольного объема жидкого нормального водорода и пара-водорода в области температур ниже точки кипения может быть использовано уравнение [229]

$$V = A + BT + CT^2 \quad (3.10)$$

где V — в см³/моль, а константы A, B и C имеют следующие значения:

Константа	A	B	C
$n\text{-H}_2$	24,747	-0,08005	0,012716
$p\text{-H}_2$	24,902	-0,08880	0,013104

Примеры расчета

1. Вычислить плотность нормального водорода на линии насыщения при $T = 20$ К по уравнению (3.6).

Исходные данные: $T_{кр} = 33,24$ К, $\rho_{кр} = 31,6$ кг/м³.

Решение: $\rho = 31,6 + 13,3991990 (33,24 - 20)^{1/3} + 2,0695229 (33,24 - 20)^{2/3} + 0,17234364 (33,24 - 20) - 0,1351370 (33,24 - 20)^{4/3} = 72,83$ кг/м³

По данным табл. 3.7 $\rho = 71,49$ кг/м³.

Погрешность расчета $\Delta = 1,87$ %

2. Вычислить плотность пара-водорода на линии насыщения при $T = 20$ К по уравнению (3.6).

Исходные данные: $T_{кр} = 32,99$ К; $\rho_{кр} = 31,4$ кг/м³

Решение: $\rho = 31,4 + 12,6349735 (32,99 - 20)^{1/3} + 3,01856997 (32,99 - 20)^{2/3} - 0,26825918(32,99 - 20) - 0,04171621 (32,99 - 20)^{4/3} = 73,03$ кг/м³

По данным табл. 3.8 $\rho = 71,11$ кг/м³

Погрешность расчета $\Delta = 2,7$ %

3. Вычислить плотность жидкого пара-водорода на линии насыщения при $T = 20$ К по уравнению (3.7).

Исходные данные: $T_{кр} = 32,99$ К; $\rho_{кр} = 31,4$ кг/м³.

Решение: $\rho = 31,4 + 14,763656 (32,99 - 20)^{0,38} - 0,88851066 (32,99 - 20) + 1,3347125 (32,99 - 20)^{4/3} - 0,58918594 (32,99 - 20)^{5/3} + 0,08080877 (32,99 - 20)^2 = 71,09$ кг/м³.

По данным табл. 3.8 $\rho = 71,11$ кг/м³.

Погрешность расчета $\Delta = -0,03$ %.

4. Вычислить плотность газообразного пара-водорода на линии насыщения при $P = 0,2154 \cdot 10^5$ Па по уравнению (3.8).

Исходные данные: $T = 16$ К.

Решение:

$$\lg \rho = -0,23872166 \cdot 10^2 + \frac{0,21129340 \cdot 10^3}{16} + 0,13364318 \cdot 10^2 \lg 16 - \frac{0,19311670 \cdot 10^4}{16^2} + \frac{0,67461013 \cdot 10^4}{16^3} = -0,4711 = 1,5289.$$

Отсюда $\rho = 0,3380$ кг/м³.

По табл. 3.8 $\rho = 0,3377$ кг/м³.

Погрешность расчета $\Delta = 0,08$ %.

5. Вычислить плотность газообразного пара-водорода при $T = 32$ К по уравнению (3.9).

Исходные данные: $T_{кр} = 32,99$ К; $\rho_{кр} = 31,4$ кг/м³.

Решение: $\rho = 31,4 - 14,5082613 (32,99 - 32)^{0,370} + 2,9222113 (32,99 - 32) + 6,5322746 (32,99 - 32)^{0,7} - 8,9991918 (32,99 - 32)^{0,8} = 17,40$ кг/м³.

По данным табл. 3.8 $\rho = 17,746$ кг/м³.

Погрешность расчета $\Delta = -1,9$ %.

6. Вычислить молярный объем жидкого нормального водорода при температуре 15 К по уравнению (3.10).

Решение: $V = 24,747 - 0,08005 \cdot 15 + 0,012716 \cdot 15^2 = 26,41$ см³/моль

По табл. 3.7 $V = 26,44$ см³/моль.

Погрешность расчета $\Delta = -0,1$ %.

7. Вычислить молярный объем жидкого пара-водорода при температуре 15 К по уравнению (3.10).

Решение: $V = 24,902 - 0,0888 \cdot 15 + 0,013104 \cdot 15^2 = 26,52$ см³/моль.

По табл. 3.8 $V = 26,54$ см³/моль.

Погрешность расчета $\Delta = -0,1$ %.

3.3. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Изобарный коэффициент расширения. Этот термический коэффициент, называемый также коэффициентом термического расширения, характеризует интенсивность увеличения объема при нагревании при постоянном давлении. Он определяется соотношением

$$\alpha = (1/V) (\partial V / \partial T)_P. \quad (3.11)$$

Для идеального газа $\alpha = 1/273,16$ К⁻¹ = 0,0036608 К⁻¹.

Среднее значение изобарного коэффициента расширения водорода может быть приближенно вычислено по уравнению

$$\alpha = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2}{2(t_2 - t_1)\rho_1\rho_2}, \quad (3.12)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотность водорода соответственно при t_1 и t_2 .

Таблица 3.19. Плотность ρ , мольный объем V и изобарный коэффициент расширения α жидкого нормального и пара-водорода на линии насыщения при различных температурах [229]

T, K	н-Н ₂			п-Н ₂		
	$\rho, \text{кг/м}^3$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	α, K^{-1}	$\rho, \text{кг/м}^3$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	α, K^{-1}
14	77,19	26,119	0,00972	76,87	26,227	0,00975
15	76,34	26,407	0,01062	76,02	16,518	0,01066
16	65,45	26,721	0,01151	75,12	26,836	0,01158
17	74,50	27,061	0,01241	74,17	27,179	0,01250
18	73,51	27,426	0,01330	73,18	27,549	0,01342
19	72,48	27,816	0,01420	72,14	27,945	0,01434
20	71,41	28,232	0,01509	71,07	28,368	0,01526
20,38	70,99	28,397	0,01543	70,65	28,535	0,01561

Таблица 3.20. Изобарный коэффициент расширения α жидкого и газообразного нормального и пара-водорода, рассчитанный по уравнению (3.12)

T, K	н-Н ₂		п-Н ₂	
	$\rho, \text{кг/м}^3$	α, K^{-1}	$\rho, \text{кг/м}^3$	α, K^{-1}
На линии насыщения				
16	75,472	0,0123	75,165	0,01269
18	73,638		73,282	
При $P = 0,1 \text{ МПа}$				
36	0,688		0,687	
38	0,649	0,02919	0,649	0,02847
260	0,0930		0,0932	
280	0,0865	0,00363	0,0865	0,00373
500	0,0485		0,0485	
550	0,0441	0,00187	0,0441	0,00187

Данные о изобарном коэффициенте расширения для нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 3.19 и 3.20

Изобарный коэффициент расширения газообразного водорода в интервале температур 0—100 °С равен 0,003660 K⁻¹ при начальном давлении 0,1013 МПа и 0,003659 K⁻¹ при давлении 0,1456 МПа [230].

Пример расчета

Вычислить изобарный коэффициент расширения жидкого нормального водорода на линии насыщения для интервала температур 16—18 К по уравнению (3.12).

Исходные данные: при $t_1 = 16 \text{ К}$ $\rho_1 = 75,472 \text{ кг/м}^3$, при $t_2 = 18 \text{ К}$ $\rho_2 = 73,638 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

$$\alpha = \frac{75,472^2 - 73,638^2}{2 \cdot (18 - 16) \cdot 75,472 \cdot 73,638} = 0,0123 \text{ K}^{-1}.$$

По данным табл. 3.17 для интервала температур 16—18 К среднее значение $\alpha = 0,0124 \text{ K}^{-1}$

Погрешность расчета $\Delta = -0,9 \%$

Изотермический коэффициент сжимаемости. Этот термический коэффициент, называемый еще фактором изотермической сжимаемости, характеризует изменение объема с увеличением давления при постоянной температуре. Он определяется соотношением

$$\beta = (-1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (3.13)$$

или в конечных разностях

$$\beta = \frac{V_0 - V}{V_0 (P - P_0)} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho (P - P_0)} \quad (3.14)$$

где V , V_0 и ρ , ρ_0 — соответственно удельный объем и плотность при давлении P и P_0 . Иногда для обозначения изотермического коэффициента сжимаемости используют символ β_t .

Расчетные данные о изотермическом коэффициенте сжимаемости для нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 3.21.

Пример расчета

Вычислить изотермический коэффициент сжимаемости нормального газообразного водорода при $T = 50 \text{ K}$ для интервала давлений $(2-6) \cdot 10^5 \text{ Па}$ по уравнению (3.14).

Исходные данные: при $P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\rho_0 = 0,9857 \text{ кг/м}^3$; при $P = 6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $\rho = 3,057 \text{ кг/м}^3$

Решение:

$$\beta = \frac{3,057 - 0,9857}{3,057 (6 - 2) \cdot 10^5} = 0,16939 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$$

Таблица 3.21. Изотермический коэффициент сжимаемости β жидкого и газообразного нормального и пара-водорода [по уравнению (3.14)]

P , МПа	н-Н ₂		п-Н ₂	
	ρ , кг/м ³	β , (10 ⁵ Па) ⁻¹	ρ , кг/м ³	β , (10 ⁵ Па) ⁻¹
$T = 36 \text{ K}$				
1,0	8,850	0,1342	8,8431	0,1183
1,2	12,098		11,6836	
9,0	65,750	0,00205	65,8266	0,0020
10,0	67,130		67,1461	
$T = 50 \text{ K}$				
2,0	11,533	0,0537	11,5362	0,0552
2,2	12,920		12,9676	
9,0	49,931	0,0049	50,2138	0,0047
10,0	52,625		52,6828	
$T = 75 \text{ K}$				
9,0	29,675	0,0083	6,4050	0,0095
10,0	32,343		7,6279	
15,0	43,45	0,0024	11,1132	0,0046
20,0	50,91		14,4036	
$T = 300 \text{ K}$				

Таблица 3.22. Изохорный коэффициент давления $\gamma = 1/P(\partial P/\partial T)_V$ (в К⁻¹) пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 0,01-3,0$ МПа [221]

T, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	91,236	9,138	1,840	—	—	—
16	0,0638	8,9670	1,8059	0,9103	0,4619	0,3119
18	0,0564	8,8069	1,7780	0,89877	0,4582	0,3107
20	0,0506	8,4849	1,7186	0,8784	0,4472	0,3047
22	0,0459	0,05084	1,6273	0,8298	0,4290	0,2941
24	0,0420	0,0456	1,5059	0,7741	0,4050	0,2799
26	0,0387	0,0415	1,3516	0,7048	0,3758	0,2629
28	0,0359	0,0380	0,0537	0,6196	0,3414	0,2433
30	0,0335	0,0352	0,0460	0,508	0,3015	0,2212
32	0,0314	0,0327	0,0407	0,0654	0,2542	0,1966
34	0,0295	0,0306	0,0367	0,0507	0,1947	0,1695
36	0,0278	0,0287	0,0335	0,0429	0,1176	0,1398
38	0,0253	0,0271	0,0309	0,0377	0,0714	0,1089
40	0,0251	0,0257	0,0288	0,0340	0,0536	0,0822
42	0,0239	0,0244	0,0270	0,0311	0,0443	0,0639
44	0,0228	0,0232	0,0254	0,0287	0,0383	0,0520
46	0,0218	0,0222	0,0240	0,0267	0,0341	0,0440
48	0,0209	0,0212	0,0228	0,0250	0,0303	0,0383
50	0,0200	0,0203	0,0217	0,0236	0,0283	0,0341
60	0,0167	0,0168	0,0176	0,0185	0,0206	0,0228
70	0,0143	0,0144	0,0148	0,0154	0,0165	0,0177
80	0,0125	0,0126	0,0129	0,0132	0,0139	0,0144
90	0,0111	0,0112	0,0113	0,0116	0,0121	0,0125
100	0,0100	0,0100	0,0102	0,0103	0,0107	0,0109
120	0,00834	0,00835	0,00843	0,00852	0,00870	0,00884
140	0,00714	0,00715	0,00720	0,00726	0,00736	0,00747
160	0,00625	0,00626	0,00629	0,00632	0,00639	0,00646
180	0,00556	0,00556	0,00558	0,00560	0,00565	0,00569
200	0,00500	0,00504	0,00502	0,00503	0,00506	0,00509
220	0,00455	0,00455	0,00456	0,00457	0,00456	0,00461
240	0,00417	0,00417	0,00418	0,0019	0,00420	0,00422
260	0,00385	0,00385	0,00385	0,00386	0,00387	0,00388
280	0,00357	0,00357	0,00358	0,00358	0,00359	0,00360
При $T \geq 300$ К приведены значения $\gamma \cdot 10^2$						
300	0,3333	0,3334	0,3337	0,3342	0,3350	0,3358
350	0,2857	0,2858	0,2860	0,2862	0,2866	0,2871
400	0,2500	0,2500	0,2501	0,2503	0,2506	0,2508
450	0,2222	0,2222	0,2223	0,2224	0,2226	0,2227
500	0,2000	0,2000	0,2000	0,2001	0,2002	0,2003
550	0,1818	0,1818	0,1818	0,1819	0,1819	0,1820
600	0,1666	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1668
650	0,1538	0,1538	0,1538	0,1539	0,1539	0,1539
700	0,1428	0,1428	0,1429	0,1429	0,1429	0,1429
750	0,1333	0,1333	0,1333	0,1333	0,1333	0,1333
800	0,1249	0,1250	0,1210	0,1210	0,1210	0,1210
850	0,1176	0,1176	0,1176	0,1176	0,1176	0,1176
900	0,1111	0,1111	0,1111	0,1111	0,1111	0,1111
950	0,1052	0,1052	0,1052	0,1052	0,1052	0,1052

T, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
1000	0,0999	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
1100	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909	0,0909
1200	0,0833	0,0833	0,0833	0,0833	0,0833	0,0833
1300	0,0769	0,0769	0,0769	0,0769	0,0769	0,0769
1400	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714
1500	0,0666	0,0667	0,0667	0,0667	0,0666	0,0666

Таблица 3.23. Изохорный коэффициент давления $\gamma = (1/P) (\partial P/\partial T)_V$ (в K^{-1}) пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-9,0$ МПа [221]

T, К	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	0,2366	0,1913	0,1609	0,1390		
18	0,2366	0,1919	0,1619	0,1403		0,1113
20	0,2330	0,1896	0,1604	0,1394	0,1235	0,1111
22	0,2259	0,1846	0,1567	0,1366	0,1213	0,1094
24	0,2164	0,1777	0,1515	0,1325	0,1180	0,1066
26	0,2050	0,1694	0,1451	0,1275	0,1140	0,1033
28	0,1919	0,1599	0,1379	0,1218	0,1093	0,0995
30	0,1774	0,1496	0,1300	0,1155	0,1043	0,0952
32	0,1617	0,1383	0,1215	0,1088	0,0988	0,0907
34	0,1449	0,1265	0,1126	0,1017	0,0930	0,0859
36	0,1271	0,1142	0,1033	0,0944	0,0871	0,0809
38	0,1089	0,1016	0,0939	0,0870	0,0810	0,0758
40	0,0911	0,0892	0,0846	0,0796	0,0749	0,0707
42	0,0753	0,0774	0,0755	0,0724	0,0690	0,0656
44	0,0625	0,0668	0,0670	0,0655	0,0696	0,0607
46	0,0528	0,0577	0,0593	0,0590	0,0577	0,0560
48	0,0455	0,0522	0,0525	0,0531	0,0526	0,0516
50	0,0399	0,0442	0,0467	0,0478	0,0479	0,0474
60	0,0251	0,0273	0,0291	0,0308	0,0312	0,0318
70	0,0189	0,0200	0,0210	0,0218	0,0225	0,0231
80	0,0153	0,0159	0,0166	0,0171	0,0176	0,0180
90	0,0129	0,0133	0,0138	0,0142	0,0145	0,0148
100	0,0113	0,0116	0,0118	0,0121	0,0124	0,0126
120	0,00904	0,00919	0,00933	0,00949	0,00961	0,00974
140	0,00757	0,00766	0,00775	0,00783	0,00791	0,00799
160	0,00652	0,00658	0,00664	0,00669	0,00674	0,00679
180	0,00574	0,00578	0,00582	0,00585	0,00589	0,00592
200	0,00512	0,00515	0,00518	0,00521	0,00524	0,00526
220	0,00463	0,00466	0,00467	0,00470	0,00472	0,00473
240	0,00423	0,00425	0,00427	0,00428	0,00429	0,00431
260	0,00389	0,00391	0,00392	0,00393	0,00394	0,00395
280	0,00361	0,00362	0,00363	0,00364	0,00365	0,00365
При $T \geq 300$ К приведены значения $\gamma \cdot 10^3$						
300	0,3365	0,3372	0,3379	0,3385	0,3391	0,3397
350	0,2875	0,2879	0,2883	0,2887	0,2890	0,2893
400	0,2511	0,2513	0,2515	0,2517	0,2520	0,2521
450	0,2229	0,2230	0,2232	0,2233	0,2234	0,2235

T, К	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
500	0,20040	0,20049	0,20057	0,20065	0,20073	0,20080
550	0,18207	0,18212	0,18217	0,18222	0,18227	0,18231
600	0,16682	0,16685	0,16688	0,16691	0,16693	0,16696
650	0,15393	0,15395	0,15397	0,15398	0,15399	0,15401
700	0,14290	0,14291	0,14292	0,14293	0,14293	0,14293
750	0,13335	0,13335	0,13335	0,13335	0,13335	0,13335
800	0,12499	0,12499	0,12499	0,12499	0,12498	0,12498
850	0,11763	0,11762	0,11762	0,11761	0,11761	0,11760
900	0,11108	0,11108	0,11107	0,11106	0,11106	0,11105
950	0,10523	0,10522	0,10521	0,10521	0,10521	0,10521
1000	0,09996	0,09996	0,09995	0,09994	0,09993	0,09992
1100	0,09087	0,09086	0,09085	0,09084	0,09083	0,09082
1200	0,08329	0,08328	0,08327	0,08326	0,08325	0,08324
1300	0,07688	0,07687	0,07687	0,07686	0,07685	0,07684
1400	0,07139	0,07138	0,07137	0,07136	0,07135	0,07135
1500	0,06663	0,06662	0,06661	0,06661	0,06660	0,06659

Таблица 3.21. Изохорный коэффициент давления $\gamma = 1/P (\partial P/\partial T)_V$ (в K^{-1}) пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа [221]

T, К	P, МПа				
	10	15	20	25	30
18	0,1010	—	—	—	—
20	0,1011	0,0703	0,0544	—	—
22	0,0997	0,0699	0,0544	0,0448	0,0380
24	0,0974	0,0690	0,0540	0,0447	0,0382
26	0,0946	0,0676	0,0533	0,0444	0,0382
28	0,0914	0,0660	0,0525	0,0439	0,0379
30	0,0878	0,0642	0,0514	0,0433	0,0376
32	0,0840	0,0622	0,0502	0,0425	0,0371
34	0,0799	0,0601	0,0489	0,0417	0,0365
36	0,0757	0,0578	0,0475	0,0407	0,0358
38	0,0713	0,0555	0,0460	0,0396	0,0350
40	0,0669	0,0530	0,0444	0,0385	0,0342
42	0,0625	0,0506	0,0428	0,0373	0,0333
44	0,0583	0,0481	0,0411	0,0361	0,0324
46	0,0542	0,0457	0,0395	0,0349	0,0314
48	0,0503	0,0434	0,0378	0,0337	0,0304
50	0,0466	0,0411	0,0362	0,0325	0,0295
60	0,0321	0,0312	0,0290	0,0269	0,0249
70	0,0235	0,0240	0,0233	0,0222	0,0211
80	0,0183	0,0192	0,0191	0,0186	0,0180
90	0,0150	0,0158	0,0160	0,0158	0,0155
100	0,0128	0,0134	0,0138	0,0137	0,0135
120	0,00985	0,01029	0,01053	0,01062	0,01061
140	0,00806	0,00834	0,00852	0,00862	0,00865
160	0,00684	0,00709	0,00716	0,00724	0,00728
180	0,00595	0,00608	0,00618	0,00624	0,00627
200	0,00528	0,00537	0,00544	0,00549	0,00551
220	0,00475	0,00482	0,00487	0,00490	0,00492
240	0,00432	0,00437	0,00440	0,00443	0,00445

T, К	P, МПа				
	10	15	20	25	30
260	0,00396	0,00400	0,00402	0,00405	0,00406
280	0,00360	0,00369	0,00371	0,00372	0,00374
При $T \geq 300$ К приведены значения $\gamma \cdot 10^2$					
300	0,34030	0,34260	0,34430	0,34550	0,34620
350	0,28960	0,29100	0,29190	0,29260	0,29290
400	0,25230	0,25310	0,25360	0,25400	0,25420
450	0,22360	0,22410	0,22440	0,22460	0,22470
500	0,20088	0,20115	0,20133	0,20141	0,20140
550	0,18236	0,18252	0,18261	0,18262	0,18258
600	0,16699	0,16707	0,16711	0,16709	0,16703
650	0,15403	0,15406	0,15406	0,15402	0,15394
700	0,14294	0,14294	0,14292	0,14287	0,14279
750	0,13335	0,13333	0,13329	0,13323	0,13316
800	0,12498	0,12494	0,12490	0,12483	0,12475
850	0,11759	0,11755	0,11750	0,11743	0,11735
900	0,11104	0,11090	0,11093	0,11086	0,11079
950	0,10520	0,10519	0,10518	0,10512	0,10507
1000	0,09991	0,09985	0,09979	0,09973	0,09966
1100	0,09081	0,09075	0,09070	0,09063	0,09057
1200	0,08323	0,08318	0,08313	0,08306	0,08301
1300	0,07683	0,07677	0,07673	0,07667	0,07662
1400	0,07134	0,07129	0,07124	0,07119	0,07114
1500	0,06658	0,06653	0,6649	0,06644	0,06640

Изохорный коэффициент давления. Этот термический коэффициент, называемый также коэффициентом упругости, характеризует интенсивность изменения давления при нагревании ($V = \text{const}$) и определяется как

$$\gamma = (1/P) (\partial P / \partial T)_V. \quad (3.15)$$

Коэффициенты расширения, сжимаемости и упругости связываются между собой следующим соотношением:

$$\gamma = \alpha / \beta P. \quad (3.16)$$

Данные о изохорном коэффициенте давления для пара-водорода приведены в табл. 3.22—3.24.

Фактор сжимаемости. Фактор, или коэффициент сжимаемости газа определяется соотношением

$$Z = PV / \bar{R}T, \quad (3.17)$$

где P — давление, Па; V — объем, м³/кмоль; \bar{R} — универсальная газовая постоянная, равная 8314,3 Дж/(кмоль·К); T — температура, К.

Фактор сжимаемости характеризует идеальность газа; для идеального газа $Z = 1$. Фактор сжимаемости для газовых смесей при отсутствии экспериментальных данных определяется приближенным уравнением

$$Z_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i Z_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k N_i Z_i, \quad (3.18)$$

где Z_i — фактор сжимаемости i -го компонента; n_i , N_i — число молей и мольная доля i -го компонента.

Таблица 3.25. Фактор сжимаемости Z жидкого и газообразного пара-водорода на линии насыщения при различных температурах T [221]

T, К	z		T, К	z	
	ж	г		ж	г
14	0,001739	0,98362	24	0,040496	0,82158
15	0,002875	0,97597	25	0,495080	0,79419
16	0,004362	0,96647	26	0,059987	0,76424
17	0,006339	0,95508	27	0,072173	0,73142
18	0,008852	0,94178	28	0,086392	0,69521
19	0,012066	0,92659	29	0,103160	0,65475
20	0,015959	0,90949	30	0,123360	0,60844
21	0,020631	0,89052	31	0,148850	0,55280
22	0,026180	0,86960	32	0,184890	0,47829
23	0,032778	0,84666			

Таблица 3.26. Значения мольного объема V , давления P и фактора сжимаемости Z для $n\text{-H}_2$ при различных температурах T [231]

V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z
При $T = 18$ К			При $T = 30$ К			30	8,071	0,88497
27	1,059	0,19742	27	11,925	1,33370	31	6,619	0,75002
При $T = 20$ К			28	8,943	1,03730	32	5,531	0,64690
27	2,864	0,48040	29	6,776	0,81403	33	4,668	0,56303
28	0,530	0,09213	30	5,129	0,63736	34	3,991	0,49600
При $T = 22$ К			31	3,874	0,49742	35	3,442	0,44033
27	4,679	0,71342	32	2,961	0,39257	36	3,030	0,39872
28	2,207	0,34898	33	2,246	0,30058	37	2,697	0,36471
29	0,490	0,08032	34	1,716	0,24170	38	2,452	0,34051
При $T = 24$ К			35	1,285	0,18625	39	2,265	0,32291
27	6,494	0,90760	36	0,990	0,14770	40	2,069	0,30252
28	3,894	0,56445	37	0,801	0,12280	42	1,835	0,28166
29	2,060	0,30924	При $T = 32$ К			44	1,689	0,27158
30	0,736	0,11425	27	13,729	1,43960	46	1,584	0,26628
При $T = 26$ К			28	10,630	1,15590	48	1,511	0,26530
27	8,296	1,07060	29	8,345	0,93986	50	1,483	0,27097
28	5,580	0,74646	30	6,600	0,76890	55	1,449	0,29137
29	3,638	0,50430	31	5,246	0,63161	60	1,418	0,32040
30	2,196	0,31498	32	4,246	0,52768	65	1,402	0,33316
31	1,128	0,16710	33	3,462	0,44363	При $T = 36$ К		
32	3,030	0,05849	34	2,854	0,37680	27	17,358	1,6178
При $T = 28$ К			35	2,363	0,32123	28	13,994	1,3526
27	10,114	1,21160	36	2,010	0,28106	29	11,483	1,1496
28	7,269	0,90303	37	1,660	0,23856	30	9,532	0,9871
29	5,209	0,67022	38	1,461	0,21563	31	7,992	0,85527
30	3,669	0,48834	39	1,317	0,19947	32	6,825	0,75395
31	2,501	0,34406	40	1,203	0,01869	33	5,884	0,67027
32	1,668	0,23677	42	1,089	0,14582	34	5,138	0,60311
33	0,569	0,85830	При $T = 34$ К			35	4,521	0,54620
			27	15,543	1,53390	36	4,040	0,50209
			28	12,317	1,26050	37	3,668	0,46844
			29	9,914	1,05090	38	3,364	0,44123

V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z
39	3,128	0,42115	46	3,325	0,49590	При $T = 46$ К		
40	2,922	0,40351	48	3,167	0,49204	29	19,329	1,5142
42	2,628	0,38104	50	2,893	0,49432	30	16,867	1,3670
44	2,412	0,36641	55	2,679	0,49941	31	14,857	1,2442
46	2,235	0,35488	60	2,543	0,51350	32	13,268	1,1470
48	2,131	0,35309	65	2,432	0,52890	33	11,944	1,0649
50	2,049	0,35375	При $T = 42$ К			34	10,846	0,9962
55	1,928	0,36604	28	17,505	1,47610	35	9,905	0,9365
60	1,048	0,37962	29	15,033	1,31220	36	9,140	0,8889
65	1,784	0,40025	30	12,111	1,11090	37	8,483	0,8479
70	1,745	0,42179	31	10,689	1,01210	38	7,933	0,8144
При $T = 38$ К			32	9,522	0,92976	39	7,473	0,7873
27	19,162	1,69200	33	8,561	0,86125	40	7,051	0,7619
28	15,681	1,43590	34	7,747	0,80229	42	6,404	0,7266
29	13,052	1,23790	35	7,100	0,75627	44	5,874	0,6982
30	11,003	1,07950	36	6,560	0,71823	46	5,432	0,6750
31	9,365	0,94944	37	6,109	0,68692	48	5,117	0,6635
32	8,110	0,84871	38	5,727	0,66087	50	4,844	0,6544
33	7,090	0,76516	39	5,394	0,63835	55	4,340	0,6449
34	6,276	0,69785	40	4,893	0,60812	60	3,948	0,6400
35	5,599	0,64092	42	4,491	0,58473	65	3,682	0,6466
36	5,060	0,59574	44	4,159	0,56657	70	3,462	0,6546
37	4,629	0,56007	46	3,923	0,55711	При $T = 48$ К		
38	4,276	0,53134	48	3,726	0,55130	30	18,329	1,4236
39	4,001	0,51030	50	3,375	0,54930	31	16,230	1,3026
40	3,746	0,49003	55	3,102	0,55066	32	14,563	1,2065
42	3,383	0,46470	60	2,922	0,56204	33	13,151	1,1235
44	3,100	0,44591	65	2,775	0,57481	34	11,993	1,0557
46	2,876	0,43268	При $T = 44$ К			35	10,983	0,9952
48	2,728	0,42825	28	19,133	1,54010	36	10,160	0,9469
50	2,608	0,42653	29	16,553	1,37920	37	9,453	0,9056
55	2,410	0,43356	30	13,484	1,18060	38	8,845	0,8702
60	2,256	0,44276	31	11,984	1,08310	39	8,335	0,8416
65	2,163	0,45986	32	10,728	0,99992	40	7,875	0,8155
70	2,089	0,47817	33	9,708	0,93228	42	7,159	0,7784
При $T = 40$ К			34	8,826	0,87246	44	6,570	0,7485
27	19,054	1,62790	35	8,120	0,82599	46	6,073	0,7233
28	15,877	1,40580	36	7,522	0,78601	48	5,714	0,7101
29	13,513	1,23850	37	7,021	0,75358	50	5,403	0,6995
30	10,738	1,03420	38	6,600	0,72696	55	4,829	0,6867
31	9,404	0,93496	39	6,217	0,70240	60	4,372	0,6791
32	8,306	0,85158	40	5,648	0,67005	65	4,062	0,6835
33	7,423	0,78415	42	5,178	0,64346	70	3,805	0,6896
34	6,678	0,72617	44	4,800	0,62365	При $T = 50$ К		
35	6,080	0,68002	46	4,520	0,61275	31	17,613	1,35700
36	5,590	0,64254	48	4,285	0,60518	32	15,847	1,26040
37	5,482	0,61244	50	3,858	0,59928	33	14,367	1,17830
38	4,864	0,58931	55	3,525	0,59742	34	13,131	1,10960
39	4,570	0,56790	60	3,302	0,60616	35	12,062	1,04930
40	4,138	0,53999	65	3,118	0,61654	36	11,179	1,00030
42	3,795	0,51879				37	10,415	0,95773
44	3,517	0,50271						

V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z
38	9,767	0,92248	При $T = 56$ К			При $T = 62$ К		
39	9,198	0,89163	33	18,005	1,31850	35	18,387	1,28990
40	8,698	0,86477	34	16,553	1,24900	36	17,230	1,24330
42	7,904	0,82509	35	15,298	1,18820	37	16,220	1,20290
44	7,257	0,79360	36	14,229	1,13680	38	15,249	1,16150
46	6,723	0,76868	37	13,307	1,09260	39	14,416	1,12690
48	6,311	0,75296	38	12,503	1,05440	40	13,651	1,09440
50	5,962	0,74095	39	11,807	1,02190	42	12,445	1,04760
55	5,305	0,72523	40	11,179	0,99235	44	11,425	1,00760
60	4,794	0,71497	42	10,169	0,94782	46	10,570	1,97461
65	4,441	0,71752	44	9,346	0,91252	48	9,895	0,95198
70	4,148	0,72170	46	8,646	0,88263	50	9,316	0,93366
При $T = 52$ К			48	8,103	0,63313	55	8,200	0,90400
31	18,985	1,40650	50	7,639	0,84763	При $T = 64$ К		
32	17,132	1,30120	55	6,753	0,82419	35	19,358	1,31560
33	15,583	1,22890	60	6,063	0,80732	36	18,191	1,27160
34	14,263	1,15940	65	5,581	0,80501	37	17,152	1,23220
35	13,141	1,09910	70	5,178	0,80432	38	16,161	1,19250
36	12,189	1,04870	При $T = 58$ К			39	15,279	1,15700
37	11,376	1,00590	33	19,162	1,35490	40	14,474	1,12420
38	10,679	0,96982	34	17,681	1,28800	42	13,190	1,07570
39	10,071	0,93868	35	16,348	1,22590	44	12,111	1,03470
40	7,522	0,91025	36	15,249	1,17620	46	11,212	1,00140
42	8,659	0,86915	37	14,269	1,13120	48	10,492	0,97789
44	7,953	0,83629	38	13,415	1,09230	50	9,875	0,95375
46	7,365	0,80962	39	12,670	1,05870	55	8,683	0,92727
48	6,909	0,79251	40	12,003	1,02870	При $T = 68$ К		
50	6,521	0,77925	42	10,924	0,98309	37	18,907	1,27850
55	5,788	0,76075	44	10,032	0,94577	38	17,887	1,24220
60	5,217	0,74808	46	9,288	0,91540	39	16,995	1,21130
65	4,821	0,74887	48	8,700	0,89479	40	16,132	1,17920
70	4,491	0,75136	50	8,198	0,87828	42	14,700	1,12830
При $T = 54$ К			55	7,235	0,85263	44	13,504	1,08580
32	18,427	1,3570	60	6,487	0,83395	46	12,494	1,05030
33	16,789	1,2750	65	5,960	0,83010	48	11,686	1,02510
34	15,416	1,2062	70	5,521	0,82807	50	10,993	1,00450
35	14,219	1,1453	При $T = 60$ К			55	9,648	0,96972
36	13,209	1,0944	34	19,770	1,32180	60	8,602	0,94325
37	12,346	1,0513	35	17,387	1,26040	65	7,859	0,93355
38	11,591	1,0137	36	16,249	1,21160	70	7,237	0,92583
39	10,944	0,98225	37	15,239	1,16790	При $T = 70$ К		
40	10,346	0,95237	38	14,337	1,12840	38	18,682	1,26030
42	9,414	0,90994	39	13,543	1,09390	39	17,799	1,23230
44	8,619	0,87582	40	12,827	1,06270	40	16,956	1,20400
46	8,006	0,84753	42	11,680	1,01600	42	15,455	1,15240
48	7,506	0,82913	44	10,728	0,97770	44	14,200	1,10920
50	7,080	0,81470	46	9,929	0,94599	46	13,135	1,07260
55	6,270	0,79365	48	9,298	0,92434	48	12,284	1,04670
60	5,641	0,77887	50	8,757	0,90689	50	11,552	1,02540
65	5,200	0,77791	55	7,718	0,87917	55	10,130	0,98913
70	4,835	0,77882	60	6,910	0,85867	60	9,025	0,96132
			65	6,340	0,85353	65	8,238	0,95068
			70	5,864	0,80523	70	7,580	0,94203

V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z	V , см ³ /моль	P , МПа	Z
При $T = 72$ К			При $T = 76$ К			При $T = 80$ К		
38	19,446	1,27540	39	—	—			
39	18,583	1,25090	40	19,221	1,25720			
40	17,750	1,22540	42	17,711	1,21630	42	19,113	1,2470
42	16,200	1,17320	44	16,279	1,17120			
44	14,886	1,12930	46	15,058	1,13260	44	17,662	1,2072
46	13,776	1,09380	48	14,075	1,10470			
48	12,881	1,06710	50	13,229	1,08160			
50	12,111	1,04520	55	11,578	1,04120	46	16,341	1,1676
55	10,613	1,00750	60	10,294	1,00990			
60	9,448	0,97839	65	9,378	0,99674	48	15,270	1,1386
65	8,618	0,96684	70	8,610	0,98552			
70	7,924	0,95733	При $T = 78$ К			50	14,347	1,1173
При $T = 74$ К			40	—	—			
39	19,339	1,26660	42	18,427	1,23300	55	12,543	1,0716
40	18,505	1,24300	44	16,965	1,18930			
42	16,956	1,19590	46	15,699	1,15060	60	11,140	1,0383
44	15,583	1,15140	48	14,673	1,12210			
46	14,418	1,11330	50	13,788	1,09840	65	10,137	1,0235
48	13,478	1,08640	55	12,060	1,05680			
50	12,670	1,06390	60	10,718	1,02450	70	9,297	1,0109
55	11,092	1,02430	65	9,757	1,01050			
60	9,871	0,99463	70	8,953	0,99853			
65	8,997	0,98214						
70	8,267	0,97181						

Таблица 3.27. Фактор сжимаемости жидкого нормального водорода $Z = PV/\bar{R}T$ при различных температурах T и давлениях P [162, 232, 233]

T , К	P , МПа							
	1,013	2,026	3,039	4,053	6,079	8,106	10,132	12,158
16	0,2022	0,3999	0,5941	0,7851	1,1590	—	—	—
17	0,1923	0,3798	0,5637	0,7444	1,0970	1,444	1,787	—
18	0,1835	0,3624	0,5370	0,7087	1,0440	1,371	1,695	2,002
19	0,1760	0,3471	0,5140	0,6773	0,9960	1,306	1,612	1,906
20	0,1693	0,3337	0,4936	0,6498	0,9542	1,250	1,539	1,821
21	0,1636	0,3218	0,4756	0,6256	0,9168	1,199	1,474	1,746
22	0,1587	0,3113	0,4595	0,6036	0,8838	1,154	1,416	1,676
23	0,1545	0,3023	0,4456	0,5850	0,8552	1,114	1,366	1,615
24	0,1510	0,2944	0,4332	0,5685	0,8290	1,079	1,321	1,559
25	0,1480	0,2880	0,4229	0,5538	0,8052	1,046	1,280	1,509
26	0,1457	0,2828	0,4137	0,5403	0,7841	1,017	1,243	1,464
27	0,1440	0,2782	0,4057	0,5286	0,7645	0,991	1,210	1,421
28	0,1431	0,2744	0,3988	0,5185	0,7471	0,967	1,179	1,382
29	0,1437	0,2718	0,3932	0,5095	0,7317	0,945	1,151	1,347
30	0,1456	0,2708	0,3890	0,5026	0,7185	0,925	1,124	1,316
31	0,1498	0,2712	0,3864	0,4959	0,7069	0,908	1,101	1,287
32	—	0,2732	0,3848	0,4919	0,6965	0,891	1,079	1,261
33	—	0,2781	0,3845	0,4876	0,6869	0,876	1,058	1,235

Таблица 3.28. Фактор сжимаемости газообразного водорода $Z = PV/\tilde{R}T$ при различных температурах T и давлениях P [234]

T, К	P, МПа								
	0,098	0,981	1,962	3,924	5,886	7,848	9,81	19,62	39,24
123,15	1,0005	1,0036	1,0076	1,0191	1,0337	1,0519	1,0739	—	—
173,15	1,0006	1,0068	1,0137	1,0279	1,0437	1,0606	1,0722	—	—
223,15	1,0006	1,0062	1,0134	1,0274	1,0419	1,0568	1,0644	1,1520	1,326
273,15	1,0006	1,0062	1,0124	1,0251	1,0381	1,0513	1,0571	1,1340	1,277
323,15	1,0006	1,0057	1,0113	1,0277	1,0341	1,0456	1,0571	1,1160	1,238
373,15	1,0005	1,0050	1,0100	1,0201	1,0303	1,0407	1,0511	1,1040	1,209
423,15	1,0010	1,0040	1,0090	1,0180	1,0270	1,0370	1,0460	1,0920	1,186
473,15	1,0010	1,0040	1,0080	1,0160	1,0240	1,0320	1,0400	1,0840	1,167
573,15	1,0000	1,0030	1,0070	1,0140	1,0210	1,0280	1,0350	1,0680	1,136
673,15	1,0000	1,0030	1,0060	1,0110	1,0170	1,0230	1,0290	1,0580	1,122

Таблица 3.29. Фактор сжимаемости $Z = PV/\tilde{R}T$ пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 0,01 - 3,0$ МПа [221]

T, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	0,00232	0,0225	—	—	—	—
16	0,98470	0,0202	0,1003	0,2092	0,3941	0,5849
18	0,98844	0,0184	0,0914	0,1813	0,3530	0,5306
20	0,99102	0,0170	0,0846	0,1678	0,3303	0,4886
22	0,99288	0,9243	0,0796	0,1574	0,3089	0,4557
24	0,99426	0,9399	0,0760	0,1498	0,2925	0,4301
26	0,99531	0,9514	0,0739	0,1449	0,2806	0,4109
28	0,99611	0,9600	0,7587	0,1496	0,2730	0,3963
30	0,99675	0,9668	0,8097	0,1462	0,2702	0,3872
32	0,99725	0,9720	0,8454	0,6046	0,2745	0,3840
34	0,99766	0,9763	0,8719	0,7025	0,2948	0,3882
36	0,99799	0,9797	0,8923	0,7616	0,3751	0,4039
38	0,99826	0,9825	0,9084	0,8033	0,5217	0,4387
40	0,99849	0,9848	0,9214	0,8346	0,6256	0,4968
42	0,99868	0,9867	0,9320	0,8591	0,6954	0,5662
44	0,99884	0,9884	0,9408	0,8789	0,7461	0,6316
46	0,99897	0,9898	0,9482	0,8949	0,7849	0,6873
48	0,99910	0,9909	0,9545	0,9084	0,8157	0,7331
50	0,99920	0,9920	0,9599	0,9197	0,8407	0,7707
60	0,99955	0,9955	0,9777	0,9563	0,9172	0,8844
70	0,99974	0,9974	0,9873	0,9755	0,9549	0,9389
80	0,99985	0,9985	0,9929	0,9865	0,9762	0,9691
90	0,99992	0,9992	0,9964	0,9934	0,9891	0,9872
100	0,999968	0,9997	0,9987	0,9977	0,9973	0,9986
120	1,00002	1,0002	1,0012	1,0026	1,0063	1,0111
140	1,00900	1,0142	1,0167	1,0236	1,0105	1,0167
160	1,000057	1,000570	1,00290	1,0050	1,0124	1,0192
180	1,000062	1,000630	1,00320	1,0064	1,0132	1,0202
200	1,000064	1,000640	1,00330	1,0066	1,0133	1,0203

Т, К	Р, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
220	1,000064	1,000647	1,00325	1,0065	1,0132	1,0200
240	1,000063	1,000635	1,00318	1,0064	1,0129	1,0195
260	1,000061	1,000618	1,00310	1,0062	1,0125	1,0189
280	1,000059	1,000598	1,00299	1,0060	1,0121	1,0182
300	1,000057	1,000577	1,00289	1,0058	1,0116	1,0175
350	1,000052	1,00052	1,00262	1,0052	1,0105	1,0158
400	1,000047	1,000477	1,00239	1,0048	1,0096	1,0143
450	1,000045	1,000434	1,00217	1,0043	1,0087	1,0130
500	1,000039	1,000397	1,00198	1,0040	1,0080	1,0119
550	1,000036	1,000365	1,00182	1,0037	1,0073	1,0101
600	1,000033	1,00034	1,00168	1,0034	1,0067	1,0100
650	1,000031	1,000310	1,00153	1,00310	1,00630	1,00940
700	1,000029	1,000290	1,00146	1,00290	1,00580	1,00870
750	1,000027	1,000272	1,00136	1,00273	1,00545	1,00820
800	1,000025	1,000255	1,00128	1,00256	1,00511	1,00765
850	1,000024	1,000240	1,00120	1,00240	1,00480	1,00721
900	1,000022	1,000227	1,00114	1,00227	1,00454	1,00680
950	1,000021	1,000214	1,00107	1,00215	1,00429	1,00643
1000	1,000020	1,000203	1,00101	1,00204	1,00410	1,00610
1100	1,000018	1,000184	1,00092	1,00184	1,00368	1,00552
1200	1,000016	1,000168	1,00084	1,00168	1,00336	1,00503
1300	1,000015	1,000154	1,00077	1,00154	1,00308	1,00462
1400	1,000014	1,000142	1,00071	1,00142	1,00284	1,00426
1500	1,000013	1,000131	1,00066	1,00132	1,00264	1,00395

Таблица 3.30. Фактор сжимаемости $Z = PV/\bar{R}T$ пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 4,0 - 9,0$ МПа [221]

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	0,7723	0,9567	0,1382	1,3173	—	—
18	0,6996	0,8656	1,0290	1,1898	1,3486	1,5051
20	0,6432	0,7948	0,9436	1,0901	1,2344	1,3767
22	0,5987	0,7386	0,8758	1,0105	1,1431	1,2737
24	0,5636	0,6938	0,8212	0,9462	1,0689	1,1899
26	0,5380	0,6580	0,7772	0,8939	1,0084	1,1210
28	0,5148	0,6298	0,7418	0,8513	0,9587	1,0642
30	0,4995	0,6080	0,7137	0,8169	0,9179	1,0171
32	0,4897	0,5922	0,6919	0,7894	0,8847	0,9783
34	0,4861	0,5822	0,6761	0,7680	0,8581	0,9465
36	0,4894	0,5780	0,6659	0,7523	0,8373	0,9208
38	0,5017	0,5802	0,6611	0,7419	0,8218	0,9006
40	0,5248	0,5895	0,6621	0,7365	0,8112	0,8853
42	0,5592	0,6062	0,6687	0,7362	0,8052	0,8745
44	0,6012	0,6297	0,6808	0,7405	0,8036	0,8679
46	0,6456	0,6582	0,6978	0,7492	0,8059	0,8651
48	0,6884	0,6892	0,6182	0,7614	0,8117	0,8677

T, K	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
50	0,7275	0,7206	0,7407	0,7763	0,8204	0,8692
60	0,8606	0,8486	0,8495	0,8619	0,8834	0,9113
70	0,9279	0,9226	0,9233	0,9301	0,9425	0,9599
80	0,9653	0,9650	0,9681	0,9746	0,9845	0,9974
90	0,9877	0,9905	0,9956	1,0028	1,0121	1,0235
100	1,0018	1,0066	1,0129	1,0208	1,0302	1,0408
120	1,0169	1,0237	1,0314	1,0399	1,0493	1,0594
140	1,0236	1,0311	1,0392	1,0478	1,0569	1,0665
160	1,0265	1,0342	1,0422	1,0506	1,0594	1,0685
180	1,0275	1,0350	1,0429	1,0510	1,0593	1,0678
200	1,0274	1,0348	1,0424	1,0501	1,0580	1,0660
220	1,0256	1,0340	1,0422	1,0486	1,0561	1,0636
240	1,0262	1,0330	1,0399	1,0468	1,0539	1,0610
260	1,0253	1,0318	1,0383	1,0450	1,0517	1,0584
280	1,0243	1,0306	1,0368	1,0431	1,0495	1,0559
300	1,0234	1,0293	1,0353	1,0413	1,0474	1,0534
350	1,0211	1,0265	1,0318	1,0371	1,0425	1,0479
400	1,0191	1,0239	1,0287	1,0335	1,0383	1,0432
450	1,0174	1,0217	1,0261	1,0304	1,0348	1,0391
500	1,0159	1,0199	1,0238	1,0278	1,0318	1,0357
550	1,0146	1,0182	1,0219	1,0255	1,0292	1,0328
600	1,0135	1,0168	1,0202	1,0236	1,0269	1,0303
650	1,0125	1,0156	1,0187	1,0218	1,0249	1,0280
700	1,0116	1,0145	1,0174	1,0203	1,0232	1,0261
750	1,0109	1,0136	1,0163	1,0190	1,0217	1,0244
800	1,0102	1,0127	1,0153	1,0178	1,0204	1,0228
850	1,0996	1,0120	1,0144	1,0168	1,0192	1,0215
900	1,0091	1,0113	1,0136	1,0158	1,0181	1,0203
950	1,0086	1,0107	1,0128	1,0144	1,0171	1,0192
1000	1,0081	1,0102	1,0122	1,0142	1,0162	1,0182
1100	1,0074	1,0092	1,0110	1,0128	1,0147	1,0165
1200	1,0067	1,0084	1,0100	1,0117	1,0134	1,0150
1300	1,0062	1,0077	1,0092	1,0107	1,0123	1,0138
1400	1,0057	1,0071	1,0085	1,0099	1,0113	1,0127
1500	1,0053	1,0066	1,0079	1,0092	1,0105	1,0118

Таблица 3.31. Фактор сжимаемости $Z = PV/\tilde{R}T$ пара-водорода в жидком и газообразном состоянии при различных температурах T и давлениях $P = 20-30$ МПа [221]

T, K	P, МПа				
	10	15	20	25	30
18	1,6599	—	—	—	—
20	1,5171	2,1967	2,8456	—	—
22	1,4025	2,0248	2,6178	3,1882	3,7396
24	1,3090	1,8834	2,4330	2,9552	3,4527
26	1,2319	1,7657	2,2729	2,7598	3,2301
28	1,1679	1,6668	2,1399	2,5939	3,0323
30	1,1147	1,5829	2,0265	2,4517	2,8622
32	1,0703	1,5114	1,9288	2,3288	2,7149

T, K	P, МПа				
	10	15	20	25	30
34	1,0335	1,4502	1,8442	2,2222	2,5683
36	1,0031	1,3975	1,7707	2,1281	2,4732
38	0,9784	1,3523	1,7064	2,0456	2,3731
40	0,9587	1,3133	1,6499	1,9726	2,2842
42	0,9436	1,2798	1,6003	1,9078	2,2049
44	0,9326	1,2510	1,5565	1,8500	2,1337
46	0,9253	1,2265	1,5178	1,7983	2,0698
48	0,9214	1,2056	1,4835	1,7520	2,0120
50	0,9205	1,1880	1,4532	1,7103	1,9597
60	0,9437	1,1372	1,3463	1,5552	1,7604
70	0,9812	1,1228	1,2884	1,4598	1,6311
80	1,0132	1,1222	1,2565	1,3991	1,5440
90	1,0367	1,1256	1,2374	1,3587	1,4832
100	1,0528	1,1292	1,2248	1,3299	1,4387
120	1,0701	1,1369	1,2078	1,2904	1,3771
140	1,0766	1,1322	1,1951	1,2634	1,3354
160	1,0778	1,1283	1,1835	1,2423	1,3039
180	1,0766	1,1229	1,1725	1,2246	1,2786
200	1,0742	1,1171	1,1623	1,2092	1,2575
220	1,0713	1,1112	1,1528	1,1957	1,2395
240	1,0683	1,1055	1,1441	1,1836	1,2238
260	1,0653	1,1002	1,1361	1,1728	1,2099
280	1,0623	1,0952	1,1289	1,1631	1,1976
300	1,0595	1,0906	1,1222	1,1543	1,1866
350	1,0533	1,0805	1,1080	1,1358	1,1636
400	1,0479	1,0722	1,0966	1,1209	1,1454
450	1,0435	1,0653	1,0871	1,1089	1,1307
500	1,0397	1,0595	1,0792	1,0989	1,1186
550	1,0364	1,0545	1,0726	1,0905	1,1084
600	1,0336	1,0503	1,0669	1,0833	1,0998
650	1,0311	1,0466	1,0619	1,0772	1,0923
700	1,0289	1,0434	1,0576	1,0718	1,0859
750	1,0271	1,0405	1,0538	1,0671	1,0802
800	1,0254	1,0379	1,0505	1,0629	1,0752
850	1,0239	1,0357	1,0475	1,0591	1,0701
900	1,0226	1,0337	1,0448	1,0558	1,0667
950	1,0213	1,0319	1,0424	1,0528	1,0631
1000	1,0202	1,0303	1,0402	1,0501	1,0599
1100	1,0183	1,0274	1,0364	1,0453	1,0542
1200	1,0167	1,0249	1,0332	1,0414	1,0495
1300	1,0153	1,0229	1,0305	1,0380	1,0454
1400	1,0141	1,0212	1,0281	1,0351	1,0419
1500	1,0131	1,0196	1,0261	1,0356	1,0390

Уравнение (3.18) основано на предположении аддитивности объемов.

Данные о факторе сжимаемости нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 3.25—3.31 и на рис. 3.4.

Для жидкости аналогичный фактор сжимаемости определяется уравнением

$$\omega = 10\rho T_{кр}/P_{кр}M, \quad (3.19)$$

где ρ — плотность жидкости, кг/м³; $T_{кр}$ — критическая температура, К; $P_{кр}$ — критическое давление, Па; M — масса, кг/кмоль.

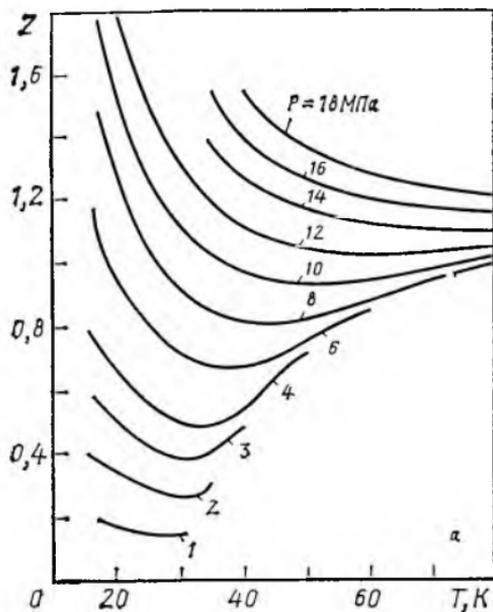
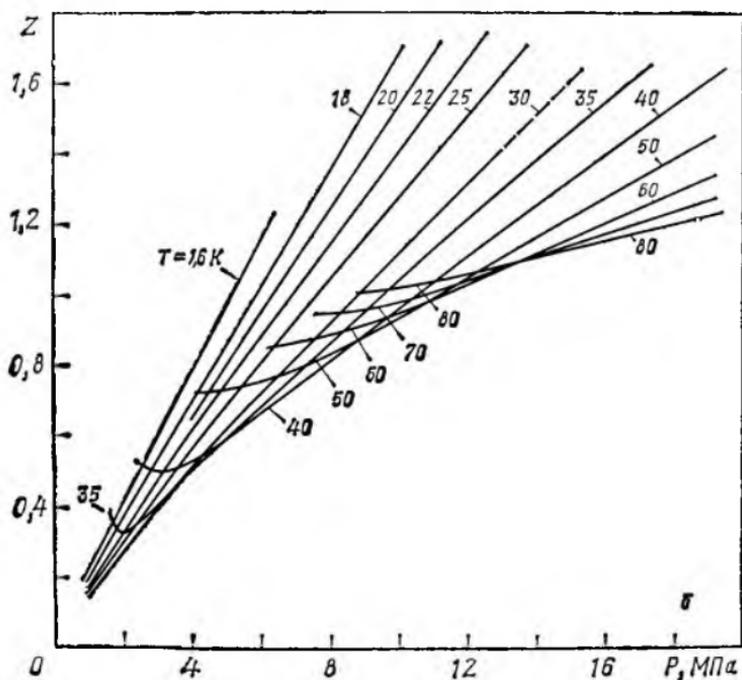


Рис. 3.5. Зависимость степени сжимаемости δ нормального газообного водорода от температуры T при различных давлениях P (а) и от давления при различных температурах (б)

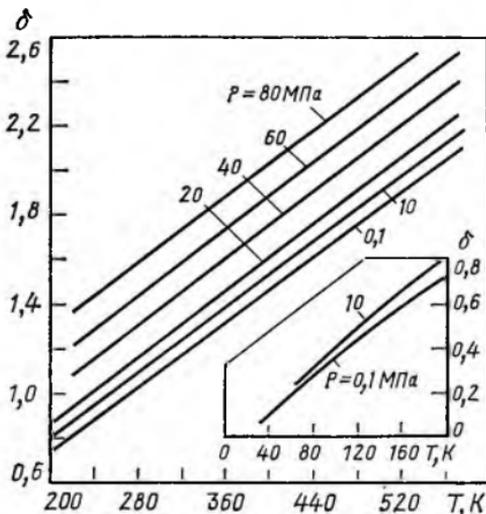


Использование уравнения (3.19) для определения плотности водорода не исключает определенной погрешности. В связи с этим для указанной цели рекомендуется пользоваться соотношением

$$\rho = \rho_1 \omega / \omega_1, \quad (3.20)$$

где ρ и ρ_1 — плотность жидкости при $\pi = P/P_{кр}$, $\tau = 1/T_{кр}$ и π_1 , τ_1 ,

Рис 3.5 Зависимость степени сжимаемости δ нормального газообразного водорода от температуры T при различных давлениях P



соответственно: ω и ω_1 — фактор сжимаемости при тех же π и τ для жидкости, для которой известна зависимость $\omega = \varphi(\pi, \tau)$.

Примеры расчета

1. Вычислить фактор сжимаемости газообразного водорода по уравнению (3.17).

Исходные данные: $P = 1,47 \cdot 10^5$ Па, $V = 0,027$ м³/кмоль, $R = 8314,3$ Дж/(кмоль·К), $T = 17$ К.

Решение:

$$Z = \frac{10^5 \cdot 1,47 \cdot 0,027}{8314,3 \cdot 17} = 0,02808$$

По данным табл. 3.22 $Z = 0,029033$.

Погрешность расчета $\Delta = -3,3$ %.

2. Вычислить фактор сжимаемости нормального жидкого водорода при $T = 18$ К по уравнению (3.20)

Исходные данные: $T_{кр} = 33,24$ К; $P_{кр} = 12,98 \cdot 10^5$ Па, $\rho = 73,638$ кг/м³ при $T = 18$ К и $P = 10^5$ Па, $M = 2,016$.

Таблица 3.32. Степень сжимаемости $\delta = PV/(PV)_0$ нормального водорода при различных температурах T и давлениях P [230, 235, 236]

T, К	P, МПа									
	0	0,1013	2,026	4,053	6,079	8,106	10,13	20,26	40,53	60,79
33,25	—	—	0,0286	0,0595	—	—	—	—	—	—
65,25	0,2388	0,2373	0,2238	0,2134	0,2126	0,2168	0,2301	—	—	—
90,15	0,3299	0,3296	0,3264	0,3261	0,3288	0,3345	0,3433	—	—	—
123,15	0,4506	0,4507	0,4540	0,4591	0,4657	0,4739	0,4938	—	—	—
173,15	0,6335	0,6339	0,6420	0,6513	0,6612	0,6719	0,6833	—	—	—
203,15	—	0,7438	0,7535	0,7642	0,7752	0,7870	0,8003	0,864	—	—
223,15	0,8164	0,8170	0,8274	0,8388	0,8506	0,8628	0,8754	0,941	1,083	1,230
248,15	—	0,9085	0,9187	0,9318	0,9441	0,9567	0,9700	1,038	—	—
273,15	0,9994	1,0000	1,0119	1,0247	1,0376	1,0508	1,0641	1,133	1,276	1,422
293,15	—	1,0732	1,0855	1,0985	1,1116	1,1249	1,1388	1,206	—	—
323,15	1,1823	1,1830	1,1959	1,2094	1,2229	1,2364	1,2500	1,320	1,464	1,608
373,15	1,3652	1,3659	1,3791	1,3930	1,4069	1,4210	1,4352	1,507	1,651	1,796
473,15	1,7311	1,7318	1,7451	1,7591	1,7731	1,7872	1,8012	1,885	2,034	2,177
573,15	2,0970	2,0970	2,1110	2,1260	2,1410	2,1560	2,1710	2,251	2,398	2,540
673,15	2,4630	2,4630	2,4630	2,4840	2,4950	2,5050	2,5160	2,608	2,765	—

Таблица 3.33 Степень сжимаемости $\delta = PV/(PV)_0$ смеси водород — азот (3 : 1) при различных температурах T и давлениях P [237]

T, К	P, МПа						
	5,066	10,13	20,26	40,53	60,79	81,06	101,3
203,15	0,7593	0,7816	0,8430	1,0019	1,1771	1,3531	1,5264
223,15	0,8364	0,8615	0,9256	1,0833	1,2568	1,4306	1,6024
248,15	0,9320	0,9601	1,0264	1,1833	1,3561	1,5280	1,6987
273,15	1,0263	1,0569	1,1273	1,2864	1,4564	1,6295	1,8009
298,15	1,1201	1,1527	1,2247	1,3850	1,5549	1,7259	1,8966
323,15	1,2133	1,2466	1,3207	1,4825	1,6513	1,8217	1,9916
373,15	1,4009	1,4377	1,5149	1,6781	1,8472	2,0176	2,1867
473,15	1,7704	1,8098	1,8912	2,0601	2,2278	2,3962	2,5654
573,15	2,1323	2,1759	2,2600	2,4303	2,5993	2,7684	2,9352

Решение:

$$\omega = 73,638 \cdot \frac{33,24 \cdot 10}{10^5 \cdot 12,98 \cdot 2,016} = 0,0935.$$

Степень сжимаемости. Степень сжимаемости представляет собой отношение

$$\delta = PV/(PV)_0, \quad (3.21)$$

где $(PV)_0$ равно произведению давления на объем при $P = 10^5$ Па и $t = 0^\circ\text{C}$.

Из уравнений (3.17) и (3.21) следует, что

$$\delta = ZT/273,16, \quad (3.22)$$

где Z — фактор сжимаемости.

Данные о степени сжимаемости нормального водорода в зависимости от температуры и давления приведены в табл. 3.32 и на рис. 3.5, а для смеси водород — азот — в табл. 3.33.

Примеры расчета

1. Вычислить степень сжимаемости пара-водорода по уравнению (3.21).

Исходные данные: $P_0 = 10^5$ Па, $t = 0^\circ\text{C}$, $V_0 = 22795$ см³/моль, $P = 50 \cdot 10^5$ Па, $T = 500$ К; $V = 847,95$ см³/моль.

Решение:

$$\delta = \frac{50 \cdot 10^5 \cdot 847,95}{10^5 \cdot 22795} = 1,8599.$$

2. Вычислить степень сжимаемости пара-водорода по уравнению (3.22).

Исходные данные: $P = 50 \cdot 10^5$ Па; $V = 0,84795$ м³/кмоль, $T = 500$ К. $\dot{R} = 8314,3$ Дж/(моль · К).

Решение: По уравнению (3.17)

$$Z = \frac{10^5 \cdot 50 \cdot 0,84795}{8314,3 \cdot 500} = 1,019,$$

далее

$$\delta = 1,019 \frac{500}{273,16} = 1,8652.$$

Таблица 3.34. Дифференциальный джоуль-томсоновский (дрессельный) эффект α_i (в град/10⁵ Па) жидкого и газообразного пара-водорода на линии насыщения при различной температуре T [221]

Т, К	H ₂		Т, К	H ₂	
	ж	г		ж	г
14	-0,170590	2,59606	24	-0,050049	1,50141
15	-0,158950	2,47024	25	-0,035894	1,43095
16	-0,149120	2,30864	26	-0,019871	1,36229
17	-0,138640	2,15787	27	-0,001116	1,29459
18	-0,126370	2,02789	28	0,021588	1,22661
19	-0,113240	1,91663	29	0,050132	0,15638
20	-0,100220	1,81934	30	0,087817	1,08031
21	-0,087642	1,73175	31	1,141240	0,99086
22	-0,075375	1,65077	32	0,227510	0,86676
23	-0,063017	1,57441			

Таблица 3.35. Дифференциальный джоуль-томсоновский (дрессельный) эффект α_i (в град/10⁵ Па) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01 - 2,0$ МПа [221]

Т, К	P, МПа				
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
14	-0,1706	-0,1709	-0,1719	—	—
16	2,2748	-0,1496	-0,1517	-0,1543	-0,1587
18	1,9605	-0,1268	-0,1296	-0,1329	-0,1385
20	1,7182	-0,1004	-0,1039	-0,1080	-0,1147
22	1,5252	1,5923	-0,0796	-0,0850	-0,0936
24	1,3644	1,4044	-0,0545	-0,0626	-0,0746
26	1,2273	1,2505	-0,0230	-0,0365	-0,0547
28	1,1089	1,1221	1,2027	-0,0002	-0,0310
30	1,0064	1,0136	1,0528	0,0643	0,0008
32	0,9174	0,9209	0,9381	0,2312	0,0572
34	0,8397	0,8409	0,8459	0,8347	0,1377
36	0,7718	0,7717	0,7695	0,7539	0,3241
38	0,7124	0,7115	0,7051	0,6873	0,4740
40	0,6599	0,6584	0,6494	0,6309	0,5026
42	0,6134	0,6115	0,6014	0,5824	0,4906
44	0,5718	0,5697	0,5588	0,5401	0,4677
46	0,5344	0,5323	0,5209	0,5027	0,4422
48	0,5007	0,4984	0,4870	0,4694	0,4170
50	0,4700	0,4677	0,4564	0,4395	0,3929
60	0,3493	0,3472	0,3374	0,3240	0,2937
70	0,2633	0,2616	0,2538	0,2434	0,2216
80	0,1994	0,1981	0,1919	0,1841	0,1679
90	0,1514	0,1504	0,1456	0,1396	0,1274
100	0,1157	0,1149	0,1112	0,1065	0,0972
120	0,0695	0,0689	0,0666	0,0636	0,0577
140	0,0427	0,0423	0,0406	0,0385	0,0344
160	0,0254	0,0252	0,0239	0,0224	0,0193
180	0,0131	0,0129	0,0119	0,0107	0,0084
200	0,0035	0,0033	0,0025	0,0016	-0,0003
220	-0,0045	-0,0046	-0,0052	-0,0060	-0,0075

T, К	P, МПа				
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
240	-0,0113	-0,0114	-0,0119	-0,0125	-0,0138
260	-0,0171	-0,0172	-0,0176	-0,0181	-0,0192
280	-0,0221	-0,0222	-0,0226	-0,0230	-0,0238
300	-0,0265	-0,0266	-0,0269	-0,0272	-0,0279
350	-0,0350	-0,0351	-0,0353	-0,0355	-0,0359
400	-0,0411	-0,0411	-0,0412	-0,0413	-0,0416
450	-0,0454	-0,0454	-0,0455	-0,0456	-0,0457
500	-0,0488	-0,0488	-0,0488	-0,0488	-0,0489
550	-0,05128	-0,05129	-0,05130	-0,05132	-0,05136
600	-0,053220	-0,053223	-0,053224	-0,053228	-0,053235
650	-0,054719	-0,054719	-0,054711	-0,054703	-0,054689
700	-0,055901	-0,055891	-0,055877	-0,055861	-0,055831
750	-0,056779	-0,056769	-0,056750	-0,056729	-0,056687
800	-0,057417	-0,057407	-0,056387	-0,057361	-0,057312
850	-0,057901	-0,057892	-0,057870	-0,057842	-0,057787
900	-0,058300	-0,058284	-0,058260	-0,058231	-0,057173
950	-0,058490	-0,058482	-0,058458	-0,058428	-0,058368
1000	-0,058434	-0,058419	-0,058392	-0,058361	-0,058301
1100	-0,057666	-0,057650	-0,057624	-0,057593	-0,057533
1200	-0,056721	-0,056730	-0,056704	-0,056675	-0,056617
1300	-0,056049	-0,056056	-0,056033	-0,056055	-0,055949
1400	-0,055799	-0,055798	-0,055775	-0,055748	-0,055695
1500	-0,558620	-0,055883	-0,055862	-0,055836	-0,055785

Таблица 3.36. Дифференциальный джоуль-томсоновский (дроссельный) эффект α_1 (в град/10⁵ Па) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях P = 3,0—7,0 МПа [221]

T, К	P, МПа				
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
16	-0,1624	-0,1657	-0,1688	-0,1713	-0,1737
18	-0,1432	-0,1472	-0,1507	-0,1538	-0,1566
20	-0,1201	-0,1246	-0,1284	-0,1316	-0,1345
22	-0,1002	-0,1055	-0,1098	-0,1135	-0,1166
24	-0,0833	-0,0899	-0,0952	-0,0995	-0,1031
26	-0,0668	-0,0755	-0,0823	-0,0876	-0,0920
28	-0,0487	-0,0607	-0,0695	-0,0762	-0,0817
30	-0,0272	-0,0441	-0,0558	-0,0645	-0,0712
32	0,0002	-0,0248	-0,0406	-0,0518	-0,0602
34	0,0371	-0,0014	-0,0234	-0,0380	-0,0486
36	0,0889	0,0273	-0,0036	-0,0228	-0,0361
38	0,1584	0,0624	0,0191	-0,0060	-0,0228
40	0,2312	0,1027	0,0447	0,0123	-0,0086
42	0,2857	0,1432	0,0719	0,0318	0,0064
44	0,3166	0,1779	0,0983	0,0516	0,0218
46	0,3284	0,2043	0,1217	0,0704	0,0368
48	0,3280	0,2220	0,1409	0,0872	0,0510
50	0,3210	0,2319	0,1556	0,1014	0,0636

T, K	P, МПа				
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
60	0,2582	0,2175	0,17458	0,1343	0,1001
70	0,1988	0,1749	0,1503	0,1257	0,1023
80	0,1516	0,1356	0,1197	0,1039	0,0886
90	0,1154	0,1038	0,0926	0,0818	0,0713
100	0,0880	0,0792	0,0709	0,0629	0,0553
120	0,0519	0,0464	0,0411	0,0362	0,0316
140	0,0304	0,0266	0,0229	0,0194	0,0162
160	0,0164	0,0135	0,0107	0,0081	0,0056
180	0,0061	0,0038	0,0017	-0,0004	-0,0024
200	-0,0021	-0,0036	-0,0057	-0,0074	-0,0090
220	-0,0090	-0,0105	-0,0119	-0,0133	-0,0147
240	-0,0150	-0,0162	-0,0174	-0,0185	-0,0197
260	-0,0202	-0,0212	-0,0221	-0,0231	-0,0241
280	-0,0247	-0,0255	-0,0263	-0,0271	-0,0279
300	-0,0286	-0,0293	-0,0299	-0,0309	-0,0313
350	-0,0363	-0,0367	-0,0372	-0,0376	-0,0381
400	-0,0419	-0,0421	-0,0424	-0,0427	-0,0429
450	-0,0459	-0,0461	-0,0462	-0,0464	-0,0466
500	-0,0490	-0,0491	-0,0492	-0,0493	-0,0494
550	-0,051400	-0,051450	-0,051490	-0,051540	-0,051590
600	-0,053245	-0,053256	-0,054269	-0,053283	-0,053300
650	-0,054675	-0,054663	-0,054653	-0,054645	-0,054637
700	-0,055802	-0,055774	-0,055747	-0,055722	-0,055698
750	-0,056687	-0,056578	-0,056570	-0,056534	-0,056498
800	-0,057264	-0,057217	-0,057172	-0,057127	-0,057083
850	-0,057734	-0,057682	-0,057631	-0,057581	-0,057531
900	-0,058116	-0,058061	-0,058006	-0,057952	-0,057899
950	-0,058309	-0,058252	-0,058195	-0,058139	-0,058083
1000	-0,058241	-0,058182	-0,058124	-0,058067	-0,058010
1100	-0,057474	-0,057416	-0,057358	-0,057301	-0,057244
1200	-0,056560	-0,056503	-0,056447	-0,056392	-0,056337
1300	-0,055894	-0,055840	-0,055787	-0,055733	-0,055680
1400	-0,055642	-0,055590	-0,055539	-0,055487	-0,055436
1500	-0,055734	-0,055684	-0,055635	-0,055585	-0,055536

Таблица 337. Дифференциальный джоуль-томсоновский (дрессельный) эффект α_1 (в град/10⁵ Па) жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях P = 8–30 МПа [221]

T, K	P, МПа				
	8,0	9,0	10,0	20,0	30,0
18	-0,1591	-0,1614	-0,1635	—	—
20	-0,1570	-0,1392	-0,1412	-0,1541	—
22	-0,1192	-0,1216	-0,1237	-0,1358	-0,1412
24	-0,1062	-0,1089	-0,1112	-0,1244	-0,1297
26	-0,0957	-0,0988	-0,1016	-0,1166	-0,1225
28	-0,0861	-0,0899	-0,0931	-0,1104	-0,1172
30	-0,0766	-0,0811	-0,0849	-0,1048	-0,1124
32	-0,0669	-0,0722	-0,0767	-0,0993	-0,1078

T, К	P, МПа				
	8,0	9,0	10,0	20,0	30,0
34	-0,0567	-0,0631	-0,0683	-0,0938	-0,1032
36	-0,0460	-0,0537	-0,0598	-0,0885	-0,0985
38	-0,0349	-0,0441	-0,0513	-0,0833	-0,0940
40	-0,0232	-0,0341	-0,0425	-0,0784	-0,0099
42	-0,0111	-0,0239	-0,0337	-0,0738	-0,0859
44	0,0013	-0,0136	-0,0249	-0,0694	-0,0824
46	0,0136	-0,0032	-0,0160	-0,0543	-0,0791
48	0,0255	0,0069	-0,0073	-0,0616	-0,0760
50	0,0365	0,0164	-0,0011	-0,0579	-0,0733
60	0,0725	0,0504	0,0328	-0,0419	-0,0621
70	0,0809	0,0622	0,0462	-0,0295	-0,0529
80	0,0738	0,0601	0,0474	-0,0213	-0,0449
90	0,0611	0,0513	0,0421	-0,0164	-0,0384
100	0,0480	0,0410	0,0342	-0,0137	-0,0338
120	0,0272	0,0231	0,0191	-0,0120	-0,0285
140	0,0132	0,0103	0,0076	-0,0137	-0,0271
160	0,0032	+0,0011	-0,0011	-0,0168	-0,0275
180	-0,0043	-0,0061	-0,0077	-0,0203	-0,0290
200	-0,0106	-0,0121	-0,0135	-0,0240	-0,0312
220	-0,0160	-0,0173	-0,0185	-0,0275	-0,0335
240	-0,0208	-0,0219	-0,0229	-0,0308	-0,0359
260	-0,0250	-0,0259	-0,0268	-0,0337	-0,0381
280	-0,0288	-0,0295	-0,0302	-0,0363	-0,0401
300	-0,0320	-0,0326	-0,0332	-0,0385	-0,0420
350	-0,0385	-0,0389	-0,0393	-0,0431	-0,0456
400	-0,0432	-0,0435	-0,0438	-0,0463	-0,0483
450	-0,0467	-0,0469	-0,0471	-0,0488	-0,0502
500	-0,0495	-0,0496	-0,0497	-0,0508	-0,0518
550	-0,051640	-0,051700	-0,051750	-0,052400	-0,053000
600	-0,053318	-0,053338	-0,053360	-0,053643	-0,053966
650	-0,054632	-0,054627	-0,054624	-0,054655	-0,054750
700	-0,055676	-0,055654	-0,055633	-0,055477	-0,055392
750	-0,056463	-0,056429	-0,056396	-0,056103	-0,055877
800	-0,057040	-0,056997	-0,056955	-0,056563	-0,056226
850	-0,057482	-0,057434	-0,057386	-0,056922	-0,056501
900	-0,057846	-0,057793	-0,057741	-0,057227	-0,056742
950	-0,058027	-0,057972	-0,057917	-0,057369	-0,056837
1000	-0,057953	-0,057897	-0,057840	-0,057273	-0,056709
1100	-0,057187	-0,056131	-0,057074	-0,056497	-0,055905
1200	-0,056282	-0,056226	-0,056171	-0,055605	-0,055011
1300	-0,055627	-0,055574	-0,055521	-0,054973	-0,054389
1400	-0,055385	-0,055334	-0,055283	-0,054755	-0,054185
1500	-0,055487	-0,055438	-0,055389	-0,054879	-0,054325

Дифференциальный и интегральный джоуль-томсоновский эффект.

При дросселировании реальные газы изменяют свою температуру (охлаждаются или нагреваются). Это изменение температуры называется джоуль-томсоновским эффектом. Различают дифференциальный и интегральный джоуль-томсоновский эффект.

Дифференциальный эффект в процессе $I = \text{Const}$ определяется соотношением

$$\alpha_i = (\partial T / \partial P)_i. \quad (3.23)$$

Рис. 3.6. Инверсионные кривые водорода [277], азота [278] и воздуха [279] ($T_{кр}$ и $P_{кр}$ — температура и давление в критической точке)

Эффект понижения температуры при больших изменениях давления называется интегральным:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP = \int_{P_1}^{P_2} (\partial T / \partial P)_i dP, \quad (3.24)$$

$$T_2 - T_1 = \sum \alpha_i \Delta P = \alpha_i^m \Delta P_{общ}, \quad (3.25)$$

где α_i^m — среднее изменение температуры при уменьшении давления на 10^5 Па в интервале $\Delta P_{общ}$. Для идеального газа $\alpha_i = 0$.

Значения дифференциального джоуль-томсоновского эффекта для пара-водорода приведены в табл. 3.34—3.37.

Для расчета криогенных процессов исключительно важное значение имеет выражение джоуль-томсоновского эффекта в джоулях. В этом случае джоуль-томсоновский эффект называется изотермическим эффектом дросселирования. Он представляет собой разность теплосодержаний сжатого (состояние до дросселирования) и расширенного газа при одной и той же температуре (температура начала дросселирования).

Изотермический эффект дросселирования определяется

$$\alpha_T = (\partial T / \partial P)_T = \alpha_i C_p, \quad (3.26)$$

где C_p — истинная теплоемкость газа при данных P и T .

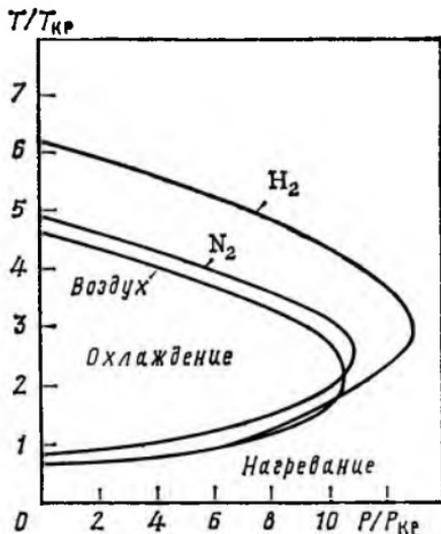
Один и тот же газ может иметь джоуль-томсоновский эффект положительный при одной температуре и отрицательный при другой. Температура, при которой происходит изменение знака джоуль-томсоновского эффекта ($\alpha_i = 0$), называется инверсионной температурой. На рис. 3.6. приведены инверсионные кривые для водорода, азота и воздуха.

Для газообразного водорода максимальная температура инверсии дифференциального эффекта Джоуля-Томсона ($P \rightarrow 0$) равна $T_{ин макс} = 204$ К [238, 239]. Если до дросселирования газ имеет температуру ниже температуры инверсии, то при дросселировании он будет охлаждаться. Более подробно этот вопрос рассматривается в работах по криогенной технике.

3.4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Данные о поверхностном натяжении нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 3.38 и 3.39, а также на рис. 3.7. Поверхностное натяжение пара-водорода определено в области температур 17—20,5 К [240]. Полученные значения меньше, чем для n - H_2 на 1,5—2 %.

Температурная зависимость поверхностного натяжения может быть представлена следующими уравнениями [241]:



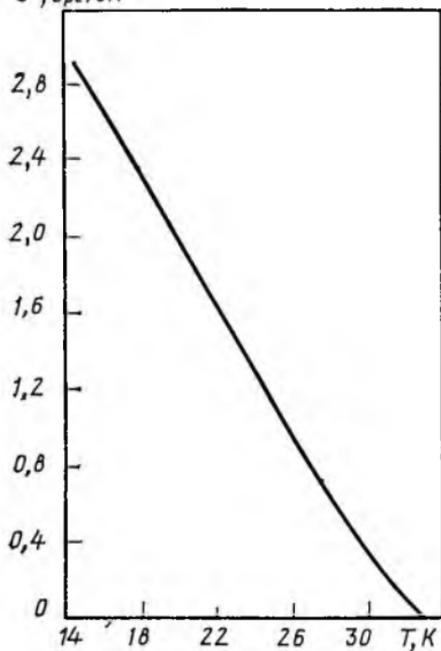
$\sigma, \text{Эрг/см}^2$ 

Рис. 3.7. Зависимость поверхностного натяжения σ нормального водорода от температуры T ($\text{Эрг/см}^2 = \text{мН/м}$)

для $T \leq 27 \text{ К}$

$$\sigma = 5,38 \cdot 10^3 - 0,170T, \quad (3.27)$$

для $T > 27 \text{ К}$

$$\sigma = 6,1 \cdot 10^3 (1 - T/T_{\text{кр}})^{1,23}, \quad (3.28)$$

где σ — в Н/м; $T_{\text{кр}}$ — критическая температура, К.

Примеры расчета

1. Вычислить поверхностное натяжение нормального водорода при 20 К по уравнению (3.28).

Решение: $\sigma = 5,38 \cdot 10^3 - 0,170 \cdot 20 = 1,98 \cdot 10^3 \text{ Н/м}$.

По данным табл. 3.38 $\sigma = 1,98 \cdot 10^3 \text{ Н/м}$.

2. Вычислить поверхностное натяжение нормального водорода при 32 К по уравнению (3.28)

Таблица 3.38. Поверхностное натяжение σ нормального водорода при различных температурах T [110, 241, 220]

$T, \text{ К}$	$\sigma, 10^3 \text{ Н/м}$	$T, \text{ К}$	$\sigma, 10^3 \text{ Н/м}$	$T, \text{ К}$	$\sigma, 10^3 \text{ Н/м}$
14,68	2,88	22	1,64	29	0,483
15	2,83	23	1,47	30	0,333
16	2,66	24	1,30	31	0,207
17	2,49	25	1,130	32	0,106
18	2,32	26	0,960	32,50	0,062
19	2,15	27	0,796	32,57	0,053
20	1,98	28	0,648	32,77	0,046
21	1,81				

Таблица 3.39. Поверхностное натяжение σ жидкого нормального и пара-водорода на границе с насыщенным паром [242]

$T, \text{ К}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$		$T, \text{ К}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	
	$\kappa\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$		$\kappa\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$
14	2,99	2,96	25	1,21	1,17
17	2,50	2,40	28	0,73	0,71
20	2,01	1,97	31	0,30	0,27
22	1,69	1,65			

Исходные данные: $T_{кр} = 33,24 \text{ К}$.

Решение: $\sigma = 6,1 \cdot 10^9 (1 - 32/33,24)^{1,23} = 0,107 \cdot 10^9 \text{ Н/м}$.

По данным табл. 3.38 $\sigma = 0,106 \cdot 10^9 \text{ Н/м}$.

Погрешность расчета $\Delta = 0,9 \%$.

3.5. АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из многих акустических характеристик в этом разделе рассматриваются только данные о скорости звука и волновом сопротивлении. Скорость звука характеризует сжимаемость вещества; она тем больше, чем выше упругость среды и ниже ее плотность.

Удельное волновое сопротивление среды представляет собой произведение плотности на скорость звука ρa ; обратная волновому сопротивлению величина называется волновой проводимостью среды.

Жидкий водород. Данные о скорости звука в жидком водороде в характерных точках в зависимости от давления и температуры по изотермам,

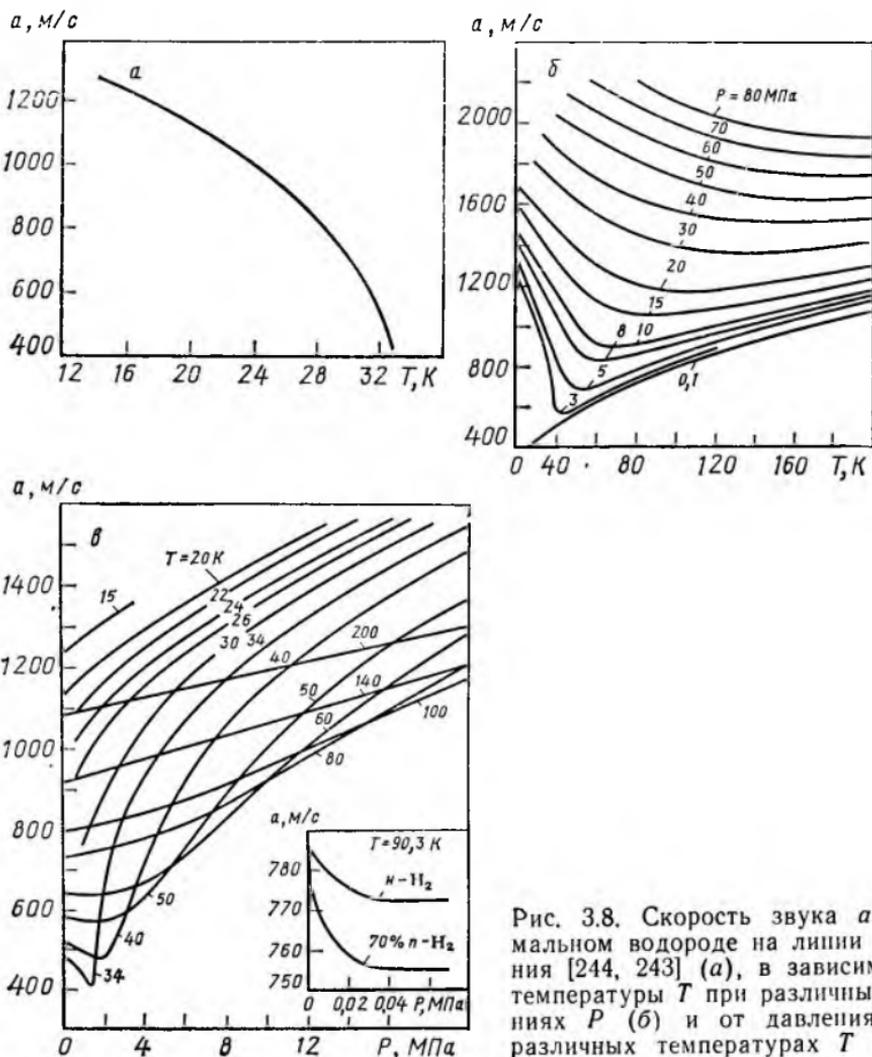


Рис. 3.8. Скорость звука a в нормальном водороде на линии насыщения [244, 243] (а), в зависимости от температуры T при различных давлениях P (б) и от давления P при различных температурах T (в)

Таблица 3.40. Скорость звука a и волновое сопротивление ρa в нормальном водороде в характерных точках¹⁾

Состояние системы		a , м/с	ρa , 10^6 кг/(м ² ·с)
параметр	фаза		
$T_{пл} = 13,95$ К	ж	1261	0,973
$T_{кип} = 20,38$ К	ж	1114	0,792
	г	≈ 360	$\approx 0,00432$
$T_{кр} = 33,24$ К	г	475	0,00361
$T_{кр} = 33,24$ К; $P_{кр} = 1,298$ МПа	—	≈ 400	$\approx 0,126$
273 К	г	1260	0,00113
293 К	г	1304	0,00110
298 К	г	1315	0,00107
373 К	г	1467	0,00097
773 К	г	2104	0,00067

¹⁾ Значения величины a и ρa , за исключением их значений в критической точке, даны при $P=0,1$ МПа.

Таблица 3.41. Скорость звука a в жидком нормальном и пара-водороде на линии насыщения при различных температурах T

н-H ₂				п-H ₂			
T , К	a , м/с	T , К	a , м/с	T , К	a , м/с	T , К	a , м/с
По [243]		По [244]		По [243]		По [244]	
14,13	1264	25,56	943	14,06	1256	28,18	1022
15,15	1543	26,36	908	16,20	1215	23,96	996
16,61	1211	27,32	863	17,52	1186	25,00	958
17,72	1188	28,45	805	18,48	1164	25,78	925
18,61	1167	29,34	751	19,29	1144	26,15	908
19,97	1132	30,05	702	19,77	1131	26,48	896
		31,01	633	20,36	1114	27,77	830
		31,85	559	По [244]		28,36	799
18,21	1176	32,59	458	20,25	1134	29,39	737
20,40	1117	32,75	428	20,65	1102	30,15	687
20,92	1104	32,88	409	21,06	1092	31,02	619
22,50	1054	32,95	404	21,21	1088	31,95	517
23,94	1004	33,07	405	22,60	1041	32,03	510
24,91	970						

Таблица 3.42. Скорость звука a (в м/с) в нормальном водороде и пара-водороде на линии насыщения (сглаженные значения) при различных температурах

Т, К	н-Н ₂		п-Н ₂			
	ж		ж	ж	ж	г
	[243]	[245]	[243]	[245]	[221]	
14	1265	—	1256	—	1245	309
15	1246	1242	1237	1232,6	1224	318
16	1226	1222	1217	1212,8	1209	326
17	1204	1200	1196	1191,7	1193	334
18	1182	1178	1174	1169,0	1172	342
19	1158	1153	1150	1144,6	1146	349
20	1132	1127	1124	1118,5	1115	355
	[244]	[245]	[244]	[245]	[221]	
21	1103	1099	1094	1090,3	1082	361
22	1071	1069	1062	1060,0	1048	366
23	1038	1036	1028	1027,3	1013	371
24	1003	1001	994	992,0	977	374
25	966	963	957	953,6	939	377
26	925	922	915	911,8	800	380
27	879	876	869	866,0	857	381
28	829	826	818	815,2	811	382
29	772	770	762	758,2	760	382
30	708	—	696	—	702	382
31	635	629	622	613,2	635	382
32	—	—	510	—	554	382

Таблица 3.43. Скорость звука a и дифференциальный дроссельный эффект α_1 пара-водорода на линии затвердевания при различных температурах [221]

Т, К	a , м/с	α_1 , град/10 ⁵ Па	Т, К	a , м/с	α_1 , град/10 ⁵ Па
14	1267	-0,17215	19	1669	-0,16457
15	1354	-0,17133	20	1727	-0,15630
16	1443	-0,13900	21	1777	-0,14844
17	1528	-0,17498	22	1822	-0,14175
18	1604	-0,17157	23	1861	-0,13629

Таблица 3.44. Скорость звука ¹⁾ a (в м/с) в нормальном водороде при различных давлениях P и температурах T [246, 248]

P, МПа	Т, К					
	15	20	24	28	32	36
0,1	1245	1136	395	431	463	493
0,5	1260	1156	1017	394	439	476
1,0	1278	1181	1051	886	397	454

¹⁾ Различие между скоростью звука в нормальном водороде и пара-водороде в жидком состоянии составляет менее 1 % [247]. Это различие еще меньше в газовой фазе.

P, МПа	T, К					
	15	20	24	28	32	36
1,2	1286	1190	1064	907	628	445
1,4	1292	1199	1078	927	687	435
1,6	1299	1208	1088	946	731	434
1,8	1306	1217	1100	963	768	454
2,0	1313	1225	1111	980	799	512
2,5	1329	1246	1137	1018	863	649
3,0	1344	1266	1162	1051	916	740
4,0	—	1303	1207	1110	999	866
5,0	—	1337	1248	1161	1065	955
6,0	—	1369	1286	1208	1122	1026
8,0	—	1428	1353	1285	1213	1139
10	—	1481	1412	1352	1293	1227
15	—	1595	1538	1492	1447	1398
20	—	1687	1641	1605	1571	1531
	40 K	60 K	100 K	140 K	200 K	300 K
0,1	521	640	809	932	1090	1319
0,5	509	639	812	936	1094	1323
1,0	495	639	816	940	1099	1327
1,2	490	639	818	—	—	—
1,4	486	640	820	—	—	—
1,6	482	641	822	—	—	—
1,8	481	642	824	—	—	—
2,0	483	643	826	951	1108	1356
2,5	515	648	831	—	—	—
3,0	583	655	837	961	1118	1344
4,0	728	676	851	973	1128	1353
5,0	839	705	865	985	1138	1361
6,0	926	744	881	997	1149	1370
8,0	1057	833	916	1023	1170	1387
10	1158	925	956	1051	1192	1405
15	1346	1129	1066	1126	1248	1449
20	1487	1292	1181	1205	1306	1494
25	1604	1426	1291	1286	1364	1538
	400 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1500 K
0,1	1520	1859	2142	2386	2601	2887
0,2	1520	1860	2143	2386	2602	2887
0,5	1523	1962	2144	2388	2603	2888
1,0	1528	1865	2147	2392	2605	2890
2,0	1534	1871	2152	2395	2609	2894
3,0	1542	1877	2158	2400	2613	2897
4,0	1549	1884	2163	2404	2618	2901
5,0	1557	1890	2168	2409	2622	2905
6,0	1565	1896	2174	2414	2628	2908
8,0	1580	1909	2184	2423	2634	2915
10	1595	1921	2195	2432	2643	2923
15	1633	1952	2221	2456	2663	2941
20	1671	1982	2247	2478	2684	2959
25	1708	2012	2273	2501	2704	2976
30	1745	2041	2298	2523	2724	2991
40	1818	2099	2348	2566	2763	3028
50	1890	2155	2395	2608	2801	3062

Таблица 3.45 Скорость звука a , волновое сопротивление ρa и плотность ρ в жидком пара-водороде при различных температурах T и давлениях P [245]

T, K	$P, \text{ МПа}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$a, \text{ м/с}$	$\rho a, 10^5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$
15	0,893	76,79	1265	0,97124
	2,230	77,89	1311	1,02145
	3,498	78,85	1352	1,06574
17	0,612	74,79	1216	0,90930
	3,055	77,02	1306	1,00611
	5,236	78,70	1315	1,03514
19	8,244	80,70	1458	1,17685
	2,324	74,68	1243	0,92857
	4,126	76,33	1310	0,99969
	7,497	78,92	1413	1,11514
	10,088	80,61	1482	1,19432
21	13,747	82,70	1567	1,29607
	17,670	84,66	1648	1,39545
	2,411	72,89	1204	0,87789
	3,976	74,51	1267	0,94441
	6,657	76,85	1359	1,04470
	9,088	78,65	1430	1,12501
	11,970	80,51	1505	1,21167
22	15,616	82,57	1588	1,31121
	19,569	84,53	1668	1,40987
	0,709	69,69	1093	0,76083
	1,311	70,46	1127	0,79401
	3,325	72,93	1221	0,89055
25	6,053	75,56	1324	1,00026
	8,042	77,17	1387	1,07035
	0,350	64,54	995	0,64243
	4,359	71,13	1200	0,85349
	7,970	74,79	1338	1,00054
	12,696	78,39	1475	1,15633
	16,148	80,54	1559	1,25562
27	19,391	82,31	1628	1,34033
	23,562	84,34	1709	1,44129
	1,647	64,27	983	0,63216
	5,965	71,01	1226	0,87079
	9,672	74,46	1361	1,01340
	14,514	78,27	1497	1,17178
	18,127	80,43	1580	1,27103
29	21,303	82,18	1648	1,35443
	25,584	84,24	1729	1,45634
	1,588	60,50	890	0,53875
	2,924	64,00	1090	0,69773
	7,566	70,90	1252	0,88781
	11,263	74,44	1381	1,02794
	16,327	78,14	1521	1,18882
31	19,948	80,32	1601	1,28608
	23,223	82,07	1668	1,36884
	27,610	84,50	1749	1,47765
	12,939	74,30	1403	1,04243
	15,380	76,17	1471	1,12046
	18,136	78,02	1539	1,20104
	21,855	80,22	1622	1,30101
31	25,085	81,92	1686	1,38125
	29,633	84,06	1768	1,48618

Т, К	P, МПа	ρ , кг/м ³	a, м/с	ρa , 10 ⁵ кг/(м ² ·с)
33	1,503	46,79	581	0,27176
	2,058	52,63	734	0,38636
	3,955	60,21	957	0,57621
	5,772	64,03	1078	0,69056
	10,737	70,69	1302	0,92017
	14,586	74,15	1424	1,05582
	19,945	77,91	1560	1,21532
	23,746	80,12	1642	1,31557
	26,914	87,60	1703	1,49218
	31,642	83,96	1787	1,50011

Таблица 3.46. Скорость звука a (в м/с) в жидком и газообразном пара-водороде при различных температурах T и давлениях $P = 0,01 - 3,0$ МПа [221]

Т, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	1246	1249	1264	—	—	—
16	329	1212	1229	1248	1286	1326
18	3450	1175	1193	1216	1257	1295
20	369	1115	1137	1162	1208	1250
22	387	376	1069	1099	1152	1198
24	405	395	996	1031	1093	1146
26	421	414	910	956	1032	1093
28	437	431	394	865	963	1037
30	453	447	418	740	883	975
32	468	463	439	398	782	903
34	483	478	458	429	651	821
36	497	495	476	454	502	730
38	510	507	493	475	467	640
40	524	521	509	495	482	579
42	536	534	524	513	502	555
44	549	547	539	530	522	554
46	561	560	553	545	540	562
48	573	572	566	560	557	574
50	584	583	578	574	572	587
60	636	636	634	634	638	649
70	678	678	679	680	687	697
80	713	714	715	718	725	735
90	744	744	746	749	757	767
100	772	772	775	778	786	796
120	827	827	830	834	842	852
140	883	883	886	891	899	909
160	940	940	944	950	957	966
180	996	997	1000	1005	1014	1022
200	1053	1054	1058	1062	1071	1080
220	1109	1109	1113	1117	1126	1135
240	1162	1163	1166	1171	1179	1188
260	1213	1214	1217	1222	1230	1239
280	1262	1263	1266	1270	1279	1288

Т, К	Р, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
300	1301	1309	1313	1317	1325	1334
350	1418	1418	1422	1426	1434	1442
400	1517	1518	1521	1525	1532	1540
450	1609	1610	1613	1617	1624	1631
500	1696	1698	1700	1704	1711	1717
550	1780	1780	1783	1786	1793	1799
600	1858	1859	1861	1864	1871	1877
650	1933	1934	1936	1939	1945	1951
700	2006	2006	2008	2011	2017	2023
750	2075	2075	2077	2080	2086	2091
800	2141	2142	2144	2147	2152	2157
850	2206	2206	2208	2211	2216	2221
900	2268	2269	2271	2273	2278	2283
950	2328	2329	2331	2333	2338	2343
1000	2385	2386	2388	2390	2395	2399
1100	2491	2491	2498	2495	2500	2504
1200	2591	2592	2593	2595	2600	2604
1300	2690	2690	2692	2694	2698	2702
1400	2788	2785	2790	2792	2795	2799
1500	2886	2886	2888	2890	2893	2897

Таблица 3.47. Скорость звука a (в м/с) в жидком и газообразном пара-водороде при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-9,0$ МПа [221]

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	1353	1383	1412	1437	—	—
18	1330	1363	1394	1423	1451	1477
20	1288	1323	1356	1387	1417	1445
22	1240	1278	1314	1347	1377	1407
24	1193	1235	1273	1309	1342	1373
26	1446	1193	1235	1273	1308	1342
28	1098	1150	1196	1238	1276	1311
30	1046	1105	1156	1202	1243	1281
32	989	1057	1114	1164	1209	1250
34	925	1004	1068	1124	1172	1216
36	857	948	1020	1081	1134	1181
38	787	890	971	1037	1094	1144
40	723	834	921	993	1054	1107
42	673	784	875	950	1014	1071
44	642	743	833	911	977	1036
46	627	714	799	876	943	1003
48	624	690	763	834	900	960
50	645	685	735	790	845	898
60	692	716	745	780	818	857
70	732	750	771	796	823	852
80	765	780	797	817	838	861
90	794	807	822	839	857	876

T, K	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
100	835	847	860	874	889	904
120	890	901	913	925	938	951
140	947	957	968	980	991	1003
160	1004	1014	1025	1035	1046	1057
170	1032	1042	1053	1063	1074	1084
180	1061	1071	1081	1091	1101	1112
190	1090	1099	1109	1119	1129	1140
200	1117	1127	1137	1146	1156	1167
210	1145	1154	1163	1173	1183	1193
220	1171	1181	1190	1199	1209	1219
230	1197	1207	1216	1225	1235	1244
240	1223	1232	1241	1251	1260	1269
250	1248	1257	1266	1275	1284	1294
260	1272	1281	1290	1299	1308	1317
270	1296	1305	1314	1323	1332	1341
280	1320	1328	1337	1346	1354	1363
290	1342	1351	1359	1368	1377	1385
350	1450	1458	1466	1476	1482	1490
400	1548	1554	1563	1570	1578	1586
450	1638	1646	1653	1660	1667	1674
500	1724	1731	1738	1745	1752	1759
550	1806	1812	1819	1825	1832	1838
600	1883	1890	1896	1902	1908	1914
650	1957	1963	1969	1975	1981	1987
700	2029	2034	2040	2046	2052	2057
750	2097	2103	2108	2114	2119	2125
800	2163	2168	2173	2179	2182	2189
850	2226	2232	2237	2242	2247	2252
900	2288	2293	2298	2303	2308	2313
950	2348	2353	2357	2362	2367	2372
1000	2404	2408	2414	2418	2423	2428
1100	2509	2513	2518	2522	2526	2531
1200	2608	2612	2616	2621	2625	2629
1300	2706	2710	2714	2718	2721	2725
1400	2803	2807	2811	2814	2818	2822
1500	2901	2904	2908	2912	2915	2919

Таблица 3.48. Скорость звука a (в м/с) в жидком и газообразном пара-водороде при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа [221]

T, K	P, МПа					T, K	P, МПа				
	10	15	20	25	30		10	15	20	25	30
18	1502	—	—	—	—	30	1317	1466	1586	1687	1774
20	1471	1588	1629	—	—	32	1287	1444	1569	1674	1766
22	1435	1557	1657	1739	1804	34	1256	1421	1550	1659	1754
24	1402	1531	1636	1723	1794	36	1223	1396	1530	1642	1740
26	1373	1508	1618	1710	1787	38	1190	1370	1508	1623	1724
28	1345	1487	1602	1699	1781	40	1155	1344	1486	1603	1706

T, K	P, МПа					T, K	P, МПа				
	10	15	20	25	30		10	15	20	25	30
42	1121	1317	1463	1583	1688	350	1498	1539	1579	1620	1660
44	1088	1290	1439	1562	1669	400	1593	1631	1669	1706	1743
46	1056	1264	1417	1542	1650	450	1682	1717	1753	1788	1822
48	1027	1239	1396	1522	1631	500	1765	1799	1833	1866	1898
50	1001	1216	1374	1503	1613	550	1845	1877	1909	1940	1971
60	916	1120	1282	1417	1531	600	1921	1951	1982	2012	2041
70	887	1061	1214	1347	1462	650	1993	2023	2052	2080	2109
80	885	1028	1167	1292	1404	700	2063	2091	2119	2147	2174
90	890	1012	1136	1251	1357	750	2130	2157	2184	2211	2237
100	903	1007	1118	1224	1322	800	2195	2221	2247	2272	2298
120	942	1023	1111	1201	1287	850	2257	2283	2308	2332	2357
140	990	1059	1133	1210	1287	900	2318	2343	2367	2391	2414
160	1042	1104	1169	1237	1305	950	2377	2401	2424	2447	2470
180	1096	1153	1212	1273	1335	1000	2432	2455	2478	2501	2523
200	1150	1204	1259	1316	1373	1100	2435	2557	2579	2600	2621
220	1203	1254	1307	1359	1413	1200	2633	2654	2674	2694	2714
240	1254	1303	1353	1403	1453	1300	2729	2749	2768	2788	2807
260	1303	1350	1398	1445	1493	1400	2826	2845	2863	2882	2900
280	1350	1395	1441	1486	1532	1500	2922	2941	2958	2976	2994
300	1394	1438	1482	1526	1570						

Таблица 3.49. Скорость звука ¹⁾ а (в м/с) в жидком пара-водороде при различных давлениях P и температурах T [134, 249]

P, МПа	T, K					
	14	15	16	17	18	19
0,1	1254	1216	1190	1166	1143	1119
0,5	1279	1237	1210	1189	1166	1142
1	—	1270	1239	1214	1191	1169
2	—	1311	1288	1264	1240	1218
3	—	1345	1326	1306	1285	1262
4	—	—	1358	1340	1322	1304
5	—	—	1384	1370	1354	1337
	20	21	22	23	24	25
0,5	1118	1090	1063	1033	998	959
1	1145	1121	1094	1066	1035	1001
2	1196	1173	1150	1125	1098	1070
3	1241	1221	1199	1177	1153	1128
4	1283	1263	1244	1223	1202	1179
5	1322	1302	1284	1264	1245	1225
6	1352	1339	1320	1302	1284	1265
7	1382	1367	1354	1337	1320	1303

¹⁾ Погрешность порядка 1–2 %.

P, МПа	T, К					
	20	21	22	23	24	25
8	1409	1396	1382	1370	1354	1337
10	1464	1450	1436	1424	1410	1399
12	1514	1501	1489	1477	1463	1451
14	1559	1548	1537	1526	1515	1503
16	1600	1591	1581	1571	1561	1550
18	1639	1630	1621	1612	1603	1693
20	1675	1667	1659	1651	1642	1634
	26	27	28	29	30	31
0,5	912	856	—	—	—	—
1	962	917	865	804	731	633
1,5	1003	966	923	874	820	757
2	1039	1006	969	929	884	835
2,5	1072	1042	1009	974	935	895
3	1102	1074	1044	1013	980	943
4	1156	1130	1105	1078	1051	1022
5	1204	1181	1158	1134	1109	1084
6	1246	1226	1205	1183	1161	1189
7	1285	1267	1247	1228	1207	1187
8	1320	1303	1286	1268	1249	1230
10	1385	1370	1354	1338	1322	1307
12	1439	1427	1414	1400	1386	1371
14	1489	1479	1466	1454	1442	1430
16	1540	1528	1515	1505	1493	1481
18	1584	1574	1564	1553	1541	1531
20	1625	1615	1606	1597	1588	1577
22	1663	1655	1646	1637	1628	1620
24	1700	1692	1683	1675	1666	1658
26	1734	1727	1719	1711	1703	1695
28	1767	1760	1753	1745	1738	1730
30	1799	1792	1785	1778	1771	1764
35	1873	1867	1861	1855	1848	1842
40	1941	1936	1930	1925	1919	1913
45	2004	2000	1995	1990	1985	1980
50	2063	2060	2056	2051	2047	2042

изобарам, на линии насыщения и затвердевания приведены в табл. 3.40—3.49, а также на рис. 3.8—3.10; для волнового сопротивления — на рис. 3.10.

Установлено, что при равных температурах скорость звука на линии насыщения в жидком $n\text{-H}_2$ выше, чем в $n\text{-H}_2$ приблизительно на 8—10 м/с (табл. 3.42); дисперсия скорости звука не наблюдается [110].

Скорость звука в жидком водороде можно рассчитать по уравнению

$$a = \sqrt{g/\beta\rho}, \quad (3.29)$$

где a — скорость звука, м/с; β — изотермический коэффициент сжимаемости, Па⁻¹; ρ — плотность, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с².

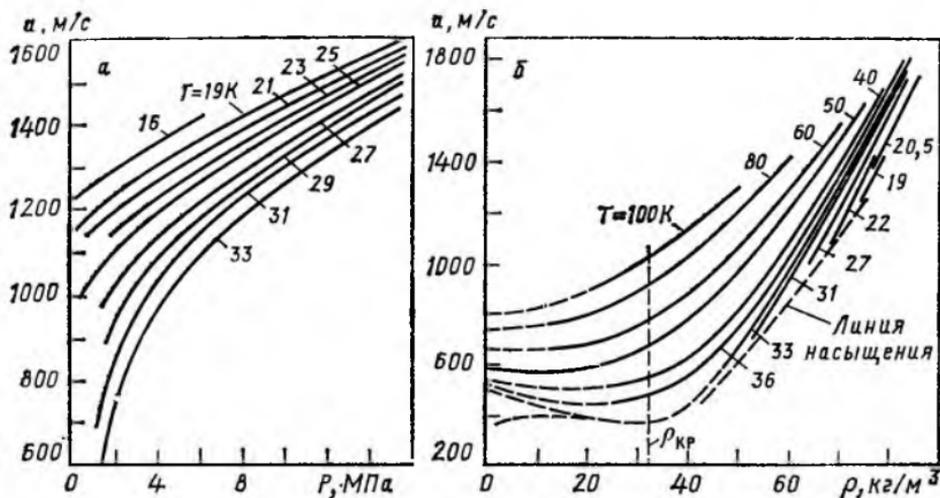


Рис. 3.9. Зависимость скорости звука a в жидком пара-водороде от давления P (а) и от плотности ρ (б) при различных температурах T ($\rho_{кр}$ — плотность в критической точке)

Данные о скорости звука для $n\text{-H}_2$ и $l\text{-H}_2$ в жидком состоянии с погрешностью 0,2–0,6 м/с описываются эмпирическим уравнением вида

$$a = a_0 + bP + cP^2 + dP^3 + eP^4, \quad (3.30)$$

где a_0, b, c, d, e — коэффициенты (их значения приведены в табл. 3.50); P — давление, Па.

В интервале температур 15–30 К с погрешностью 0,5 % скорость звука в жидком водороде может быть вычислена по следующим уравнениям [147]: в нормальном водороде

$$a = -616,5 + 0,0492\rho_{ж}, \quad (3.31)$$

в пара-водороде

$$a = -627,6 + 0,0494\rho_{ж}, \quad (3.32)$$

где $\rho_{ж}$ — плотность жидкого водорода, моль/м³.

Газообразный водород. Данные о скорости звука в газообразном водороде в зависимости от температуры и давления приведены в табл. 3.42 и 3.46, а также на рис. 3.8 и 3.9. При повышенных температурах скорость звука равна [250, 251]:

$t, ^\circ\text{C}$	0	18	100
$a, \text{м/с}$	1284	1301	1463

Для вычисления скорости звука в газообразном водороде можно использовать уравнения

$$a = \sqrt{k \frac{P \cdot 10^{-5}}{\rho} g} \quad (3.33)$$

$$\text{или, иначе } a = \sqrt{kRT/M}, \quad (3.34)$$

Рис. 3.10. Зависимость волнового сопротивления ρa [в $10^5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$] жидкого пара-водорода от плотности ρ при различных температурах T

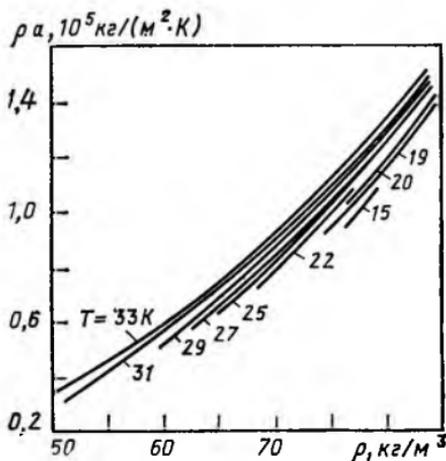


Таблица 3.50. Значения коэффициентов в уравнении (3.30)

T, K	$a_0, м/с$	$10^{-5} b, м/(с \cdot Па)$	$10^{-12} c, м/(с \cdot Па^2)$	$10^{-19} d, м/(с \cdot Па^3)$	$10^{-26} e, м/(с \cdot Па^4)$
$n-H_2$					
16,74	1206,8	4,1231	-1,5359	0,4428	+0,0590
18,25	1173,0	4,5791	-2,2844	1,2892	-0,3488
19,17	1148,5	4,7848	-2,1721	0,9130	-0,1714
20,50	1112,3	5,0739	-2,1268	0,7196	-0,1037
$n-H_2$					
16,74	1202,0	4,2331	-2,9176	4,0279	-2,4346
18,25	1167,8	4,4220	-1,7381	0,7299	-0,1633
19,17	1144,8	4,7951	-2,0800	0,8116	-0,1419
20,50	1108,0	5,0577	-2,0296	0,6452	-0,0871

где $k = c_p/c_v$; P — давление, Па; ρ — плотность газа, кг/м³; $\bar{R} = 8314,19$ Дж/(кмоль·К) — универсальная газовая постоянная; M — масса моля; T — температура, К.

Для водорода показатель адиабаты k при $P = 10^5$ Па имеет значения [252]:

$t, ^\circ C$	0	100	200	300	400	500
k	1,410	1,398	1,396	1,395	1,394	1,390
$t, ^\circ C$	600	700	800	900	1000	
k	1,387	1,381	1,375	1,369	1,361	

В области малых давлений, в которой объемное поведение газа с достаточной точностью описывается уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом, для вычисления скорости распространения звука рекомендуется использовать уравнение вида [253, 254]:

$$a^2 = k_0 RT \left[1 + 2\rho \left\{ B + (k_0 - 1) T \frac{dB}{dT} + \frac{(k_0 - 1)^2}{2k_0} T \frac{dB}{dT} \right\} \right], \quad (3.35)$$

где $k_0 RT = a_0^2$ — квадрат скорости звука в идеальном газе; a — скорость звука в реальном газе, м/с; R — удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К); $k_0 = c_p/c_v$ — показатель адиабаты для идеального газового состояния; ρ — плотность газа, кг/м³; B — второй вириальный коэффициент в разложении по плотности, м³/кг; dB/dT — производная

При малом изменении показателя адиабаты пересчет скорости звука по температуре можно производить по уравнению

$$a = a_0 \sqrt{T/T_0} \quad (3.36)$$

(где a и a_0 — скорость звука при температуре T и T_0 соответственно) или по уравнению

$$a = a_0 \sqrt{1 + \alpha t} \approx a_0 (1 + 0,5\alpha t) \quad (3.37)$$

где a и a_0 — скорость звука при температуре t и $0^\circ C$; $\alpha \approx 1/273,16$ — коэффициент термического расширения, К⁻¹.

Для аппроксимации скорости звука в довольно широком интервале давлений рекомендуется использовать функцию вида [253]

$$a^2 = a_0^2 + bP \cdot 10^{-5} + c(P \cdot 10^{-5})^3, \quad (3.38)$$

где $a_0 = \sqrt{k_0 RT}$ — скорость звука в идеальном газе, м/с; P — давление, Па; b и c — коэффициенты, подбираемые по двум экспериментальным точкам.

Примеры расчета

1. Вычислить скорость звука в жидком нормальном водороде при $T = 20,50$ К по уравнению (3.30).

Исходные данные: $P = 30,51 \cdot 10^5$ Па, $a_0 = 1112,2$ м/с, $b = 5,0739 \times 10^{-5}$ м/(с·Па), $c = -2,1268 \cdot 10^{-12}$ м/(с·Па²), $d = 0,7196 \cdot 10^{-19}$ м/(с·Па³), $e = -0,1037 \cdot 10^{-26}$ м/(с·Па⁴) (по табл. 3.50).

Решение: $a = 1112,2 + 5,0739 \cdot 10^{-5} \cdot 30,51 \cdot 10^5 - 2,1268 \cdot 10^{-12} \cdot (30,51 \times 10^5)^2 + 0,7196 \cdot 10^{-19} \cdot (30,51 \cdot 10^5)^3 - 0,1037 \cdot 10^{-26} \cdot (30,51 \cdot 10^5)^4 = 1249,2$ м/с. По данным [255] при $T = 20,50$ К и $P = 30,51 \cdot 10^5$ Па $a = 1250$ м/с. Погрешность расчета $\Delta = -0,07$ %.

2. Вычислить скорость звука в жидком нормальном водороде при $T = 18,25$ К по уравнению (3.30).

Исходные данные: $P = 95,4 \cdot 10^5$ Па, $a_0 = 1173,0$ м/с, $b = 4,5791 \cdot 10^{-5}$ м/(с·Па), $c = -2,2844 \cdot 10^{-12}$ м/(с·Па²), $d = 1,2892 \cdot 10^{-19}$ м/(с·Па³), $e = -0,3488 \cdot 10^{-26}$ м/(с·Па⁴) (по табл. 3.50).

Решение: $a = 1173,0 + 4,5791 \cdot 10^{-5} \cdot 95,4 \cdot 10^5 - 2,2844 \cdot 10^{-12} (95,4 \cdot 10^5)^2 + 1,2892 \cdot 10^{-19} (95,4 \cdot 10^5)^3 - 0,3488 \cdot 10^{-26} (95,4 \cdot 10^5)^4 = 1484,98$ м/с.

По данным [255] при $T = 18,25$ К и $P = 95,4 \cdot 10^5$ Па $a = 1485,3$ м/с.

Погрешность расчета $\Delta = -0,02$ %.

3. Вычислить скорость звука в жидком пара-водороде при $T = 19,17$ К по уравнению (3.30).

Исходные данные: $P = 42,07 \cdot 10^5$ Па, $a_0 = 1144,8$ м/с, $b = 4,7951 \cdot 10^{-5}$ м/(с·Па), $c = -2,0800 \cdot 10^{-12}$ м/(с·Па²), $d = 0,81157 \cdot 10^{-19}$ м/(с·Па³), $e = -0,14185 \cdot 10^{-26}$ м/(с·Па⁴) (по табл. 3.50).

Решение: $a = 1144,8 + 4,7951 \cdot 10^{-5} \cdot 42,07 \cdot 10^5 - 2,0800 \cdot 10^{-12} (42,07 \cdot 10^5)^2 + 0,81157 \cdot 10^{-19} (42,07 \cdot 10^5)^3 - 0,14185 \cdot 10^{-26} (42,07 \cdot 10^5)^4 = 1315,3$ м/с.

По данным [255] при $T = 19,17$ К и $P = 42,07 \cdot 10^5$ Па, $a = 1314,6$ м/с.

Погрешность расчета $\Delta = 0,05$ %.

4. Вычислить скорость звука в газообразном водороде при $T = 273,16$ К по уравнениям (3.33) и (3.34).

Исходные данные: $k = 1,41$, $P = 10^9$ Па, $\rho = 0,08987$ кг/м³, $g = 9,81$ м/с², $M = 2,01594$, $\bar{R} = 8314,19$ Дж/(кмоль·К).

Решение: 1) по уравнению (3.33):

$$a = \left(1,41 \cdot \frac{10^9 \cdot 10^{-5}}{0,08987} \cdot 9,81 \right)^{1/2} = 1241 \text{ м/с,}$$

волновое сопротивление

$$\rho a = 0,08987 \cdot 1241 = 111,5 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с);}$$

2) по уравнению (3.34)

$$a = \left(1,41 \cdot \frac{8314,19 \cdot 273,16}{2,01594} \right)^{1/2} = 1260 \text{ м/с.}$$

5. Вычислить скорость звука в газообразном водороде при $T = 773,16 \text{ К}$ по уравнениям (3.34) и (3.36).

Исходные данные: $k = 1,390$, $R = 8314,19 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$, $M = 2,01594$
 $a_0 = 1260 \text{ м/с}$, $T_0 = 273,16 \text{ К}$, $\alpha = 1/273,16$.

Решение: 1) по уравнению (3.34):

$$a = \left(1,390 \cdot \frac{8314,19 \cdot 773,16}{2,01594} \right)^{1/2} = 2105 \text{ м/с;}$$

2) по уравнению (3.36)

$$a = 1260 \left(\frac{773,16}{273,16} \right)^{1/2} = 2119 \text{ м/с.}$$

Погрешность расчета по уравнению (3.36) $\Delta = 0,6 \%$.

3.6. ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

1. Оптические свойства. Данные об оптических свойствах водорода позволяют судить о его чистоте, электрических и магнитных свойствах. В данном разделе рассматриваются только два оптических показателя — показатель преломления и мольная рефракция.

Показатель преломления. Различают абсолютный и относительный показатель преломления. Абсолютный показатель преломления — отношение скорости света в вакууме ($c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$) к скорости света в водородной среде. Относительный показатель преломления — отношение скорости света в среде, из которой свет падает на границу раздела, к скорости света во второй среде, в которой лучи света преломляются. Численно показатель преломления равен отношению синуса угла падения лучей к синусу угла их преломления. Показатель преломления водорода зависит от длины волны света, т. е. от его цвета. Более коротким волнам соответствуют большие значения коэффициента преломления; таким образом, оптическая плотность возрастает при переходе от длинных волн к коротким.

Таблица 3.51. Показатель преломления n в жидких нормальном водородом и 95 %-ом пара-водородом на линии насыщения при различных температурах T и длинах волны λ (в мкм) [258]

T, К	n-H ₂		95 %-й n-H ₂		T, К	n-H ₂		95 %-й n-H ₂	
	$\lambda = 0,5460$	$\lambda = 0,5790$	$\lambda = 0,5460$	$\lambda = 0,4360$		$\lambda = 0,5460$	$\lambda = 0,5790$	$\lambda = 0,5460$	$\lambda = 0,4360$
20,46	1,1124	—	—	—	26,00	1,0997	1,0983	1,0988	1,1014
20,60	—	1,1110	1,1114	1,1144	27,00	1,0969	1,0957	1,0961	1,0984
21,00	1,1114	1,1100	1,1105	1,1136	28,00	1,0937	1,0921	1,0931	1,0949
22,00	1,1093	1,1078	1,1082	1,1114	29,00	1,0901	1,0890	1,0895	1,0910
23,00	1,1072	1,1054	1,1058	1,1091	30,00	1,0859	1,0847	1,0852	1,0866
24,00	1,1049	1,1032	1,1036	1,1067	31,00	1,0806	—	—	—
25,00	1,1024	1,1008	1,1013	1,1042					

Жидкий водород. Экспериментально полученные данные о показателе преломления в жидком нормальном и 95 %-ом пара-водороде на линии насыщения приведены в табл. 3.51 (абсолютная погрешность используемого метода $\pm 0,0002$, т. е. около 0,02 %).

Показатель преломления в жидком нормальном водороде при нормальной температуре кипения по разным данным [256 и 257] равен соответственно $1,12 \pm 0,01$ и 1,1083 (с погрешностью 0,01 %). Показатель преломления в нормальном жидком водороде в точке кипения ($T = 20,33$ К при $P = 0,1$ МПа) обнаруживает дисперсию:

$\lambda, 10^{-10}$ м	4047	4359	5461	5790	6563	∞
$n^1)$	1,11262	1,11179	1,11003	1,10974	1,10924	1,10921

1) Погрешность измерений составляет 0,002–0,003 %.

Для жидкого водорода почти точно соблюдается соотношение $n_\infty \approx \sqrt{\epsilon}$. В обследованном интервале длин волн ($4000 - 5190 \cdot 10^{-10}$ м) показатель преломления в нормальном водороде и 95 %-ном пара-водороде линейно уменьшается при увеличении длины волны и линейно возрастает при повышении плотности (при изменении плотности от 24 до 36 моль/дм³) [110].

Газообразный водород. Показатель преломления газообразного водорода при 0 °С и давлении 0,1013 МПа при длине волны $\lambda = 5893 \cdot 10^{-10}$ м равен 1,000138 [259].

Мольная рефракция. Эта оптическая характеристика вещества определяется уравнением Лорентца — Лоренца:

$$R_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (3.39)$$

где R_D — мольная рефракция, см³/моль; n — показатель преломления; M — масса моля; ρ — плотность, г/см³.

Плотность и показатель преломления принимаются при одной и той же температуре, обычно при 20 °С. Мольная рефракция не зависит от температуры и давления (такая зависимость начинает проявляться только при очень высоких значениях температуры и давления) [260].

Ниже приведены значения мольной рефракции в жидком n -H₂ на линии насыщения в зависимости от температуры при длине волны $\lambda = 5460 \cdot 10^{-10}$ м [258], вычисленные по уравнению (3.39):

$T, \text{ К}$	21	23	25	27	29	31
R_D	2,08782	2,08699	2,08662	2,08952	2,09377	2,09470

Мольная рефракция смеси может быть вычислена по уравнению

$$R_{\text{см}} = M_{\text{см}} \sum_{i=1}^{i=l} r_i R_i / M_i, \quad (3.40)$$

где M_i , r_i , R_i — масса моля, объемная доля и мольная рефракция i -го компонента смеси; $M_{\text{см}}$ — масса моля смеси; $R_{\text{см}}$ — мольная рефракция смеси.

2. Электрические свойства. По электрическим свойствам водород относится к диэлектрикам, т. е. к веществам с малой электропроводимостью.

Здесь рассматриваются данные о диэлектрической проницаемости, электропроводимости, дипольном моменте и тангенсе угла диэлектрических потерь.

Таблица 3.52. Диэлектрическая проницаемость ϵ и плотность ρ жидкого нормального водорода на линии насыщения при различных температурах T

По [262]			По [216]		Вероятное значение	
T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	ϵ	T, K	ϵ	T, K	ϵ
14,10	76,95	1,2533	14	1,253	14	1,2526
14,12	76,94	1,2522	15	1,250	15	1,2494
14,29	76,78	1,2505	16	1,2475	16	1,2462
14,56	76,54	1,2497	17	1,243	17	1,2430
16,73	74,57	1,2455	18	1,240	18	1,2397
17,73	73,60	1,2408	19	1,237	19	1,2364
19,11	72,15	1,2356	20	1,233	20	1,2326
20,40	70,82	1,2315	20,5	1,230	20,5	1,2306
20,49	70,68	1,2305				

¹⁾ Средняя ошибка измерений ϵ составляет 0,015 %, а воспроизводимость находится в пределах 0,06 %. В [169] для жидкого водорода при $T=20,30 K$ приводится значение $\epsilon=1,225$.

Таблица 3.53. Диэлектрическая проницаемость ϵ нормального водорода и пара-водорода вдоль линии насыщения при различных температурах T [134]

T, K	$\epsilon (n\text{-H}_2)$	$\epsilon (p\text{-H}_2)$	T, K	$\epsilon (n\text{-H}_2)$	$\epsilon (p\text{-H}_2)$
15,0	1,24802	1,25032	24,0	1,21318	1,21528
15,5	1,24650	1,24880	24,5	1,21060	1,21290
16,0	1,24930	1,24723	25,0	1,20792	1,21010
16,5	1,24338	1,24562	25,5	1,20518	1,20740
17,0	1,24174	1,24400	26,0	1,20222	1,20442
17,5	1,24007	1,24238	26,5	1,19920	1,20142
18,0	1,23832	1,24060	27,0	1,19600	1,19820
18,5	1,23660	1,23881	27,5	1,19269	1,19488
19,0	1,23480	1,23700	28,0	1,18910	1,19130
19,5	1,23295	1,23512	28,5	1,18539	1,18760
20,0	1,23100	1,23322	29,0	1,18140	1,18370
20,5	1,22900	1,23130	29,5	1,17700	1,17936
21,0	1,22695	1,22915	30,0	1,17203	1,17470
21,5	1,22488	1,22702	30,5	1,16690	1,16940
22,0	1,22260	1,22480	31,0	1,16070	1,16390
22,5	1,22039	1,22252	32,18	—	1,14530
23,0	1,22805	1,22019	32,22	1,14098	—
23,5	1,21566	1,21768			

Таблица 3.54. Диэлектрическая проницаемость ϵ и плотность ρ пара-водорода при различных температурах T [263]

ρ , кг/м ³	ϵ	ρ , кг/м ³	ϵ	ρ , кг/м ³	ϵ
$T = 24$ K		$T = 28$ K		$T = 32$ K	
69,6403	1,22598	61,3601	1,19744	62,9227	1,20277
72,0832	1,23443	64,8389	1,20933	66,0868	1,21365
74,9259	1,24433	68,3305	1,22137	70,3164	1,22827
77,9868	1,25504	71,9501	1,23391	75,2291	1,24538
		76,3224	1,24916	79,2892	1,25962
		79,0084	1,25859		
$T = 26$ K		$T = 30$ K		$T = 33$ K	
62,8268	1,20247			5,7170	1,01733
63,7022	1,20547	54,7645	1,17521	17,3229	1,05325
65,1773	1,21052	58,0169	1,18614	43,5756	1,13761
67,9330	1,22000	63,7244	1,20556	51,1195	1,16276
72,1993	1,23477	69,5061	1,22549	54,0023	1,17240
75,6764	1,24687	73,2545	1,23852	57,4922	1,18415
78,9785	1,25847	76,4242	1,24958	59,7998	1,19200
				68,0691	1,22038
				75,0821	1,24477
$T = 28$ K		$T = 32$ K			
16,765	1,00505	11,5753	1,03545		
25,715	1,00776	47,4182	1,15050		
34,449	1,01041	57,6415	1,18479		

¹⁾ Погрешность измерения менее 0,01 %; измерения проводились на частоте 10 кГц [264]

Таблица 3.55. Диэлектрическая проницаемость растворов орто- и пара-водорода (приведена доля o -H₂) на линии насыщения при различных температурах T [134]

T , K	ϵ	i , K	ϵ	T , K	ϵ	T , K	ϵ
0,2 % (мол.)		25,0 % (мол.)		50,2 % (мол.)		62,0 % (мол.)	
20,39	1,22953	20,38	1,23020	20,39	1,23084	20,37	1,23138
19,90	1,23147	20,13	1,23140	19,81	1,23306	20,13	1,23225
19,50	1,23295	19,69	1,23278	19,51	1,23423	19,68	1,23320
19,07	1,23456	19,28	1,23443	19,07	1,23588	19,49	1,23470
18,58	1,23632	18,80	1,23616	18,56	1,23792	19,03	1,23638
17,97	1,23848	18,21	1,23823	17,98	1,23980	18,50	1,23837
17,28	1,24081	17,62	1,24022	17,29	1,24210	17,81	1,24075
16,30	1,24374	16,84	1,24286	16,64	1,24430	17,06	1,24331
15,95	1,24515	15,99	1,24566	16,00	1,24634	16,12	1,24639
15,25	1,24730	15,39	1,24750	15,36	1,24832	15,14	1,24945
14,61	1,24920	14,70	1,24957	14,70	1,25031	14,22	1,25216
14,11	1,25064	14,15	1,25113	14,40	1,25199	14,21	1,25221
75,0 % (мол.)		84,5 % (мол.)		92,9 % (мол.)		94,4 % (мол.)	
20,37	1,23180	20,40	1,23212	20,38	1,23246	20,39	1,23255
19,93	1,23350	20,01	1,23364	20,14	1,23342	20,07	1,23380
19,51	1,23511	19,70	1,23480	19,70	1,23512	19,73	1,23507
19,06	1,23673	19,30	1,23633	19,31	1,23661	19,33	1,23661
18,57	1,23854	18,82	1,23813	18,69	1,23886	18,91	1,23820
17,98	1,24063	18,28	1,24005	18,28	1,24036	18,46	1,23983
17,67	1,24170	17,63	1,24232	17,64	1,24265	17,91	1,24180
17,10	1,24370	16,80	1,24490	16,84	1,24533	17,24	1,24410
16,47	1,24582	16,02	1,24767	16,14	1,24763	16,67	1,24604
15,64	1,24840	15,44	1,24955	15,34	1,25018	15,56	1,24962
14,79	1,25095	14,67	1,25187	14,69	1,25217	14,88	1,25171
14,22	1,25269	14,16	1,25335	14,16	1,25370	14,17	1,25377

Относительная диэлектрическая проницаемость. Это — величина, показывающая во сколько раз ослабевают силы взаимодействия электрических зарядов при помещении их в данную среду по сравнению с силами взаимодействия в вакууме. Далее относительную диэлектрическую проницаемость будем называть просто диэлектрическая проницаемость.

Жидкий водород. Экспериментальные результаты измерения диэлектрической проницаемости жидких нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 3.52—3.56, а также на рис. 3.11. Анализ данных показывает, что значение ϵ для нормального водорода выше, чем для пара-водорода, во всей области измерения параметра — на 0,0006—0,0007 относительных единиц. Диэлектрическая проницаемость жидкого дейтерия, как следует из приведенных ниже данных [261], выше, чем у нормального водорода:

T, K	21,18	20,63	20,57	19,58	18,98	18,80
$\rho, \text{кг/м}^3$	168,5	169,8	169,9	172,2	173,5	173,9
ϵ	1,272	1,275	1,275	1,277	1,281	1,282

По другим данным [265] диэлектрическая проницаемость водорода повышается при кристаллизации (рис. 3.22). В настоящее время не представляется возможным указать, результаты какой работы являются более правильными.

Таблица 3.56. Диэлектрическая проницаемость ϵ растворов изотопов водорода вдоль линии насыщения при различных температурах T [134]

T, K	ϵ	T, K	ϵ	T, K	ϵ
$n\text{-H}_2 - n\text{-D}_2$					
30,2 % (мол.) $n\text{-D}_2$		49,6 % (мол.) $n\text{-D}_2$		69,9 % (мол.) $n\text{-D}_2$	
20,37	1,2455	20,38	1,2545	20,40	1,2640
19,79	1,2477	19,79	1,2568	20,09	1,2651
19,49	1,2480	19,49	1,2580	19,79	1,2664
19,16	1,2502	19,16	1,2592	19,48	1,2675
18,78	1,2516	18,79	1,2606	19,16	1,2687
17,58	1,2558	17,94	1,2636	18,79	1,2701
16,78	1,2585	17,43	1,2654	18,39	1,2716
16,05	1,2609	16,81	1,2675	17,99	1,2730
15,63	1,2622	16,48	1,2686	17,53	1,2746
$n\text{-H}_2 - e\text{-D}_2$					
29,9 % (мол.) $e\text{-D}_2$		49,9 % (мол.) $e\text{-D}_2$		69,7 % (мол.) $e\text{-D}_2$	
20,38	1,2436	20,38	1,2532	20,37	1,2629
19,79	1,2458	19,82	1,2553	20,08	1,2640
19,49	1,2469	19,52	1,2565	19,79	1,2650
19,16	1,2482	19,21	1,2577	19,49	1,2662
18,80	1,2496	18,86	1,2589	19,16	1,2674
18,38	1,2510	18,52	1,2602	18,78	1,2688
17,42	1,2544	17,77	1,2628	18,38	1,2703
16,07	1,2587	16,83	1,2660	17,98	1,2719
15,51	1,2605	16,49	1,2771	17,42	1,2736

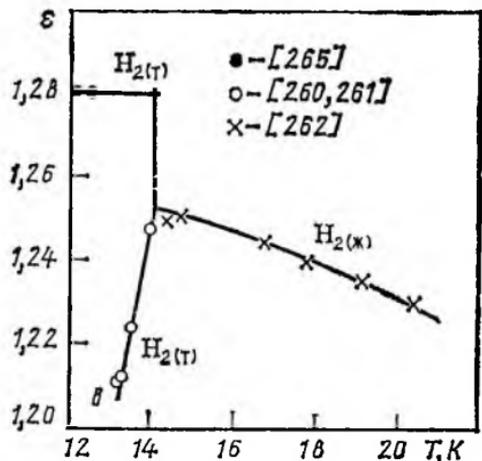
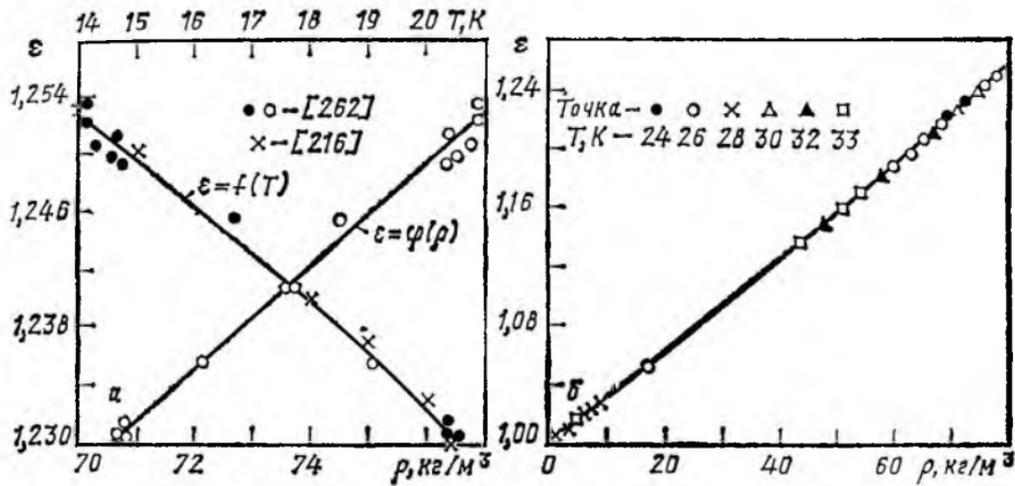


Рис. 3.11. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ жидкого нормального водорода на линии насыщения (а), пара-водорода от плотности ρ (б), твердого и жидкого от температуры T (в)

Для аналитической аппроксимации экспериментальных данных по пара-водороду можно использовать уравнение [134].

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \omega^{-1}, \quad (3.41)$$

где ρ — плотность, кг/м^3 , а ω определяют по уравнению

$$\omega = 0,99575 + 0,09069\rho + 1,1227\rho^2. \quad (3.42)$$

Относительно ϵ уравнение (3.41) может быть записано в следующем виде:

$$\epsilon = (\omega + 2\rho)/(\omega - \rho). \quad (3.43)$$

При расчете ϵ_{n-H_2} по уравнению (3.41) погрешность составляет 0,05 % относительно $\epsilon - 1$.

Газообразный водород. Диэлектрическая проницаемость газообразного водорода близка к диэлектрической проницаемости вакуума и равна:

Источник . . .	[236]	[266]	[236]
$t, ^\circ\text{C}$	0	20	25
ϵ	1,000270	1,000264	1,000252

Таблица 3.57. Дипольный момент μ (в Дебаях D) водорода при различных температурах

Т, К	μ, D	Источник	Т, К	μ, D	Источник
Жидкий H_2			Газообразный H_2		
14—20	0	} [270]	82	0,043	[267]
289—571	0		289—383	0	[268]
63—298	< 0,015	[271]	295—571	0,038	[269]
273—373	0	[272, 273]			

Электрический дипольный момент. Молекулы водорода способны образовывать диполи. Момент диполя — произведение электрического заряда на расстояние между зарядами в диполе, т. е.

$$\mu = ql, \quad (3.44)$$

где μ — электрический момент диполя, D (1 Дебай = 10^{-18} эл.-ст. ед.·см); q — величина заряда (заряд одного электрона $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.); l — расстояние между зарядами диполя, см.

Дипольный момент является векторной величиной. Радиус — вектор l принято считать направленным от центра тяжести отрицательных зарядов к центру тяжести положительных зарядов (в химической литературе обычно принимается обратное направление вектора момента диполя). В табл. 3.57 приведены данные о дипольном моменте водорода при нескольких температурах.

Тангенс угла диэлектрических потерь. В водороде, как и в любом другом диэлектрике, под воздействием внешнего переменного электрического поля наводятся электрические заряды. Если вектор напряженности внешнего электрического поля и вектор электрической индукции не совпадают по фазе, то возникают диэлектрические потери, которые характеризуются тангенсом угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ (где δ — смещение фаз между напряженностью электрического поля и электрической индукцией).

Численно тангенс угла потерь равен отношению значений диэлектрической проницаемости, измеренных при двух частотах изменения напряженности поля, т. е.:

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon_2 / \epsilon_1. \quad (3.45)$$

Экспериментальные данные о тангенсе угла потерь для водорода отсутствуют.

Электропроводимость. Удельная электропроводимость жидкого водорода лежит в пределах от 10^{-18} до 10^{-16} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [274]. Однако следует отметить, что электропроводимость водорода может значительно изменяться в зависимости от его чистоты.

3. Магнитные свойства. Для описания магнитных свойств веществ пользуются рядом показателей. В данном разделе рассматриваются только два показателя — магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость.

Магнитная проницаемость. Этот показатель представляет собой коэффициент пропорциональности между магнитной индукцией и напряженностью внешнего (намагничивающего) магнитного поля. Для описания магнитных

свойств веществ пользуются относительной магнитной проницаемостью:

$$\mu = \mu_a / \mu_0, \quad (3.46)$$

где μ_a — абсолютная магнитная проницаемость вещества, Гн/м; $\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^6$ Гн/м [266] — абсолютная магнитная проницаемость вакуума.

Водород относится к парамагнитным веществам, для него $\mu = 0,999937$ [276].

Магнитная восприимчивость. Абсолютная объемная магнитная восприимчивость характеризует способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле. Кроме объемной магнитной восприимчивости различают удельную — на единицу массы и мольную — на моль. Они определяются соотношениями:

$$\chi = \frac{\chi_m}{\rho}, \quad (3.47) \quad \chi_m = \chi M, \quad (3.48)$$

где χ — удельная магнитная восприимчивость, м³/кг; χ_m — объемная магнитная восприимчивость (безразмерная величина); ρ — плотность, кг/м³; χ_m — мольная магнитная восприимчивость, м³/кмоль; M — масса моля, г/гмоль.

Значения χ_m и χ , выраженные в системе СГС, пересчитывают в СИ при помощи следующих соотношений:

$$\chi_{m \text{ СИ}} = 4\pi \chi_{m \text{ СГС}}, \quad (3.49) \quad \chi_{\text{СИ}} = 4\pi \cdot 10^3 \chi_{\text{СГС}}.$$

Между магнитной восприимчивостью и магнитной проницаемостью имеется следующая связь [275]:

$$\mu - \chi_m = 1. \quad (3.50)$$

Магнитная восприимчивость газообразного водорода при 20 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.) характеризуется следующими данными:

Единицы	СИ	СГС
χ	$-2,50 \cdot 10^{-2}$	$-2,00 \cdot 10^{-6}$
χ_m	$-2,11 \cdot 10^{-9}$	$-0,17 \cdot 10^{-9}$

Примечание: исходными являются данные в системе СГС.

Глава 4

ДИФФУЗИЯ, ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДОРОДА

4.1. ДИФФУЗИЯ

Сводные данные о коэффициенте диффузии представлены в табл. 4.1—4.3.

4.1.1. Диффузия в жидком водороде

Экспериментальные данные о диффузии в жидком водороде изотопов D₂ и HT (третий), инертных газов — неона, криптона и гелия приведены в табл. 4.1 и на рис. 4.1а.

Все приведенные данные о диффузии газов в жидком водороде в пределах погрешности эксперимента описываются уравнением Аррениуса [110]:

$$D = D_0 \exp(-T_0/T). \quad (4.1)$$

Таблица 4.1 Коэффициент диффузии изотопов водорода и инертных газов в жидком водороде при различных температурах

Т, К	$D, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	Т, К	$D, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	Т, К	$D, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$
Для дейтерия [281]		Для гелия [283]		Для неона [282]	
15,20	$2,88 \pm 0,4$	14,90	$4,75 \pm 0,3$	15,46	$3,43 \pm 0,4$
16,66	$3,55 \pm 0,4$	15,40	$5,55 \pm 0,2$	16,55	$4,40 \pm 0,4$
17,91	$3,80 \pm 0,5$	15,74	$5,27 \pm 0,5$	16,70	$4,45 \pm 0,1$
20,50	$4,88 \pm 0,1$	17,25	$5,74 \pm 0,3$	18,52	$4,82 \pm 0,3$
Для трития [283]		17,38	$6,50 \pm 0,2$	20,25	$5,91 \pm 0,3$
15,04	$2,67 \pm 0,1$	18,30	$6,69 \pm 0,4$	Для криптона [283]	
16,55	$3,50 \pm 0,05$	19,50	$7,62 \pm 0,5$	19,40	$13,7 \pm 2,8$
18,50	$4,17 \pm 0,2$	20,25	$7,40 \pm 0,6$	19,70	$16,7 \pm 4,0$
20,25	$5,00 \pm 0,1$	20,25	$7,90 \pm 0,6$		

Таблица 4.2 Коэффициент диффузии в бинарных газовых смесях H_2 — газ при $P = 0,101 \text{ МПа}$ и различных температурах T

Т, К	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Источ-ник	Т, К	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Источ-ник	Т, К	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Источ-ник	
$\text{H}_2 - \text{H}_2$									
20,4	0,816	[284]	288	74,3	[296]	2500	3610 ⁴⁾	[301]	
85,0	17,2		289,2	73,7	[297]	3000	3810 ⁵⁾		
273,0	128,5		293	80,0	[298]		4340 ²⁾		
288,2	143,0		293	75,9	[290]		4660 ³⁾		
293,2	140,0		298	78,0	[299]		5000 ⁴⁾		
$\text{H}_2 - \text{D}_2$									
65,1	8,1	[287]		80,0	[295]	273,0	66,0	[302]	
76,6	11,6			1,34 (5)		291,5	70,0	[297]	
115	25,3	[288]	300	80,0	[291]	$\text{H}_2 - \text{CO}$			
155	41,8		303,5	85,2	[293]	273,0	65,1	[289]	
192	58,3	[287]	315,8	84,9	[300]	295,6	74,3	[300]	
197	64,9	[288]	323	94,0		315,0	85,6		
232	85,7				0,40 (20)	[295]	345,0	97,9	
273	113,0	[289]	335,5	100,1	[293]	374,5	114,0	[300]	
288	124,0	[285]		99,1	[300]	401,0	127,0		
293	121,0	[290]	363	115,0		436,0	149	[300]	
295	128,0	[288]		1,87 (5)	[295]	471,0	168		
296	127,0				0,982 (10)		$\text{H}_2 - \text{CO}_2$		
378	195,2	[288]	$\text{H}_2 - \text{O}_2$			250	48,1	[309]	
485	293,8			1000	702	257	48,8		
$\text{H}_2 - \text{N}_2$									
273	68,9	[291]	1500	1370 ²⁾		258	50,2	[310]	
	70,8			1410 ³⁾		259	50,0		
	1,140 (50) ¹⁾	[295]		1450 ⁴⁾	[301]	267	54,8	[309]	
	0,735 (75)			1490 ⁵⁾		273	58,0	[302]	
	0,570 (100)			2000		2220 ²⁾		55,0	[289]
	0,436 (125)					2310 ³⁾		60,6	[309]
	0,281 (200)					2430 ⁴⁾		279	61,9
	0,199 (300)		2500	2520 ⁵⁾		288	59,9	[300]	
				3210 ²⁾		291,9	60,3	[290]	
				3400 ³⁾		293	65,4	[298]	

<i>l</i> , К	$D, 10^{-9}$ м ² /с	Источ- ник	<i>T</i> , К	$D, 10^{-9}$ м ² /с	Источ- ник	<i>T</i> , К	$D, 10^{-6}$ м ² /с	Источ- ник	
296,5	63,5	[309]		H ₂ — N ₂		323,5	100,0	[306]	
296,6	66,2					324,5	101,0	[303]	
298	64,6	[311]	137	17,3	[292]	327,95	99,8	[305]	
313	70,1	[300]	153	20,8		[293]	352,2	120	[307]
323	77,0	[298]	193	36,8	[294]	365,4	125	[303]	
	2,12		200	40,1	[293]	372,34	128		
	1,08		253	60,0					
	0,435		273	70,8					
344,8	85,0	[300]	363	0,499 (20) ¹⁾	[295]	321,15	3,16 (2,52)	[305]	
348	89,3	[309]		0,340 (30)			1,35 (4,94)		
363	95,0	[298]	373	125	[298]		0,65 (9,88)	[305]	
	3,04				115	[300]			0,26 (19,46)
	1,44			400	127	[298]			0,21 (29,14)
	0,651			401	130	[300]	341,15		6,50 (2,52)
				435	161	[298]			3,38 (4,94)
368	99,1	[309]	471	171	[300]		1,76 (9,88)	[312]	
373	102	[298]	473	186					1,01 (19,44)
	96,8	[300]		2,89 (5)	[295]		0,65 (29,14)	[305]	
404	115					1,42 (10)			
435	135		[298]			0,737 (20)			
436	128	[300]	473	186			H ₂ — SO ₂		
473	147			483	192				
	154	[298]	573	256		273	46,0	[289]	
483	166			583	264		48,0		
573	218			673	336				
583	229			705	354	[298]		H ₂ — SO ₃	
673	282			773	415				
705	306	[298]	873	512		273	37,9	[312]	
773	357			973	606				
873	447			1000	730				
973	524		[298]	1083	720			H ₂ — CH ₄	
1000	556								
	H ₂ — He			H ₂ — N ₂ O		273	62,5	[284]	
52	7,6	[292]	273	53,5	[289]	298	72,6	[311]	
58	9,3								
118	31,8	[288]	142	17,4	[292]		H ₂ — C ₃ H ₈		
137	34,4	[292]	153	21,5					
143	44,3	[288]	273	69,7	[289]	273	38,5	[313]	
153	42,1	[292]							
177	65,7	[288]	300	68,8	[301]		H ₂ — C ₄ H ₁₀		
225	98,5			500		207,0			
295	155,0								
296	155,0								
380	240,1			H ₂ — H ₂ O		287,9	36,1	[314]	
476	355,4		292,95	85,0	[303]	354,2	50,7		
573	489,0		307,5	91,5	[304]	430,0	76,3		
692	676,0		312,8	93,7	[305]				

1) В скобках указаны давления в МПа. 2) Потенциал Леннарда-Джонса. 3) Модифицированный потенциал Букингема. 4) Потенциал $\phi(r) = d/r^s$, где d и s — постоянные. 5) Потенциал $\phi(r) = A \exp(-r/\rho)$, где A и ρ — постоянные.

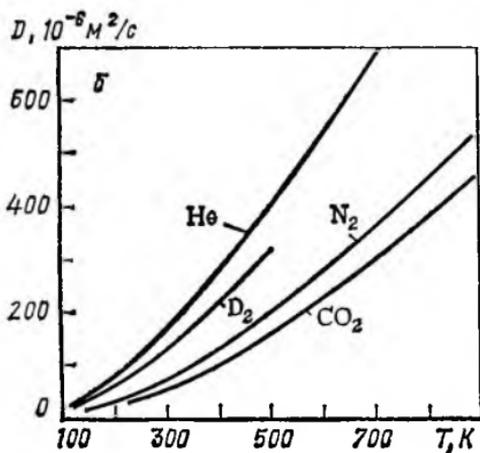
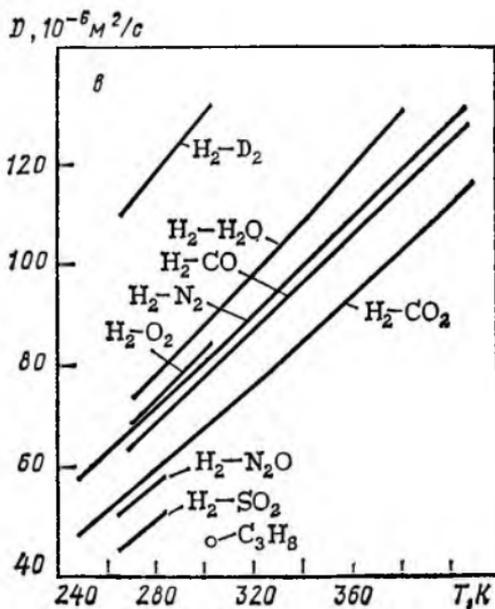
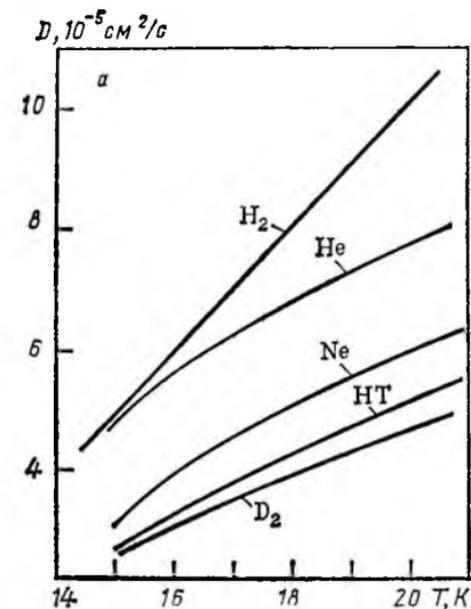


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента диффузии D от температуры T :
 а — в жидком водороде (по данным табл. 4.1 и [280]; б, в — в газовых смесях H_2 —газ при $P = 0,1$ МПа

Постоянные D_0 и T_0 имеют следующие значения [226]:

Система . . .	H_2-H_2 [280]	D_2-H_2 [281]	D_2-H_2 [282]	$HT-H_2$ [282]	$He-H_2$ [283]	N_2-H_2 [282]
$D_0, 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$	10,0	6,4	3,05	3,05	2,0	3,6
$T_0, \text{ К}$	46	48	36	36	20	36

4.1.2. Диффузия в газообразном водороде

Наиболее надежные сводные данные о коэффициенте самодиффузии водорода и диффузии в системе H_2 —газ приведены в табл. 4.2 и 4.3 и на рис. 4.1б, 4.1в, 4.2, 4.3.

Следует отметить, что в координатах $\lg D - \lg T$ (рис. 4.2) и $D - 1/\rho$ (рис. 4.3) экспериментальные точки для всех рассмотренных бинарных смесей ложатся на прямые линии. Это обстоятельство можно использовать для определения коэффициента диффузии в более широком интервале изменения температуры и давления, чем обследовано экспериментально.

Таблица 4.3. Коэффициент взаимной диффузии (D , 10^{-8} м²/с) для бинарных систем Н₂ — газ при различных температурах T и давлениях P

T, К	P, 10 ⁵ Па; система Н ₂ —N ₂ [295]				
	1,013	50,6	101,3	202,6	303,9
273	70,8	1,14	0,560	0,281	0,199
298	80,0	1,34	0,651	0,328	—
323	94,0	1,57	0,771	0,401	—
363	115,0	1,87	0,982	0,499	0,340
473	186,0	2,89	1,420	0,737	—
T, К	P, 10 ⁵ Па; система Н ₂ —СО ₂ [295]				
	1,013	25,3	50,6	101,3	
323	77,0	2,12	1,08	0,435	
363	95,0	3,04	1,44	0,651	
T, К	P, 10 ⁵ Па; система Н ₂ —Н ₂ О				
	25,5	50	100	197	295
321,15	3,16	1,35	0,65	0,26	0,21
341,15	6,50	3,38	1,76	1,01	0,65

Температурная зависимость коэффициента диффузии газов удовлетворительно описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$D = D_0 (T/T_0)^m \quad (4.2)$$

$$D = BT^m. \quad (4.3)$$

Значения D_0 , T_0 и m по литературным данным приведены в табл. 4.4. Значения показателя степени m и коэффициента B , приведенные в табл. 4.5, получены путем графической обработки (рис. 4.2) экспериментальных данных; при этом принято $T_0 = 298$ К.

Рис. 4.2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии $\lg D$ в бинарных газовых смесях от логарифма температуры $\lg T$ при $P = 0,1$ МПа (D — в м²/с)

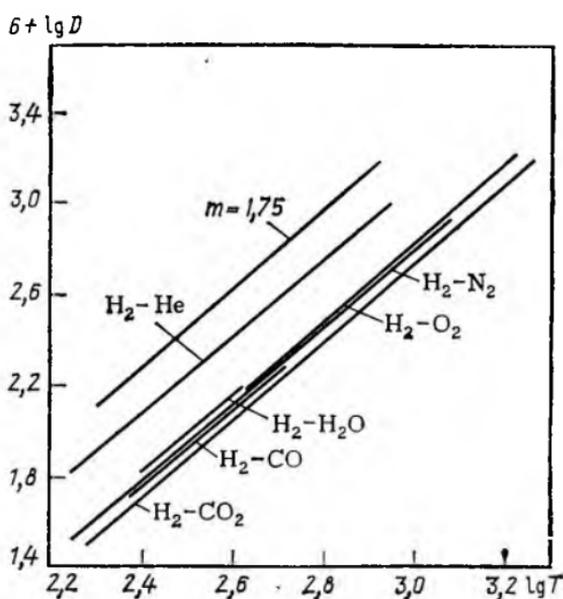


Таблица 4.4. Коэффициенты диффузии D_0 и показатель степени n в уравнении (4.2) при $P = 0,101$ МПа [315—316]

Смесь газов	T, К (для D_0)	$D, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	n	Интервал температур, °С (для n)
$\text{H}_2\text{—N}_2$	273	68,9	1,72	137—1083
		70,0	1,74	—50—1000
$\text{H}_2\text{—O}_2$	273	66,1	1,89	—131—727
		68,8	1,80	142—1000
		70,0	1,79	—50—1000
$\text{H}_2\text{—CO}$	273	65,1	1,75	—50—1000
$\text{H}_2\text{—В}^1)$	273	66,0	1,74	—50—1000
$\text{H}_2\text{—CO}_2$	273	57,5	1,76	—23—810
$\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$	273	73,4	1,82	17—100
$\text{H}_2\text{—N}_2$	1273	1040	1,91	1000—2500
$\text{H}_2\text{—O}_2$	1273	1140	1,90	1000—2700
$\text{H}_2\text{—В}$	1273	986	1,91	1000—2700
$\text{H}_2\text{—CO}$	1273	985	1,89	1000—2500

1) В — воздух.

Коэффициент диффузии в бинарных газовых смесях может быть определен через коэффициенты самодиффузии компонентов по уравнению

$$D_{1,2} = \frac{1 + 0,5\omega^2}{[\beta_1/(1 + \beta_2\omega) D_{2,2}] + [\beta_2/(1 + \beta_1\omega D_{1,1})]}, \quad (4.4)$$

$$\text{где } \omega = (V_{M_1}^{1/3} - V_{M_2}^{1/3}) / (V_{M_1}^{1/3} + V_{M_2}^{1/3}); \quad (4.5)$$

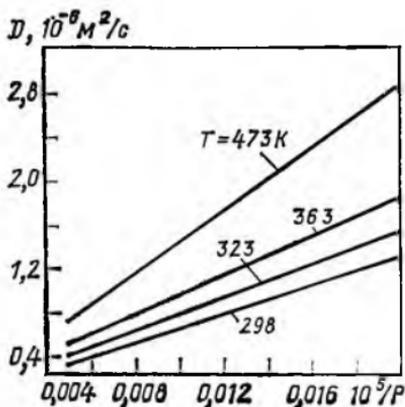
$$\beta_1 = 1 / \left(1 + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \right); \quad \beta_2 = 1 - \beta_1;$$

$D_{1,1}$ и $D_{2,2}$ — коэффициенты самодиффузии 1-го и 2-го компонентов; V_{M_1} и V_{M_2} — объемы газов, см³/моль.

При вычислении по уравнению (4.4) принимается $V_{M_1} > V_{M_2}$.

Если значения коэффициентов самодиффузии близки между собой, можно использовать соотношение [317]

$$D_{1,2} = \sqrt{D_{1,1} D_{2,2}}, \quad (4.6)$$



если же $D_{1,1}$ существенно отличается от $D_{2,2}$, то результаты расчета по уравнению (4.6) получаются заниженными. Если $D_{1,1} \neq D_{2,2}$, то в приближенных расчетах можно использовать уравнение

$$D_{1,2} = \sqrt{(M_1 + M_2)/2} \sqrt{M_1 M_2} \cdot \sqrt{D_{1,1} D_{2,2}}. \quad (4.7)$$

Рис. 4.3. Зависимость коэффициента диффузии D в бинарной газовой смеси $\text{H}_2\text{—N}_2$ от обратной величины давления P при различной температуре T (P — в Па)

Таблица 4.5. Коэффициент диффузии при 298 К, коэффициент В и показатель степени т в уравнениях (4.2) и (4.3) при Р = 0,101 МПа (рекомендуемые значения)

Смесь газов	$D_{298}, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$B, 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	m	Интервал температур, К
H ₂ —He	157,0	97,70	1,70	170—710
H ₂ —N ₂	80,0	44,42	1,72	170—1100
H ₂ —O ₂	82,0	38,37	1,75	270—1500
H ₂ —В	71,5	33,76	1,74	230—1300
H ₂ —СО	76,5	35,80	1,75	270—500
H ₂ —Н ₂ О	87,0	48,31	1,72	250—400
H ₂ —СО ₂	66,3	31,02	1,75	250—1000

Таблица 4.6. Поправочный множитель f_D для расчета коэффициента диффузии по уравнению (4.8)

T^*	f_D	T^*	f_D	T^*	f_D
0,30	1,0001	1,50	1,0006	5,00	1,0059
0,50	1,0000	2,00	1,0016	10,00	1,0076
0,75	1,0000	2,50	1,0026	50,00	1,0080
1,00	1,0000	3,00	1,0037	100	1,0080
1,25	1,0002	4,00	1,0050	400	1,0080

Таблица 4.7. Характеристики компонентов смесей

Вещество, воздух	M	$T_{кр}, \text{ К}$	$\rho_{кр}, \text{ кг/м}^3$	$V_{кр}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$V_{M'}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\sigma, 10^{-10} \text{ М}$	$\epsilon/k, \text{ К}$
H ₂	2,016	33,24	31,4	64,14	8,0	2,9	34
N ₂	28,016	126,25	304,0	90,0	24,5	3,7	96
O ₂	32,000	154,77	406,0	78,2	15,8	3,5	117
Воздух	28,966	132,46	35,0	82,8	—	3,62	—
СО	28,010	133,16	301,0	93,0	22,3	3,7	101
H ₂ О	18,016	647,28	317,8	56,3	14,9	2,8	500
СО ₂	44,010	304,19	468,0	94,0	29,5	3,9	214
NO ₂	46,008	—	—	—	—	3,7	230
N ₂ О	44,020	309,66	452,0	97,4	38,5	3,8	232

Достаточно удовлетворительные результаты можно получить при использовании уравнения, предложенного N. H. Chen и D. F. Othmer [318]:

$$D_{1,2} = 4,36 \cdot \frac{(T/100)^{1,81} \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)} f_D}{P (T_{кр1} T_{кр2} / 10^4)^{0,1405} [(V_{кр1}/100)^{0,4} + (V_{кр2}/100)^{0,4}]^2}, \quad (4.8)$$

где P — давление, Па; $V_{кр1}$ и $V_{кр2}$ — критические объемы 1-го и 2-го компонентов; см³/моль; f_D — поправочный множитель, который находят по табл. 4.6 для соответствующего значения $T^* = kT/\epsilon$ ($\frac{\epsilon}{k}$ — параметр потенциала Леннарда-Джонса, К),

Вспомогательные характеристики для водорода и других газов, необходимые для вычисления коэффициента диффузии многокомпонентных смесей, приведены в табл. 4.7.

Коэффициент диффузии в смеси, состоящей из полярного и неполярного компонентов, может быть рассчитан по уравнению [319]

$$D_{1,2} = \frac{AT^{3/2} \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}}{P (V_{кр1}^{1/3} + V_{кр2}^{1/3})^2 (1 + B \sqrt{T_{кр1} T_{кр2} / T})}, \quad (4.9)$$

где $D_{1,2}$ — в $\text{м}^2/\text{с}$; $V_{кр}$ — критический объем, $\text{см}^3/\text{моль}$; $T_{кр}$ — критическая температура, К; P — давление, Па.

Для смеси, состоящей из полярного и неполярного газов, $A = 0,2023$ и $B = 0,90116$; для смеси из неполярных газов $A = 0,2023$ и $B = 1,1756$.

Примеры расчета

1. Вычислить коэффициент диффузии гелия в жидком водороде при $T = 19,5$ К по уравнению (4.1)

Исходные данные: $D_0 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $T_0 = 20$ К; $e = 2,71828183$.

Решение: $D = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 2,71828183^{-20/19,5} = 7,172 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$.

По данным табл. 4.1 $D = 7,62 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 0,7\%$ и $\Delta = -11,7\%$.

2. Вычислить коэффициент диффузии в бинарной смеси $\text{H}_2 - \text{N}_2$ при 1000 К по уравнению (4.2).

Исходные данные: $D_0 = 68,9 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$; $T_0 = 273$ К; $m = 1,72$ (по табл. 4.4).

Решение: $D = 68,9 \cdot 10^{-6} (1000/273)^{1,72} = 642,8 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$.

По данным табл. 4.2 $D = 630 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 2,0\%$.

3. Вычислить коэффициент диффузии в бинарной смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 322 К по уравнению (4.3).

Исходные данные: $B = 48,31 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2/\text{с}$; $m = 1,72$ (по табл. 4.5).

Решение: $D = 48,31 \cdot 10^{-10} \cdot 3,22^{1,72} = 99,42 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$.

По данным табл. 4.2 $D = 100,0 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$. Погрешность расчета $\Delta = -0,6\%$.

4. Вычислить коэффициент диффузии в бинарной смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па.

Исходные данные: $M_1 = 18,016$; $M_2 = 2,016$; $(V_{M_1})_{\text{H}_2\text{O}} = 14,9$ $\text{см}^3/\text{моль}$; $(V_{M_2})_{\text{H}_2} = 8,0$ $\text{см}^3/\text{моль}$ (по табл. 4.7); $(D_{1,1})_{\text{H}_2\text{O}} = 27,7 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$ [312]; $(D_{2,2})_{\text{H}_2} = 128,5 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$ [284].

Решение: по уравнениям (4.5) находим

$$\omega = (14,9^{1/3} - 8,0^{1/3}) / (14,9^{1/3} + 8,0^{1/3}) = 0,103,$$

$$\beta_1 = \frac{1}{1 + \sqrt{2,016/18,016}} = 0,75; \quad \beta_2 = 1 - 0,75 = 0,25.$$

Далее по уравнению (4.4)

$$D_{1,2} = \frac{1 + 0,5 \cdot 0,103^2}{\frac{0,75}{(1 + 0,25 \cdot 0,103) 128,5 \cdot 10^{-6}} + \frac{0,25}{(1 + 0,75 \cdot 0,103) 27,7 \cdot 10^{-6}}} = 71,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

При $T = 273 \text{ К}$ по данным рис. 4.1 в $D_{1,2} = 74,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = -4,5 \%$.

По уравнению (4.6)

$$D_{1,2} = \sqrt{27,7 \cdot 10^{-6} \cdot 128,5 \cdot 10^{-6}} = 59,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

По уравнению (4.7)

$$D_{1,2} = \sqrt{\frac{18,016 \cdot 2,016}{2 \sqrt{18,016 \cdot 2,016}}} \sqrt{27,7 \cdot 10^{-6} \cdot 128,5 \cdot 10^{-6}} = 76,95 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Погрешность расчета $\Delta = 3,0 \%$.

5. Вычислить коэффициент диффузии в бинарной смеси $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 273 К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ по уравнению (4.8).

Исходные данные: $M_1 = 18,016$; $M_2 = 2,016$; $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T_{\text{кр}1} = 647,28 \text{ К}$; $T_{\text{кр}2} = 33,24 \text{ К}$; $T = 273 \text{ К}$; $V_{\text{кр}1} = 56,3 \text{ см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{кр}2} = 64,14 \text{ см}^3/\text{моль}$; $(\epsilon/k)_1 = 500 \text{ К}$, $(\epsilon/k)_2 = 34 \text{ К}$.

Решение: 1) приведенная температура $T_{1,2}^* = \frac{273}{\sqrt{500 \cdot 34}} = 2,09$; по табл. 4.6

при $T_{1,2}^* = 2,09$ находим поправочный множитель: $f_D = 1,0016$;

2) подставив исходные данные в (4.8), получим:

$$D_{1,2} = 4,36 \cdot \frac{\left(\frac{273}{100}\right)^{1,81} \sqrt{\frac{1}{18,016} + \frac{1}{2,016}} \cdot 1,0062}{1,013 \cdot 10^5 \left(\frac{647,28 \cdot 33,24}{10^4}\right)^{0,1405} \left[\left(\frac{56,3}{100}\right)^{0,4} + \left(\frac{64,14}{100}\right)^{0,4}\right]^2} = 74,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

По данным рис. 4.1в при 273 К $D_{1,2} = 74,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

6. Вычислить коэффициент диффузии в бинарной смеси $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$ при $T = 273 \text{ К}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ по уравнению (4.9).

Исходные данные: для смеси, состоящей из полярного и неполярного газов; $A = 0,2023$ и $B = 0,90116$; остальные данные приведены в примере 5.

Решение:

$$D_{1,2} = \frac{0,2023 \cdot 273^{3/2} \sqrt{\frac{1}{18,016} + \frac{1}{2,016}}}{1,013 \cdot 10^5 (56,3^{1/3} + 64,14^{1/3})^2 \left[1 + 0,90116 \frac{\sqrt{647,3 \cdot 33,24}}{273}\right]} = 75,468 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

По данным рис. 4.2 $D_{1,2} = 74,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 1,3 \%$.

4.2. ВЯЗКОСТЬ

4.2.1. Вязкость жидкого водорода

Обзор данных о вязкости водорода и методах ее определения имеется во многих работах [274, 308, 321—337, 352, 353]. Сводные данные приведены в табл. 4.8—4.22.

В табл. 4.8 приведены значения вязкости нормального жидкого и газообразного водорода в характерных точках. Вязкость водорода при температуре плавления и в критической точке определены наименее точно.

Данные о вязкости жидкого нормального водорода и пара-водорода при нормальном давлении приведены в табл. 4.9. Из этих данных видно, что нормальный водород по сравнению с пара-водородом имеет несколько большую вязкость. Однако различие в значениях вязкости указанных модификаций водорода уменьшается при повышении температуры. Вязкость орто-водорода приблизительно на 2—3 % выше вязкости пара-водорода; при $T > T_{кр}$ их вязкости можно считать одинаковыми [324].

В табл. 4.10 приведены данные о вязкости жидкого пара-водорода, которая быстро убывает при повышении температуры и почти линейно возрастает при повышении давления (рис. 4.4а и 4.5а).

Определение вязкости жидкости на линии насыщения представляет определенные трудности. Вероятно, в связи с этим данные о вязкости водорода, опубликованные в ряде работ, несколько различаются между собой (рис. 4.4б). В табл. 4.11—4.13 приведены наиболее надежные табулированные значения вязкости пара-водорода и нормального водорода на линии насыщения.

По данным работы [335] вязкость нормального водорода в критической точке равна $\mu_{кр} = 3,41 \cdot 10^{-6}$ Па·с, а пара-водорода $\mu_{кр} = 3,50 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

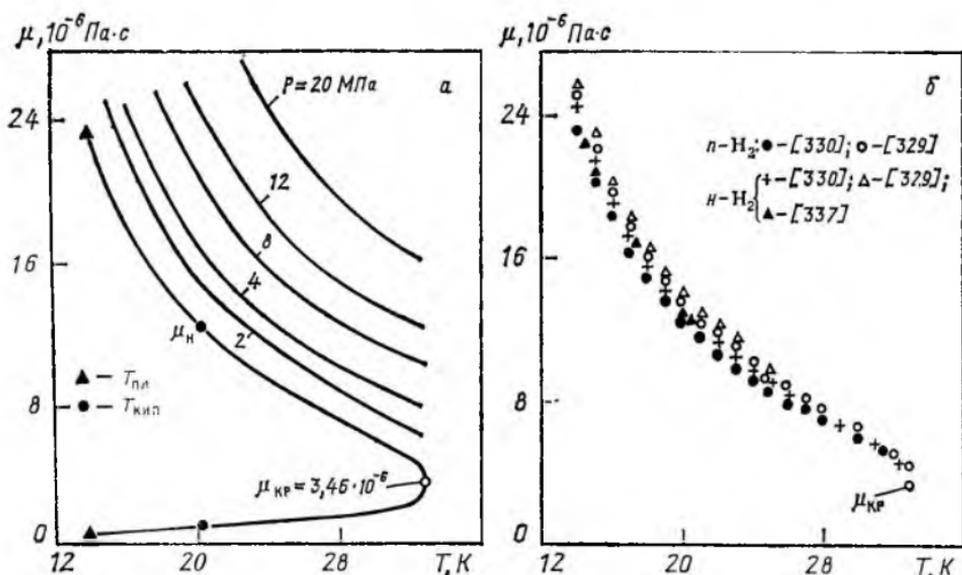


Рис. 4.4. Зависимость коэффициента динамической вязкости нормального и пара-водорода μ от температуры T :

а — нормального водорода при различных давлениях P и на линии насыщения $\mu_{кр}$ в критической точке $\mu_{кр}$; при нормальной температуре кипения $T_{кип}$ ($P = 0,1$ МПа) и при температуре плавления ($T_{пл}$); б — пара-водорода и нормального водорода

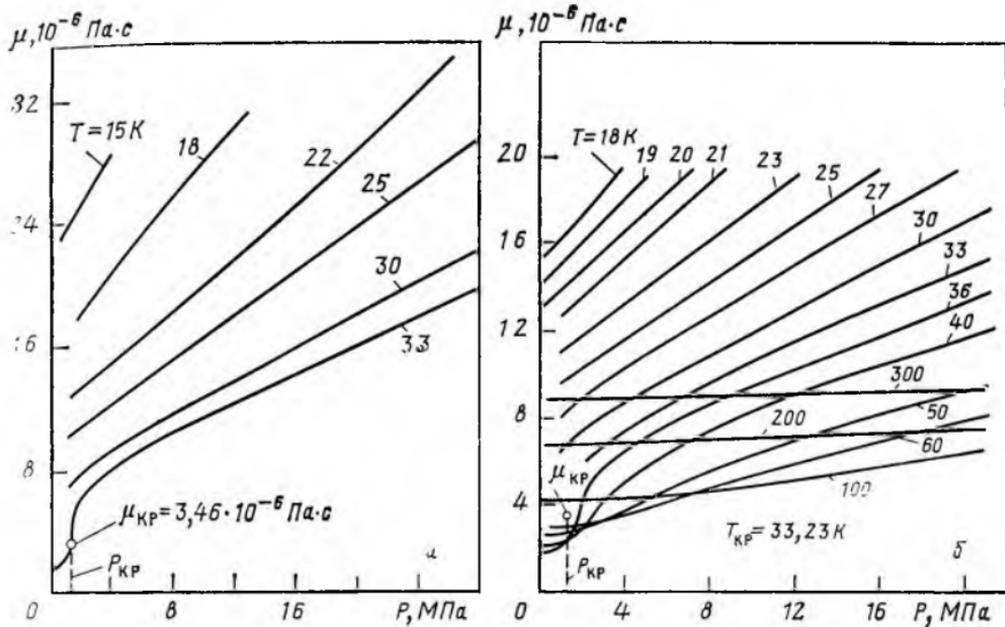


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ жидкого пара-водорода (а) и нормального водорода (б) от давления P при различных температурах T

Вязкость жидкого и газообразного нормального водорода и пара-водорода, включая данные для линии насыщения и критической области, можно вычислить по уравнению

$$\mu_{p, T} - \mu_0 = \frac{0,0352 \cdot 10^{-6} \rho}{1 - 2,96/T - 0,00888\rho}, \quad (4.10)$$

где $\mu_{p, T}$ — вязкость водорода при данных P и T , Па·с; μ_0 — то же, при T и $P = 10^5$ Па; ρ — плотность при данных P и T , кг/м³; T — К.

Уравнение (4.10) имеет физический смысл при $T > T_{tr}$ [335]. Нормальный водород в тройной точке имеет $T_{tr} = 13,95$ К и давление насыщенных паров, равное 7,1 кПа [274]. Предложено [327] новое уравнение для расчета вязкости сжатых газов:

$$\mu_{p, T}/\mu_0 = P_0(\omega) + P_1(\omega) 1/\tau + P_2(\omega) 1/\tau^2 + \dots + P_m(\omega) 1/\tau^m, \quad (4.11)$$

где $\mu_{p, T}$ и μ_0 — вязкость плотного и разреженного газа при давлении $P \cdot 10^5$ Па соответственно и температуре T ;

$\tau = T/T_{кр}$; $\omega = \rho/\rho_{кр}$; функции $P_i(\omega)$ — полиномы от приведенной плотности ω :

$$\left. \begin{aligned} P_0(\omega) &= 1 + \sum_{i=1}^n a_i \omega^i; & P_1(\omega) &= \sum_{i=1}^n b_i \omega^i; \\ P_2(\omega) &= \sum_{i=1}^n c_i \omega^i; & P_3(\omega) &= \sum_{i=1}^n d_i \omega^i. \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

Таблица 4.8. Коэффициент динамической μ и кинематической ν вязкости и плотность ρ нормального водорода в характерных точках ¹⁾

Условия определения		$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\nu, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
параметр	фаза			
$T_{\text{пл}} = 13,95 \text{ К}$	ж	~ 24	0,311	77,15
$T_{\text{кип}} = 20,38 \text{ К}$	г	0,74	—	—
	ж	12,68	0,175	71,07
$T_{\text{кр}} = 33,24 \text{ К}$	г	1,11	0,925	1,20
	ж	1,76	2,315	0,76
$T_{\text{кр}} = 33,24 \text{ К};$ $P_{\text{кр}} = 12,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$	—	3,38	0,107	31,57
$T = 273 \text{ К}$	—	8,40	93,698	0,0896
$T = 298 \text{ К}$	г	8,92	108,252	0,0824
$T = 373 \text{ К}$	г	10,30	155,824	0,0661
$T = 773 \text{ К}$	г	16,86	531,861	0,0317

¹⁾ Значения μ , ν и ρ , за исключением их значений в критической точке, даны при $P=0,101 \text{ МПа}$.

Таблица 4.9. Коэффициент динамической вязкости μ сжиженного нормального водорода и пара-водорода при различных температурах T [242, 336]

$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$		$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	
	$n \text{ H}_2$	$n\text{-H}_2$		$n\text{-H}_2$	$n \text{ H}_2$
15	23,0	22,1	22	11,9	11,6
16	20,4	19,7	23	11,0	10,8
17	18,3	18,8	24	10,3	10,1
18	16,6	16,0	25	9,6	9,3
19	15,1	14,7	27	8,9	8,7
20	13,9	13,5	28	—	7,5
21	12,8	12,5	30	—	6,5

Таблица 4.10. Коэффициент динамической вязкости μ жидкого пара-водорода ($\text{Па}\cdot\text{с}$) при различных давлениях P и температурах T [329]

$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$
При $T = 15 \text{ К}$		При $T = 16 \text{ К}$		При $T = 17 \text{ К}$	
6,574	23,13	17,582	22,27	8,971	18,87
11,962	24,03	31,592	24,33	28,751	21,38
19,084	25,16	41,024	25,89	54,966	24,96
25,667	26,46	50,494	27,25	79,740	28,09
30,487	27,22	56,964	28,23	100,657	31,19
		64,724	29,47		

$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	
При $T = 18 \text{ К}$						
17,363	18,06	127,294	24,26	104,027	16,94	
32,047	19,81	157,712	27,12	115,626	17,75	
49,602	22,03	188,067	30,08	123,719	18,48	
62,211	23,56	227,000	34,35	134,338	18,90	
76,698	25,21	257,910	37,81	145,779	19,85	
89,798	26,70	При $T = 22 \text{ К}$				
105,453	28,62	15,333	12,93	160,216	20,94	
119,466	30,69	29,272	14,09	173,281	21,70	
При $T = 19 \text{ К}$						
18,656	16,80	45,440	15,46	184,250	22,61	
39,421	18,94	60,362	16,80	222,194	25,35	
53,653	20,56	63,609	17,08	234,183	26,02	
66,450	21,96	86,583	19,06	265,342	28,39	
83,308	23,67	102,959	20,26	282,475	29,82	
96,773	25,24	120,452	21,78	При $T = 27 \text{ К}$		
113,393	27,10	132,753	22,81	11,878	8,82	
128,474	29,01	142,736	23,81	19,540	9,49	
При $T = 20 \text{ К}$						
18,637	15,44	166,897	25,98	19,934	9,53	
20,860	15,74	170,614	26,45	29,401	10,25	
32,038	16,65	207,132	29,71	40,163	11,06	
39,898	17,62	258,731	34,71	48,831	11,63	
41,905	17,55	При $T = 23 \text{ К}$				
53,832	18,78	19,981	12,54	59,367	12,32	
61,671	19,75	32,125	13,52	73,621	13,29	
66,626	20,11	45,446	14,50	90,471	14,33	
80,821	21,50	58,056	15,56	127,482	16,51	
84,534	21,90	74,834	17,03	149,069	17,84	
94,781	22,80	98,239	18,71	189,220	19,72	
110,502	24,48	119,898	20,43	207,250	21,41	
111,102	24,66	150,938	22,98	236,430	23,19	
126,596	26,15	188,168	25,99	262,917	24,89	
136,149	27,15	225,289	29,16	290,662	26,72	
147,764	28,39	При $T = 30 \text{ К}$				
164,497	30,26	14,526				7,23
173,930	31,15	32,609				8,80
191,405	33,36	46,673				9,77
203,302	34,65	61,947				10,70
214,899	36,13	73,928				11,46
При $T = 21 \text{ К}$						
21,375	14,53	18,574	10,84	90,450	12,39	
34,962	15,71	22,800	11,14	91,166	12,41	
42,052	16,34	35,072	12,11	122,251	14,07	
53,938	17,51	39,941	12,50	125,512	14,21	
68,001	18,83	48,511	12,98	149,932	15,53	
79,747	19,82	61,650	13,97	168,990	16,50	
104,674	22,10	62,263	14,13	227,881	19,53	
При $T = 25 \text{ К}$						
15,54						
15,61						
16,51						
317,192						

$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$P, 10^5 \text{ Па}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$
При $T = 33 \text{ К}$					
		12,945	3,14	105,094	11,68
		12,957	3,29	126,013	12,69
4,28	1,82	12,972	3,56	153,492	14,00
8,200	1,99	13,091	4,29	173,532	14,95
9,479	2,04	14,612	5,30	196,633	15,92
11,598	2,29	21,492	6,30	218,033	16,87
12,507	2,55	30,881	7,23	246,452	18,19
12,539	2,56	45,763	8,32	290,428	20,21
12,760	2,70	66,425	9,61	335,853	22,32
12,871	2,87	84,820	10,65		
12,891	2,90				

Таблица 4.11. Коэффициент динамической вязкости ($\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$) пара-водорода и нормального водорода в жидкой (ж) и газовой (г) фазах на линии насыщения при различных температурах ($T, \text{ К}$) [330]

$T, \text{ К}$	п-Н ₂		н-Н ₂		$T, \text{ К}$	п-Н ₂		н-Н ₂	
	ж	г	ж	г		ж	г	ж	г
14	23,10	0,76	24,50	0,76	26	8,26	1,52	8,46	1,49
15	20,50	0,80	21,40	0,80	27	7,76	1,60	7,84	1,56
16	18,40	0,86	19,10	0,86	28	7,16	1,69	7,29	1,65
17	16,60	0,92	17,20	0,92	29	6,67	1,79	6,76	1,74
18	15,10	0,98	15,60	0,98	30	6,17	1,90	6,27	1,86
19	13,90	1,04	14,20	1,02	31	5,60	2,06	5,67	2,00
20	12,70	1,11	13,10	1,09	31,5	5,31	2,16	5,35	2,09
21	11,80	1,18	12,00	1,17	32,0	5,00	2,30	5,00	2,19
22	10,90	1,26	11,20	1,24	32,5	4,60	2,52	4,54	2,35
23	10,20	1,33	10,50	1,30	32,7	4,34	2,60	4,32	2,43
24	9,45	1,39	9,70	1,37	32,9	3,46	3,46	—	—
25	8,86	1,45	9,05	1,43	33,22	—	—	3,38	3,38

Таблица 4.12. Коэффициент динамической вязкости μ жидкого пара-водорода при давлении насыщенных паров и различных температурах T [134]

$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$T, \text{ К}$	$\mu, 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$
14,0	25,07	18,5	15,38	24,0	10,08	29,5	6,70
14,5	23,41	19,0	14,70	25,0	9,35	30,0	6,49
15,0	22,13	19,5	14,13	26,0	8,72	30,5	6,12
15,5	20,73	20,0	13,54	26,5	8,41	31,0	5,81
16,0	19,75	20,5	13,06	27,0	8,10	31,5	5,57
16,5	18,56	21,0	12,53	27,5	7,81	32,0	5,19
17,0	17,77	21,5	12,06	28,0	7,52	32,5	4,75
17,5	16,85	22,0	11,61	28,5	7,24	32,7	4,39
18,0	16,05	23,0	10,81	29,0	6,96		

Таблица 4.13. Коэффициенты динамической μ и кинематической ν вязкости жидкого водорода вдоль кривой равновесия жидкость — пар (сглаженные значения) при различных температурах [134]

T, K	$10^{-6} \mu, \text{Па}\cdot\text{с}$	$10^{-8} \nu, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$10^{-6} \mu, \text{Па}\cdot\text{с}$	$10^{-8} \nu, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$10^{-6} \mu, \text{Па}\cdot\text{с}$	$10^{-8} \nu, \text{м}^2/\text{с}$
14	26,1	33,8	21	13,1	18,7	28	7,2	12,1
15	23,3	30,5	22	12,0	17,4	29	6,5	11,3
16	20,9	27,7	23	11,0	16,2	30	6,0	10,9
17	18,8	25,2	24	10,1	15,2	31	5,4	10,4
18	17,1	23,3	25	9,3	14,3	32	4,9	10,3
19	15,6	21,5	26	8,5	13,4	33	4,0	9,9
20	14,3	20,0	27	7,8	12,7			

Таблица 4.14. Коэффициент динамической вязкости μ газообразного водорода при 0,1 МПа и различных температурах T [321, 331, 338, 339]

T, K	$\mu, 10^{-6} \text{Па}\cdot\text{с}$	T, K	$\mu, 10^{-6} \text{Па}\cdot\text{с}$	T, K	$\mu, 10^{-6} \text{Па}\cdot\text{с}$
10	0,510	80	3,579	293,16	8,80
20	1,092	100	4,210	300	8,96
22	1,21	120	4,792	373,16	10,33
25	1,35	150	5,598	500	12,64
30	1,61	180	6,349	750	16,60
40	2,07	200	6,813	1000	20,13
50	2,49	230	7,489	1073,16	21,03
60	2,88	260	8,135	1173,16	22,35
70	3,237	273,16	8,430	1273,16	23,55

Таблица 4.15. Коэффициент динамической вязкости ($\mu, 10^{-6} \text{Па}\cdot\text{с}$) нормального водорода¹⁾ при различных температурах T и давлениях P [331]

T, K	$P, 10^6 \text{Па}$							
	1	10	20	50	100	150	200	300
15	21,00	22,39	24,05	—	—	—	—	—
16	18,60	19,88	21,30	25,70	—	—	—	—
17	16,80	17,84	19,11	22,86	29,40	—	—	—
18	15,20	15,96	17,11	20,65	26,38	—	—	—
19	14,00	14,84	15,88	18,95	24,07	29,95	—	—
20	13,00	13,81	14,70	17,40	22,00	27,00	32,40	—
21	1,16	12,65	13,50	16,09	20,38	24,75	29,55	—
22	1,21	11,72	12,55	14,95	18,76	23,02	27,40	—
23	1,25	11,00	11,75	13,90	17,60	21,25	25,25	33,50
25	1,35	9,60	10,25	12,30	15,55	18,75	22,01	29,00
27	1,45	8,11	9,00	10,91	13,79	16,54	19,52	25,39
30	1,60	6,38	7,30	9,30	12,00	14,44	16,90	21,95
33	1,75	2,20	5,98	8,05	10,56	12,75	14,81	19,01
36	1,88	2,05	4,05	7,05	9,45	11,40	13,29	17,04
40	2,07	2,22	2,75	5,85	8,28	10,00	11,70	15,06
45	2,28	2,36	2,65	4,70	7,17	8,80	10,24	13,11
50	2,49	2,54	2,80	4,20	6,25	7,90	9,25	11,77

Т, К	Р, 10 ⁵ Па							
	1	10	20	50	100	150	200	300
60	2,88	2,94	2,99	3,80	5,37	6,65	7,83	9,95
80	3,58	3,62	3,68	4,00	4,80	5,70	6,55	8,10
100	4,21	4,23	4,24	4,42	5,00	5,62	6,34	7,63
150	5,60	5,62	6,64	5,74	6,00	6,33	6,69	7,46
200	6,81	6,82	6,85	6,91	7,06	7,23	7,50	8,02
300	8,96	8,96	8,98	9,02	9,10	9,21	9,33	8,62
500	12,64	12,64	12,65	12,67	12,71	12,75	12,83	12,96
750	16,60	16,60	16,60	16,62	16,64	16,67	16,70	16,78
1000	20,13	20,13	20,13	20,15	20,17	20,18	20,20	20,25

1) Различие между вязкостями пара-водорода и нормального водорода в жидкой фазе не превышает 2-3 %. При температурах выше критической их вязкости можно считать одинаковыми.

Таблица 4.16. Коэффициент динамической вязкости (μ , 10⁻⁶ Па·с) водорода при различных температурах Т и давлениях Р [338]

Т, К	Р, 10 ⁵ Па									
	1	40	60	80	100	120	140	160	180	200
73,15	3,35	3,69	4,04	4,46	4,91	5,37	5,82	6,21	6,62	7,00
93,15	3,99	4,19	4,45	4,65	4,94	5,22	5,50	5,80	6,12	6,44
113,15	4,60	4,75	4,89	5,05	5,22	5,45	5,67	5,89	6,11	6,35
133,15	5,16	5,27	5,39	5,50	5,63	5,79	5,94	6,11	6,29	6,48
150,15	5,68	5,79	5,83	5,95	6,05	6,17	6,30	6,43	6,57	6,72
173,15	6,20	6,29	6,37	6,43	6,51	6,60	6,70	6,82	6,93	7,04
193,15	6,65	6,73	6,80	6,87	6,94	7,01	7,09	7,18	7,27	7,36
213,15	7,11	7,18	7,23	7,29	7,36	7,43	7,49	7,57	7,66	7,74
233,15	7,56	7,62	7,66	7,73	7,78	7,85	7,92	7,97	8,01	8,07
253,15	8,00	8,05	8,10	8,14	8,20	8,25	8,32	8,38	8,43	8,48
273,15	8,40	8,45	8,48	8,53	8,57	8,62	8,67	8,74	8,80	8,86
293,15	8,80	8,84	8,88	8,91	8,95	9,00	9,05	9,11	9,16	9,22

Таблица 4.17. Коэффициент динамической вязкости (μ , 10⁻⁶ Па·с) водорода при различных температурах Т и давлениях Р [339, 340]

Т, К	Р, 10 ⁵ Па					
	1	100	200	300	400	500
273,15	8,40	8,57	8,86	9,17	9,48	9,82
373,15	10,33	10,44	10,62	10,84	11,07	11,30
473,15	12,13	12,21	12,34	12,50	12,67	12,85
573,15	13,82	13,88	13,98	14,10	14,24	14,39
673,15	15,38	15,43	15,51	15,61	15,72	15,84
773,15	16,86	16,90	16,96	17,05	17,14	17,24
873,15	18,28	18,31	18,37	18,44	18,52	18,60

T, K	P, 10 ⁵ Па					
	1	100	200	300	400	500
973,15	19,65	19,68	19,73	19,79	19,86	19,93
1073,15	21,03	21,05	21,10	21,15	21,21	21,27
1173,15	22,35	22,37	22,41	22,45	22,51	22,57
1273,15	23,55	23,57	23,60	23,64	23,69	23,74

Таблица 4.18. Коэффициент динамической вязкости (μ , 10⁻⁶ Па·с) диссоциированного водорода при различных температурах T и давлениях P [341]

T, K	P, 10 ⁵ Па								
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰	10 ¹	10 ²	2 · 10 ²
1000	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	91,97
1200	22,62	22,62	22,62	22,62	22,62	22,62	22,62	22,62	22,62
1400	25,07	25,07	25,07	25,07	25,07	25,07	25,07	25,07	25,07
1600	27,40	27,38	27,37	27,37	27,37	27,37	27,37	27,37	27,37
1800	29,88	29,72	29,65	29,62	29,62	29,61	29,61	29,61	29,61
2000	32,15	32,27	32,00	31,88	31,83	31,82	31,81	31,81	31,81
2200	31,23	34,59	34,75	34,41	34,25	34,19	34,17	34,17	34,17
2400	30,38	34,13	37,28	37,21	36,82	36,65	36,59	36,57	36,57
2600	31,72	33,08	37,70	39,95	39,57	39,19	39,04	38,99	38,98
2800	33,59	33,65	34,23	37,62	42,07	42,34	41,80	41,54	41,50
3000	35,65	35,76	36,75	41,31	44,97	44,74	44,21	43,98	43,95
3200	37,73	37,77	38,13	40,73	46,36	47,56	46,80	46,51	46,45
3400	39,73	39,74	39,88	41,12	46,42	50,08	49,66	49,06	48,96
3600	41,64	41,65	41,71	42,29	46,01	51,89	52,56	51,68	51,52
3800	43,48	43,48	43,51	43,79	46,04	52,71	55,14	54,37	54,15
4000	45,29	45,29	45,31	45,45	46,74	52,73	57,49	57,08	56,80

Таблица 4.19. Коэффициент динамической вязкости (μ , 10⁻⁶ Па·с) бинарных газовых смесей при различных температурах T и содержаниях водорода в смеси C_{H₂}

T, K	C _{H₂} в смеси, % (об.)					
	0	20	40	60	80	100
H ₂ —N ₂ [342]						
195	12,63	12,46	12,10	11,45	9,28	6,76
235	14,64	14,40	13,91	13,09	11,27	7,54
292	17,39	17,03	16,49	15,44	13,29	8,74
373	20,84	20,49	19,69	18,25	15,49	10,30
473	24,61	24,00	23,06	21,42	18,20	12,12
523	26,29	25,63	24,66	23,08	19,51	12,97
H ₂ —O ₂ [343]						
300	20,57	20,11	19,35	17,88	14,50	8,89
400	25,68	25,00	23,81	21,99	17,99	10,87
500	30,17	29,37	27,92	25,63	21,80	12,59
550	32,20	31,40	29,80	27,83	22,11	13,81

Т, К	C _{H₂} в смеси, % (об.)					
	0	20	40	60	80	100
H ₂ —CO [342]						
195	12,64	12,42	12,25	11,41	9,61	6,76
235	14,76	14,57	14,11	13,10	11,13	7,54
292	17,45	17,19	16,51	15,33	13,02	8,74
373	20,85	20,43	19,69	18,09	15,04	10,30
473	24,66	24,00	23,01	21,59	18,21	12,12
523	26,36	25,65	24,65	23,02	19,44	12,97
H ₂ —CO ₂ [345]						
300	14,93	15,03	15,02	14,77	13,55	8,91
400	19,44	19,59	19,44	18,81	17,00	10,81
500	23,53	23,61	23,20	22,39	20,03	12,56
550	25,56	25,41	25,14	24,57	21,39	13,41
H ₂ —N ₂ O [345]						
300	14,88	14,87	14,79	14,51	13,76	8,91
400	19,43	19,39	19,22	18,52	17,21	10,81
500	23,55	23,39	23,01	22,53	20,22	12,56
550	25,55	25,41	25,04	23,88	21,59	13,41
H ₂ —SO ₂ [344]						
290	12,59	12,93	13,34	13,66	13,26	8,88
318	13,86	14,26	14,67	14,91	14,43	9,45
343	14,98	15,41	15,75	16,02	15,41	9,94
365	15,99	16,32	16,76	16,81	16,15	10,37
397	17,39	17,78	18,08	18,12	17,35	11,02
432	18,97	19,26	19,50	19,56	18,45	11,69
472	20,71	21,02	21,20	21,18	20,18	12,37

Таблица 4.20. Коэффициент динамической вязкости (μ , 10^{-6} Па·с) газовых смесей H₂ + N₂ (в мольных долях) при различных температурах Т и давлениях Р [339, 346]

Т, К	μ , 10^{-6} Па·с при Р, 10^5 Па					
	20,206	101,32	202,65	303,97	405,30	506,62
0,75H ₂ + 0,25N ₂						
273,15	130,9	134,3	140,2	147,1	156,4	163,8
288,15	135,3	143,6	143,6	150,5	158,8	166,2
298,15	138,7	142,2	147,1	153,5	161,3	167,7
323,15	146,6	149,5	153,5	159,3	166,2	173,6
373,15	161,3	163,8	167,2	171,6	177,5	183,4
473,15	189,7	191,7	194,1	197,1	201,0	205,4
573,15	215,7	217,2	219,6	221,6	224,5	227,5
673,15	239,7	241,2	243,2	244,6	247,1	249,6
773,15	262,8	263,8	265,7	266,7	268,2	270,6

T, К	$\mu, 10^{-6}$ Па·с при $P, 10^6$ Па					
	20,206	101,32	202,65	303,97	405,30	506,62
$0,5H_2 + 0,5N_2$						
273,15	152,5	159,8	174,0	187,8	206,4	226,0
288,15	157,4	164,7	177,5	191,2	207,9	225,5
298,15	161,8	168,2	180,9	193,7	208,9	224,1
323,15	170,6	176,5	187,8	199,1	212,3	226,5
373,15	188,3	193,2	201,5	211,3	222,6	233,4
473,15	221,1	224,6	230,9	237,3	246,1	254,5
573,15	251,5	254,5	258,4	263,8	270,6	277,0
673,15	279,5	281,9	285,3	289,8	295,2	300,5
773,15	305,9	307,9	310,8	314,3	318,7	323,1
$0,25H_2 + 0,75N_2$						
273,15	162,3	177,0	201,0	224,1	248,6	260,8
288,15	168,2	177,5	204,4	225,5	252,0	280,0
298,15	172,6	185,3	206,4	227,0	251,5	279,5
323,15	179,4	191,2	206,4	228,0	250,0	270,1
373,15	200,5	210,3	225,0	239,7	257,9	274,6
473,15	235,8	243,7	253,5	263,8	277,5	290,2
573,15	267,7	273,6	281,4	289,8	300,1	309,9
673,15	297,1	302,5	308,9	315,7	324,1	330,5
773,15	324,6	329,0	335,8	340,1	347,1	354,0

Таблица 4.21. Параметры потенциала Леннарда — Джонса для индивидуальных веществ ¹⁾

Вещество, воздух	$\sigma, 10^{-10}$ м	$\epsilon/k, K$	Источник	Вещество	$\sigma, 10^{-10}$ м	$\epsilon/k, K$	Источник	
H ₂	2,9	34,0	[347]	CO	3,590	110,0	[348]	
	2,915	38,0	[348, 349]		3,706	88,0	[349]	
	2,934	34,1	[350]	NO	3,5	124,0	[347]	
	2,968	33,3	[335, 349]		3,470	119,0	} [348]	
N ₂	3,7	96,0	[347]	3,508	112,4	} [349]		
	3,681	91,5	[348]	3,599	91,0			
	3,749	79,8	[349]	3,699	75,5		[350]	
O ₂	3,5	117,0	[347]	CO ₂	3,9	214,0	[347]	
	3,347	150,8	[350]		3,9	210,5	[350]	
	3,433	113,0	[348]		3,941	195,2	} [348]	
	3,467	106,7	[349]		3,897	213,0		
Воздух	3,617	97,0	[348]	N ₂ O	3,996	190,0	[349]	
	3,689	84,0	[349]		3,8	232,0	[347]	
	SO ₂	4,290	252,0		[348, 349]	3,828	232,4	[351]
	CO	3,7	101,0		[347]	3,879	220,0	[348]
	2,942	477,8	} [350]	3,816	237,0	[349]		
	3,541	88,0						

¹⁾ Для каждого вещества предпочтительно пользоваться первым значением σ и ϵ/k .

Таблица 4.22. Интеграл столкновений $\Omega^{(2, 2)*}$ и величина $A^* = \Omega^{(2, 2)*} / \Omega^{(1, 1)*}$ для потенциала Леннарда — Джонса при различных $T^* = \frac{k}{\epsilon} T$ [348]

T^*	$\Omega^{(2, 2)*}$	A^*	T^*	$\Omega^{(2, 2)*}$	A^*	T^*	$\Omega^{(2, 2)*}$	A^*
0,30	2,785	1,046	1,70	1,248	1,095	4,1	0,9649	1,098
0,35	2,628	1,062	1,75	1,234	1,094	4,2	0,9600	1,098
0,40	2,492	1,075	1,80	1,221	1,094	4,3	0,9553	1,099
0,45	2,368	1,084	1,85	1,209	1,094	4,4	0,9507	1,099
0,50	2,257	1,093	1,90	1,197	1,094	4,5	0,9464	1,099
0,55	2,156	1,097	1,95	1,186	1,094	4,6	0,9422	1,100
0,60	2,065	1,101	2,00	1,175	1,094	4,7	0,9382	1,100
0,65	1,982	1,102	2,10	1,156	1,094	4,8	0,9343	1,100
0,70	1,908	1,104	2,20	1,138	1,094	4,9	0,9305	1,101
0,75	1,841	1,105	2,3	1,122	1,094	5	0,9269	1,101
0,80	1,780	1,105	2,4	1,107	1,094	6	0,8963	1,103
0,85	1,725	1,105	2,5	1,093	1,094	7	0,8727	1,105
0,90	1,675	1,104	2,6	1,081	1,094	8	0,8538	1,107
0,95	1,629	1,103	2,7	1,069	1,094	9	0,8379	1,109
1,00	1,587	1,103	2,8	1,058	1,094	10	0,8242	1,110
1,05	1,549	1,102	2,9	1,048	1,095	20	0,7432	1,119
1,10	1,514	1,102	3,0	1,039	1,095	30	0,7005	1,124
1,15	1,482	1,101	3,1	1,030	1,095	40	0,6718	1,127
1,20	1,452	1,100	3,2	1,022	1,096	50	0,6504	1,130
1,25	1,424	1,099	3,3	1,014	1,096	50	0,6335	1,132
1,30	1,399	1,099	3,4	1,007	1,096	70	0,6194	1,134
1,35	1,375	1,098	3,5	0,9999	1,097	80	0,6076	1,135
1,40	1,353	1,097	3,6	0,9932	1,097	90	0,5973	1,137
1,45	1,333	1,097	3,7	0,9870	1,097	100	0,5882	1,138
1,50	1,314	1,097	3,8	0,9811	1,097	200	0,5320	1,146
1,55	1,296	1,096	3,9	0,9755	1,097	300	0,5016	1,151
1,60	1,279	1,096	4,0	0,9700	1,098	400	0,4811	1,154

Для водорода коэффициенты полиномов (4.12) имеют следующие значения:

i	a_i	b_i	c_i	d_i
1	0,02010	0,28040	-0,08291	0,03878
2	0,03341	0,46572	-0,13741	0,06436
3	0,007058	0,09840	-0,02906	0,01362
4	0,0004642	0,006471	-0,001910	0,000896

Уравнение (4.11) описывает одновременно как жидкую, так и газовую фазы, а также обе ветви линии насыщения. Им надежно можно пользоваться при $0 \leq \omega \leq 2,2$ и $\tau \geq 0,7$. Уравнение (4.11) допускает надежную экстраполяцию вверх по температуре до 900—1300 К. Вязкость водорода можно определять графически. В координатах $[\rho_r, \tau / (\mu_r, \tau - \mu_0)]$ — ρ_r, τ все опытные изотермы сжатого газа и жидкостей имеют вид параллельных прямых линий в диапазоне от $\rho_{кр}$ до $\rho \approx 3\rho_{кр}$.

4.2.2. Вязкость газообразного водорода

Вязкость водорода в газовой фазе рассматривалась во многих работах, однако приведенные в них экспериментальные и расчетные данные не всегда согласуются между собой.

Рис. 4.6. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ нормального водорода от температуры T при различных давлениях P на линии насыщения μ_n и в критической точке

В табл. 4.14 приведены наиболее достоверные значения вязкости водорода при нормальном давлении в интервале температур 10—1273 К, а на рис. 4.8а (см ниже) — до 3000 К. В работе [328] рассматриваются значения вязкости при температурах до 10 000 К.

Данные о вязкости газообразного водорода на линии насыщения представлены в табл. 4.11 и на рис. 4.6. В табл. 4.15—4.17 и на рис. 4.6, 4.56, 4.7а, 4.7б — 4.12 приведены значения вязкости водорода при различных температурах и давлениях; эти данные получены на основе тщательного анализа результатов экспериментальных работ по водороду.

В ограниченном интервале температур с удовлетворительной точностью вязкость газообразного водорода (при $P = 10^5$ Па) может быть вычислена по уравнению

$$\mu = \mu_0 [(273,15 + C)/(T + C)] \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,5}, \quad (4.13)$$

где μ и μ_0 — коэффициент динамической вязкости при температуре T и 273 К соответственно; C — постоянная Сатерленда, которая в уравнении (4.13) имеет следующие значения [326]:

Температурный интервал, К	293—373	373—473	473—523	985—1095
C	73	86	105	234

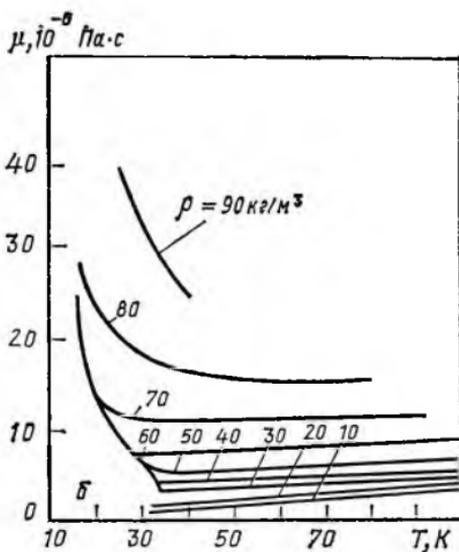
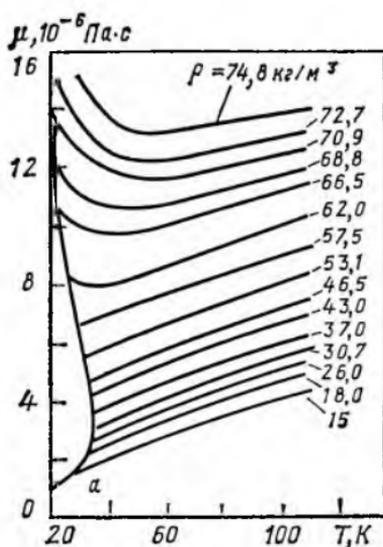
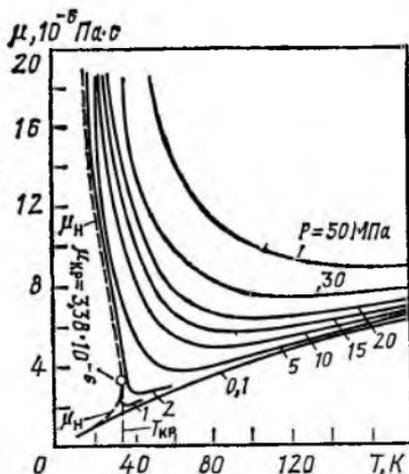


Рис. 4.7. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ нормального водорода от температуры T при различной плотности ρ по данным [352] — а и [353] — б

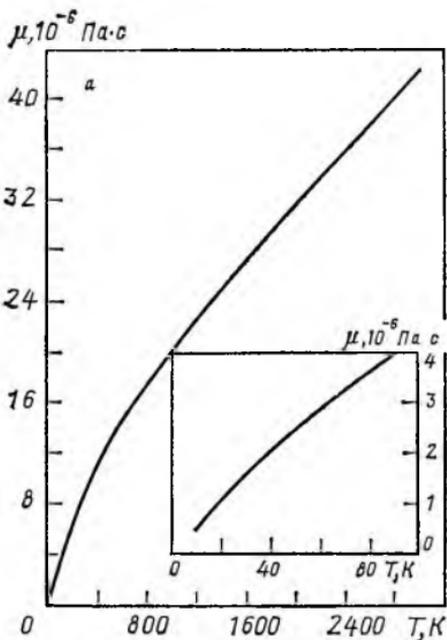
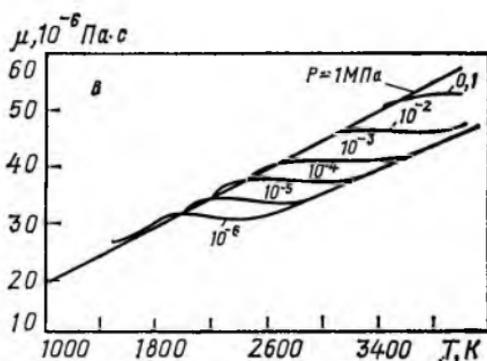
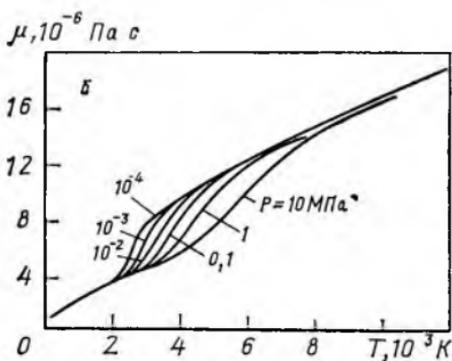


Рис. 4.8. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ газообразного водорода от температуры T при различных давлениях P :
 а — по данным табл. 4.14 ($T > 1300$ К, $P = 0,1$ МПа);
 б — для не реагирующей газовой смеси;
 в — по данным табл. 4.18



Для приближенного определения вязкости водорода при $T > 273$ К можно использовать также степенную зависимость вида

$$\mu = \mu_0 (T/T_0)^n, \quad (4.14)$$

где μ и μ_0 — вязкость при T и T_0 соответственно; n — показатель степени, значение которого подбирают по экспериментальным данным.

В работе [326] приводится значение $n = 0,678$. Для интервала температур $14 \leq T \leq 1100$ К рекомендуется использовать уравнение следующего вида [321]:

$$\mu = 0,85558 \cdot 10^{-6} [T^{1,5}/(T + 19,55)] \cdot [(T + 650,39)/(T + 1175,9)], \quad (4.15)$$

где μ — Па·с; T — К.

Погрешность расчета вязкости по уравнению (4.15) составляет $\pm 3\%$ при $14 \leq T \leq 80$ К, уменьшается до $\pm 0,5\%$ при повышении температуры от 273 до 300 К и далее возрастает до $\pm 1,5\%$ в интервале 300—1100 К.

В интервале $90 \leq T \leq 551$ К вязкость водорода удовлетворительно описывается уравнением [332]

$$\mu = \frac{0,623 \cdot 10^{-6} \sqrt{T}}{1 + 70,8/T \cdot 10^{17,3/T}}, \quad (4.16)$$

где μ — Па·с; T — К.

В интервале температур $100 \leq T \leq 680$ К значения вязкости водорода с погрешностью не более $\pm 3\%$ аппроксимируются следующим степенным многочленом [333]:

$$\begin{aligned} \mu \cdot 10^6 = & 0,2105 + 4,774 \cdot 10^{-2}T - 0,99784 \cdot 10^{-4}T^2 + \\ & + 16,1827 \cdot 10^{-8}T^3 - 128,024 \cdot 10^{-12}T^4 + 38,164 \cdot 10^{-15}T^5, \end{aligned} \quad (4.17)$$

где μ — Па·с; T — К.

Для расчета вязкости водорода при повышенных давлениях ($P > 10^5$ Па) можно использовать уравнение (4.11).

Показано [334], что между вязкостью и приведенной плотностью имеется определенная связь, которая для водорода может быть представлена в следующем виде:

$$[(\mu_{P,T} - \mu_0) \Phi + C]^{0,25} = A + \sum_{i=1}^4 B_i \omega^i, \quad (4.18)$$

где $\mu_{P,T}$ — вязкость водорода при P и T ; μ_0 — то же, при T и $P = 10^5$ Па; $\omega = \rho/\rho_{кр}$ — приведенная плотность; Φ , C , A и B_i — постоянные, определяемые по экспериментальным данным.

Значения вязкости водорода с учетом его равновесной диссоциации представлены на рис. 4.8б. При этом смесь H_2 и H рассматривается не реагирующей, т. е. замороженной.

В табл. 4.18 и на рис. 4.8в приведены расчетные значения вязкости диссоциирующего водорода при условии равновесной диссоциации (ионизация продуктов диссоциации не учитывалась [328]).

4.2.3. Вязкость смесей

Сводные данные о вязкости смесей водорода с азотом, кислородом, диоксидом углерода, оксидом углерода и другими газами приведены в табл. 4.19 и 4.20, а также на рис. 4.9.

Вязкость смесей не подчиняется правилу аддитивности, и на концентрационных кривых отсутствуют экстремальные точки (рис. 4.10). Зависимость вязкости от давления нелинейная (рис. 4.11).

Вязкость бинарных газовых смесей может быть вычислена по формуле, в которой используется интеграл столкновений для потенциала Леннарда — Джонса [354]:

$$\mu_{см} = \frac{1 + Z_{\mu}}{X_{\mu} + Y_{\mu}}, \quad (4.19)$$

$$\text{где } X_{\mu} = \frac{r_1^2}{\mu_1} + \frac{2r_1r_2}{\mu_{1,2}} + \frac{r_2^2}{\mu_2}; \quad (4.20)$$

$$Y_{\mu} = \frac{3}{5} A_{1,2} \left[\frac{r_1^2 M_1}{\mu_1 M_2} + \frac{2r_1r_2}{\mu_{1,2}} \cdot \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \cdot \frac{\mu_{1,2}^2}{\mu_1 \mu_2} + \frac{r_2^2 M_2}{\mu_2 M_1} \right]; \quad (4.21)$$

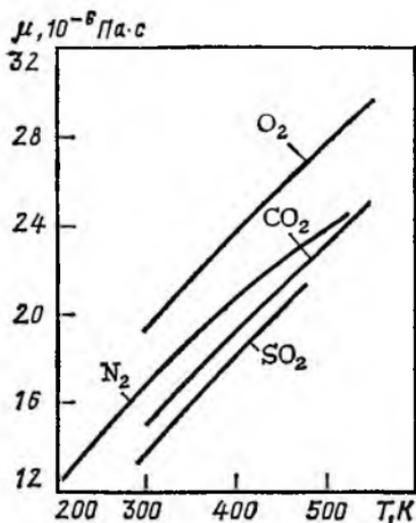


Рис. 4.9. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ бинарных смесей (40 % H_2 + 60 % газ) от температуры T при $P = 0,1$ МПа

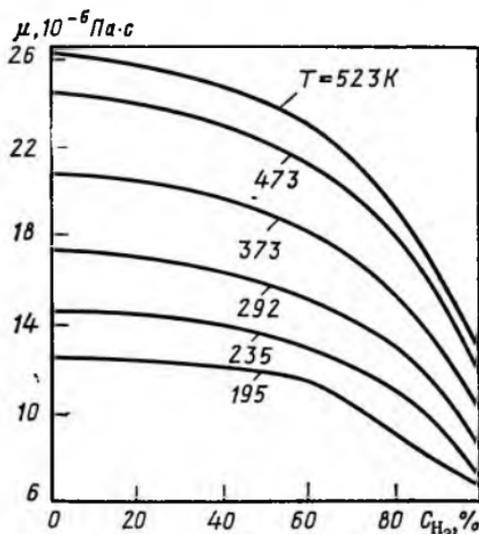


Рис. 4.10. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ бинарных газовых смесей ($H_2 + N_2$) от содержания водорода C_{H_2} в смеси при различной температуре T

$$Z_\mu = \frac{3}{5} A_{1,2}^* \left\{ r_1^2 \frac{M_1}{M_2} + 2r_1 r_2 \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \left(\frac{\mu_{1,2}}{\mu_1} + \frac{\mu_{1,2}}{\mu_2} \right) - 1 \right] + r_2^2 \frac{M_2}{M_1} \right\}; \quad (4.22)$$

$$\mu_{1,2} = 2,6693 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{[2M_1 M_2 / (M_1 + M_2)] T}}{\sigma_{1,2}^2 \Omega_{1,2}^{2,2*}}, \quad (4.23)$$

где μ_1, μ_2 — вязкость чистых компонентов 1 и 2, Па·с; r_1 и r_2 , M_1 и M_2 — объемная доля и молекулярная масса компонентов; σ_1 и σ_2 — параметры потенциала Леннарда — Джонса (для некоторых газов их значения приведены в табл. 4.21); $\Omega_{1,2}^{2,2*}$ — приведенный интеграл столкновений для потенциала Леннарда — Джонса и функция $A_{1,2}^*$ берутся по табл. 4.22 для $T^* = (k/\epsilon_{1,2})T$.

При определении параметров взаимодействия неодинаковых молекул для потенциала Леннарда — Джонса обычно используют соотношения [348]

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (4.24)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (4.25)$$

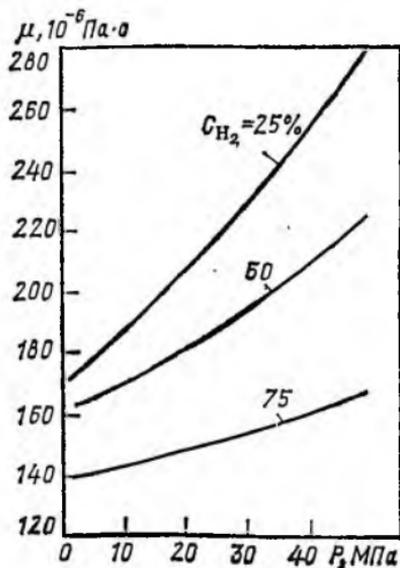


Рис. 4.11. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ бинарных смесей ($H_2 + N_2$) от давления P при $T = 298$ К

Расчет вязкости газовых смесей, содержащих N компонентов, при приведенных давлениях менее 0,6 рекомендуется вести по уравнению [326]

$$\mu_{см} = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij} r_j / r_i}, \quad (4.26)$$

где $\mu_{см}$ — вязкость смеси, Па·с; μ_i — вязкость i -го компонента при требуемой температуре; r_i и r_j — мольные доли i -го и j -го компонентов смеси; Φ_{ij} — безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие между компонентами; N — число компонентов смеси.

Значения Φ_{ij} вычисляются по уравнениям [326, 355]

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{2 \sqrt{2} \left[1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}, \quad (4.27) \quad \text{и} \quad \Phi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \cdot \frac{M_i}{M_j} \Phi_{ij}, \quad (4.28)$$

где M — массы компонентов, кг/кмоль.

Средняя погрешность расчета по уравнению (4.26) для бинарных и тройных водородосодержащих смесей не превышает 4% [356]. Уравнение (4.26) применимо как для неполярных, так и для полярных газовых смесей, а также для смесей полярных и неполярных газов; в последнем случае погрешность расчета несколько выше.

Для определения вязкости водородосодержащих неполярных газовых смесей при приведенных давлениях более 0,6 рекомендуется использовать методику, основанную на следующем соотношении [357]:

$$\mu/\mu_0 = f(T_{пр}, P_{пр}), \quad (4.29)$$

где μ — вязкость смеси газов при заданных давлении и температуре; μ_0 — вязкость смеси при $P = 10^5$ Па и требуемой температуре; $T_{пр} = T/T_{пкр}$ — приведенная температура; $P_{пр} = P/P_{пкр}$ — приведенное давление; $T_{пкр}$ — псевдокритическая температура, К; $P_{пкр}$ — псевдокритическое давление, Па.

Псевдокритические параметры смеси определяются по уравнениям

$$T_{пкр} = \sum_{i=1}^N r_i T_{кр i}, \quad (4.30) \quad \text{и} \quad P_{пкр} = \sum_{i=1}^N r_i P_{кр i}, \quad (4.31)$$

где $T_{кр i}$ — критическая температура i -го компонента, К; $P_{кр i}$ — критическое давление i -го компонента, Па; r_i — мольная доля i -го компонента; N — число компонентов смеси.

Методика расчета вязкости по уравнению (4.29) сводится к следующим операциям. Определив приведенные параметры для смеси, по графикам рис. 4.12 находят отношение μ/μ_0 , а затем значение μ при заданных температуре и давлении.

Для определения динамической вязкости многокомпонентных смесей газов в практике технических расчетов можно использовать уравнение

$$\mu_{см} = \frac{\sum_{i=1}^j r_i \mu_i \sqrt{M_i T_{кр i}}}{\sum_{i=1}^j r_i \sqrt{M_i T_{кр i}}}, \quad (4.32)$$

где $\mu_{см}$ — динамическая вязкость смеси при температуре T и умеренном давлении; $T_{кр*i*}$ — критическая температура i -го компонента.

Для технических газовых смесей погрешность расчета по уравнению (4.32) в интервале температур 273—1300 К в среднем составляет $\pm 1,9\%$, но не более $\pm 4\%$ [360].

Пересчет вязкости смеси с одной температуры на другую можно производить по уравнению [361]

$$\mu_{см} = \mu_{см1} (T/T_1)^{\sum_{i=1}^{i=j} r_i m_i}, \quad (4.33)$$

где $\mu_{см}$ и $\mu_{см1}$ — динамическая вязкость смеси при температурах T и T_1 ; r_i — объемная доля i -го компонента; m_i — постоянная доля i -го компонента, определяемая

$$m_i = A - B \cdot 10^{-4} t + C \cdot 10^{-7} t^2, \quad (4.33')$$

где t — температура, °С.

Значения постоянных A , B и C приведены в табл. 4.23. Средняя погрешность расчета по уравнению (4.33) составляет около 1%.

Примеры расчета

1. Вычислить вязкость водорода в критической точке по уравнению (4.10).

Исходные данные: $T_{кр} = 33,24$ К; $\rho_{кр} = 31,6$ кг/м³; $\mu_0 = 1,76 \cdot 10^{-6}$ Па·с (при 33,24 К).

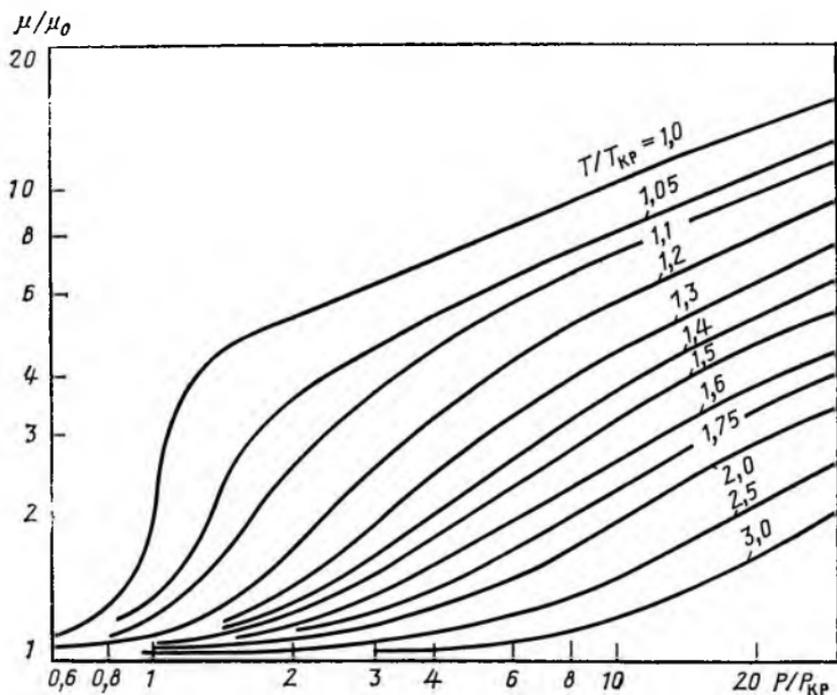


Рис. 4.12. Зависимость относительного коэффициента динамической вязкости μ/μ_0 от приведенного давления $P/P_{кр}$ при различных приведенных температурах $T/T_{кр}$

Таблица 4.23. Значения постоянных A , B и C в уравнении (4.33') [358, 359]

Газы	Постоянные			Газы	Постоянные		
	A	B	C		A	B	C
H ₂	0,674	0,034	0	H ₂ O	1,082	0,25	0
O ₂	0,760	1,40	0,64	CO	0,762	1,35	0,50
N ₂	0,753	1,30	0,40	CO ₂	0,942	2,10	0,56
N ₂ O	1,060	1,04	0				

Решение:

$$\mu_{кр} = 1,76 \cdot 10^{-6} + \frac{0,0352 \cdot 10^{-6} \cdot 31,6}{1 - \frac{2,96}{33,24} - 0,00888 \cdot 31,6} = 3,50 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным [335] для n -H₂ $\mu_{кр} = 3,50 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

2. Вычислить вязкость водорода при $T=20$ К и $P=50 \cdot 10^5$ Па по уравнению (4.10).

Исходные данные: $\mu_0 = 1,092 \cdot 10^{-6}$ Па·с при 20 К и 10^5 Па; $\rho = 76,50$ кг/м³ (при 20 К и $50 \cdot 10^5$ Па).

Решение:

$$\mu_{P,T} = 1,092 \cdot 10^{-6} + \frac{0,0352 \cdot 10^{-6} \cdot 76,50}{1 - \frac{2,96}{20} - 0,00888 \cdot 76,50} = 15,99 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.15 $\mu_{P,T} = 17,40 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Погрешность расчета $\Delta = -9,2\%$.

3. Вычислить вязкость водорода при $T=50$ К и $P=100 \cdot 10^5$ Па по уравнению (4.10).

Исходные данные: $\mu_0 = 2,49 \cdot 10^{-6}$ Па·с (при 50 К и 10^5 Па); $\rho = 52,80$ кг/м³ (50 К и $100 \cdot 10^5$ Па).

Решение:

$$\mu_{P,T} = 2,49 \cdot 10^{-6} + \frac{0,0352 \cdot 10^{-6} \cdot 52,80}{1 - \frac{2,96}{50} - 0,00888 \cdot 52,80} = 6,42 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.15 $\mu_{P,T} = 6,25 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Погрешность расчета $\Delta = 2,7\%$.

4. Вычислить вязкость водорода при $T=50$ К и $P=100 \cdot 10^5$ Па по уравнению (4.11).

Исходные данные: При $T=50$ К и $P=10^5$ Па, $\mu_0 = 2,49 \cdot 10^{-6}$ Па·с
 $T_{кр} = 33,24$ К $\rho_{кр} = 31,6$ кг/м³, $\rho = 52,80$ кг/м³.

Решение: 1) определяем приведенные температуру и плотность:

$$\tau = \frac{50}{33,24} = 1,504 \quad \text{и} \quad \omega = \frac{52,80}{31,6} = 1,6708;$$

2) по уравнениям (4.12) вычисляем значения полиномов:

$$P_0(\omega) = 1 + 0,02010 \cdot 1,6708 + 0,03341 \cdot 1,6708^2 + \\ + 0,007058 \cdot 1,6708^3 + 0,0004642 \cdot 1,6708^4 = 1,16338;$$

$$P_1(\omega) = 0,28040 \cdot 1,6708 + 0,46572 \cdot 1,6708^2 + \\ + 0,09840 \cdot 1,6708^3 + 0,006471 \cdot 1,6708^4 = 2,27789;$$

$$P_2(\omega) = -0,08291 \cdot 1,6708 - 0,13741 \cdot 1,6708^2 - \\ - 0,02906 \cdot 1,6708^3 - 0,001910 \cdot 1,6708^4 = -0,67251;$$

$$P_3(\omega) = 0,03878 \cdot 1,6708 + 0,06436 \cdot 1,6708^2 + \\ + 0,01362 \cdot 1,6708^3 + 0,000896 \cdot 1,6708^4 = 0,31496;$$

3) по уравнению (4.11) находим значение $\mu_{P,T}$ при $T = 50 \text{ К}$ и $P = 100 \cdot 10^5 \text{ Па}$:

$$\mu_{P,T} = 2,49 \cdot 10^{-6} \left[1,16338 + \frac{2,27789}{1,504} - \frac{0,67251}{1,504^2} + \frac{0,31496}{1,504^3} \right] = \\ = 6,158 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.15 $\mu_{P,T} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = -1,5 \%$.

5. Вычислить вязкость газообразного водорода при $T = 500 \text{ К}$ по уравнению (4.13).

Исходные данные: $\mu_0 = 8,43 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $C = 105$.

Решение: по уравнению (4.13) находим

$$\mu = 8,43 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273,15 + 105}{500 + 105} \left(\frac{500}{273,15} \right)^{1,5} = 12,94 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.14 $\mu = 12,64 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 2,3 \%$.

6. Вычислить вязкость газообразного водорода при $T = 500 \text{ К}$ по уравнению (4.14).

Исходные данные: $\mu_0 = 8,43 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $n = 0,678$.

Решение: по уравнению (4.14) находим

$$\mu = 8,43 \cdot 10^{-6} \left(\frac{500}{273,15} \right)^{0,678} = 12,72 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.14 $\mu = 12,64 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 0,6 \%$.

7. Вычислить вязкость газообразного водорода при $T = 1000 \text{ К}$ по уравнению (4.15).

Решение:

$$\mu = 0,85558 \cdot 10^{-6} \frac{1000^{1,5}}{1000 + 19,55} \cdot \frac{1000 + 650,39}{1000 + 1175,9} = 23,25 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.14 $\mu = 20,13 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Погрешность расчета $\Delta = 15,5 \%$.

8. Вычислить вязкость газообразного водорода при $T = 500 \text{ К}$ по уравнению (4.16).

Решение:

$$\mu = \frac{0,623 \cdot 10^{-6} \sqrt{500}}{1 + \frac{70,8}{500 \cdot 10^{17,3/500}}} = 12,78 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

По данным табл. 4.14 $\mu = 12,64 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$

Погрешность расчета $\Delta = 1,1 \%$.

9. Вычислить вязкость газообразного водорода при $T = 100 \text{ К}$ по уравнению (4.17).

Решение: $\mu \cdot 10^6 = 0,2105 + 4,774 \cdot 10^{-2} \cdot 100 - 0,99784 \cdot 10^{-4} \cdot 100^2 + 16,1827 \cdot 10^{-8} \cdot 100^3 - 128,024 \cdot 10^{-13} \cdot 100^4 + 38,164 \cdot 10^{-15} \cdot 100^5 = 4,136 \text{ Па} \cdot \text{с.}$

Следовательно $\mu = 4,136 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$

По данным табл. 4.14 $\mu = 4,21 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$

Погрешность расчета $\Delta = -1,8 \%$.

10. Вычислить вязкость бинарной смеси $0,8 \text{ Н}_2 + 0,2 \text{ Н}_2$ при $T = 373 \text{ К}$ по уравнению (4.19).

Исходные данные: $M_1 = 2,016$; $M_2 = 28,014$; $r_1 = 0,8$; $r_2 = 0,2$; $\mu_1 = 10,30 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (водород); $\mu_2 = 20,84 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (азот) (по табл. 4.19); $\sigma_1 = 0,29 \text{ нм}$ ($2,9 \text{ \AA}$), $\epsilon_{1/k} = 34 \text{ К}$, $\sigma_2 = 0,37 \text{ нм}$ ($3,7 \text{ \AA}$), $\epsilon_{2/k} = 96 \text{ К}$ (по табл. 4.21).

Решение: по уравнению (4.24) $\sigma_{1,2} = 1/2 (2,9 + 3,7) = 3,3 \text{ \AA}$.

По уравнению, аналогичному (4.25)

$$\epsilon_{1,2/k} = \sqrt{34 \cdot 96} = 57,15, \text{ отсюда} \\ T^* = T (\epsilon/k) = 373/57,15 = 6,53.$$

По табл. 4.22 при $T^* = 6,53$ находим $\Omega_{1,2}^{2,2*} = 0,8838$ и $A_{1,2}^* = 1,0926$.

По уравнению (4.23) определяем

$$\mu_{1,2} = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{\frac{22,016 \cdot 28,014}{2,016 + 28,014} \cdot 373}}{3,3^2 \cdot 0,8838} = 10,39 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

По уравнениям (4.20), (4.21) и (4.22) находим

$$X_\mu = \frac{0,8^2}{10,30 \cdot 10^{-6}} + \frac{2 \cdot 0,8 \cdot 0,2}{10,39 \cdot 10^{-6}} + \frac{0,2^2}{20,84 \cdot 10^{-6}} = 9,485 \cdot 10^4;$$

$$Y_\mu = 3/5 \cdot 1,0926 \left[\frac{0,8^2 \cdot 2,016}{10,30 \cdot 10^{-6} \cdot 28,014} + \frac{2 \cdot 0,8 \cdot 0,2}{10,39 \cdot 10^{-6}} \times \right. \\ \left. \times \frac{(2,016 + 28,014)^2}{4 \cdot 2,016 \cdot 28,014} \cdot \frac{(10,39 \cdot 10^{-6})^2}{10,30 \cdot 10^{-6} \cdot 20,84 \cdot 10^{-6}} + \right. \\ \left. + \frac{0,2^2 \cdot 28,014}{20,84 \cdot 10^{-6} \cdot 2,016} \right] = 6,095 \cdot 10^4;$$

$$Z_\mu = 3/5 \cdot 1,0926 \left\{ 0,8^2 \cdot \frac{2,016}{28,014} + 2 \cdot 0,8 \cdot 0,2 \left[\frac{(2,016 + 28,014)^2}{4 \cdot 2,016 \cdot 28,014} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\frac{10,39 \cdot 10^{-6}}{10,30 \cdot 10^{-6}} + \frac{10,39 \cdot 10^{-6}}{20,84 \cdot 10^{-6}} \right) - 1 \right] + 0,2^2 \frac{28,014}{2,016} \right\} = 1,45;$$

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1 + 1,45}{9,485 \cdot 10^4 + 6,095 \cdot 10^4} = 15,72 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

По данным табл. 4.19 $\mu_{см} = 15,49 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Погрешность расчета $\Delta = 1,5\%$.

По правилу аддитивности

$$\mu_{см} = 0,8 \cdot 10,30 \cdot 10^{-6} + 0,2 \cdot 20,84 \cdot 10^{-6} = 12,43 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

11. Вычислить вязкость бинарной смеси $0,6 \text{ H}_2 + 0,4 \text{ N}_2$ при $T = 373 \text{ K}$ по уравнению (4.26).

Исходные данные: $M_{\text{H}_2} = 2,01594$; $M_{\text{N}_2} = 28,014$; $r_1 = 0,6$; $r_2 = 0,4$;
 $\mu_{\text{H}_2} = 10,30 \cdot 10^{-6}$ Па·с; $\mu_{\text{N}_2} = 20,84 \cdot 10^{-6}$ Па·с (по табл. 4.19).

Решение: по уравнению (4.27) находим $\Phi_{1,2}$:

$$\Phi_{1,2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{10,30 \cdot 10^{-6}}{20,84 \cdot 10^{-6}} \right)^{1/2} \left(\frac{28,014}{2,01594} \right)^{1/4} \right]^2}{2 \sqrt{2} \left[1 + \left(\frac{2,01594}{28,014} \right) \right]^{1/2}} = 1,8970.$$

По уравнению (4.28) находим $\Phi_{2,1}$:

$$\Phi_{2,1} = \left(\frac{20,84 \cdot 10^{-6}}{10,30 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot \left(\frac{2,01594}{28,014} \right) \cdot 1,8970 = 0,2762.$$

Итак,

$$\mu_{см} = \frac{10,30 \cdot 10^{-6}}{1 + 1,8970 \cdot 0,6/0,4} + \frac{20,84 \cdot 10^{-6}}{1 + 0,2762 \cdot 0,4/0,6} = 20,2768 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.19 $\mu_{см} = 18,25 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Погрешность расчета $\Delta = 11,1\%$.

12. Вычислить вязкость бинарной смеси $\text{H}_2 - \text{N}_2$ при $T = 473 \text{ K}$ по уравнению (4.32).

Исходные данные: $r_{\text{H}_2} = 0,4$; $r_{\text{N}_2} = 0,6$; $M_{\text{H}_2} = 2,01594$; $M_{\text{N}_2} = 28,014$;
 $T_{\text{крH}_2} = 33,24 \text{ K}$; $T_{\text{крN}_2} = 126,25 \text{ K}$; $\mu_{\text{H}_2} = 12,12 \cdot 10^{-6}$ Па·с; $\mu_{\text{N}_2} = 24,61 \times$
 $\times 10^{-6}$ Па·с.

Решение:

$$\mu_{см} = A/B = 23,56 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

$$\text{где} \quad A = 0,4 \cdot 12,12 \cdot 10^{-6} \sqrt{2,01594 \cdot 33,24} + \\ + 0,6 \cdot 24,61 \cdot 10^{-6} \sqrt{28,014 \cdot 126,25}, \\ B = 0,4 \sqrt{2,01594 \cdot 33,24} + 0,6 \sqrt{28,014 \cdot 126,25}.$$

По данным табл. 4.19 при $T = 473 \text{ K}$ $\mu_{см} = 23,06 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Погрешность расчета $\Delta = 2,1\%$.

13. Вычислить вязкость смеси $\text{H}_2 - \text{N}_2$ при $T = 523 \text{ K}$ по уравнению (4.33).

Исходные данные: $T_1 = 473 \text{ K}$; $\mu_{см} = 23,06 \cdot 10^{-6}$ Па·с (табл. 4.19);
 $r_{\text{H}_2} = 0,4$; $r_{\text{N}_2} = 0,6$.

Решение: по табл. 4.23 принимаем значения коэффициентов A , B и C для H_2 и N_2 и затем по уравнению (4.33) находим:

$$m_{\text{H}_2} = 0,674 - 0,034 \cdot 10^{-4} \cdot 250 + 0 \cdot 10^{-7} \cdot 250^2 = 0,673,$$

$$m_{\text{N}_2} = 0,753 - 1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 250 + 0,40 \cdot 10^{-7} \cdot 250^2 = 0,723.$$

Отсюда

$$\sum r_i m_i = 0,4 \cdot 0,673 + 0,6 \cdot 0,723 = 0,7030.$$

Итак

$$\mu_{\text{см}} = 23,06 \cdot 10^{-6} (523/473)^{0,703} = 24,77 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным табл. 4.19 $\mu_{\text{см}} = 24,66 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$

Погрешность расчета $\Delta = 0,4 \%$.

4.3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Данные о теплопроводности жидкого и газообразного водорода рассматриваются во многих работах [110, 134, 162, 241, 321, 328, 341, 362—368, 374—377, 379], однако они не всегда согласуются между собой. В этом разделе собраны наиболее достоверные экспериментальные и расчетные данные о теплопроводности жидкого и газообразного водорода, а также наиболее доступные и достаточно надежные методы ее расчета. Сводные данные о теплопроводности водорода представлены в табл. 4.24—4.26, 4.29—4.35.

4.3.1. Теплопроводность жидкого водорода

Обзоры данных о теплопроводности жидкого водорода содержатся в работах [162, 110, 241, 364]. В табл. 4.24 приведены значения теплопроводности жидкого и газообразного водорода в характерных точках. Эти данные получены, как правило, путем графической интерполяции. Данные о теплопроводности жидкого нормального водорода и пара-водорода на линии насыщения и при разных давлениях приведены в табл. 4.25, 4.27, 4.28.

Из рассмотрения рис. 4.13 следует, что температурная зависимость теплопроводности у нормального водорода линейная почти во всем интервале температур. В пределах точности эксперимента ($\pm 2 \%$) [241] теплопроводность водорода не зависит от орто-пара-состава.

Теплопроводность жидкого нормального водорода в зависимости от температуры описывается уравнением [110]

$$\lambda = 0,0712 + 0,002332T, \quad (4.34)$$

где λ — Вт/(м·К); T — К.

Среднеквадратичное отклонение не превышает 1,6%. Влияния давления до 21 МПа на теплопроводность жидкого водорода в интервале температур 15,4—21,4 К из-за низкой точности измерения не установлено [364].

4.3.2. Теплопроводность газообразного водорода

По теплопроводности газообразного водорода имеются достаточно подробные данные [162, 341, 362, 366, 368]. В табл. 4.29

Рис. 4.13. Зависимость коэффициента теплопроводности жидкого водорода на линии насыщения λ от температуры T

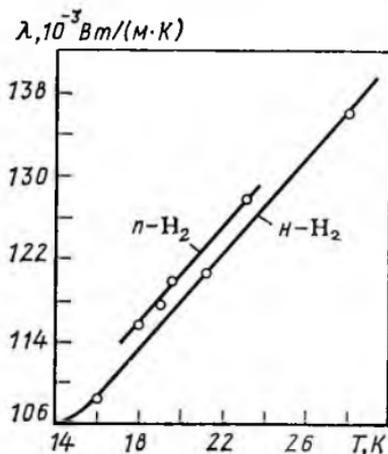


Таблица 4.24. Теплопроводность λ водорода в характерных точках¹⁾

Условия определения		λ , Вт/(м·К)	Условия определения		λ , Вт/(м·К)
параметр	фаза		параметр	фаза	
$T_{пл} = 13,95$ К	ж	0,106	$P_{кр} = 1,298$ МПа		
	г	0,012		$T = 273$ К	г
$T_{кип} = 20,38$ К	ж	0,118	$T = 298$ К	г	0,182
	г	0,016	$T = 373$ К	г	0,214
$T_{кр} = 33,24$ К	г	0,0248	$T = 773$ К	г	0,448
$T_{кр} = 33,24$ К	—	0,0665 [370]			

¹⁾ Значения λ (за исключением при $T_{кр}$ и $P_{кр}$) приведены при $P = 0,101$ МПа.

Таблица 4.25. Теплопроводность [λ , мВт/(м·К)] жидкого нормального водорода и пара-водорода¹⁾ при различных температурах T на линии насыщения

n-H ₂ [162, 220, 371]				n-H ₂ [372]			
T, К	λ	T, К	λ	T, К	λ	T, К	λ
13,95	103,7	21	120,0	28	136,4	17,85	115,56
14	103,8	22	122,5	29	139,0	18,97	117,65
15	106,2	23	125,0	30	141,1	19,66	119,74
16	108,6	24	127,1	31	143,5	21,16	120,16
17	111,0	25	129,0	32	145,8	23,23	127,70
18	113,3	26	131,8	33	148,1		
19	116,0	27	134,0	33,23	148,7		
20	117,8						

¹⁾ Погрешность эксперимента для n-H₂ составляет 2 %.

Таблица 4.26. Теплопроводность¹⁾ λ и плотность ρ насыщенного жидкого пара-водорода при различных температурах T [134, 373]

Свойства	Температура, К				
	17,0	19,5	22,0	25,0	30,0
λ , мВт/(м·К)	91,1	96,2	99,9	99,7	86,7
ρ , кг/м ³	74,16	71,59	68,73	64,49	53,93

¹⁾ Погрешность определения не более 2 %.

Таблица 4.27. Теплопроводность λ и плотность ρ жидкого нормального водорода при различных температурах T и давлениях P [134, 373]

T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
16,976	4,271	77,995	104,0	27,337	4,763	69,166	117,8
16,981	1,094	75,274	101,0	27,358	3,254	66,881	110,9
16,985	2,270	76,357	99,1	27,380	0,709	60,932	98,0
16,996	0,257	74,409	97,5	27,384	1,875	64,166	104,5
19,591	5,715	77,164	112,6	29,724	0,118	0,999	24,0
19,593	0,983	72,655	101,0	29,965	3,141	63,006	106,6
19,595	2,939	74,742	104,5	29,971	4,139	65,034	110,9
19,596	0,158	71,623	98,5	29,976	5,092	66,641	116,8
19,605	7,042	78,160	113,5	29,981	1,278	56,933	92,0
19,634	8,035	78,847	115,1	29,998	2,290	60,744	100,6
19,672	9,069	79,518	117,0	40,315	4,631	49,138	92,4
21,129	0,101	1,164	16,7	40,333	3,724	43,419	84,1
21,373	0,083	1,005	16,7	40,340	2,660	30,135	57,1
22,243	0,596	69,103	102,6	40,341	0,300	1,888	31,9
22,251	6,080	75,371	119,8	40,350	1,505	12,144	42,7
22,268	9,130	77,780	126,6	40,354	0,085	0,518	30,8
22,272	4,327	73,716	121,8	40,356	2,847	33,239	71,6
22,273	1,317	70,148	111,4	40,363	1,842	16,329	47,7
22,286	3,182	72,478	116,4	40,371	0,916	6,443	36,0

¹⁾ Погрешность определения не более 2 %.

Таблица 4.28. Теплопроводность λ и плотность ρ жидкого пара-водорода при различных температурах T и давлениях P [134, 373]

T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{мВт/(м}\cdot\text{К)}$	T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda, \text{мВт/(м}\cdot\text{К)}$
16,942	0,349	74,556	94,2	32,998	2,388	54,587	89,6
16,949	9,586	81,538	106,6	33,000	1,792	50,496	84,2
16,954	8,248	80,727	105,4	33,000	4,813	62,235	105,5
16,963	6,222	79,409	102,0	33,001	1,491	45,9	84,0
16,966	2,189	76,302	95,7	33,006	1,316	29,9	589,0
16,999	4,357	87,044	99,1	33,011	1,318	32,0	424,0
17,071	0,314	74,398	95,9	33,012	9,849	69,723	127,9
17,380	0,024	0,350	14,1	33,012	14,510	74,071	141,9
19,488	11,400	81,089	119,3	33,014	7,042	66,151	116,5
19,503	1,371	73,195	100,1	33,017	1,320	33,1	658,0
19,506	8,238	79,073	115,4	33,021	12,707	72,541	136,9
19,511	3,121	74,991	104,4	33,057	1,310	23,2	162,4
19,522	0,230	71,799	98,3	33,195	1,226	15,9	46,8
20,062	0,059	0,761	15,7	33,220	14,551	73,952	142,9
21,984	8,978	77,873	123,3	33,227	1,129	12,9	40,0
21,985	6,222	75,709	117,8	33,296	0,651	5,810	30,2
21,988	4,134	73,774	114,9	33,331	0,271	2,116	26,9
21,992	10,650	79,026	128,5	39,661	18,401	72,455	150,6
21,993	2,361	71,819	107,9	22,010	7,610	76,825	120,8
22,001	0,379	69,066	101,9	22,019	6,688	76,074	117,3
22,010	1,490	70,688	104,5	24,960	10,356	76,746	133,4
32,959	1,317	37,8	159,6	24,978	5,928	72,872	122,2
32,995	3,212	58,000	96,4	24,982	1,392	66,788	107,1

¹⁾ Погрешность определения не более 2 %.

T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda', \text{мВт/(м}\cdot\text{К)}$	T, K	P, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\lambda', \text{мВт/(м}\cdot\text{К)}$
24,888	0,432	64,921	102,9	3,965	11,146	65,118	126,4
25,020	4,256	70,975	117,0	40,231	0,087	0,532	30,9
25,442	0,201	2,144	21,0	40,238	0,307	1,941	31,9
25,471	0,091	0,909	20,2	40,238	0,916	6,476	35,7
29,968	0,223	1,953	24,3	40,245	9,829	62,689	119,9
29,875	0,677	7,697	30,1	40,252	1,220	9,217	38,8
29,982	0,090	0,754	23,6	40,255	8,664	60,712	114,3
30,026	1,194	56,361	91,5	40,262	1,864	16,766	48,1
30,037	5,056	66,613	114,4	40,263	4,225	47,061	87,4
30,038	3,901	64,494	109,6	40,267	5,522	52,918	97,2
30,040	6,445	68,512	120,6	40,267	7,883	59,185	111,1
30,043	10,082	72,540	133,4	40,270	2,822	33,127	70,7
30,044	11,096	73,465	135,8	40,271	4,763	49,853	91,6
30,045	2,234	60,488	88,1	40,273	6,323	55,428	102,3
39,667	16,213	70,603	144,1	40,277	3,126	37,506	75,0
39,686	12,280	66,548	130,9	40,278	7,144	57,538	107,6
39,706	9,778	63,164	120,2	40,290	2,138	20,952	54,1

¹⁾ Погрешность определения не более 2 %.

Таблица 4.29. Теплопроводность ¹⁾ [λ , мВт/(м·К)] газообразного нормального водорода при $P = 10^5$ Па и различных температурах T [362]

T, K	λ						
10	7,4	160	107	310	187	900	412
20	15,5	170	113	320	191	950	430
30	22,9	180	119	330	196	1000	448
40	29,8	190	125	340	200	1100	488
50	36,2	200	131	350	204	1200	528
60	42,2	210	137	400	226	1300	568
70	48,1	220	142	450	247	1400	610
80	53,2	230	147	500	266	1500	655
90	60,1	240	152	550	285	1600	697
100	67,0	250	157	600	305	1700	742
110	74,3	260	162	650	323	1800	786
120	81,5	270	167	700	342	1900	835
130	87,8	280	172	750	360	2000	878
140	94,6	290	178	800	378		
150	101,0	300	183	850	395		

¹⁾ Значения λ при $T=10-70$ К по данным [162]; погрешность рекомендуемых значений теплопроводности составляет 4-5 % до 500 К и 8-10 % от 500 до 2000 К

Таблица 4.30. Теплопроводность λ_H и λ_H/λ_H газообразного нормального водорода при $P = 15 \cdot 10^5$ Па и различных температурах

T, K	$\lambda_H, \text{мВт/(м}\cdot\text{К)}$	λ_H/λ_H									
20	15,5	0,9935	60	42,2	1,0071	100	67,0	1,1537	200	131	1,1275
30	22,9	0,9672	70	48,1	1,0436	120	81,5	1,1816	250	157	1,0656
40	29,8	0,9664	80	53,2	1,1015	150	101	1,1950	300	183	1,0246
50	36,2	0,9807	90	60,1	1,1264						

Таблица 4.31. Теплопроводность ¹⁾ [λ , мВт/(м·К)] газообразного нормального водорода при различных температурах T и давлениях $P=0,1-10$ МПа [362]

T, К	P, МПа										
	0,1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
80	53,2	55,8	60,6	63,2	66,9	69,8	74,7	78,8	81,8	86,3	90,2
90	60,1	63,2	66,1	69,2	72,3	75,1	78,0	81,3	84,7	88,0	91,1
100	67,0	70,7	72,6	75,7	77,8	80,9	83,6	86,5	89,2	91,6	94,8
110	74,3	77,6	79,7	81,6	83,8	86,7	89,8	92,6	93,8	95,7	98,6
120	81,5	83,5	85,6	87,7	89,5	91,6	94,7	96,8	98,7	101	104
130	87,8	89,2	91,8	93,7	96,9	97,6	100	102	104	106	108
140	94,6	96,4	98,2	100	102	104	106	108	110	111	113
150	101	103	105	106	108	109	111	113	115	116	117
160	107	109	110	112	113	115	116	118	120	121	122
170	113	115	116	118	119	120	121	123	124	125	126
180	119	121	122	123	125	126	127	129	129	130	131
190	125	127	128	129	130	132	133	134	135	136	137
200	131	132	134	135	136	137	139	140	141	142	143
210	137	138	139	141	142	143	144	145	147	148	148
220	142	143	144	145	147	148	149	150	150	151	152
230	147	148	149	150	151	152	154	155	156	157	158
240	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162
250	157	158	159	160	161	162	163	164	165	167	167
260	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172
270	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177
280	172	173	174	175	176	176	177	178	179	180	181
290	178	179	180	181	182	182	183	184	185	186	187
300	183	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192
350	204	204	205	206	207	208	209	209	210	211	212
400	226	226	227	228	229	229	230	230	231	232	232
450	247	247	248	249	249	250	250	251	252	252	253
500	266	266	267	268	268	269	269	270	270	271	271
550	285	285	286	286	287	287	288	288	289	289	290
600	305	305	306	306	307	307	307	308	308	309	309
700	342	—	—	—	343	—	—	—	344	—	345
800	378	—	—	—	379	—	—	—	380	—	381
900	412	—	—	—	413	—	—	—	414	—	—
1000	448	—	—	—	449	—	—	—	450	—	—
1100	488	—	—	—	489	—	—	—	490	—	—
1200	528	—	—	—	—	—	—	—	529	—	530

¹⁾ Погрешность рекомендуемых данных 5 % до $T=400$ К и 6 % свыше 400 К

Таблица 4.32. Теплопроводность ¹⁾ [λ , мВт/(м·К)] газообразного нормального водорода при различных температурах T и давлениях $P=15-50$ МПа [362]

T, К	P, МПа							
	15	20	25	30	35	40	45	50
90	108	—	—	—	—	—	—	—
100	109	119	128	138	147	156	165	174
110	112	122	132	141	150	159	168	176
120	115	125	134	143	152	161	170	178
130	118	128	137	146	154	162	171	179

T, К	P, МПа							
	15	20	25	30	35	40	45	50
140	122	131	140	149	157	165	174	182
150	126	135	146	153	161	169	177	185
160	130	138	146	154	162	170	178	186
170	134	142	148	156	164	172	180	187
180	138	146	153	160	167	174	181	188
190	144	150	157	164	171	177	183	189
200	149	156	163	170	176	181	186	192
210	154	160	166	172	177	183	188	193
220	158	164	170	176	181	187	192	197
230	163	168	173	178	184	189	194	199
240	167	173	178	183	189	194	198	202
250	172	177	181	186	191	196	201	205
260	177	181	185	189	193	197	202	207
270	181	185	189	193	197	202	205	208
280	186	190	194	198	202	206	210	214
290	191	195	199	203	206	210	214	218
300	195	198	201	204	208	212	216	220
350	215	218	221	224	227	231	235	238
400	235	238	241	244	247	250	253	256
450	256	258	261	264	267	269	272	272
500	274	276	278	281	283	286	288	291
550	292	294	296	298	300	302	304	306
600	311	313	315	316	317	319	320	322
700	346	347	348	349	350	351	352	354
800	382	383	384	385	386	387	388	389
900	415	416	417	418	419	420	421	422
1000	451	452	453	454	455	456	457	458
1100	491	492	—	493	494	495	496	497
1200	531	532	—	533	534	535	536	537

1) Погрешность рекомендуемых данных 5 % до $T=400$ К и 6 % свыше 400 К.

Таблица 4.33. Теплопроводность [λ , мВт/(м·К)] диссоциированного водорода при различных температурах T и давлениях P [341]

T, К	P, МПа								
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	$2 \cdot 10^1$
1400	722,2	630,4	601,3	592,1	589,2	588,3	588,0	587,9	587,9
1600	1951	1071	791,0	702,1	673,9	665,0	662,2	661,3	661,2
1800	7848	3080	1485	972,4	809,5	757,8	741,5	736,3	735,6
2000	23070	9687	3795	1770	1114	905,0	838,7	817,8	814,9
2200	24720	22120	9589	3834	1838	1190	982,9	917,4	908,5
2400	7330	23930	19070	8149	3381	1745	1215	1047	1024
2600	2154	9991	23510	14870	6203	2755	1597	1224	1173
2800	1285	3347	14800	20750	10490	4418	2203	1474	1374
3000	1165	1711	6255	19430	15490	6871	3115	1823	1649
3200	1186	1349	2890	12120	18780	10020	4396	2311	2018
3400	1235	1291	1837	6269	17720	13400	6067	2951	2500
3600	1291	1312	1523	3456	13090	16000	8077	3763	3110
3800	1346	1355	1444	2301	8326	16680	10260	4747	3853
4000	1402	1406	1447	1847	5185	15050	12310	5887	4725

Таблица 4.34. Теплопроводность [λ , мВт/(м·К)] бинарных смесей [366, 367]

H ₂ . % (об.)	λ	H ₂ . % (об.)	λ	H ₂ . % (об.)	λ
H ₂ -D ₂ (0 °C)		H ₂ -CO ₂ (25 °C)		H ₂ -N ₂ (0 °C)	
0	129,0	0	17,8	0	23,03
18,7	135,4	4,7	18,55	15,9	33,51
39,5	142,8	19,3	31,72	39,0	54,55
49,6	146,8	49,6	63,34	65,2	81,17
65,5	152,8	90,59	146,5	80,3	107,55
80,2	160,0	96,38	168,4	100	169,2
100	169,2	100	183,1		
H ₂ -CO (0 °C)		H ₂ -CO ₂ (75 °C)		H ₂ -O ₂ (22 °C)	
0	22,22	0	20,7	0	24,9
16,3	33,51	23,1	41,95	20	41,4
17,2	43,12	25,0	44,72	40	64,5
56,6	75,46	38,7	62,08	60	92,2
63,4	87,56	53,5	87,71	80	125,7
79,4	113,01	74,8	129,6	100	167,5
100	169,2	100	205,8		
H ₂ -CO ₂ (0 °C)		H ₂ -CO ₂ (620 °C)		H ₂ -N ₂ O (0 °C)	
0	15,07	0	63,5	0	15,92
14,2	23,88	28,85	122,8	20,9	29,72
50,0	56,50	48,6	177,2	38,6	44,82
75,0	95,00	56,0	203,5	59,9	71,13
90,1	131,9	76,8	295,2	81,2	113,87
100	169,2	100	433,8	100	169,2

Таблица 4.35. Теплопроводность ¹⁾ [λ , мВт/(м·К)] газовой смеси водород — гелий при различных температурах T и давлениях P [368]

T, K	λ при P , МПа								
	0,1	0,4	1,9	6,0	8,9	20,7	29,5	39,8	49,6
24,8 % H ₂ + 75,2 % He									
77,96	53,0	53,5	54,8	59,9	64,6	84,0	96,5	108,4	118,5
128,76	82,3	83,4	84,4	86,7	90,1	102,2	111,2	123,2	133,1
158,76	97,3	97,5	98,7	100,8	102,3	114,1	121,3	130,8	140,2
195,56	114,3	114,5	115,0	117,9	119,4	127,2	133,5	142,4	148,1
273,76	141,1	142,1	143,3	145,3	146,0	151,1	156,4	162,9	169,5
294,76	147,4	148,4	148,4	150,2	151,6	157,0	161,6	166,6	—
53,9 % H ₂ + 46,1 % He									
77,96	50,7	51,9	53,1	61,9	72,7 ¹⁾	91,5	105,5	121,5	132,7
128,76	79,1	79,8	81,7	86,3	94,5	108,5	121,2	133,3	145,1
158,76	96,7	97,9	103,2	110,2	121,4	132,0	142,7	152,3	—
195,56	116,6	—	—	—	126,0	134,7	142,8	151,6	160,0
273,76	149,5	—	150,9	153,1	155,2	160,3	167,2	174,1	180,6
294,76	156,6	—	—	158,6	—	165,7	171,7	178,0	184,3

T, K	λ при P, МПа								
	0,1	0,4	1,9	6,0	8,9	20,7	29,5	39,8	49,6

75,7 % H₂ + 24,3 % He

77,96	51,1	51,5	54,6	64,9	82,0 ¹⁾	105,4	122,1	138,9	155,7
128,76	85,4	85,8	88,3	93,6	101,9	116,6	131,9	146,9	162,2
158,76	102,6	103,1	105,5	109,0	115,9	128,1	139,5	152,9	163,8
195,56	122,7	123,2	124,3	126,7	131,2	139,6	151,3	161,5	172,6
273,76	156,2	—	156,9	158,4	162,5	170,2	175,0	185,5	192,3
294,76	662,4	162,8	163,9	166,5	—	175,4	181,8	188,7	194,0

1) Значения λ в этих столбцах даны при P=11,9 МПа.

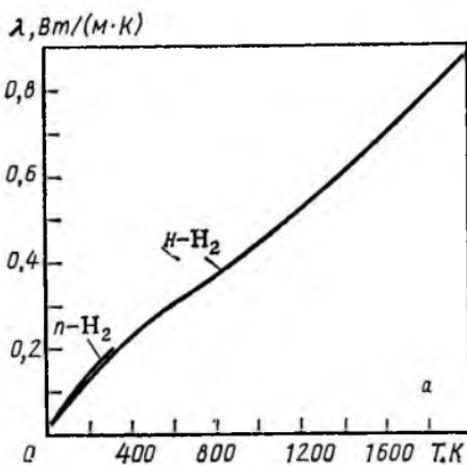
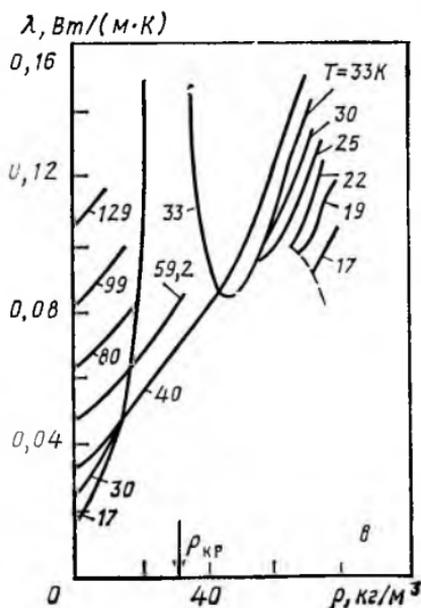
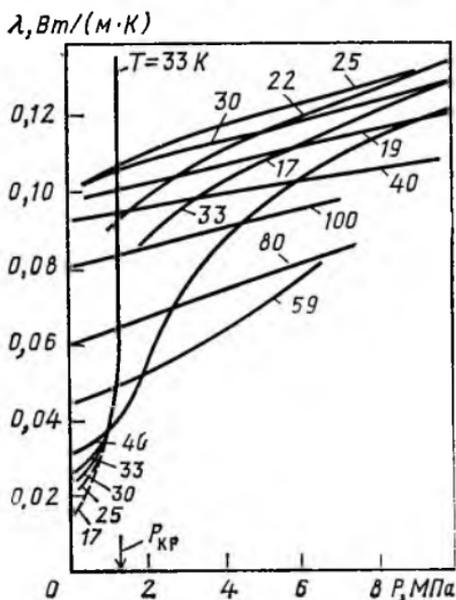


Рис. 4.14. Зависимость коэффициента теплопроводности λ газообразного нормального водорода и пара-водорода от температуры T при $P = 0,1$ МПа (а), пара-водорода от давления P при различных температурах T (б) и пара-водорода от плотности ρ при различных температурах T (в) ($\rho_{кр}$ — критическая плотность) [378]



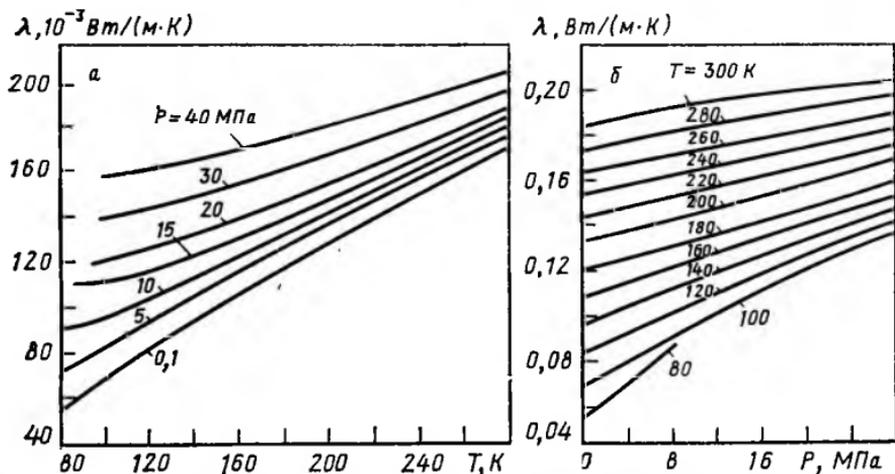


Рис. 4.15. Зависимость коэффициента теплопроводности газообразного нормального водорода λ от температуры T при различных давлениях P (а) и от давления P при различных температурах T (б)

и 4.30 приведены значения теплопроводности нормального и пара-водорода при нормальном давлении. Температурная зависимость теплопроводности водорода до 5000 К близка к линейной (рис. 4.14). Теплопроводность пара-водорода несколько выше теплопроводности нормального водорода (табл. 4.31); максимальная величина отношения λ_n/λ_m при $P = 0,98 \cdot 10^5$ Па отмечается при $T = 150$ К. На рис. 4.14 б и в приведены данные по теплопроводности пара-водорода в зависимости от давления и плотности по изотермам.

Табулированные значения теплопроводности сжатого водорода при $T = 80-1200$ К и давлении $P = 0,1-50$ МПа приведены в табл. 4.32. Как следует из рассмотрения графиков на рис. 4.15, температурная зависимость теплопроводности газообразного водорода при $T > 100$ К и $P < 10$ МПа близка к линейной; зависимость от давления также близка к линейной, если $P > 10$ МПа и $T > 140$ К. На рис. 4.16 представлены зависимости приведенной теплопроводности от приведенной температуры.

Данные о коэффициенте теплопроводности водорода с учетом его равновесной диссоциации приведены на рис. 4.17а. При этом смесь H_2 и H рассматривается не реагирующей, т. е. замороженной.

Значения эффективного коэффициента теплопроводности водорода (т. е. с учетом переноса тепла вследствие химической энтальпии молекул) при различных температурах приведены в табл. 4.33. Теплопроводность диссоциирующего газа в зависимости от температуры проходит через максимум, положение которого смещается в область более низких температур при понижении давления (рис. 4.17б). Это обусловлено увеличением степени диссоциации молекулярного водорода.

Ниже приведены соотношения, используемые для описания экспериментальных данных о теплопроводности водорода.

Теплопроводность атомного водорода. Для атомного водорода, обладающего только поступательными степенями свободы, справедливо соотношение [328]:

$$\lambda = k\mu, \quad (4.35)$$

где λ — Вт/(м К); μ — Па·с; k — коэффициент пропорциональности.

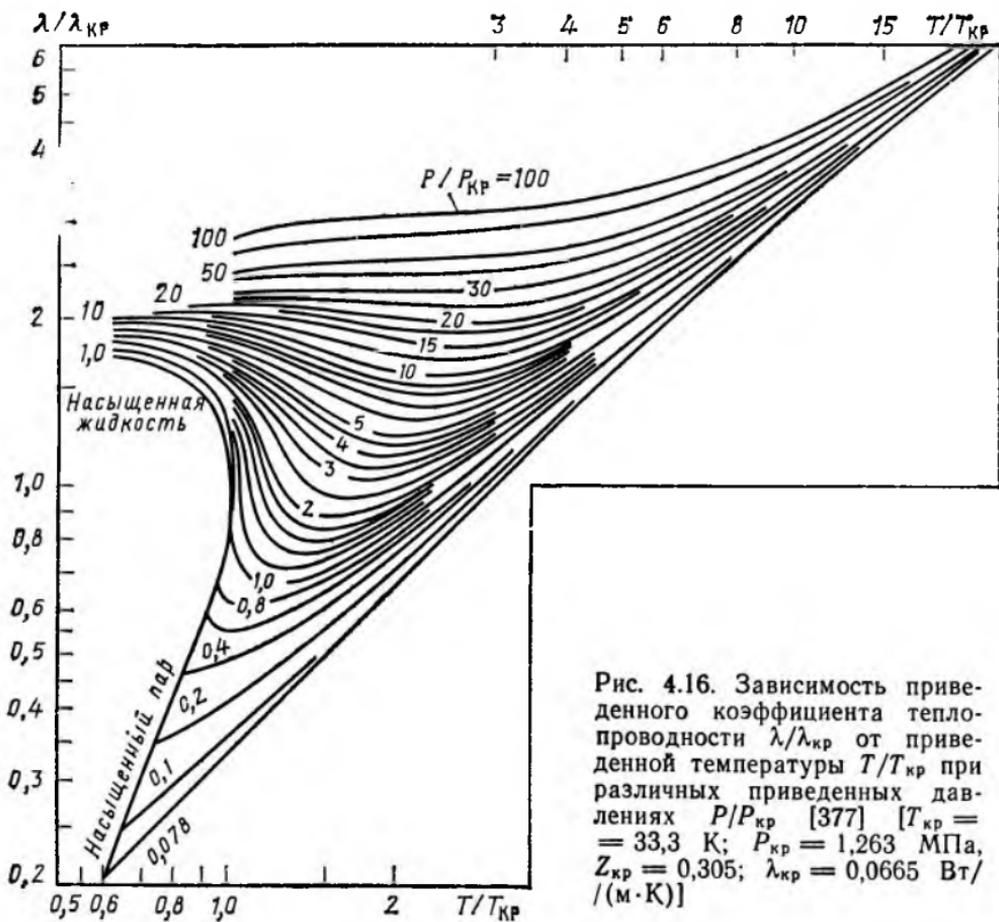


Рис. 4.16. Зависимость приведенного коэффициента теплопроводности $\lambda/\lambda_{кр}$ от приведенной температуры $T/T_{кр}$ при различных приведенных давлениях $P/P_{кр}$ [377] [$T_{кр} = 33,3$ К; $P_{кр} = 1,263$ МПа, $Z_{кр} = 0,305$; $\lambda_{кр} = 0,0665$ Вт/(м·К)]

Теплопроводность газообразного водорода при $P = 10^5$ Па. Зависимость теплопроводности газообразного водорода от температуры описывается уравнением Сатерленда [378]:

$$\lambda = \lambda_0 [367/(T + 94)] (T/273)^{1,5}, \quad (4.36)$$

где λ — Вт/(м·К); T — К; λ_0 — теплопроводность водорода при $T = 273$ К.

Удовлетворительные результаты получаются также при использовании степенного уравнения вида

$$\lambda = 0,168 (T/273)^{0,751}, \quad (4.37)$$

где λ — Вт/(м·К); T — К.

Для вычисления теплопроводности водорода в интервале температур 90—595 К может быть использовано уравнение [363]

$$\lambda = 4,1868 \cdot 10^{-3} \frac{3,76 \sqrt{T}}{1 + 166/T \cdot 10^{10/T}}, \quad (4.38)$$

где λ — Вт/(м·К).

Теплопроводность газообразного водорода при $P > 10^5$ Па. Для определения теплопроводности водорода под давлением можно использовать графические зависимости, представленные на рис. 4.19 (где $\lambda_{пр} = \lambda/\lambda_{кр}$, $T_{пр} = T/T_{кр}$ и $P_{пр} = P/P_{кр}$ [321] По мнению авторов (К. Schäfer и Todos), по

этим графикам можно определять теплопроводность водорода в интервале давлений $0,1 \leq P \leq 128$ МПа и температурах от 20 до 1500 К с ошибкой не более 2,26 % (результаты сравнения по 100 экспериментальным значениям).

Для расчетного определения теплопроводности сжатого водорода можно использовать уравнение

$$\lambda_{P, T} = \lambda^0 + 34,31 \cdot 10^{-5} \rho^{1,16}, \quad (4.39)$$

где $\lambda_{P, T}$ — теплопроводность газа при давлении P и температуре T , Вт/(м·К); λ^0 — теплопроводность газа при температуре T и давлении, при котором теплопроводность не зависит от давления (обычно при $P = 10^5$ Па); ρ — плотность при данных значениях P и T , кг/м³.

Это уравнение справедливо при $\rho \leq 40$ кг/м³.

На основе анализа экспериментальных данных теплопроводность газов при изменении температуры и давления рекомендуется [380, 381] вычислять по уравнению

$$\lambda_{P, T} = \lambda_T (a T_{\text{пр}}^{-b} + c), \quad (4.40)$$

где $\lambda_{P, T}$ — теплопроводность газа при давлении P и температуре T , Вт/(м·К); λ_T — теплопроводность при данной температуре и умеренном давлении; $T_{\text{пр}} = T/T_{\text{кр}}$ — приведенная температура; $P_{\text{пр}} = P/P_{\text{кр}}$ — приведенное давление; a , b и c — коэффициенты, зависящие от приведенного давления. Для водорода

$$a = 4,5 (P_{\text{пр}} - 0,8)^{0,145}; \quad b = 13,5 \cdot P_{\text{пр}}^{-1,57} + 2; \quad c = 1. \quad (4.41)$$

4.3.3. Теплопроводность смесей

Сводные результаты исследований теплопроводности смесей водорода с различными газами (D_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , N_2O , He) приведены в табл. 4.34 и 4.35.

Теплопроводность смесей водорода с другими газами, как правило, не подчиняется правилу аддитивности, на концентрационных кривых отсутствуют экстремальные точки, и все они имеют отрицательное отклонение от линейной зависимости (рис. 4.17, 4.18). Теплопроводность смесей повышается при увеличении давления, но его влияние зависит от абсолютной величины давления и температуры (рис. 4.19).

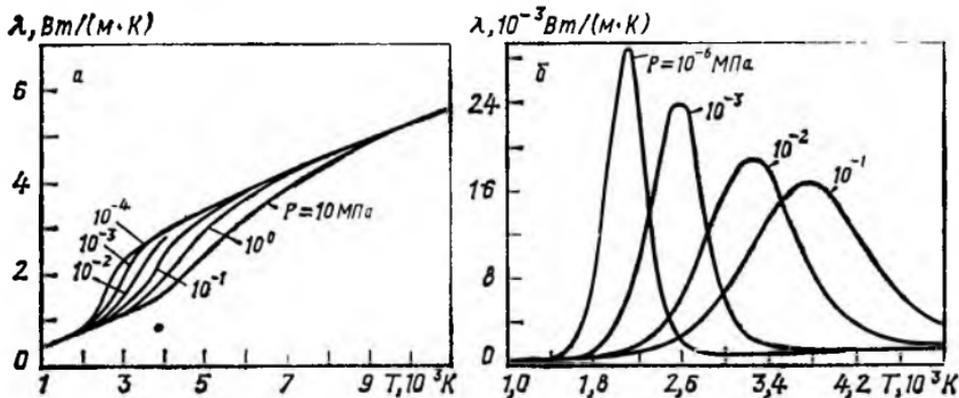


Рис. 4.17. Зависимость коэффициента теплопроводности водорода λ от температуры T при различных давлениях P : для нереагирующей газовой смеси [328] — а и для диссоциированного водорода — б

В случае соблюдения правила аддитивности теплопроводность смеси газов ($H_2 - D_2$, орто- и пара-состав) можно вычислять по уравнению

$$\lambda_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{i=j} r_i \lambda_i, \quad (4.42)$$

где λ_i и r_i — теплопроводность и объемная доля i -го компонента.

Средняя погрешность расчета по этому уравнению составляет $\pm 2\%$.

Теплопроводность смесей, компоненты которых значительно отличаются по молекулярной массе ($H_2 - O_2$, $H_2 - N_2$, $H_2 - CO$ и др.), можно вычислить по уравнению [382]

$$\lambda_{\text{см}} = a \sum_{i=1}^{i=j} r_i \lambda_i + \frac{(1-a)}{\sum_{i=1}^{i=j} r_i / \lambda_i}, \quad (4.43)$$

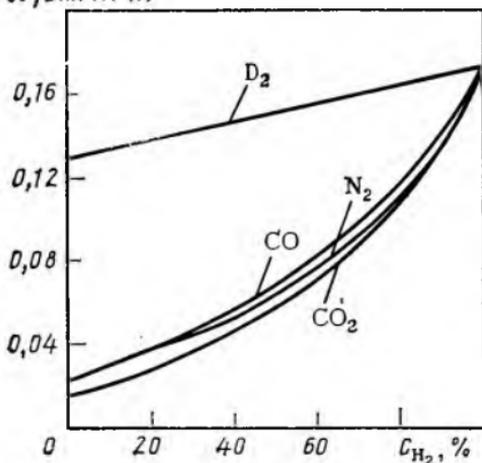
где a — постоянная, зависящая от мольной доли r_i существенно наиболее легкого компонента.

Значения постоянной a принимаются по следующим данным [382].

r_1	a	r_1	a	r_1	a
0	0,32	0,4	0,42	0,8	0,61
0,1	0,34	0,5	0,46	0,9	0,69
0,2	0,37	0,6	0,50	0,95	0,74
0,3	0,39	0,7	0,55	1,00	0,80

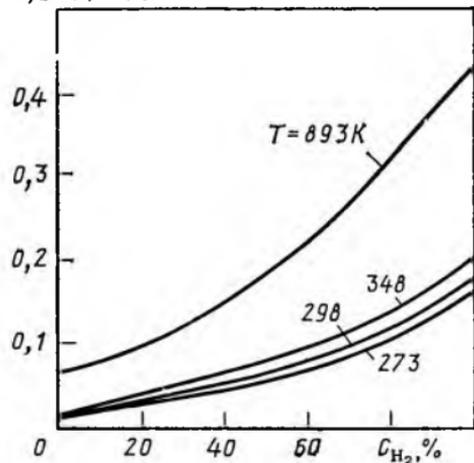
Если компоненты по молекулярной массе различаются несущественно, то принимают $a = 0,5$. Погрешность расчета по уравнению (4.43) равна $\pm 2,6\%$ (максимальная 11,4%).

$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$



a

$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$



b

Рис. 4.18. Зависимость коэффициента теплопроводности λ от содержания водорода C_{H_2} в газовых смесях:

$a - H_2 - \text{газ}$ при $T = 273 \text{ K}$; $b - H_2 + CO_2$ при различных температурах T

Рис. 4.19. Зависимость коэффициента теплопроводности λ от давления P при трех содержаниях водорода C_{H_2} в смесях $H_2 + He$ при $T = 78$ и 295 К

Теплопроводность смеси, содержащей водород, рекомендуется вычислять по уравнению [307]

$$\lambda_{см} = \frac{\sum_{i=1}^{i=j} (r_i \lambda_i \sqrt{M_i})}{\sum_{i=1}^{i=j} (r_i \sqrt{M_i})}, \quad (4.44)$$

где M — масса моля.

Температурная зависимость теплопроводности смеси газов вполне удовлетворительно описывается уравнением [356]

$$\lambda_{см} = \lambda_{см1} (T/T_1)^n. \quad (4.45)$$

где $\lambda_{см}$ и $\lambda_{см1}$ — теплопроводность смеси при T и T_1 , соответственно;

$n_{см} = \sum_{i=1}^{i=j} r_i n_i$ (4.46); r_i и n_i — объемная доля и показатель степени i -го компонента.

Значение показателя степени n в уравнении (4.46) для различных газов (воздух — В):

Газ	H_2	N_2	O_2	В	СО	NO	H_2O	CO_2	N_2O	SO_2
n	0,751	0,777	0,834	0,820	0,808	0,854	1,21	1,176	1,200	1,240

Более подробно методы расчета теплопроводности бинарных и многокомпонентных смесей рассмотрены в работах [384, 385].

Примеры расчета

1. Вычислить теплопроводность жидкого водорода при $T = 20$ К по уравнению (4.34):

Решение: $\lambda = 0,0712 + 0,002332 \cdot 20 = 0,1178$ Вт/(м·К).

По данным табл. 4.25 $\lambda = 117,8 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К).

2. Вычислить теплопроводность газообразного водорода при $T = 800$ К по уравнению (4.36).

Исходные данные: при $T = 273$ К $\lambda_0 = 0,168$ Вт/(м·К).

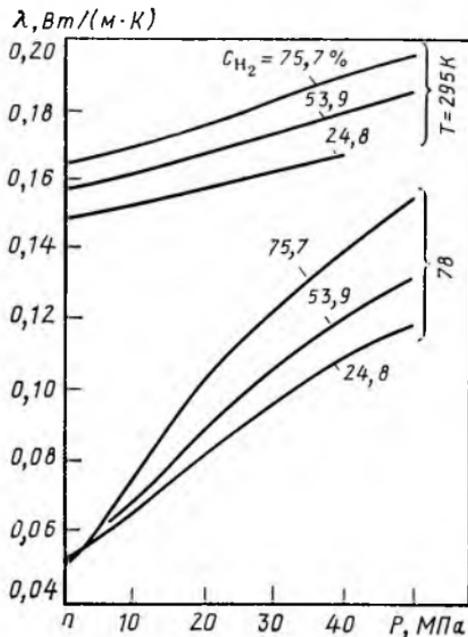
Решение:

$$\lambda = 0,168 \cdot \frac{367}{800 + 94} \left(\frac{800}{273} \right)^{1,5} = 0,341 \text{ Вт/(м·К)}$$

По данным табл. 4.29 $\lambda = 0,378$ Вт/(м·К).

Погрешность расчета $\Delta = -9,8$ %.

3. Вычислить теплопроводность газообразного водорода при $T = 800$ К по уравнению (4.37).



Решение:

$$\lambda = 0,168 \left(\frac{800}{273} \right)^{0,751} = 0,377 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

По данным табл. 4.29 $\lambda = 0,378 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = -0,3 \%$.

4. Вычислить теплопроводность газообразного водорода при $T = 500 \text{ К}$ по уравнению (4.38).

Решение:

$$\lambda = 4,1868 \cdot 10^{-3} \frac{3,76 \sqrt{500}}{1 + 166/500 \cdot 10^{10/500}} = 0,264 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

По данным табл. 4.29 $\lambda = 0,266 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = -0,7 \%$.

5. Вычислить теплопроводность сжатого водорода при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 10 \text{ МПа}$ по уравнению (4.39).

Исходные данные: При $T = 300 \text{ К}$ и $P = 10^5 \text{ Па}$ $\lambda^0 = 0,183 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ и $\rho_{P,T} = 7,62 \text{ кг/м}^3$.

Решение: $\lambda_{P,T} = 0,183 + 34,31 \cdot 10^{-5} \cdot 7,62^{1,16} = 0,189 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

По данным табл. 4.32 $\lambda_{P,T} = 0,192 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = -1,5 \%$.

6. Вычислить теплопроводность газообразного водорода при $T = 500 \text{ К}$ и $P = 10 \text{ МПа}$ по уравнению (4.40).

Исходные данные: $T_{кр} = 33,24 \text{ К}$; $P_{кр} = 12,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$; при $P = 10^5 \text{ Па}$ и $T = 500 \text{ К}$ $\lambda_T = 266,10^{-3} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Решение: определяем вспомогательные величины:

$$T_{пр} = 500/33,24 = 15,047, \quad P_{пр} = 100 \cdot 10^5/12,98 \cdot 10^5 = 7,704.$$

Далее: $a = 4,5 (7,704 - 0,8)^{0,145} = 5,958$; $b = 13,5 \cdot 7,704^{-1,57} + 2 = 2,5096$; $c = 1$.

Отсюда $\lambda_{P,T} = 266 \cdot 10^{-3} (5,958 \cdot 15,047^{-2,5096} + 1) = 267,76 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

По данным табл. 4.32 $\lambda_{P,T} = 271 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = -1,2 \%$.

7. Вычислить теплопроводность смеси 49,6 % H_2 + 50,4 % D_2 при 273 К по уравнению (4.42).

Исходные данные: $\lambda_{\text{H}_2} = 0,1692 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ и $\lambda_{\text{D}_2} = 0,129 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $r_{\text{H}_2} = 0,496$ и $r_{\text{D}_2} = 0,504$.

Решение: $\lambda_{см} = 0,496 \cdot 0,1692 + 0,504 \cdot 0,129 = 0,1489 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

По данным табл. 4.34 $\lambda_{см} = 0,1468 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = 1,4 \%$.

8. Вычислить теплопроводность смеси 25,0 % H_2 + 75,0 % CO_2 при 348 К по уравнению (4.43).

Исходные данные: $r_1 = 0,25$; $r_2 = 0,75$; $\lambda_1 = 0,2058 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; $\lambda_2 = 0,0207 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; $a = 0,38$ [382].

Решение:

$$\lambda_{см} = 0,38 (0,25 \cdot 0,2058 + 0,75 \cdot 0,0207) + \frac{1 - 0,38}{(0,25/0,2058) + (0,75/0,0207)} = 0,0438 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

По данным табл. 4.34 $\lambda_{см} = 0,04472$ Вт/(м·К).

Погрешность расчета $\Delta = -2\%$.

9. Вычислить теплопроводность смеси 50 % H_2 + 50 % CO_2 при 273 К по уравнению (4.44).

Исходные данные: $r_1 = r_2 = 0,5$; $M_1 = 2,016$; $M_2 = 44,011$; $\lambda_1 = 0,1692$ Вт/(м·К); $\lambda_2 = 0,01507$ Вт/(м·К).

Решение:

$$\lambda_{см} = \frac{0,5 \cdot 0,1692 \sqrt[3]{2,016} + 0,5 \cdot 0,01507 \sqrt[3]{44,011}}{0,5 \sqrt[3]{2,016} + 0,5 \sqrt[3]{44,011}} = 0,0558 \text{ Вт/(м·К)}.$$

По данным табл. 4.34 $\lambda_{см} = 0,0565$ Вт/(м·К).

Погрешность расчета $\Delta = -1,2\%$.

10. Вычислить теплопроводность смеси 48,6 % H_2 + 51,4 % CO_2 при $T = 893$ К, если при 298 К $\lambda_{см} = 60,2 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К) (по табл. 4.34).

Исходные данные: $n_{H_2} = 0,751$; $n_{CO_2} = 1,176$.

Решение: по уравнению (4.46)

$$n_{см} = 0,486 \cdot 0,751 + 0,514 \cdot 1,176 = 0,970.$$

Следовательно, по уравнению (4.45) $\lambda_{см} = 60,2 \cdot 10^{-3} (893/298)^{0,970} = 180,4 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К).

По данным табл. 4.34 $\lambda_{см} = 177,2 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К).

Погрешность расчета $\Delta = 1,8\%$.

Глава 5

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Здесь рассматриваются данные, характеризующие энергию связей водорода с различными элементами и его диссоциации, а также данные о теплотах испарения, конверсии, сгорания и теплопроизводительности. Некоторые важные для практики показатели теплотехнических и термодинамических свойств водорода приведены в табл. 5.1.

5.1. ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ, ДИССОЦИАЦИЯ, ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

Энергия связей. Различают два основных вида химических связей между атомами, образующими молекулы простых и сложных веществ. Одной из них является атомная, или ковалентная связь. Она образуется взаимодействием двух электронов, по одному из каждого атома, с образованием электронной пары, принадлежащей обоим соединяющимся атомам. Такого вида связь является типичной для водорода, молекул других простых веществ (O_2 , N_2 и др.) и органических соединений.

К другому типу относится ионная или электровалентная связь. В этом случае электронная пара образуется в электронной оболочке одного из атомов в результате перехода валентных электронов от одного атома

Таблица 5.1. Теплотехнические свойства водорода

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Энергия связи электрона с ядром, эВ	13,595	Теплота испарения $\Delta H_{исп}$ при НТК:	
Энергия связи протона с нейтроном в дейтерии, мэВ	2,23	кДж/кмоль	917,0
Энергия диссоциации водорода в растворе:		кДж/кг	455,0
гомолитическое расщепление на атомы:		при $T=20\text{ К}$, $P=0,101\text{ МПа}$:	
кДж/кмоль	435,0	кДж/кмоль	947,4
кДж/кг	215,8	кДж/кг	470,0
гетеролитическое расщепление на ионы:		Теплота перехода орто-водорода в пара-водород при 20,4 К:	
кДж/кмоль	155,0	кДж/кмоль	1417,68
кДж/кг	76,9	кДж/кг	703,32
Теплота образования водорода из атомов $\Delta H_{298\text{ 16}}$:		Теплота сгорания при НУ, кДж/кг:	
кДж/кмоль	-432329	высшая Q_v	135377
кДж/кг	-214481	низшая Q_n	114484
		Теплопроизводительность водородовоздушной смеси стехиометрического состава ($\alpha = 1$), кДж/кг:	
		высшая H_v	3924
		низшая H_n	3318

к другому; образуется молекула, состоящая из двух противоположно заряженных ионов. Ионная связь возникает между атомами элементов, существенно различающихся по своим свойствам (например, между металлом и неметаллом). Между указанными основными имеются промежуточные виды химических связей.

В табл. 5.2 приведена сводка значений энергий химических связей водорода с другими элементами. Если в молекуле имеется несколько связей одного вида, то обычно принимается, что энергетически они равноценны.

Экспериментально проверить величину энергии, приписываемую определенной связи, можно лишь в ограниченном числе случаев, когда в молекуле имеются связи только одного типа, и единственным критерием правильности является выполнение условия, чтобы сумма энергий связей была равна теплоте диссоциации молекулы в газообразном состоянии. Энергия разрыва связи, измеренная при нормальной температуре, мало отличается от ее значения при абсолютном нуле.

Диссоциация. Как известно, диссоциация — это процесс распада молекулы на составные элементы (атомы, группы атомов). При этом происходит разрыв определенного числа связей между атомами. Тепловой эффект диссоциации определяется как сумма энергий разорванных связей в молекуле, т. е. $E_D = \sum E_{св}$. Измерение энергии диссоциации связей является практическим средством для определения теплоты образования свободных радикалов. Энергия диссоциации, вычисленная на основе спектральных данных, относится к температуре 0 К. Если же она вычислена на основании кинетических и равновесных данных, то часто относится к комнатной или даже к еще более высокой температуре. Энергия диссоциации, измеренная при комнатной тем-

Таблица 5.2. Энергия разрыва химических связей $E_{св}$

Связь	Соединение или группа	$E_{св}$		Источник	
		кДж/кмоль	кДж/кг		
При 0 К в основном состоянии (E_0) ¹⁾					
H—H	H ₂	432329	214449	[386, 387]	
O—H	ОН	424123	—		
O—H	H ₂ O	458036	25429	[388]	
O—H	Спирты	438358	—		
ОН—H	H ₂ O	494042	27428	[386, 387]	
ОН—ОН	H ₂ O ₂	207498	6103		
C—H	Парафиновые	413237	—	[388]	
	Олефиновые	416168	—		
	Ацетиленовые	403189	—		
	Бензольное кольцо	421610	—		
	NH ₃ , амины	38518	—		
N—H	H ₂ S	363414	11330		
S—H					
При T=298 К (E_{298})					
H—H	Двухатомные	437000		[389]	
H—F		563000			
H—Cl		432000			
H—Br		367000			
H—I		300000			
C—H		413000			
N—H		391000			
O—H		463000			
S—H		348000			
P—H		319000			
		Многоатомные			

1) В термохимических расчетах можно полагать $E_0 \approx E_{298}$.

пературе, ненамного отличается от ее значения при абсолютном нуле. У двухатомных молекул энергия диссоциации связи и энергия связи (при 25 °С) одинаковы. У многоатомных молекул это обычно не так.

В табл. 5.3 приведены сводные данные о энергии диссоциации связи R—H в молекулах углеводородов.

Теплота образования. Она определяется как величина теплового эффекта реакции, отнесенная к количеству образовавшегося вещества. Теплота образования отличается от химической энергии на величину изменения

Таблица 5.3. Энергия диссоциации связи R—H [390]

R—H	E_D		R—H	E_D	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
CH ₃ —H	427000	26616	CH ₂ =CHCH ₂ —H	322000	7652
CH ₃ CH ₂ —H	410000	13635	C ₆ H ₅ —CH ₂ —H	324000	3516
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	398000	9026	CH ₂ =CH—H	435000	15506
(CH ₃) ₂ CH—H	373000	9026	C ₆ H ₅ —H	435000	5569
(CH ₃) ₃ C—H	356000	6125			

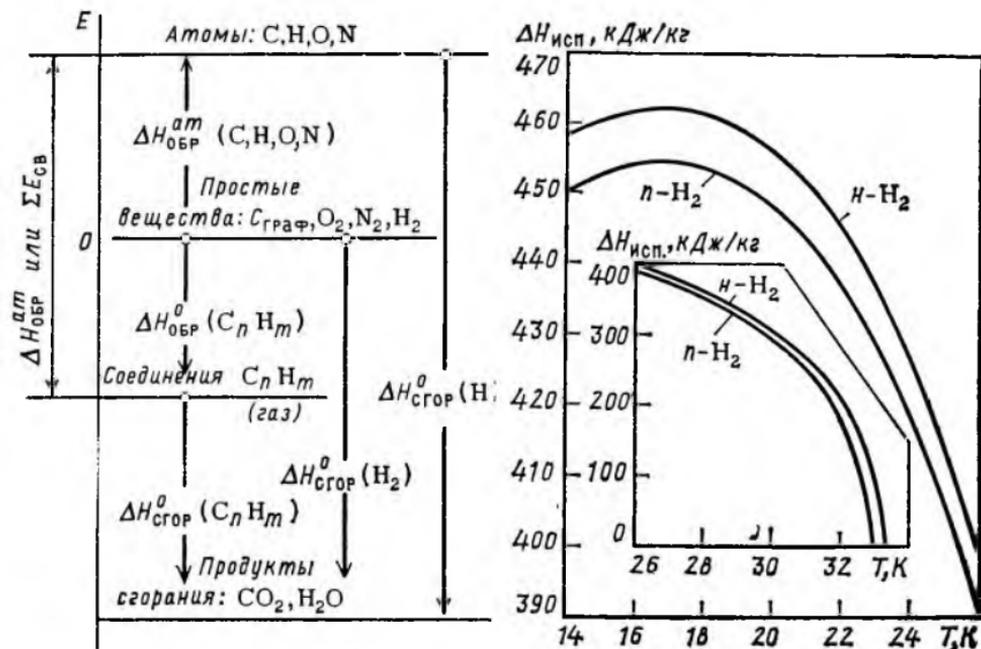


Рис. 5.1. Энергетическая схема, связывающая теплоты образования, сгорания, диссоциации на атомы и энергии связи:

$\Sigma E_{\text{св}}$ — суммарная энергия связей; $\Delta H_{\text{ОБР}}^{\text{ат}}$ (С, Н, О, N) и $\Delta H_{\text{ОБР}}^0$ (С_nН_m) — соответственно теплота образования атомов и соединений из простых веществ; $\Delta H_{\text{ОБР}}^{\text{ат}}$ (Н) — теплота образования атомов из соединений; $\Delta H_{\text{СГОР}}^0$ (Н), $\Delta H_{\text{СГОР}}^0$ (Н₂) и $\Delta H_{\text{СГОР}}^0$ (С_nН_m) — соответственно теплота сгорания атомных, простых и сложных веществ

Рис. 5.2. Зависимость теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}} n\text{-H}_2$ и $н\text{-H}_2$ от температуры T

физического тепла, содержащегося в конечных и исходных продуктах реакции, т. е.

$$\Delta Q = \int_0^T c_{\text{пр}} dT - \int_0^T c_{\text{исх}} dT, \quad (5.1)$$

где $c_{\text{пр}}$ и $c_{\text{исх}}$ — соответственно истинные теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

Различия в значениях $c_{\text{пр}}$ и $c_{\text{исх}}$ обусловлены тем, что образующиеся вещества имеют строение и свойства, отличные от строения и свойств исходных веществ. Величина ΔQ зависит от вида реакции, условий ее протекания и температуры; последняя оказывает наибольшее влияние на ΔQ .

Если исходные и конечные вещества находятся в стандартном состоянии ($t = 25^\circ\text{C}$ и $P = 0,1013$ МПа), то теплоту образования называют стандартной и обозначают $H_{298,16}^0$. Стандартное состояние газов отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении 0,1013 МПа подчиняется законам идеального газа.

Знак теплоты образования в термодинамике определяется по следующему правилу. Если в процессе реакции происходит выделение тепловой энергии,

Таблица 5.4. Теплота образования ΔH_T^0 водородсодержащих веществ в стандартном состоянии и при $T=0\text{ K}$ [391, 386, 392—395]

Реакция	Условное обозначение	ΔH_T^0	
		кДж/кмоль	кДж/кг
$1/2\text{H}_2 = \text{H}$	ΔH_0^0	216123	214414
($M = 1,00797$)	$\Delta H_{298,16}^0$	218086	216361
$\text{H}_2\text{O} - \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}$	ΔH_0^0	38979	2292
	$\Delta H_{298,16}^0$	42119	2477
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	ΔH_0^0	-239083	-13271
($M = 18,01534$)	$\Delta H_{298,16}^0$	-241989	-13432
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	$\Delta H_{298,16}^0$	-286030	-15877
($M = 18,01534$)			
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{тв})$	$\Delta H_{298,16}^0$	-292029	-16210
($M = 18,01534$)			
Реакция	Условное обозначение	ΔH_T^0	
		кДж/кмоль	кДж/кг
$\text{H}_2 + \text{C}_\beta (\text{тв}) = \text{CH}_2$	ΔH_0^0	290443	20705
($M = 14,02709$)	$\Delta H_{298,16}^0$	290890	20738
$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta H_{298,16}^0$	-133266	-3918
$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж})$	—	-187736	-5519
($M = 34,01474$)			
$\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{NH}_3$	$\Delta H_{298,16}^0$	-46223	-2699
($M = 17,03061$)			
$2\text{H}_2 + \text{N}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 (\text{ж})$	$\Delta H_{298,16}^0$	50451	1574

т. е. уменьшается запас энергии в реагирующей смеси, то теплота образования считается отрицательной. Таким образом, теплота образования, например, OH или H — положительная, так как для образования их из стандартных газов в молекулярной форме необходимо расходовать тепло. Следует отметить, что в некоторой части литературы знак теплоты образования определяется как раз из противоположных соображений.

На рис. 5.1 представлена схема, показывающая связь теплот образования, сгорания, диссоциации и энергии связи. Сводные данные о теплотах образования продуктов с участием водорода приведены в табл. 5.4.

5.2. ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ И КОНВЕРСИИ

Теплота испарения. Данные о теплоте испарения нормального водорода и пара-водорода приведены в табл. 5.5, 5.6 и на рис. 5.2.

Температурная зависимость теплоты испарения нормального водорода может быть описана уравнением [396]

$$\Delta H_{\text{исп}} = 456,3 - 0,56 (T - 16,6)^2, \quad (5.2)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — кДж/кг; T — К.

Это уравнение применимо в области температур 14—24 К. При более высоких температурах погрешность может достигать десятков процентов. Зависимость теплоты испарения от орто-пара-состава в области температур ниже нормальной точки кипения может быть представлена уравнением [104]

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2) + 1,4X + 2,9X^2, \quad (5.3)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — кДж/кг; X — мольная доля орто-модификации.

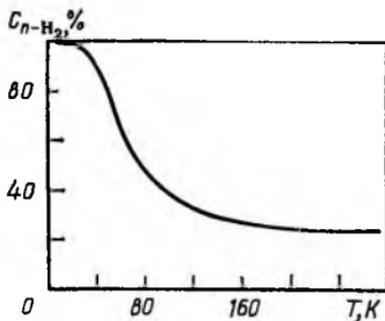
Таблица 5.5. Теплота испарения нормального водорода $\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$ и пара-водорода $\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$ при различных температурах T [222]

T, К	$\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$		$\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$		T, К	$\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$		$\Delta H_{\text{исп}}(n\text{-H}_2)$	
	кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/кмоль	кДж/кг
14	923	457,84	908	450,40	27	770	381,94	750	372,02
15	928	460,32	912	452,38	28	727	360,61	705	349,70
16	931	461,81	915	453,87	29	676	335,32	653	323,91
17	932	462,30	917	454,86	30	612	303,57	587	291,17
18	931	461,81	915	453,87	30,5	575	285,22	547	271,33
19	927	459,82	912	452,38	31	532	263,89	501	248,51
20	921	456,84	905	448,91	31,5	431	213,79	445	220,73
21	912	452,38	895	443,95	32	419	207,84	376	186,51
22	898	445,44	882	437,50	32,5	336	166,87	276	136,90
23	882	437,50	864	428,57	32,98	—	—	0	0
24	861	427,08	844	418,65	33	200	99,21	—	—
25	836	414,68	818	405,75	33,23	0	0	—	—
26	806	399,80	787	390,38					

Таблица 5.6. Теплота испарения жидкого пара-водорода $\Delta H_{\text{исп}}$ на линии сосуществования жидкости и пара (сглаженные значения) [249]

T, К	$\Delta H_{\text{исп}}$ кДж/кг						
13,8	449,2	18	452,3	23	426,8	28	349,3
14	449,6	19	450,1	24	416,4	29	323,1
15	451,8	20	446,5	25	404,0	30	290,5
16	453,0	21	441,8	26	389,0	31	248,4
17	453,2	22	435,1	27	370,9	32	188,5

Рис. 5.3. Зависимость равновесного содержания C_{n-H_2} в смеси $n-H_2 + o-H_2$ от температуры T



Следует отметить, что поправка на состав водорода при использовании уравнения (5.3) сравнима по численному значению с погрешностью определения теплоты испарения.

Примеры расчета

1. Вычислить теплоту испарения нормального водорода при $T = 20$ К по формуле (5.2).

Решение: $\Delta H_{исп} = 456,3 - 0,56(20 - 16,6)^2 = 449,83$ кДж/кг.

По данным табл. 5.5 $\Delta H_{исп} = 456,84$ кДж/кг.

Погрешность расчета $\Delta = -1,5\%$.

2. Вычислить теплоту испарения нормального водорода при $T = 24$ К по формуле (5.2).

Решение: $\Delta H_{исп} = 456,3 - 0,56(24 - 16,6)^2 = 425,63$ кДж/кг.

По данным табл. 5.5 $\Delta H_{исп} = 427,08$ кДж/кг.

Погрешность расчета $\Delta = -0,3\%$.

3. Вычислить теплоту испарения нормального водорода при $T = 16$ К по формуле (5.3).

Исходные данные: $X = 0,75$.

Решение: $\Delta H_{исп} = 453,87 + 1,4 \cdot 0,75 + 2,9 \cdot 0,75^2 = 456,55$ кДж/кг.

По данным табл. 5.5 $\Delta H_{исп} = 461,81$ кДж/кг.

Погрешность расчета $\Delta = -1,1\%$.

Теплота конверсии. Изотопы водорода существуют в двух молекулярных модификациях, которые характеризуются различной взаимной ориентацией ядерных спинов. При этом низшему энергетическому уровню молекул водорода соответствует пара-состояние. Численные значения орто-пара-состава в зависимости от температуры, определенные различными методами

Таблица 5.7. Равновесная концентрация орто-пара-водорода при различных температурах [332]

T, K	Отношение $n-H_2/o-H_2$	Содержание $n-H_2, \%$	T, K	Отношение $n-H_2/o-H_2$	Содержание $n-H_2, \%$	T, K	Отношение $n-H_2/o-H_2$	Содержание $n-H_2, \%$	T, K	Отношение $n-H_2/o-H_2$	Содержание $n-H_2, \%$
20	544,8	99,82	60	1,890	65,39	88	0,7781	43,76	140	0,4208	29,62
22	251,6	99,60	65	1,521	60,33	90	0,7469	42,75	150	0,3994	28,54
24	132,2	99,25	70	1,264	55,83	95	0,6801	40,48	160	0,3835	27,72
25	99,57	99,01	75	1,077	51,86	100	0,6262	38,51	170	0,3715	27,09
30	32,07	96,98	76	1,046	51,13	105	0,5829	36,82	190	0,3555	26,23
35	14,28	93,45	78	0,9894	49,73	110	0,5456	35,30	210	0,3463	25,72
40	7,780	88,61	80	0,9377	48,39	115	0,5152	34,00	230	0,3409	25,42
45	4,853	82,91	82	0,8916	47,13	120	0,4897	32,87	250	0,3377	25,24
50	3,327	76,89	84	0,8500	45,95	130	0,4498	31,03	273	0,3357	25,13
55	2,443	70,96	86	0,8123	44,82						

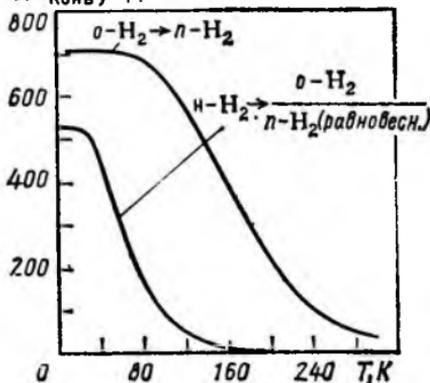
$\Delta H_{\text{конв}}, \text{кДж/кг}$ 

Рис. 5.4. Зависимость теплоты конверсии водорода $\Delta H_{\text{конв}}$ от температуры T

(рассчитанные для состояния идеального газа, полученные экспериментально при спектральных исследованиях, и основанные на измерениях теплопроводности и теплоемкости), хорошо совпадают: расхождение не превышает погрешности эксперимента в пределах 1% [110, 142, 156].

Данные о равновесном орто-пара-составе водорода приведены в табл. 5.7.

При $T \leq 20$ К водород состоит в основном из $n\text{-H}_2$, а при $T > 300$ К равновесный состав представляет собой смеси 25% (об.) $n\text{-H}_2$ + 75% (об.) $o\text{-H}_2$ (рис. 5.3). Водород такого состава называется «нормальным».

Скорость самопроизвольной орто-пара-конверсии, обусловленной магнитным взаимодействием орто-молекул, пропорциональна квадрату концентрации орто-модификации водорода [156]:

$$X = [(1/X_0) + k\tau]^{-1}, \quad (5.4)$$

где X_0 — начальная концентрация; τ — время превращения.

Для жидкого орто-водорода $k = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ($11,4 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$) [106].

Следует отметить, что в процессе длительной конверсии константа превращения уменьшается из-за отсутствия перемешивания. Скорость конверсии резко увеличивается (на несколько порядков) при адсорбции на твердых поверхностях, поэтому многие твердые вещества (активный уголь, оксиды металлов и т. п.) могут служить катализаторами этой реакции. Скорость конверсии сильно зависит от способа обработки поверхности катализатора и характера использованного катализатора, наличия примесей и от других факторов. Например, продолжительность половинной конверсии на различных адсорбентах типа квасцов изменялась для водорода от 400 до 7400 с. Процесс орто-пара-конверсии может быть ускорен ультразвуком, магнитным полем [321, 397].

Переход водорода из орто- в пара-состояние сопровождается выделением энергии. В табл. 5.8 и на рис. 5.4 представлены значения теплоты перехода водорода из орто- в пара-форму и теплового эффекта изменения состава водорода от нормального до равновесного при данной температуре.

5.3. ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ, ТЕПЛОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Данные о высшей и низшей теплотах сгорания водорода и теплопроизводительности водородо-воздушной смеси приведены в табл. 5.9 и 5.10, а данные о коэффициенте избытка воздуха в зависимости от содержания водорода в смеси — в табл. 5.11.

Теплопроизводительность водородно-воздушной смеси вычисляется по формуле

$$H = Q\eta_r / (1 + \alpha L_0), \quad (5.5)$$

Таблица 5.8. Теплота конверсии (ΔH , кДж/кг) водорода (расчетные данные) [101, 162]

Т, К	o-H ₂ → n-H ₂	Т, К	o-H ₂ → n-H ₂	Т, К	n-H ₂ → H ₂ (равн.)	Т, К	n-H ₂ → H ₂ (равн.)
10	703,32	80	685,70	0	525,19	100	88,04
20	703,32	90	668,12	15	525,10	125	37,34
30	703,32	100	642,66	20	523,80	150	15,08
33	703,32	120	570,04	25	518,15	175	5,67
40	703,29	150	430,27	30	503,84	200	2,06
50	702,93	200	218,48	40	444,92	225	0,71
60	701,18	250	94,10	50	362,53	250	0,23
70	696,16	300	36,78	75	184,32	273	0,14

Таблица 5.9. Теплота сгорания водорода¹⁾ Q для характерных точек

Условия определения		Q		
параметр	фаза	высшая	низшая	единицы
$T_{пл}$	ж	10444,34	8832,44	кДж/дм ³
$T_{кип}$	ж	9621,24	8136,38	кДж/дм ³
$T_{кр}, P_{кр}$	ж	4273,85	3614,26	кДж/дм ³
$T = 298$ К	г	270755	228969	кДж/кмоль
(25 °С)	г	135377	114484	кДж/кг
$T_{кип}$	г	162452	137381	кДж/м ³
$T_{кр}$	г	102886	87008	кДж/м ³
$T = 273$ К (0 °С)	г	12137	10263	кДж/м ³
$T = 293$ К (20 °С)	г	11453	9685	кДж/м ³
$T = 373$ К (100 °С)	г	8948	7567	кДж/м ³
$T = 773$ К (500 °С)	г	4300	3636	кДж/м ³

¹⁾ За исходную принята теплота сгорания при 25 °С; $T_{кип}$ — температура кипения при давлении 0,1 МПа.

Таблица 5.10. Теплота сгорания Q водородно-воздушной смеси при 0 °С [398]

Реакция	Условное обозначение	Q	
		кДж/кмоль	кДж/кг

Q , отнесенная к окисляемому веществу

$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (ж)	Q_B	286210	143105
$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (г)	Q_H	242039	121019

Q , отнесенная к кислороду

$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (ж)	Q_B	572419	17886
$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (г)	Q_H	484078	15127

Таблица 5.11. Коэффициент избытка воздуха α при различном содержании водорода в смеси C_{H_2}

C_{H_2} в смеси, % (об.)	α	C_{H_2} % (масс.)	α	C_{H_2} в смеси, % (об.)	α	C_{H_2} % (масс.)	α
0,2	209,56	0,2	14,570	6	6,579	6	0,457
0,4	104,57	0,4	7,270	8	4,829	8	0,336
0,6	69,57	0,6	4,837	10	3,78	10	0,263
0,8	52,07	0,8	3,620	20	1,68	20	0,117
1	41,58	1	2,891	30	0,98	30	0,068
2	20,58	2	1,431	40	0,630	40	0,0438
3	13,58	3	0,944	60	0,280	60	0,0195
4	10,08	4	0,701	80	0,105	80	0,0073

где Q — теплота сгорания горючего, кДж/кг; η_r — коэффициент полноты сгорания горючего; α — коэффициент избытка воздуха; L_0 — стехиометрический коэффициент, равный 34,25 кг воздуха на 1 кг водорода.

Объемный стехиометрический коэффициент для водорода равен $L_v = 2,38 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при 25 °С.

Значения теплопроизводительности (нижней) H_n водородно-воздушной смеси в зависимости от коэффициента избытка воздуха α при $\eta_r = 1$ и 25 °С приведены ниже:

α	1	2	3	4	6
H_n , кДж/кг . . .	3318	1635	1096	823	550

5.4. ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Основные параметры газа, определяющие его состояние, — удельный объем, давление и температура — находятся между собой в определенной зависимости, аналитически выражаемой уравнением

$$F(P, V, T) = 0,$$

которое называется уравнением состояния газа.

Уравнение состояния может быть представлено в следующих видах:

$$P = f_1(V, T); \quad T = f_2(V, P); \quad V = f_3(P, T).$$

Уравнение состояния применимо лишь для газа в равновесном состоянии, при котором вся его масса находится при одинаковой температуре и одинаковом давлении. Составление уравнения состояния реальных газов является сложной задачей, полностью не решенной в настоящее время, хотя этому были посвящены многочисленные исследования [356, 383—385, 390, 740].

Среди эмпирических зависимостей для P , V , T простым и удобным является линейное уравнение для изохор:

$$P = A + VT. \tag{5.6}$$

Таблица 5.12. Значения постоянных A и B в уравнении (5.6) для нормального водорода при различных мольных объемах V [399]

$V, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	$A, 10^5 \text{ Па}$	$B, 10^5 \text{ Па}\cdot\text{К}^{-1}$	$V, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	$A, 10^5 \text{ Па}$	$B, 10^5 \text{ Па}\cdot\text{К}^{-1}$
26	132,7	9,82	33	164,1	6,21
27	154,0	9,19	34	157,1	5,82
28	166,2	8,61	35	151,0	5,44
29	172,3	8,08	36	142,9	5,10
30	174,3	7,08	37	134,8	4,76
31	173,3	7,56	38	126,7	4,45
32	169,2	6,64	39	119,6	4,15

Таблица 5.13. Вириальные коэффициенты B и C пара-водорода при различных температурах T [134]

$T, \text{ К}$	$B, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	$C, 10^{-12} \text{ м}^2/\text{моль}^2$	$T, \text{ К}$	$B, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	$C, 10^{-12} \text{ м}^2/\text{моль}^2$
16	-204,20	—	60	-22,70	838
18	-172,90	—	65	-18,64	785
20	-148,80	—	70	-15,22	743
22	-129,70	—	75	-12,48	726
24	-112,80	1207	80	-9,88	694
25	-106,20	1402	85	-7,63	659
26	-100,30	1580	90	-5,66	636
27	-94,80	1627	95	-3,99	624
28	-89,66	1612	98	-3,06	530
29	-85,03	1615	100,15	-2,52	609
30	-80,73	1600	103,15	-1,69	580
31	-76,75	1585	113,15	0,67	540
32	-72,99	1550	123,15	2,63	560
33	-69,53	1516	138,15	5,01	540
34	-66,22	1466	153,15	6,89	522
35	-63,17	1426	173,15	8,84	500
36	-60,26	1377	198,15	10,65	458
37	-57,54	1331	223,15	11,98	437
38	-54,99	1290	248,15	12,97	415
39	-52,60	1252	273,15	13,76	404
40	-50,32	1209	298,15	14,38	370
42	-46,19	1144	323,15	14,87	340
44	-42,50	1091	348,15	15,27	313
46	-39,18	1046	373,15	15,60	303
48	-36,17	1005	398,15	15,86	310
50	-33,39	964	423,15	16,08	302
55	-47,48	889			

Значения A и B для нормального водорода приведены в табл. 5.12.

Простейшим уравнением состояния, применимым к газам не очень большой плотности, является вириальное уравнение

$$PV = \bar{R}T \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right), \quad (5.7)$$

где \bar{R} — универсальная газовая постоянная; V — мольный объем; B и C — второй и третий вириальные коэффициенты.

Зависимость второго вириального коэффициента от температуры в интервале температур 20—70 К для нормального водорода хорошо описывается уравнением [400]

$$B = 10^{-6} (151,9 \pm 1,1) (20,4/T)^{1,37}, \quad (5.8)$$

где B — м³/моль.

В табл. 5.13 приведены второй и третий вириальные коэффициенты для пара-водорода. Вириальные коэффициенты для орто-пара-модификаций водорода различаются незначительно [401].

Для определения первого и второго вириальных коэффициентов могут быть использованы следующие уравнения [402]:

$$B = B_0 (1 - X^{5/4}), \quad (5.9)$$

где $X = T_0/T$; $T_0 = 109,83$ К; $B_0 = 19,866 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, или

$$B = \sum_{i=1}^4 B_i X^{(2i-1)/4}, \quad (5.10)$$

где $X = T_0/T$; $T_0 = 109,781$ К; $B_1 = 42,464$; $B_2 = -37,1172$; $B_3 = -2,2982$; $B_4 = -3,0484$;

$$C = C_0 X^{1/2} [1 + cX^3] [1 - \exp(1 - X^{-3})], \quad (5.11)$$

где $X = T_0/T$; $T_0 = 20,615$ К; $C_0 = 1,3105 \cdot 10^{-8}$ м⁶/моль²; $c = 2,1486$.

Средние отклонения значений B , получаемых по уравнениям (5.9) и (5.10), от экспериментальных данных находятся на уровне $\pm 0,13 \cdot 10^{-6}$ и $\pm 0,07 \cdot 10^{-6}$ м³/моль соответственно, а для значений C , получаемых по уравнению (5.11), $\pm 1,74 \cdot 10^{-11}$ м⁶/моль² [101].

Для пара-водорода предложено [101] уравнение

$$P = -aV^{-m} [1 - (V_0/V)^n] + \bar{R}T/(V - b_0 + c/V), \quad (5.12)$$

где $a = 1,267 \cdot 10^{10}$ Па; $V_0 = 23,48 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $m = 1,86$; $n = 6$; $b_0 = 26,9 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $c = 2,375 \cdot 10^{-10}$ м⁶/моль²; p — Па; T — К; V — м³/моль.

По уравнению (5.12) можно рассчитать параметры нормального водорода с погрешностью около ± 2 %.

Уравнение состояния (5.12) можно использовать и при других значениях входящих в него коэффициентов, например:

$a = -126,62 \cdot 10^8$ Па; $V_0 = 11,646 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $m = -1,86$; $n = 6$; $c = 58,429 \cdot 10^{-6}$ (м³/кг)²; $V_0 = 11,646 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $b_0 = 13,342$ м³/кг; T — К; V — м³/кг и P — Па.

5.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Жидкий водород. Данные о теплоемкости жидкого водорода в характерных точках на линии насыщения по изотермам и изобарам представлены в табл. 5.14—5.24 и на рис. 5.5, 5.6. На линии насыщения теплоемкость водорода в жидкой и газовой фазах повышается при увеличении температуры, при этом жидкий водород по сравнению с газообразным имеет несколько более низкую теплоемкость (рис. 5.5). При повышении давления, когда $T = T_{\text{const}}$, теплоемкость жидкого водорода понижается.

Разность в теплоемкостях орто- и пара-модификаций (без учета теплоты конверсии) не превышает погрешности измерений. Теплоемкость жидкого водорода вдоль линии насыщения рассчитывается по уравнению [404]

$$c = [AT(T' - T)^{-n} + B + CT + DT^2 + ET^3 + FT^4 + GT^5] \cdot 2,07709. \quad (5.13)$$

Значения постоянных в уравнении (5.13) приведены ниже: $A = 1,6815742$; $T' = 32,984$ К; $n = 0,10$; $B = -32,8027890$; $C = 6,8169871$; $D = -0,7319434$

Таблица 5.14. Истинная теплоемкость ¹⁾ c_p нормального водорода в характерных точках

Условия определения		c_p , кДж/(кг·К)	Условия определения		c_p , кДж/(кг·К)
параметр	фаза		параметр	фаза	
$T_{\text{пл}} = 13,95$ К	ж	~ 6,65	$T = 273$ К	г	14,20
	г	10,31	$T = 293$ К	г	14,28
$T_{\text{кип}} = 20,38$ К	ж	~ 9,75	$T = 298$ К	г	14,31
	г	~ 11,60	$T = 373$ К	г	14,35
$T_{\text{кр}} = 33,24$ К	г	10,74	$T = 773$ К	г	14,51

¹⁾ Значения c_p приведены при $P = 0,1$ МПа.

Таблица 5.15. Изобарная c_p и изохорная c_v теплоемкости и показатель адиабаты k пара-водорода на линии затвердевания при различных температурах T [221]

T , К	c_p		c_v		k
	кДж/(кмоль·К)	кДж/(кг·К)	кДж/(кмоль·К)	кДж/(кг·К)	
14	13,031	6,464	9,662	4,792	2,12
15	12,980	6,439	9,876	4,899	38,72
16	12,638	6,269	9,683	4,803	23,58
17	12,395	6,149	9,520	4,722	17,91
18	12,470	6,186	9,642	4,783	14,82
19	12,823	6,361	10,028	4,974	12,80
20	13,320	6,607	10,551	5,234	11,34
21	13,834	6,862	11,085	5,498	10,23
22	14,285	7,086	11,541	5,725	9,34
23	14,638	7,261	11,871	5,889	8,60

Таблица 5.16. Изобарная истинная теплоемкость c_p нормального водорода на линии насыщения [222]

T, К	c_p , кДж/(кг·К)		T, К	c_p , кДж/(кг·К)	
	ж	г		ж	г
14	6,65	10,37	24	12,71	13,71
15	6,99	10,53	25	13,73	14,65
16	7,34	10,69	26	14,92	15,88
17	7,69	10,87	27	16,40	17,53
18	8,17	11,06	28	18,36	19,85
19	8,77	11,29	29	21,15	23,27
20	9,45	11,58	30	25,56	28,87
21	10,20	11,94	31	33,84	39,65
22	10,98	12,40	32	55,80	69,09
23	11,81	12,97	33	277,93	405,61

Таблица 5.17. Изобарная c_p и изохорная c_v истинные теплоемкости и показатель адиабаты k пара-водорода на линии насыщения при различных температурах [221]

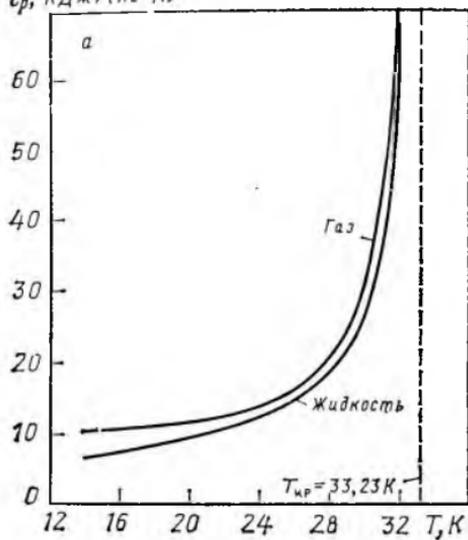
T, К	c_p , кДж/(кг·К)		c_v , кДж/(кг·К)		k	
	ж	г	ж	г	ж	г
14	6,520	10,375	4,782	6,082	15114,7	1,677
15	6,908	10,548	4,940	6,154	8481,7	1,672
16	7,231	10,723	4,963	6,205	5094,9	1,668
17	7,603	10,905	4,989	6,232	3210,6	1,668
18	8,109	11,108	5,110	6,243	2088,1	1,670
19	8,738	11,351	5,313	6,246	1391,0	1,675
20	9,447	11,653	5,547	6,248	946,3	1,681
21	10,201	12,029	5,650	6,257	656,0	1,689
22	10,989	12,509	5,960	6,278	462,3	1,699
23	11,820	13,120	6,104	6,313	330,1	1,710
24	12,730	13,902	6,204	6,365	238,2	1,724
25	13,750	14,913	6,268	6,433	172,9	1,740
26	14,975	16,244	6,305	6,517	125,9	1,760
27	16,518	18,048	6,327	6,617	91,4	1,785
28	18,594	20,602	6,342	6,734	65,9	1,819
29	21,626	24,464	6,398	6,864	46,8	1,868
30	26,605	30,965	6,399	7,010	32,3	1,940
31	36,580	44,250	6,469	7,166	21,2	2,062
32	67,503	86,684	6,616	7,324	12,6	2,317

¹⁾ Здесь $k = (-c_p/c_v) (\partial p/\partial v)_T v/p$

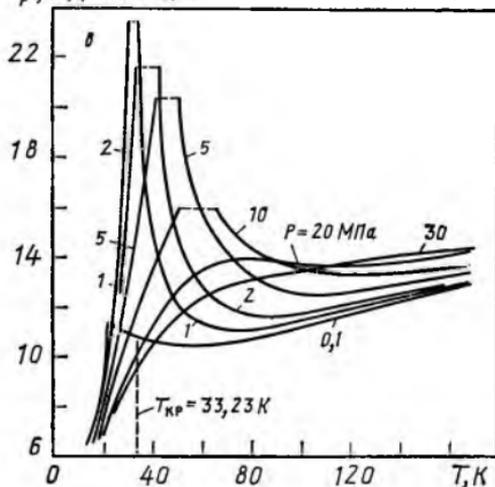
$$E = 3,3574357 \cdot 10^{-2}; F = -7,6829740 \cdot 10^{-4}; G = 6,9029224 \cdot 10^{-6}.$$

Значения теплоемкости, определенной по данному уравнению, совпадают со значениями, полученными при измерении в пределах экспериментальной погрешности.

$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$



$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$



$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$

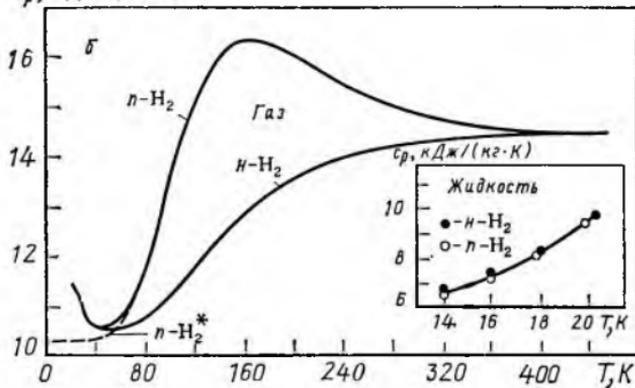


Рис. 5.5. Истинная изобарная теплоемкость c_p :

а — пара-водорода на линии насыщения; б — нормального водорода и пара-водорода в зависимости от температуры T при $P=0,1$ МПа ($n\text{-H}_2^*$ — в идеальном газовом состоянии); в — нормального водорода в зависимости от температуры T при различных давлениях P ($T_{кр}$ — критическая температура)

Для расчета истинной изобарной теплоемкости пара-водорода в интервале 15—32 К рекомендуется пользоваться уравнением (5.13), но с другими коэффициентами [405]:

$$A = 4,48993376; T' = 32,974 \text{ К}; n = 0,10; B = -68,07880414; C = 14,14863508; D = -1,51907303; E = 0,069680114; F = -1,59459798 \cdot 10^3; G = 1,43263032 \cdot 10^{-5}.$$

При этом c_p получается в $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$.

Газообразный водород. Данные о теплоемкости газообразного водорода приведены в табл. 5.25—5.26, а его изотопов и ионов — в табл. 5.27. При атмосферном давлении теплоемкость нормального водорода монотонно возрастает при $T < 60$ К, теплоемкость же пара водорода проходит через максимум при $T \approx 160$ К, и только при $T < 420$ К нормальный водород и пара-водород имеют практически одинаковую теплоемкость (рис. 5.5).

T, К	P, МПа														
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2	4	6	8	10	20	30	40	50
14	6,65	7,30	7,26	7,22	7,19	7,15	6,98	6,72	6,50	—	—	—	—	—	—
16	7,32	8,13	8,07	8,02	7,96	7,91	7,68	7,32	7,04	—	—	—	—	—	—
18	8,16	9,40	9,32	9,24	9,16	9,09	8,76	8,30	7,96	6,81	6,62	—	—	—	—
20	9,45	10,95	10,81	10,68	10,56	10,45	9,99	9,36	8,93	7,69	7,48	6,78	—	—	—
22	11,42	12,55	12,54	12,32	12,12	11,94	11,23	10,36	9,80	8,61	8,37	7,60	—	—	—
24	11,20	12,06	14,91	14,46	14,32	13,74	12,57	11,30	10,57	9,40	9,11	8,23	7,77	—	—
26	11,06	11,74	14,30	18,22	17,24	16,48	14,21	12,27	11,31	10,08	9,72	8,70	8,19	—	—
28	10,94	11,49	13,34	16,84	27,87	22,47	16,58	14,21	12,07	10,71	10,26	9,09	8,53	—	—
30	10,85	11,30	12,71	14,94	19,19	32,04	20,73	14,69	12,90	11,31	10,79	9,45	8,82	—	—
32	10,77	11,30	12,71	14,94	19,19	32,04	20,73	14,69	12,90	11,31	10,79	9,45	8,82	8,74	—
34	10,71	11,15	12,28	13,85	16,30	20,73	30,88	16,35	13,81	12,61	11,87	10,17	9,44	9,03	—
36	10,65	11,04	11,95	13,15	14,80	17,25	58,74	18,46	14,83	13,32	12,44	10,55	9,77	9,33	—
38	10,61	10,94	11,70	12,65	13,86	15,48	41,90	21,03	15,94	14,05	13,02	10,92	10,09	9,64	—
40	10,57	10,86	11,50	12,28	13,21	14,38	27,81	20,53	17,11	14,81	13,59	11,28	10,42	9,94	9,68
50	10,48	10,63	10,97	11,32	11,71	12,13	14,82	20,53	19,68	17,52	15,93	12,75	11,73	11,17	10,83
70	10,57	10,64	10,81	10,92	11,06	11,21	11,97	13,53	14,73	15,23	15,23	13,86	12,83	12,23	11,85
90	10,96	11,00	11,08	11,16	11,23	11,31	11,70	12,43	13,07	13,55	13,85	13,80	13,29	12,81	12,44
100	11,22	11,25	11,32	11,38	11,44	11,50	11,80	12,37	12,86	13,26	13,55	13,78	13,48	13,12	12,80
120	11,80	11,82	11,87	11,91	11,95	11,99	12,19	12,56	12,88	13,16	13,40	13,90	13,87	13,75	13,59
140	12,36	12,38	12,41	12,44	12,47	12,50	12,64	12,90	13,13	13,33	13,51	14,03	14,14	14,14	14,09
160	12,83	12,84	12,87	12,89	12,91	12,93	13,04	13,23	13,41	13,81	13,69	14,16	14,32	14,37	14,39
180	13,22	13,23	13,24	13,27	13,28	13,30	13,38	13,54	13,67	13,79	13,90	14,29	14,47	14,55	14,59
220	13,78	13,79	13,80	13,81	13,82	13,83	13,89	13,99	14,08	14,16	14,23	14,50	14,67	14,76	14,80
260	14,15	14,15	14,16	14,17	14,18	14,19	14,22	14,29	14,35	14,41	14,46	14,66	14,80	14,89	14,93
300	14,31	14,315	14,32	14,325	14,33	14,335	14,365	14,42	14,46	14,50	14,54	14,72	14,81	14,88	14,93
400	14,48	14,48	14,48	14,48	14,49	14,49	14,504	14,53	14,55	14,58	14,60	14,69	14,75	14,80	14,84
500	14,52	14,52	14,52	14,52	14,524	14,524	14,53	14,55	14,56	14,58	14,59	14,65	14,69	14,72	14,75

Таблица 5.19. Изобарная истинная теплоемкость $[C_p, \text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})]$ жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01-3,0 \text{ МПа}$ [221]

T, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	13,149	13,124	13,048	—	—	—
16	21,159	14,543	14,374	14,181	13,838	13,543
18	21,888	16,314	16,068	15,791	15,315	14,916
20	21,023	19,038	18,671	18,271	17,611	17,083
22	20,982	23,044	21,664	21,049	20,090	19,367
24	20,954	22,608	25,055	24,021	22,542	21,509
26	20,932	22,301	28,692	27,674	25,180	23,636
28	20,915	22,067	33,717	33,997	28,475	26,011
30	20,899	21,879	29,780	46,674	33,311	28,970
32	20,886	21,725	27,611	63,432	41,972	32,996
34	20,878	21,601	26,214	41,650	63,494	38,920
36	20,875	21,501	25,237	34,758	115,091	47,981
38	20,869	21,414	24,510	31,207	81,392	59,370
40	20,871	21,350	23,961	29,017	55,209	64,092
42	20,878	21,299	23,533	27,526	43,815	59,158
44	20,893	21,268	23,201	26,455	37,800	51,600
46	20,915	21,250	22,940	25,655	34,134	45,100
48	20,949	21,249	22,741	25,047	31,691	40,263
50	20,991	21,262	22,589	24,579	29,963	36,756
60	21,434	21,608	22,420	23,528	26,050	28,864
70	22,331	22,453	23,009	23,732	25,257	26,841
80	23,647	23,738	24,145	24,663	25,711	26,756
90	25,280	25,350	25,664	26,056	26,832	27,589
100	27,032	27,088	27,337	27,646	28,249	28,829
110	28,711	28,757	28,962	29,214	29,703	30,169
120	30,165	30,203	30,373	30,581	30,982	31,364
130	31,285	31,317	31,460	31,634	31,971	32,289
140	32,121	32,149	32,271	32,419	32,705	32,975
150	32,688	32,712	32,817	32,944	33,190	33,423
160	32,938	32,959	33,050	33,161	33,375	33,577
170	33,051	33,070	33,149	33,247	33,434	33,612
180	33,003	33,019	33,090	33,176	33,342	33,499
190	32,778	32,792	32,855	32,931	33,079	33,218
200	32,414	32,427	32,483	32,552	32,683	32,809
220	31,778	31,788	31,833	31,889	31,996	32,098
240	31,174	31,183	31,220	31,266	31,355	31,439
260	30,661	30,668	30,699	30,738	30,812	30,883
280	30,266	30,272	30,298	30,331	30,394	30,454
300	29,968	29,973	29,996	30,024	30,078	30,130
350	29,510	29,513	29,529	29,549	29,587	29,624
400	29,350	29,352	29,364	29,378	29,406	29,433
450	29,326	29,328	29,336	29,347	29,368	29,389
500	29,297	29,299	29,306	29,314	29,330	29,346
550	29,310	29,312	29,317	29,323	29,336	29,349
600	29,348	29,348	29,353	29,358	29,368	29,378
650	29,402	29,403	29,406	29,410	29,419	29,427
700	29,462	29,463	29,465	29,469	29,476	29,482
750	29,548	29,549	29,551	29,554	29,559	29,565
800	29,657	29,658	29,659	29,662	29,666	29,671
850	29,765	29,765	29,767	29,769	29,772	29,776
900	29,856	29,856	29,857	29,859	29,862	29,865

T, K	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
950	29,993	29,994	29,995	29,996	29,998	30,001
1000	30,224	30,224	30,225	30,226	30,228	30,230
1100	30,924	30,924	30,925	30,926	30,927	30,928
1200	31,624	31,624	31,624	31,625	31,626	31,627
1300	32,127	32,127	32,127	32,128	32,128	32,129
1400	32,344	32,344	32,344	32,344	32,345	32,345
1500	32,320	32,320	32,320	32,320	32,320	32,320

Таблица 5.20. Изобарная истинная теплоемкость [C_p , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях P = 4,0—9,0 МПа

T, K	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	13,285	13,055	12,847	12,659	—	—
18	14,574	14,275	14,009	13,771	13,553	13,354
20	16,646	16,276	15,955	15,673	15,422	15,197
22	18,793	18,321	17,923	17,581	17,282	17,018
24	20,732	20,116	19,612	19,187	18,822	18,504
26	22,553	21,734	21,086	20,553	20,104	19,718
28	24,450	23,343	22,501	21,829	21,276	20,809
30	26,622	25,090	23,985	23,135	22,454	21,889
32	29,259	27,085	25,617	24,538	23,698	23,019
34	32,580	29,418	27,447	26,068	25,033	24,217
36	36,804	32,148	29,491	27,730	26,456	25,478
38	41,908	35,253	31,724	29,498	27,940	26,776
40	46,98	38,532	34,076	31,336	29,467	28,098
42	49,966	41,435	36,341	33,147	30,977	29,403
44	49,801	43,251	38,217	34,789	32,394	30,647
46	47,497	43,638	39,404	36,086	33,620	31,767
48	44,384	42,862	39,794	36,910	34,560	32,705
50	41,262	41,402	39,494	37,223	35,153	33,405
60	31,548	33,497	34,423	34,529	34,162	33,572
70	28,382	29,740	30,784	31,457	31,792	31,872
80	27,765	28,693	29,495	30,138	30,607	30,911
90	28,312	28,985	29,594	30,122	30,559	30,900
100	29,380	29,895	30,370	30,798	31,173	31,492
110	30,611	31,026	31,413	31,768	32,091	32,378
120	31,724	32,063	32,380	32,675	32,947	33,196
130	32,590	32,872	33,137	33,386	33,617	33,832
140	33,230	33,470	33,096	33,908	34,106	34,292
150	33,642	33,848	34,043	34,226	34,398	34,560
160	33,767	33,947	34,116	34,276	34,427	34,569
170	33,779	33,937	34,086	34,227	34,359	34,485
180	33,647	33,787	33,919	34,044	34,162	34,274
190	33,351	33,276	33,594	33,705	33,811	33,911
200	32,927	33,040	33,146	33,246	33,341	33,432

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
220	32,195	32,287	32,374	32,457	32,536	32,610
240	31,520	31,597	31,670	31,739	31,805	31,868
260	30,951	31,016	31,078	31,137	31,193	31,247
280	30,512	30,568	30,621	30,672	30,720	30,767
300	30,180	30,228	30,274	30,318	30,360	30,400
350	29,660	29,694	29,727	29,759	29,790	29,819
400	29,460	29,485	29,510	29,534	29,557	29,579
450	29,408	29,428	29,447	29,466	29,484	29,501
500	29,362	29,377	29,392	29,406	29,420	29,434
550	29,361	29,373	29,385	29,396	29,408	29,419
600	29,388	29,398	29,407	29,416	29,425	29,434
650	29,435	29,442	29,450	29,458	29,465	29,472
700	29,489	29,495	29,501	29,507	29,514	29,520
750	29,570	29,575	29,580	29,585	29,590	29,595
800	29,675	29,679	29,684	29,688	29,692	29,696
850	29,780	29,783	29,787	29,790	29,794	29,797
900	29,868	29,871	29,874	29,877	29,880	29,883
950	30,003	30,006	30,008	30,011	30,013	30,016
1000	30,232	30,234	30,236	30,238	30,240	30,242
1100	30,930	30,931	30,933	30,934	30,935	30,937
1200	31,627	31,628	31,629	31,630	31,631	31,632
1300	32,129	32,130	32,130	32,131	32,131	32,132
1400	32,345	32,346	32,346	32,346	32,346	32,347
1500	32,320	32,320	32,320	32,321	32,321	32,321

Таблица 5.21. Изобарная истинная теплоемкость [C_p , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газобразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа

Т, К	Р, МПа			Т, К	Р, МПа		
	10	20	30		10	20	30
18	13,169	—	—	60	32,897	27,675	25,429
20	14,992	13,588	—	70	31,783	29,000	26,924
22	16,782	15,255	14,398	80	31,074	29,989	28,420
24	18,223	16,484	15,567	90	31,149	31,043	30,011
26	19,382	17,368	16,354	100	31,753	32,218	31,602
28	20,406	18,082	16,956	110	32,629	33,478	33,203
30	21,411	18,750	17,510	120	33,420	34,427	34,365
32	22,453	19,437	18,085	130	34,030	35,091	35,189
34	23,551	20,163	18,703	140	34,466	35,515	35,729
36	24,697	20,918	19,358	150	34,712	35,713	36,004
38	25,864	21,676	20,024	160	34,703	35,637	35,976
40	27,044	22,427	20,693	170	34,604	35,465	35,828
42	28,204	23,149	21,340	180	34,380	35,168	35,541
44	29,316	23,834	21,956	190	34,006	34,727	35,099
46	30,340	24,471	22,530	200	33,517	34,177	34,541
48	31,236	25,061	23,060	220	32,681	33,236	33,573
50	31,964	25,599	23,542	240	31,927	32,400	32,705

T, K	P, МПа			T, K	P, МПа		
	10	20	30		10	20	30
260	31,298	31,704	31,977	750	29,600	29,645	29,682
280	30,811	31,164	31,408	800	29,700	29,738	29,770
300	30,439	30,749	30,967	850	29,801	29,832	29,860
350	29,848	30,079	30,245	900	29,885	29,912	29,936
400	29,601	29,780	29,910	950	30,018	30,040	30,060
450	29,518	29,660	29,764	1000	30,244	30,263	30,280
500	29,447	29,562	29,647	1100	30,938	30,951	30,964
550	29,429	29,523	29,594	1200	31,633	31,642	31,650
600	29,443	29,520	29,580	1300	32,133	32,138	32,144
650	29,480	29,544	29,594	1400	32,347	32,350	32,354
700	29,525	29,579	29,622	1500	32,321	32,322	32,324

Таблица 5.22. Изохорная истинная теплоемкость [C_v , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01-2,0$ МПа [221]

T, K	P, МПа				
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
14	9,641	9,643	9,658	—	—
16	12,496	10,002	9,981	9,955	9,906
18	12,505	10,299	10,278	10,252	10,201
20	12,496	11,183	11,169	11,151	11,118
22	12,495	12,584	12,012	12,005	11,993
24	12,496	12,600	12,508	12,512	12,518
26	12,498	12,618	12,712	12,721	12,739
28	12,499	12,624	13,344	12,784	12,799
30	12,499	12,621	13,282	12,870	12,823
32	12,498	12,612	13,202	14,317	12,913
34	12,500	12,602	13,117	13,970	12,217
36	12,505	12,595	13,038	13,722	14,112
38	12,505	12,583	12,961	13,518	14,541
40	12,543	12,580	12,901	13,359	14,310
42	12,524	12,582	12,853	13,231	14,035
44	12,544	12,593	12,822	13,137	13,806
46	12,569	12,611	12,805	13,068	13,628
48	12,606	12,642	12,806	13,028	12,496
50	12,651	12,681	12,822	13,009	13,404
60	13,103	13,118	13,188	13,279	13,468
70	14,004	14,014	14,056	14,110	14,221
80	15,323	15,330	15,360	15,399	15,477
90	16,958	16,964	16,988	17,019	17,080
100	18,712	18,716	18,737	18,763	18,815
110	20,392	20,396	20,416	20,441	20,490
120	21,846	21,850	21,868	21,890	21,933
130	22,967	22,971	22,986	23,006	23,045
140	23,804	23,808	23,822	23,840	23,875
150	24,371	24,374	24,387	24,404	24,436

T, K	P, МПа				
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
160	24,622	24,625	24,636	24,651	24,681
170	24,735	24,738	24,749	24,763	24,791
180	24,688	24,690	24,700	24,713	24,730
190	24,462	24,465	24,474	24,486	24,511
200	24,099	24,101	24,111	24,122	24,144
220	23,462	23,464	23,472	23,482	23,503
240	22,859	22,861	22,868	22,877	22,895
260	22,346	22,347	22,354	22,362	22,379
280	21,951	21,952	21,958	21,966	21,991
300	21,653	21,655	21,660	21,667	21,681
350	21,195	21,196	21,201	21,207	21,219
400	21,035	21,036	21,040	21,045	21,055
450	21,011	21,012	21,015	21,020	21,029
500	20,983	20,984	20,987	20,991	20,998
550	20,996	20,997	20,999	21,003	21,010
600	21,033	21,034	21,036	21,039	21,045
650	21,088	21,088	21,091	21,094	21,099
700	21,148	21,148	21,150	21,153	21,158
750	21,234	21,234	21,236	21,239	21,244
800	21,343	21,343	21,345	21,347	21,352
850	21,451	21,451	21,453	21,455	21,459
900	21,542	21,542	21,544	21,546	21,550
950	21,679	21,679	21,681	21,683	21,687
1000	21,910	21,910	21,912	21,913	21,917
1100	22,610	22,610	22,612	22,613	22,616
1200	23,310	23,310	23,311	23,312	23,315
1300	23,813	23,813	23,814	23,815	23,818
1400	24,030	24,030	24,031	24,032	24,035
1500	24,006	24,006	24,007	24,008	24,010

Таблица 5.23. Изохорная истинная теплоемкость [C_v , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-8,0$ МПа

T, K	P, МПа			T, K	P, МПа		
	4,0	6,0	8,0		4,0	6,0	8,0
16	9,814	9,729	—	38	13,255	13,182	13,223
18	10,104	10,012	9,923	40	13,487	13,318	13,353
20	11,057	10,999	10,943	42	13,720	13,459	13,479
22	11,969	11,944	11,919	44	13,890	13,598	13,601
24	12,526	12,527	12,523	46	13,961	13,718	13,711
26	12,770	12,791	12,803	48	13,954	13,814	13,809
28	12,842	12,877	12,901	50	13,904	13,880	13,889
30	12,856	12,899	12,933	60	13,826	14,062	14,204
32	12,879	12,923	12,965	70	14,446	14,644	14,804
34	12,949	12,978	13,026	80	15,634	15,782	15,910
36	13,076	13,070	13,120	90	17,203	17,320	17,424

Т, К	Р, МПа			Т, К	Р, МПа		
	4,0	6,0	8,0		4,0	6,0	8,0
100	18,918	19,017	19,108	450	21,046	21,063	21,080
110	20,587	20,683	20,774	500	21,014	21,029	21,044
120	22,020	22,105	22,188	550	21,024	21,037	21,051
130	23,123	23,200	23,277	600	21,058	21,071	21,083
140	23,946	24,016	24,087	650	21,111	21,122	21,133
150	24,501	24,566	27,631	700	21,169	21,179	21,190
160	24,741	24,800	24,861	750	21,253	21,263	21,273
170	24,846	24,901	24,956	800	21,361	21,370	21,379
180	24,790	24,842	24,893	850	21,467	21,476	21,484
190	24,558	24,606	24,654	900	21,557	21,565	21,573
200	24,189	24,234	24,279	950	21,694	21,701	21,709
220	23,543	23,582	23,622	1000	21,924	21,931	21,938
240	22,931	22,967	23,003	1100	22,622	22,628	22,635
260	22,412	22,444	22,476	1200	23,321	23,327	23,332
280	22,011	22,041	22,070	1300	23,823	23,828	23,833
300	21,709	21,736	21,764	1400	24,039	24,044	24,049
350	21,242	21,265	21,287	1500	24,014	24,019	24,023
400	21,075	21,095	21,114				

Таблица 5.24. Изохорная истинная теплоемкость [C_v , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газобразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа

Т, К	Р, МПа			Т, К	Р, МПа		
	10	20	30		10	20	30
18	9,836	—	—	110	20,858	21,204	21,496
20	10,889	10,625	—	120	22,268	22,611	22,903
22	11,893	11,750	11,575	130	23,352	23,693	23,991
24	12,516	12,437	12,304	140	24,157	24,492	24,794
26	12,808	12,764	12,644	150	24,696	25,018	25,317
28	12,915	12,899	12,789	160	24,921	25,226	25,517
30	12,957	12,971	12,879	170	25,013	25,299	25,578
32	12,999	13,051	12,987	180	24,945	25,213	25,477
34	13,070	13,168	13,141	190	24,703	24,953	25,202
36	13,172	13,322	13,340	200	24,324	24,558	24,792
38	13,288	13,494	13,558	220	23,662	23,867	24,076
40	13,419	13,681	13,795	240	23,031	23,221	23,408
42	13,549	13,864	14,027	260	22,509	22,673	22,842
44	13,674	14,039	14,250	280	22,100	22,250	22,403
46	13,785	14,196	14,451	300	21,791	21,928	22,069
48	13,885	14,336	14,630	350	21,310	21,423	21,539
50	13,970	14,456	14,785	400	21,133	21,230	21,328
60	14,328	14,912	15,338	450	21,097	21,181	21,266
70	14,936	15,486	15,908	500	21,059	21,134	21,209
80	16,028	16,464	16,831	550	21,065	21,131	21,198
90	17,516	17,869	18,175	600	21,095	21,156	21,216
100	19,189	19,500	19,766	650	21,144	21,200	21,254

T, К	P, МПа			T, К	P, МПа		
	10	20	30		10	20	30
700	21,200	21,251	21,301	1000	21,944	21,978	22,012
750	21,282	21,329	21,375	1100	22,641	22,671	22,702
800	21,388	21,431	21,474	1200	23,338	23,365	23,392
850	21,492	21,533	21,573	1300	23,838	23,864	23,888
900	21,581	21,619	21,657	1400	24,053	24,077	24,099
950	21,716	21,752	21,787	1500	24,027	24,049	24,070

В табл. 5.18, на рис. 5.5 и 5.6 представлены данные о теплоемкости нормального водорода при различных температурах и давлениях; соответствующие данные для пара-водорода приведены в табл. 5.19—5.24. Из приведенных материалов видно, что теплоемкость водорода сложным образом зависит от температуры и давления.

Найденная тем или иным способом зависимость c_p от T для газообразного водорода обычно выражается эмпирическим уравнением

$$c_p = a + bT + c/T^2. \quad (5.14)$$

Значения коэффициентов уравнения (5.14) при нормальном атмосферном давлении приведены в табл. 5.28.

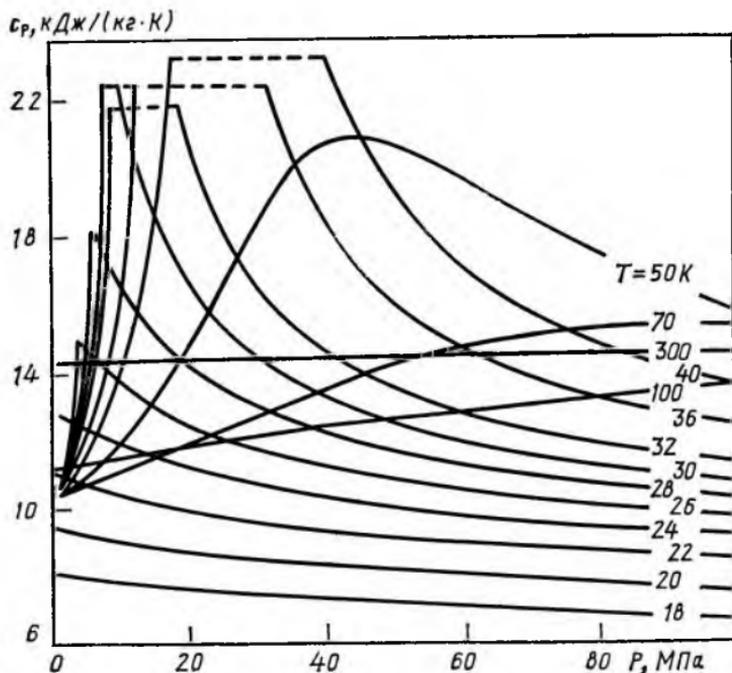


Рис. 5.6. Зависимость истинной изобарной теплоемкости c_p нормального водорода от давления P при различных температурах T

Таблица 5.25. Истинная теплоемкость орто-, пара- и нормального водорода c_p для газа в идеальном состоянии при различных температурах T [104]

t, K	c_p кДж/(кг·К)			t, K	c_p Дж/(кг·К)		
	$n-H_2$	$o-H_2$	$o-H_2$		$n-H_2$	$o-H_2$	$o-H_2$
10	10,31	10,31	10,31	250	14,05	15,31	13,64
20	10,31	10,31	10,31	300	14,40	14,83	14,14
30	10,31	10,31	10,31	350	14,42	14,63	14,36
40	10,33	10,33	10,31	400	14,47	14,52	14,46
50	10,34	10,33	10,31	500	14,51	14,51	14,52
60	10,37	10,61	10,32	600	14,54	14,52	14,54
70	10,50	11,06	10,33	700	14,60	14,60	14,6
80	10,69	11,72	12,42	1000	14,97	—	—
90	10,92	12,52	10,38	1500	16,10	—	—
100	11,19	13,39	10,46	2000	17,00	—	—
120	11,77	14,95	10,74	3000	18,38	—	—
150	12,60	16,20	11,40	4000	19,40	—	—
200	13,51	16,97	12,68	5000	20,23	—	—

Таблица 5.26. Средняя теплоемкость газообразного водорода c_{pm} при давлении $P = 0,1$ МПа и различных температурах t [407]

$t, ^\circ C$	c_{pm}		$t, ^\circ C$	c_{pm}	
	кДж/(кг·°C)	кДж/(м³·°C)		кДж/(кг·°C)	кДж/(м³·°C)
0	14,195	1,277	1600	15,294	1,375
100	14,353	1,291	1700	15,383	1,383
200	14,421	1,297	1800	15,472	1,392
300	14,446	1,299	1900	15,561	1,399
400	14,477	1,302	2000	15,648	1,408
500	14,508	1,305	2100	15,736	1,414
600	14,541	1,308	2200	15,819	1,423
700	14,587	1,312	2300	15,902	1,430
800	14,641	1,317	2400	15,983	1,437
900	14,706	1,322	2500	16,064	1,445
1000	14,776	1,329	2600	16,141	1,453
1100	14,850	1,336	2700	16,215	1,460
1200	14,934	1,343	2800 ¹⁾	16,312	1,468
1300	15,023	1,351	2900	16,383	1,474
1400	15,113	1,359	3000	16,454	1,481
1500	15,202	1,367			

¹⁾ c_{pm} при $t > 2800$ °C из [408]

Пересчет средних массовых теплоемкостей, рассчитанных для температур 0 К до T К, к теплоемкостям, рассчитанным для температур от 0 °C до t °C, производится по уравнениям [406]

$$\left. \begin{aligned} c_{pm}^T &= c_{pm}^{T_1} \frac{T_1}{T} - c_{pm}^{t_1} \frac{t_1}{T} + c_{pm}^{t_1} \frac{t}{T} \\ c_{pm}^t &= c_{pm}^{t_1} \frac{t_1}{t} - c_{pm}^{T_1} \frac{T_1}{t} + c_{pm}^{T_1} \frac{T}{t} \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

Таблица 5.27. Истинная теплоемкость при постоянном давлении водорода, его изотопов и ионов ¹⁾ при $T = 298,15 \text{ К}$ и $P = 0,1013 \text{ МПа}$ [169]

Вещество	$c_{p, \text{кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$	$c_{p, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$	Вещество	$c_{p, \text{кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$	$c_{p, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$
H	20,79	20,63	H ₂	28,83	14,30
H ⁺	20,79	20,63	o-H ₂	28,46	14,12
H ⁻	20,79	20,63	n-H ₂	29,94	14,85
D	20,79	10,32	HD	29,20	9,66

¹⁾ Для H, H⁺, H⁻ и D теплоемкость не зависит от температуры

В термодинамических расчетах большое значение имеет отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме:

$$k = C_p/C_v = 1 + \tilde{R}/C_v, \quad (5.16)$$

где $\tilde{R} = 8,3143 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$ — универсальная газовая постоянная; C_v — истинная теплоемкость газа при постоянном объеме, $\text{кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.

Данные о показателе адиабаты для пара-водорода приведены в табл. 5.29—5.31.

Примеры расчета

1. Вычислить истинную теплоемкость водорода в идеальном газовом состоянии при $T = 1000 \text{ К}$ по формуле (5.14).

Решение: по табл. 5.28 находим: $a = 27,28$; $b = 3,26 \cdot 10^{-3}$ и $c = -0,502 \cdot 10^5$.

Далее: $C_p = 27,30 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 - \frac{0,502 \cdot 10^5}{1000^2} = 30,510 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.

По данным табл. 5.25 $C_p = 14,97 \cdot 2,01594 = 30,18 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = 1,1 \%$.

2. Вычислить истинную теплоемкость водорода в идеальном газовом состоянии при $T = 500 \text{ К}$ по формуле (5.14).

Решение: по табл. 5.24 находим: $a = 13,54$; $b = 1,62 \cdot 10^{-3}$ и $c = -0,25 \cdot 10^5$.

Далее: $c_p = 13,54 + 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot 500 - \frac{0,25 \cdot 10^5}{500^2} = 14,25 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

По данным табл. 5.25 $c_p = 14,51 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = -1,8 \%$.

3. Вычислить теплоемкость водорода на линии насыщения при $T = 20 \text{ К}$ по формуле (5.13).

Решение: $c_{\text{кип}} = [1,6815742 \cdot 20 (32,984 - 20)^{-0,1} - 32,8027890 + 6,8163871 \times \times 20 - 0,7319434 \cdot 20^2 + 0,033574357 \cdot 20^3 - 7,6829740 \cdot 10^{-4} \cdot 20^4 + 6,9029224 \times \times 10^{-6} \cdot 20^5] \cdot 2,07709 = 9,4794 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$

По данным табл. 5.16 $c_{\text{кип}} = 9,45 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Погрешность расчета $\Delta = 0,3 \%$.

Таблица 5.28 Коэффициенты уравнения (5.14) для атомного, молекулярного и ионов водорода и дейтерия [386, 390, 403]

Вещество	a	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^{-6}$	a	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^{-6}$	Температурный интервал, К	Вероятная погрешность, %
	для C_p в кДж/(кмоль·К)			для c_p в кДж/(кг·К)				
H_2	27,30	3,26	-0,502	13,54	1,62	-0,25	298—3000	—
	27,72	3,39	—	13,75	1,68	—	273—2500	2
	28,80	0,28	—	14,29	0,14	—	—	—
	29,08	-0,84	—	14,42	-0,42	—	300—1500	0,49
HD	25,92	4,52	2,80	12,86	2,24	1,39	500—2000	—
D_2	27,42	4,31	-0,40	13,60	2,14	-0,20	500—2000	—

Таблица 5.29. Показатель адиабаты k пара-водорода в жидкой и паровой фазах при различных температурах T и давлениях $P = 0,01—3,0$ МПа [221]

T , К	P , МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	11 913	1199,01	246,66	—	—	—
16	1,6070	1104,61	228,16	118,519	63,5797	45,1745
18	1,6666	1011,45	210,04	109,751	59,4504	42,5683
20	1,6671	884,64	185,18	97,589	53,5840	38,7667
22	1,6673	1,6827	1158,44	84,556	47,3250	34,7164
24	1,6671	1,6805	731,76	71,725	41,2778	30,8560
26	1,6670	1,6779	104,30	58,8560	35,3825	27,1598
28	1,6668	1,6759	1,7685	45,3542	29,4424	23,5117
30	1,6667	1,6740	1,7415	30,3256	23,3032	19,8295
32	1,6666	1,6735	1,7267	1,9830	16,8958	16,1010
34	1,6664	1,6727	1,7178	1,8677	10,2630	12,3923
36	1,6660	1,6720	1,7119	1,8210	4,5174	8,8844
38	1,6659	1,6724	1,7082	1,7959	2,6726	5,9655
40	1,6653	1,6711	1,7052	1,7798	2,2557	4,0924
42	1,6648	1,6703	1,7027	1,7684	2,0949	3,1469
44	1,6687	1,6698	1,7002	1,7593	2,0099	2,6771
46	1,6623	1,6677	1,6975	1,7518	1,9567	2,4226
48	1,6603	1,6657	1,6944	1,7476	1,9190	2,2693
50	1,6580	1,6632	1,6909	1,7378	1,8902	2,1683
60	1,6352	1,6398	1,6629	1,6979	1,7922	1,9252
70	1,5941	1,5981	1,6168	1,6437	1,7102	1,7947
80	1,5429	1,5462	1,5613	1,5824	1,6320	1,6917
90	1,4906	1,4933	1,5057	1,5226	1,5612	1,6061
100	1,4446	1,4469	1,4574	1,4714	1,5028	1,5384
110	1,4079	1,4099	1,4190	1,4311	1,4576	1,4870
120	1,3808	1,3818	1,3907	1,4015	1,4246	1,4499
130	1,3622	1,3639	1,3713	1,3811	1,4019	1,4243
140	1,3495	1,3509	1,3580	1,3670	1,3861	1,4064
150	1,3413	1,3428	1,3494	1,3578	1,3755	1,3942
160	1,3378	1,3386	1,3455	1,3535	1,3702	1,3876
170	1,3363	1,3376	1,3439	1,3513	1,3669	1,3834
180	1,3369	1,3382	1,3440	1,3513	1,3663	1,3817
190	1,3400	1,3413	1,3468	1,3538	1,3682	1,3829
200	1,3452	1,3463	1,3517	1,3584	1,3723	1,3864

T, K	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
220	1,3545	1,3556	1,3606	1,3669	1,3797	1,3901
240	1,3638	1,3649	1,3696	1,3755	1,3874	1,3995
260	1,3722	1,3732	1,3776	1,3831	1,3942	1,4055
280	1,3789	1,3798	1,3840	1,3891	1,3996	1,4100
300	1,3841	1,3846	1,3888	1,3937	1,4035	1,4133
350	1,3924	1,3931	1,3965	1,4007	1,4091	1,4175
400	1,3953	1,3960	1,3989	1,4026	1,4099	1,4173
450	1,3958	1,3964	1,3990	1,4022	1,4087	1,4152
500	1,3963	1,3968	1,3992	1,4021	1,4079	1,4137
550	1,3961	1,3965	1,3986	1,4013	1,4065	1,4117
600	1,3953	1,3958	1,3977	1,4001	1,4048	1,4096
650	1,3943	1,3947	1,3965	1,3987	1,4030	1,4074
700	1,3932	1,3936	1,3952	1,3972	1,4012	1,4052
750	1,3916	1,3919	1,3934	1,3953	1,3990	1,4027
800	1,3896	1,3899	1,3913	1,3930	1,3965	1,3999
850	1,3876	1,3879	1,3892	1,3908	1,3941	1,3973
900	1,3860	1,3862	1,3875	1,3890	1,3920	1,3950
950	1,3836	1,3838	1,3850	1,3864	1,3892	1,3920
1000	1,3795	1,3798	1,3808	1,3822	1,3842	1,3875
1100	1,3678	1,3680	1,3689	1,3701	1,3725	1,3749
1200	1,3567	1,3569	1,3578	1,3588	1,3609	1,3631
1300	1,3492	1,3494	1,3501	1,3511	1,3531	1,3550
1400	1,3460	1,3462	1,3469	1,3478	1,3496	1,3514
1500	1,3464	1,3465	1,3472	1,3480	1,3497	1,3513

Таблица 5.30. Показатель адиабаты пара-водорода k в жидкой и паровой фазах при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-9,0$ МПа [221]

T, K	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	39,9115	30,3141	26,5519	—	—	—
18	34,0542	28,8986	25,4273	22,9219	21,0224	19,5279
20	31,2690	26,7119	23,6338	21,4058	19,7121	18,3761
22	28,3004	24,3801	21,7188	19,7838	18,3079	17,1384
24	25,4991	22,1966	19,9378	18,2839	17,0144	16,0047
26	22,8526	20,1559	18,2867	16,9036	15,8320	14,9735
28	20,2746	18,1862	16,7053	15,5895	14,7123	14,0009
30	17,7025	16,2347	15,1456	14,2976	13,6142	13,0489
32	15,1216	14,2834	13,5884	13,0082	12,5180	12,0980
34	12,5649	12,3480	12,0399	11,7227	11,4217	11,1443
36	10,1107	10,4718	10,5247	10,4591	10,3387	10,1979
38	7,8840	8,7199	9,0927	9,2478	9,2923	9,2776
40	6,0312	7,1563	7,7715	8,1118	8,2986	8,3958
42	4,6705	5,8485	6,6049	7,0796	7,3796	7,5699
44	4,0024	4,8289	5,6196	6,1701	6,5491	6,8111
46	3,2128	4,0814	4,8249	5,3958	5,8183	6,1288
48	2,8530	3,5493	4,2062	4,7552	5,1896	5,5263

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
50	2,6144	3,1715	3,7344	4,2381	4,6606	5,0043
60	2,1028	2,3240	2,5773	2,8448	3,1104	3,3630
70	1,8975	2,0182	2,1549	2,3042	2,4614	2,6214
80	1,7611	1,8396	1,9265	2,0207	2,1210	2,2259
90	1,6570	1,7133	1,7746	1,8403	1,9099	1,9826
100	1,5780	1,6213	1,6677	1,7170	1,7689	1,8230
110	1,5193	1,5342	1,5913	1,6303	1,6711	1,7235
120	1,4773	1,5067	1,5376	1,5701	1,6038	1,6386
130	1,4484	1,4739	1,5006	1,5284	1,5573	1,5869
140	1,4279	1,4506	1,4743	1,4988	1,5241	1,5499
150	1,4138	1,4344	1,4557	1,4778	1,5004	1,5235
160	1,4058	1,4246	1,4442	1,4643	1,4849	1,5058
170	1,4003	1,4179	1,4359	1,4545	1,4734	1,4926
180	1,3970	1,4141	1,4309	1,4482	1,4658	1,4836
190	1,3981	1,4136	1,4294	1,4456	1,4620	1,4787
200	1,4008	1,4155	1,4306	1,4458	1,4613	1,4770
220	1,4059	1,4193	1,4330	1,4465	1,4606	1,4746
240	1,4116	1,4239	1,4346	1,4489	1,4615	1,4743
260	1,4167	1,4281	1,4396	1,4511	1,4627	1,4744
280	1,4205	1,4311	1,4417	1,4524	1,4631	1,4738
300	1,4231	1,4330	1,4429	1,4528	1,4627	1,4727
350	1,4259	1,4344	1,4428	1,4512	1,4596	1,4680
400	1,4246	1,4319	1,4465	1,4465	1,4538	1,4611
450	1,4217	1,4281	1,4345	1,4409	1,4473	1,4537
500	1,4194	1,4252	1,4309	1,4367	1,4423	1,4480
550	1,4169	1,4221	1,4273	1,4324	1,4376	1,4427
600	1,4143	1,4190	1,4237	1,4284	1,4331	1,4377
650	1,4117	1,4160	1,4203	1,4246	1,4289	1,4331
700	1,4092	1,4132	1,4171	1,4211	1,4250	1,4289
750	1,4064	1,4101	1,4138	1,4174	1,4211	1,4247
800	1,4034	1,4068	1,4102	1,4136	1,4169	1,4204
850	1,4005	1,4037	1,4069	1,4100	1,4132	1,4164
900	1,3980	1,4010	1,4040	1,4069	1,4099	1,4129
950	1,3949	1,3977	1,4005	1,4033	1,4061	1,4088
1000	1,3902	1,3928	1,3954	1,3981	1,4007	1,4033
1100	1,3772	1,3792	1,3820	1,3843	1,3867	1,3890
1200	1,3653	1,3674	1,3695	1,3716	1,3737	1,3758
1300	1,3569	1,3589	1,3608	1,3627	1,3646	1,3666
1400	1,3531	1,3549	1,3567	1,3584	1,3602	1,3620
1500	1,3529	1,3546	1,3562	1,3578	1,3595	1,3611

Таблица 5.31. Показатель адиабаты пара-водорода k в жидкой и паровой фазах при различных температурах T и давлениях $P = 10-50$ МПа [221]

Т, К	Р, МПа				
	10	20	30	40	50
18	18,3183	—	—	—	—
20	17,2926	12,0647	—	—	—
22	16,1878	11,5645	9,5965	—	—
24	15,1798	11,1228	9,3892	8,1022	—

Г. К	Р, МП.				
	10	20	30	40	50
26	14,2675	10,7372	9,2179	8,1125	—
28	13,4101	10,3805	9,0589	8,1190	—
30	12,5721	10,0287	8,8912	8,0997	7,3472
32	11,7339	9,6671	8,7017	8,0422	7,4449
34	10,8913	9,2900	8,4858	7,9422	7,4728
36	10,0515	8,8996	8,2462	7,8044	7,4393
38	9,2304	8,5044	7,9909	7,6381	7,3580
40	8,4383	8,1082	7,7253	7,4504	7,2401
42	7,6896	7,7190	7,4569	7,2506	7,0981
44	6,9933	7,3408	7,1906	7,0452	6,9403
46	6,3578	6,9778	6,9307	6,8396	6,7745
48	5,7862	6,6316	6,6790	6,6369	6,6055
50	5,5019	6,3039	6,4377	6,4402	6,4374
60	3,5967	4,9364	5,3827	5,5627	6,6614
70	2,7801	3,9639	4,5419	4,8405	5,0132
80	2,3335	3,2854	3,8714	4,2292	4,4573
90	2,0587	2,8086	3,3467	3,7137	3,9713
100	1,8793	2,4728	2,9494	3,2972	3,5598
110	1,7574	2,2336	2,6504	2,9683	3,2190
120	1,6743	2,0659	2,4318	2,7213	2,9550
130	1,6173	1,9473	2,2699	2,5347	2,7507
140	1,5764	1,8609	2,1469	2,3902	2,5906
150	1,5470	1,7972	2,0524	2,2771	2,4642
160	1,5271	1,7511	1,9808	2,1890	2,3651
170	1,5121	1,7151	1,9236	2,1170	2,2834
180	1,5017	1,6882	1,8785	2,0585	2,2163
190	1,4955	1,6685	1,8438	2,0119	2,1619
200	1,4828	1,6545	1,8173	1,9747	2,1175
220	1,4887	1,6321	1,7746	1,9135	2,0429
240	1,4871	1,6161	1,7431	1,8669	1,9844
260	1,4861	1,6035	1,7183	1,8299	1,9368
280	1,4846	1,5923	1,6971	1,7986	1,8963
300	1,4827	1,5821	1,6785	1,7715	1,8613
350	1,4765	1,5597	1,6401	1,7171	1,7913
400	1,4683	1,5398	1,6085	1,6743	1,7374
450	1,4601	1,5225	1,5825	1,6398	1,6948
500	1,4537	1,5092	1,5623	1,6131	1,6618
550	1,4478	1,4977	1,5454	1,5909	1,6345
600	1,4424	1,4876	1,5309	1,5722	1,6117
650	1,4374	1,4788	1,5183	1,5500	1,5921
700	1,4328	1,4709	1,5074	1,5421	1,5753
750	1,4283	1,4636	1,4974	1,5295	1,5602
800	1,4237	1,4566	1,4880	1,5179	1,5465
850	1,4195	1,4502	1,4796	1,5076	1,5343
900	1,4159	1,4447	1,4723	1,4986	1,5237
950	1,4116	1,4387	1,4647	1,4895	1,5131
1000	1,4058	1,4315	1,4561	1,4795	1,5018
1100	1,3913	1,4142	1,4362	1,4572	1,4773
1200	1,3779	1,3986	1,4185	1,4376	1,4558
1300	1,3685	1,3873	1,4055	1,4229	1,4396
1400	1,3637	1,3810	1,3978	1,4139	1,4293
1500	1,3627	1,3787	1,3943	1,4092	1,4236

5.6. ЭНТАЛЬПИЯ (ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ), ХЛАДОЕМКОСТЬ

Энтальпия относится к термодинамическим функциям, изменение которых не зависит от условий (пути) проведения процесса, а определяется начальным и конечным состоянием тела.

Абсолютное значение энтальпии при данных T и P , отнесенное, например, к 1 кг газа, определяется соотношением

$$H^0 = H_0^0 + \int_0^T c_p dT = H_0^0 + H_T = U_0^0 + U_T + (\tilde{R}/M) T, \quad (5.17)$$

где H^0 — абсолютное значение энтальпии при данных T и P ; H_0^0 — энтальпия при $T = 0$ К и $P = 0$; c_p — истинная теплоемкость при постоянном давлении; H_T — энтальпия при данных T и P , отсчитанная от 0 К; U_0^0 — внутренняя энергия при $T = 0$ К и $P = 0$; U_T — внутренняя энергия при данных T и P , отсчитанная от 0 К; \tilde{R} — универсальная газовая постоянная; M — масса моля; T — абсолютная температура.

Так как при термодинамических расчетах важно не абсолютное значение энтальпии, а ее изменение, то температура начала отсчета энтальпии выбирается произвольно, но одинаковой и постоянной для всех веществ, участвующих в процессе.

Расчетные значения энтальпии жидкого и газообразного водорода и его модификаций на линии насыщения при атмосферном давлении и различных температурах приведены в табл. 5.32—5.42.

Данные об изменении энтальпии (тепловой эффект) при образовании атома, ионов, молекулы и изотопов водорода приведены ниже [386]:

Вещество	H	H ⁺	H ⁻	H ₂	HD
ΔH_{293}^0 , кДж/кмоль . . .	217 980	153 620	125 080	0	155
ΔH_{298}^0 , кДж/кг	108 128	76 203	62 045	0	77

В практике термодинамических расчетов иногда пользуются значениями полного теплосодержания, которое определяется суммой энтальпии и химической энергии, т. е.

$$H_n = H + H_x. \quad (5.18)$$

Числовое значение полного теплосодержания зависит от принятой системы отсчета теплосодержания. Широкое распространение получила система отсчета, которая основана на следующих положениях:

1) химическая энергия, выделяющаяся или затраченная при протекании реакции, относится к образовавшемуся в результате реакции веществу; химическая энергия элементов в стандартном ($t = 20^\circ\text{C}$ и $P = 0,1013$ МПа) их состоянии принимается равной нулю;

2) химическая энергия вещества учитывается путем введения в полное теплосодержание теплоты образования вещества при 20°C , т. е. величины $\Delta H_{293,16}$ (или сокращенно ΔH_{293});

3) химическая энергия считается положительной, если она затрачивается на образование вещества, и отрицательной, если она выделяется;

4) за нуль отсчета энтальпий (физических теплосодержаний) принимается температура 20°C , т. е. 293,16 К (или условно 293 К).

Таблица 5.32. Энтальпия H жидкого и газообразного нормального водорода на линии насыщения при различных температурах T и давлениях P [221]

T, K	$P, 10^6 \text{ Па}$	$H, \text{ кДж/кг}$		T, K	$P, 10^6 \text{ Па}$	$H, \text{ кДж/кг}$	
		ж	г			ж	г
13,95	0,0723	217,503	669,459	24	2,5737	307,525	732,224
14	0,0745	217,647	669,949	25	3,2062	320,111	733,708
15	0,1274	221,901	679,002	26	3,9414	334,193	732,947
16	0,2054	228,507	687,647	27	4,7887	350,046	730,911
17	0,3150	236,704	695,805	28	5,7549	367,859	726,876
18	0,4629	245,854	703,392	29	6,8483	387,781	720,351
19	0,6561	255,484	710,328	30	8,0777	410,088	710,499
20	0,9022	265,319	716,530	31	9,4548	435,657	695,659
21	1,2086	275,277	721,917	32	10,9968	467,529	671,637
22	1,5836	285,455	726,398	33	12,7314	521,912	617,902
23	2,0358	296,095	729,872	33,1	12,9169	532,763	605,478

Таблица 5.33. Мольная μH и удельная H энтальпия жидкого и газообразного пара-водорода на линии насыщения при различных температурах T [221]

T, K	$\mu H, \text{ кДж/кмоль}$		$H, \text{ кДж/кг}$	
	ж	г	ж	г
14	-621,06	286,97	-308,07	142,35
15	-607,40	305,10	-301,30	151,34
16	-592,96	322,39	-294,14	159,92
17	-577,78	338,66	-286,61	167,99
18	-561,65	353,76	-278,60	175,48
19	-544,28	367,52	-269,99	182,31
20	-525,46	379,75	-260,65	188,37
21	-506,08	390,29	-250,54	193,60
22	-483,06	398,95	-239,62	197,90
23	-459,35	405,52	-227,86	201,16
24	-433,86	409,74	-215,21	203,25
25	-406,46	411,32	-201,62	204,03
26	-376,95	409,85	-186,98	203,30
27	-344,99	404,86	-171,13	200,83
28	-310,07	395,62	-153,81	196,25
29	-271,35	301,03	-134,21	190,50
30	-227,36	359,14	-112,78	178,15
31	-175,06	325,91	-86,84	161,67
32	-106,01	270,05	-52,59	133,96

Таблица 5.34. Мольные μH и μS и удельные H и S энтальпия и энтропия пара-водорода на линии насыщения при различных температурах T [221]

T, K	$\mu H, \text{кДж/кмоль}$	$H, \text{кДж/кг}$	$\mu S, \text{кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$	$S, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$
14	-607,86	-301,53	12,16	6,03
15	-524,66	-260,26	12,31	6,11
16	-437,21	-216,88	12,45	6,18
17	-346,21	-171,74	12,57	6,23
18	-251,87	-124,94	12,67	6,29
19	-154,21	-76,50	12,78	6,34
20	-53,25	-26,41	12,90	6,40
21	50,81	25,21	13,03	6,46
22	157,76	78,26	13,17	6,53
23	267,23	132,56	13,32	6,61

Таблица 5.35. Энтальпия H жидкого и газообразного нормального водорода H при различных температурах T при давлении $P = 0,1 \text{ МПа}$ [223]

T, K	H		T, K	H	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
14	426	211	80	2 730	1354
16	455	226	90	2 949	1463
18	486	241	100	3 172	1573
20	552	274	120	3 637	1804
22	1484	736	140	4 124	2046
24	1530	759	160	4 632	2298
26	1575	781	180	5 158	2559
28	1619	803	200	5 697	2826
30	1664	825	220	6 248	3099
32	1707	847	240	6 807	3376
34	1751	869	260	7 375	3658
36	1794	890	280	7 946	3941
38	1834	911	300	8 522	4227
40	1880	933	350	9 971	4946
50	2092	1038	400	11 428	5657
60	2303	1142	450	12 883	6378
70	2515	1248	500	14 350	7104

Таблица 5.36. Энтальпия H газообразного водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,001-10,13 \text{ МПа}$, отсчитанная от 0 К [409]

T, K	$P, \text{ МПа}$				
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1
60	1147	1147	1143	1109	831
70	1252	1251	1249	1222	1041
80	1358	1357	1355	1334	1192
90	1466	1465	1464	1447	1335

T, K	P, МПа				
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰	10 ¹
100	1576	1576	1575	1562	1472
110	1690	1690	1688	1678	1607
120	1806	1806	1805	1797	1742
130	1925	1925	1925	1918	1875
140	2048	2048	2047	2041	2009
150	2172	2172	2172	2168	2145
160	2300	2300	2299	2296	2281
170	2429	2429	2429	2426	2419
180	2560	2560	2560	2559	2558
190	2693	2693	2693	2692	2699
200	2828	2828	2828	2828	2838
210	2964	2964	2964	2965	2979
220	3101	3101	3101	3102	3122
230	3240	3240	3240	3242	3265
240	3379	3379	3379	3381	3409
250	3519	3519	3519	3522	3553
260	3660	3660	3660	3663	3697
270	3802	3802	3802	3805	3842
280	3944	3944	3944	3948	3987
290	4086	4086	4087	4091	4132
300	4230	4230	4230	4234	4277
320	4516	4516	4517	4521	4568
340	4804	4804	4805	4809	4860
360	5093	5093	5094	5099	5152
380	5382	5382	5383	5388	5445
400	5672	5672	5672	5678	5736
420	5962	5962	5962	5968	6029
440	6252	6252	6252	6258	6320
460	6542	6542	6542	6549	6613
480	6832	6832	6832	6939	6904
500	7123	7123	7123	7130	7197
520	7413	7413	7414	7420	7489
540	7703	7703	7704	7711	7780
560	7994	7994	7995	8002	8072
580	8285	8285	8286	8293	8361
600	8576	8576	8577	8584	8656

Таблица 5.37. Энтальпия H газообразного водорода при различных температурах T и давлениях P = 0,101 МПа, отсчитанная от 0 К [410]

T, K	H		T, K	H	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
298,16	8 473	4 203	900	26 15	12 976
300	8 526	4 230	1000	29 1	14 467
400	11 436	5 673	1100	32 2	15 975
500	14 359	7 123	1200	35 28	17 503
600	17 289	8 576	1300	38 406	19 051
700	20 233	10 036	1400	41 570	20 620
800	23 184	11 500	1500	44 775	22 210

Таблица 5.38. Энтальпия H_f газообразного водорода при различных температурах T и давлении $P = 0$, отсчитанная от 273 К [407]

Т, К	H_f			Т, К	H_f		
	кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/нм ³		кДж/кмоль	кДж/кг	кДж/нм ³
273	0	0	0	1673	42 649	21 156	1903
373	2 893	1 435	1291	1773	45 966	22 801	2051
473	5 814	2 884	259	1873	49 325	24 468	2201
573	8 733	4 333	390	1973	52 718	26 151	2352
673	11 673	5 790	521	2073	56 145	27 851	2505
773	14 623	7 256	652	2173	59 606	29 567	2659
873	17 590	8 725	785	2273	63 092	31 296	2815
973	20 586	10 212	919	2373	66 620	33 046	2972
1073	23 616	11 715	1053	2473	70 156	34 801	3130
1173	26 680	13 235	1190	2573	73 735	36 576	3290
1273	29 786	14 775	1329	2673	77 330	38 360	3450
1373	32 934	16 337	1470	2773	80 960	40 160	3612
1473	36 125	17 920	1612	2873	84 572	41 952	3774
1573	39 374	19 531	1756	2973	88 286	43 794	3937

Таблица 5.39. Энтальпия H жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01-3,0$ МПа [221]

Т, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	-621	-619	-610	-	-	-
16	328	-591	-584	-572	-550	-528
18	370	-561	-552	-542	-521	-499
20	412	-525	-518	-508	-488	-468
22	454	424	-477	-469	-450	-431
24	496	469	-431	-424	-408	-390
26	538	514	-376	-372	-360	-345
28	580	559	436	312	-306	-295
30	622	602	499	-234	-245	-241
32	664	646	556	374	-171	-179
34	705	689	609	473	-70	-108
36	746	731	660	548	109	-23
38	788	775	710	614	314	86
40	830	818	759	675	497	212
42	872	860	806	731	544	336
44	914	903	853	785	626	447
46	956	946	900	838	698	543
48	998	988	945	888	763	628
50	1 040	1 031	990	938	824	705
60	1 252	1 245	1 215	1 177	1 100	1 024
70	1 470	1 465	1 441	1 412	1 355	1 300
80	1 700	1 695	1 677	1 634	1 609	1 567
90	1 944	1 941	1 926	1 907	1 872	1 839
100	2 205	2 203	2 190	2 175	2 147	2 120
110	2 485	2 482	2 472	2 460	2 437	2 416
120	2 779	2 777	2 769	2 759	2 740	2 723

Т, К	Р, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
130	3 090	3 089	3 082	3 074	3 059	3 045
140	3 407	3 405	3 400	3 394	3 382	3 371
150	3 728	3 727	3 723	3 718	3 709	3 701
160	4 054	4 053	4 051	4 046	4 039	4 033
170	4 382	4 382	4 379	4 376	4 371	4 367
180	4 710	4 710	4 709	4 707	4 704	4 701
190	5 041	5 041	5 040	5 038	5 037	5 036
200	5 370	5 370	5 370	5 369	5 369	5 370
220	6 015	6 015	6 015	6 016	6 019	6 021
240	6 643	6 643	6 695	6 646	6 651	6 655
260	7 261	7 261	7 263	7 266	7 272	7 278
280	7 869	7 870	7 873	7 876	7 883	7 891
300	8 470	8 471	8 474	8 478	8 487	8 495
350	9 955	9 956	9 960	9 966	9 976	9 987
400	11 426	11 428	11 432	11 439	11 451	11 463
450	12 893	12 894	12 900	12 906	12 920	12 933
500	14 357	14 359	14 365	14 372	14 386	14 400
550	15 823	15 824	15 830	15 838	15 865	15 868
600	17 289	17 290	17 297	17 304	17 320	17 336
650	18 758	18 760	18 766	18 774	18 790	18 806
700	20 229	20 231	20 237	20 245	20 262	20 278
750	21 705	21 706	21 713	21 722	21 738	21 755
800	23 186	23 188	23 195	23 203	23 220	23 237
850	24 672	24 674	24 681	24 689	24 707	24 724
900	26 164	26 166	26 173	26 182	26 199	26 216
950	27 662	27 664	27 671	27 680	27 697	27 715
1000	29 166	29 168	29 175	29 184	29 201	29 219
1100	30 210	32 211	32 218	32 227	32 245	32 263
1200	35 291	35 292	35 300	35 309	35 327	35 344
1300	38 408	38 410	38 417	38 426	38 444	38 462
1400	41 569	41 571	41 578	41 587	41 605	41 623
1500	44 787	44 789	44 796	44 805	44 823	44 841

Таблица 5.40. Энтальпия H жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 4,0-9,0$ МПа [221]

Т, К	Р, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	-506	-484	-462	-440	-	-
18	-478	-457	-435	-413	-392	-370
20	-447	-426	-405	-384	-363	-342
22	-411	-391	-371	-351	-330	-310
24	-372	-353	-334	-314	-294	-274
26	-329	-311	-293	-274	-255	-236
28	-282	-266	-249	-232	-214	-195
30	-231	-218	-203	-187	-170	-152
32	-175	-165	-153	-139	-124	-108

T, K	P, МПа					
	1,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
34	-114	-110	-101	-89	-76	-61
36	-45	-49	-44	-36	-25	-12
38	35	19	17	22	30	41
40	124	93	84	83	88	96
42	221	173	154	147	148	154
44	322	259	229	216	212	214
46	419	346	307	287	278	277
48	511	432	386	359	346	341
50	596	517	465	434	416	407
60	952	889	836	796	766	746
70	1 249	1 202	1 160	1 124	1 095	1 073
80	1 528	1 492	1 460	1 431	1 406	1 386
90	1 808	1 780	1 755	1 732	1 712	1 694
100	2 096	2 074	2 054	2 036	2 020	2 006
110	2 396	2 379	2 363	2 348	2 336	2 325
120	2 707	2 693	2 681	2 670	2 660	2 652
130	3 033	3 022	3 013	3 004	2 997	2 991
140	3 363	3 353	3 346	3 340	3 335	3 331
150	3 694	3 688	3 683	3 679	3 676	3 673
160	4 028	4 024	4 021	4 019	4 017	4 016
170	4 364	4 362	4 360	4 359	4 359	4 360
180	4 700	4 699	4 699	4 699	4 700	4 702
190	5 036	5 037	5 038	5 039	5 041	5 044
200	5 371	5 372	5 374	5 377	5 380	5 384
220	6 024	6 028	6 032	6 037	6 042	6 047
240	6 660	6 665	6 671	6 677	6 683	6 690
260	7 284	7 291	7 298	7 305	7 313	7 321
280	7 898	7 906	7 914	7 923	7 931	7 940
300	8 504	8 513	8 522	8 531	8 541	8 551
350	9 998	10 009	10 020	10 031	10 043	10 054
400	11 475	11 488	11 500	11 513	11 526	11 539
450	12 947	12 960	12 974	12 988	13 001	13 015
500	14 415	14 429	14 444	14 458	14 473	14 487
550	15 883	15 898	15 913	15 928	15 943	15 959
600	17 351	17 367	17 383	17 398	17 414	17 430
650	18 822	18 838	18 855	18 871	18 887	18 903
700	20 295	20 311	20 328	20 344	20 361	20 377
750	21 772	21 789	21 805	21 822	21 839	21 855
800	23 254	23 271	23 288	23 305	23 322	23 356
850	24 741	24 758	24 775	24 793	24 810	24 827
900	26 234	26 251	26 268	26 286	26 303	26 320
950	27 732	27 750	27 767	27 785	27 802	27 819
1000	29 236	29 254	29 272	29 289	29 307	29 324
1100	32 281	32 298	32 314	32 333	32 352	32 370
1200	35 362	35 380	35 398	35 416	35 434	35 451
1300	38 480	38 498	38 516	38 534	38 552	38 569
1400	41 641	41 659	41 677	41 695	41 713	41 731
1500	44 859	44 877	44 895	44 913	44 931	44 949

Таблица 5.41. Энтальпия H жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 10\text{--}30$ МПа [221]

T, K	$P, \text{ МПа}$			T, K	$P, \text{ МПа}$		
	10	20	30		10	20	30
18	-349	—	—	170	4 361	4 403	4 488
20	-321	-110	—	180	4 704	4 755	4 843
22	-289	-81	125	190	5 048	5 106	5 198
24	-253	-49	155	200	5 388	5 453	5 549
26	-216	-15	187	220	6 053	6 130	6 233
28	-176	20	220	240	6 697	6 785	6 894
30	-135	57	254	260	7 329	7 425	7 540
32	-91	95	290	280	7 950	8 053	8 173
34	-46	134	326	300	8 561	8 671	8 796
36	2,5	175	364	350	10 066	10 190	10 324
38	53	218	403	400	11 551	11 685	11 827
40	107	262	445	450	13 029	13 171	13 318
42	162	308	487	500	14 502	14 650	14 802
44	220	355	530	550	15 974	16 127	16 283
46	280	404	575	600	17 445	17 603	17 762
48	341	453	620	650	18 919	19 080	19 242
50	404	504	667	700	20 393	20 558	20 722
60	732	771	912	750	21 872	22 039	22 205
70	1055	1055	1174	800	23 373	23 524	23 692
80	1369	1350	1451	850	24 844	25 014	25 184
90	1680	1654	1743	900	26 337	26 509	26 680
100	1994	1971	2051	950	27 837	28 010	28 181
110	2315	2298	2373	1000	29 342	29 516	29 688
120	2645	2637	2711	1100	32 387	32 563	32 737
130	2986	2989	3063	1200	35 460	35 646	35 821
140	3338	3342	3417	1300	38 587	38 765	38 941
150	3672	3696	3773	1400	41 749	41 927	42 103
160	4017	4050	4131	1500	44 967	45 145	45 321

Таблица 5.42. Полное теплосодержание H_D молекулярного водорода при различных температурах T [181]

T, K	H_D		T, K	H_D	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
300	196	97	3200	96 399	47 818
400	3 104	1 540	3300	100 162	49 685
500	6 029	2 991	3400	103 947	51 562
600	8 956	4 442	3500	107 752	53 450
700	11 899	5 902	3600	111 577	55 347
800	14 854	7 368	3700	115 422	57 255
900	17 829	8 844	3800	119 286	59 171
1000	20 834	10 335	3900	123 169	61 098
1100	23 876	11 844	4000	127 072	63 033
1200	26 957	13 372	4100	130 992	64 978
1300	30 079	14 921	4200	134 931	66 932

T, К	H _п		T, К	H _п	
	кДж/кмоль	кДж/кг		кДж/кмоль	кДж/кг
1400	33 245	16 491	4300	138 887	68 894
1500	36 456	18 084	4400	142 861	70 866
1600	39 709	19 698	4500	146 852	72 845
1700	43 006	21 333	4600	150 859	74 833
1800	46 343	22 988	4700	154 884	76 830
1900	49 719	24 663	4800	158 925	78 834
2000	53 132	26 356	4900	162 983	80 847
2100	56 580	28 067	5000	167 055	82 867
2200	60 062	29 793	5100	171 145	84 896
2300	63 575	31 536	5200	175 249	86 932
2400	67 118	33 294	5300	179 369	88 976
2500	70 690	35 065	5400	183 505	91 027
2600	74 289	36 851	5500	187 655	93 085
2700	77 914	38 649	5600	191 819	95 151
2800	81 564	40 460	5700	195 999	97 225
2900	85 239	42 282	5800	200 192	99 305
3000	88 936	44 117	5900	204 400	101 392
3100	92 656	45 962	6000	208 622	103 486

Таким образом, в данной системе отсчета полных теплосодержаний величина H_p для вещества при температуре T определяется соотношением

$$H_p = \Delta H_{293}^0 + \int_{293}^T c_p dT, \quad (5.19)$$

где ΔH_{293}^0 — теплота образования вещества.

В полное теплосодержание входит также теплота перехода из одного агрегатного состояния в другое, взятая с соответствующим знаком, если теплота образования вещества дана не для того агрегатного состояния, в котором оно применяется.

Значения полных теплосодержаний водорода при различных температурах в указанной системе отсчета приведены в табл. 5.42. Более подробно данные о полном теплосодержании веществ рассматриваются в работах [181, 316, 406]

Хладоемкость. Способность водорода поглощать тепло определяется его хладоемкостью. Численно хладоемкость равна изменению теплосодержания водорода в заданном интервале температур и определяется уравнением

$$h_{t_1}^{t_2} = [H(\tau)]_{t_1}^{t_{пл}} + \Delta H_{пл} + \Delta H_{конв} + [H(ж)]_{t_{пл}}^{t_{кип}} + \Delta H_{исп} + [H(\tau)]_{t_{кип}}^{t_2}, \quad (5.20)$$

где $h_{t_1}^{t_2}$ — физическая хладоемкость водорода. $H(\tau)$ — изменение энтальпии твердого водорода в интервале от t_1 до температуры плавления $t_{пл}$; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления; $\Delta H_{конв}$ — теплота орто-пара-конверсии; $H(ж)$ — изменение энтальпии жидкого водорода в интервале от $t_{пл}$ до температуры кипения

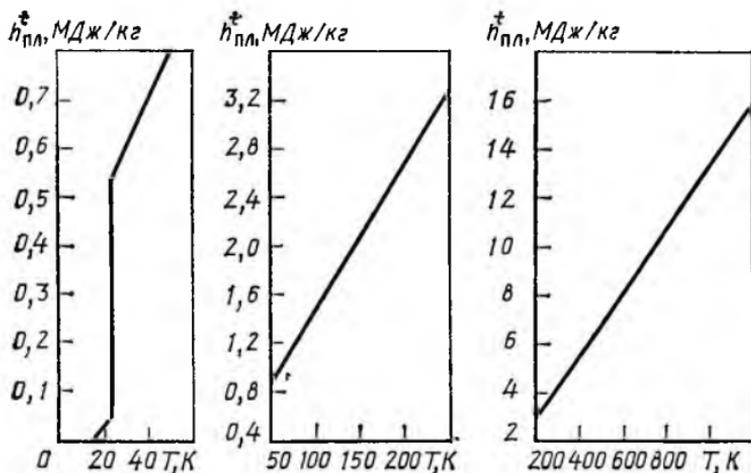


Рис. 5.7. Хладоёмкость нормального водорода $h_{пл}^*$, отсчитанная от температуры плавления при давлении 0,1 МПа

$t_{кип}$; $\Delta H_{исп}$ — теплота испарения; $H(\tau)$ — изменение энтальпии газообразного водорода в интервале температур от $t_{кип}$ до t_2 .

Результаты расчета физической хладоёмкости нормального водорода по формуле (5.20) приведены в табл. 5.43 (см. стр. 249) и на рис. 5.7.

5.7. ЭНТРОПИЯ

Энтропия определяется начальным и конечным состоянием вещества. Для обратимых процессов она выражается соотношением

$$dS = c_p dT/T - (\tilde{R}/M) (dP/P), \quad (5.21)$$

где c_p — истинная теплоемкость при постоянном давлении; \tilde{R} — универсальная газовая постоянная; M — масса моля; P — давление.

Расчетные значения энтропии жидкого и газообразного водорода и его модификаций на линии насыщения при различных температурах и давлениях приведены в табл. 5.44—5.51. На рис. 5.8—5.15 приведены $T-S$ диаграммы нормального водорода и пара-водорода [274, 384].

Стандартные значения энтропии для атома, ионов, молекулы и изотопа водорода приведены ниже [386]:

Вещество	H	H ⁺	H ⁻	H ₂	HD
S_{298} , кДж/(кмоль·К)	114,6	108,8	108,8	130,6	143,7
S_{298} , кДж/(кг·К)	56,8	54,0	54,0	64,8	71,3

Энтропию газообразного водорода для любого давления P вычисляют по формуле [407]

$$S_p = S_0 - (\tilde{R}/M) \ln 10^{-5} \cdot P + (108/128) (\tilde{R}/M) (T_{кр}/T)^3 P/P_{кр}, \quad (5.22)$$

где S_p и S_0 — энтропия газа при давлении P и $P_0 = 10^5$ Па соответственно, кДж/(кг·К); \tilde{R} — универсальная газовая постоянная, кДж/(кг·К); $T_{кр}$ и $P_{кр}$ — критические температура и давление.

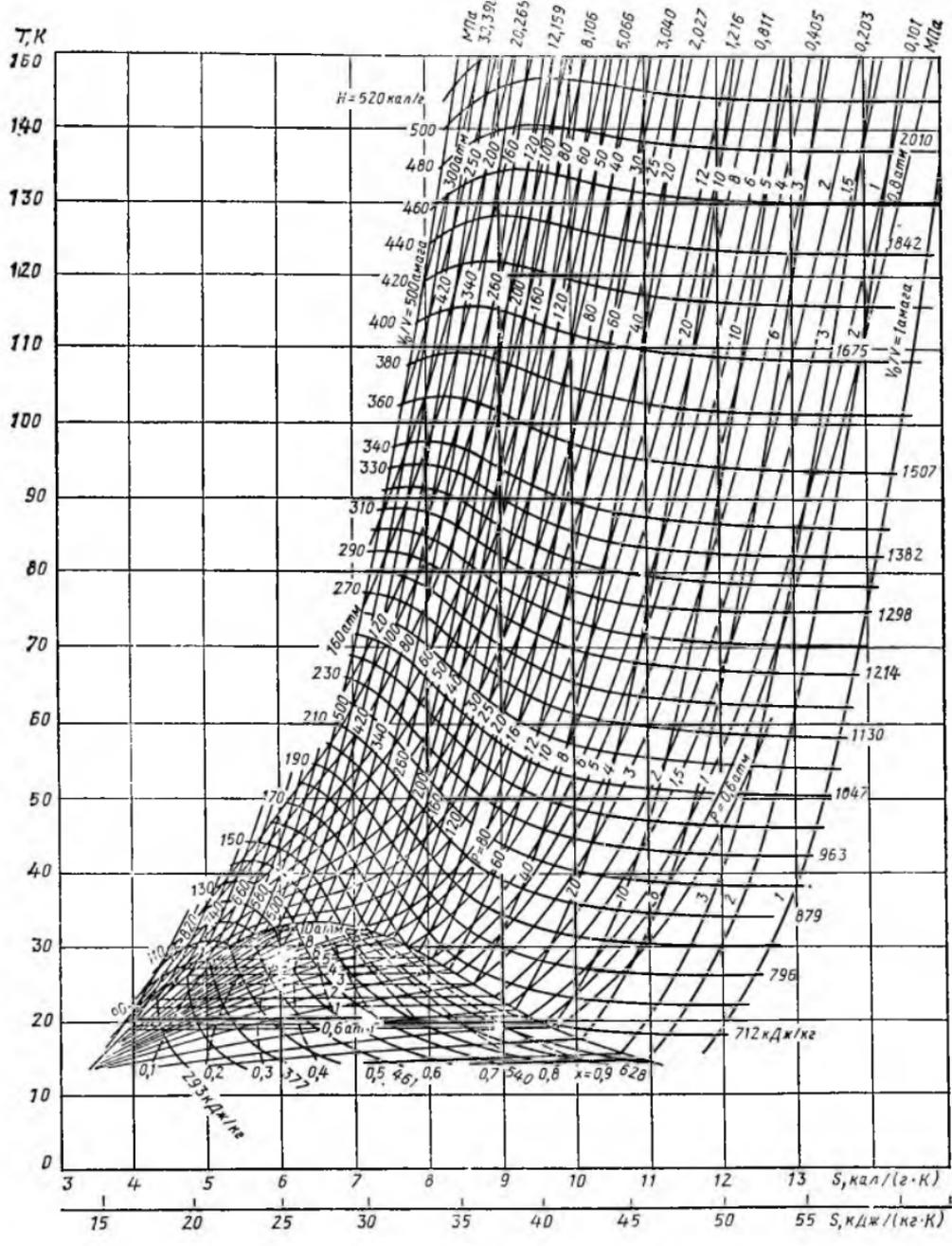
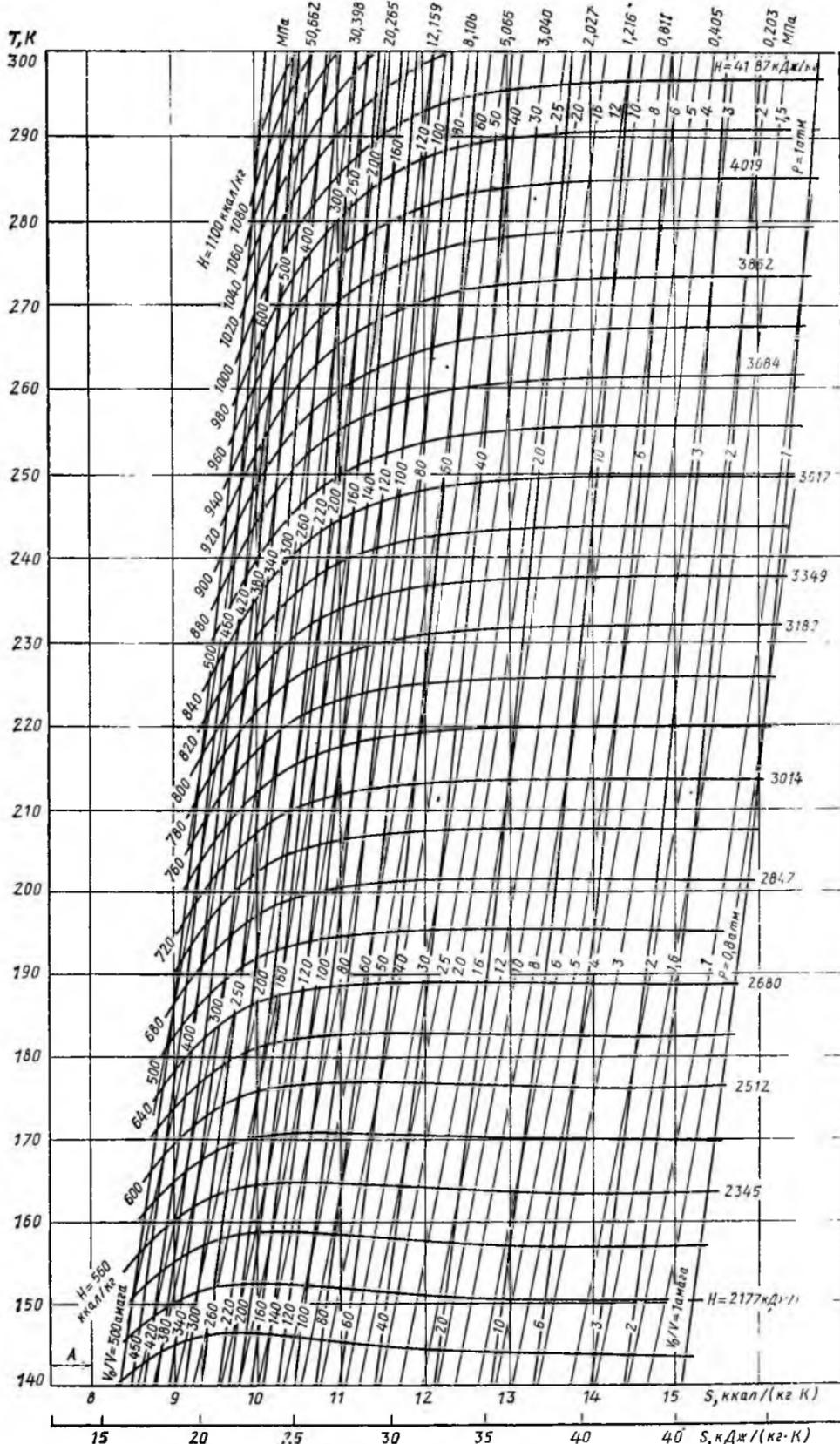


Рис. 5.8. Диаграмма $T-S$ для водорода в интервале 10—150 К [384];
 P —давление, атм и МПа; V_0/V —объем (амага); H —энтальпия, кДж/кг и кал/г; S —энтропия, кДж/(кг·К) и кал/(г·К); x —паросодержание

Рис. 5.9. Диаграмма $T-S$ для водорода в интервале 140—800 К [384]
 P —давление, атм и МПа, V_0/V —объем, амага; H —энтальпия, кДж/кг и кал/г; S —энтропия, кДж/(кг·К) и кал/(г·К)



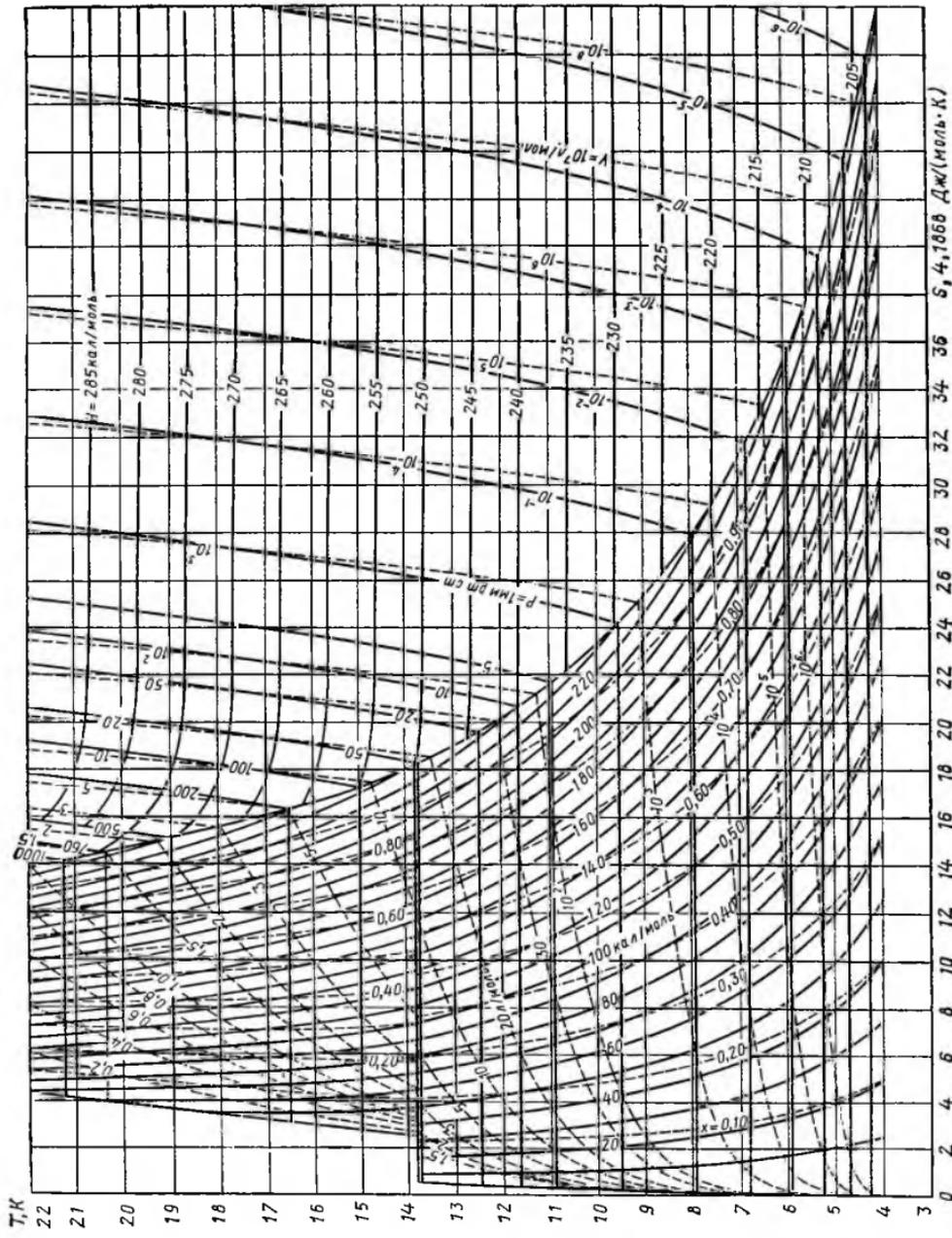


Рис. 5.10. Диаграмма $T - S$ для пара-водорода в интервале 4—22 К [384]:
 P — давление, мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133.33 Па; 1 ккал/моль = 4.1868 Дж/моль); v — объем л/моль; H — энтальпия, ккал/моль; S — энтропия, кал/(моль·К); x — паросодержание

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50

Таблица 5.43. Хладоемкость водорода ¹⁾ $h_{пл}^t$ при характерных температурах T , отсчитанная от температуры плавления при давлении $P = 0,1$ МПа

Показатель	$h_{пл}^t$		Показатель	$h_{пл}^t$	
	кДж/кг	кДж/дм ³		кДж/кг	кДж/дм ³
$h_{пл}^{кип}$	63	4,8	$h_{пл}^{20}$	3 916	302
$h_{пл}^{sl}$	518	40	$h_{пл}^{600}$	12 366	955
$h_{пл}^{кр}$	649	50	$h_{пл}^{1000}$	16 873	1302

¹⁾ $T_{пл} = 13,96$ К; $T_{кип} = 20,39$ К; $T_{кр} = 33,24$ К; $\Delta H_{исп} = 454,9$ кДж/кг; $\rho_{пл} = 0,0772$ кг/дм³

Таблица 5.44. Мольная μS и удельная S энтропия ¹⁾ нормального водорода на линии насыщения при различных температурах T [221]

T, K	$\mu S,$ кДж/(кмоль·К)		$S,$ кДж/(кг·К)		T, K	$\mu S,$ кДж/(кмоль·К)		$S,$ кДж/(кг·К)	
	ж	г	ж	г		ж	г	ж	г
13,95	28,687	94,014	14,230	46,635	24	37,795	73,469	18,748	36,444
14	28,708	93,837	14,240	46,548	25	38,752	72,071	19,223	35,750
15	29,287	90,720	14,528	45,001	26	39,774	71,095	19,730	35,267
16	30,132	87,982	14,947	43,643	27	40,877	69,314	20,277	34,383
17	31,115	85,558	15,435	42,441	28	42,065	67,902	20,866	33,682
18	32,146	83,383	15,946	41,362	29	43,342	66,461	21,500	32,968
19	33,167	81,427	16,452	40,392	30	44,716	64,903	22,181	32,195
20	34,149	79,629	16,939	39,500	31	46,234	63,143	22,934	31,322
21	35,086	77,962	17,404	38,673	32	48,075	60,933	23,847	30,226
22	35,990	76,395	17,853	37,895	33	51,196	57,060	25,396	28,304
23	36,884	74,904	18,296	37,156	33,1	51,828	56,257	25,709	27,906

¹⁾ Значения энтропии нормального водорода занижены примерно на 1 кДж/(кг·К)

Таблица 5.45. Мольная μS и удельная S энтропия жидкого и газообразного параводорода на линии насыщения при различных температурах T [221]

T, K	$\mu S,$ кДж/(кмоль·К)		$S,$ кДж/(кг·К)		T, K	$\mu S,$ кДж/(кмоль·К)		$S,$ кДж/(кг·К)	
	ж	г	ж	г		ж	г	ж	г
14	12,316	77,067	5,703	38,229	24	21,731	56,860	10,780	28,205
15	13,248	73,982	6,971	36,699	25	22,768	55,457	11,294	27,509
16	14,165	71,274	7,027	35,353	26	23,832	54,070	11,772	26,821
17	15,067	68,875	7,474	34,165	27	24,932	52,679	12,367	26,131
18	15,965	66,728	7,919	33,100	28	26,082	51,260	12,938	25,428
19	16,873	64,784	8,370	32,136	29	27,304	49,778	13,544	24,692
20	17,802	63,000	8,830	31,251	30	28,641	48,173	14,207	23,896
21	18,752	61,343	9,302	30,429	31	30,178	46,327	14,970	22,980
22	19,724	59,783	9,784	29,655	32	32,161	43,908	15,954	21,780
23	20,717	58,295	10,277	28,917					

Таблица 5.46. Мольная μS и удельная S энтропия жидкого и газообразного нормального водорода при различных температурах T и давлении $P = 0,1$ МПа [223]

T, К	$\mu S,$	S, кДж/(кг·К)	T, К	$\mu S,$	S, кДж/(кг·К)
	кДж/ кмоль·К			кДж/ кмоль·К	
14	16,47	8,17	80	97,19	48,21
16	18,33	9,09	90	99,76	49,48
18	20,25	10,04	100	102,11	50,65
20	22,16	10,99	140	110,11	54,62
22	69,31	34,38	160	113,49	56,29
24	71,29	35,36	180	116,60	57,84
26	73,09	36,25	200	119,43	59,24
28	74,74	37,07	220	122,06	60,55
30	76,27	37,83	240	124,48	61,75
32	77,68	38,53	260	126,76	62,88
34	79,01	39,19	280	128,37	63,68
36	80,22	39,79	300	130,86	64,90
38	81,39	40,37	350	135,34	67,13
40	82,47	40,91	400	139,33	69,11
50	87,20	43,25	450	142,66	70,76
60	91,06	45,17	500	145,75	72,30
70	94,32	46,79			

Таблица 5.47. Энтропия газообразного водорода S_t при различных температурах T и давлении $P = 0,101$ МПа, отсчитанная от 0°C [407]

T, К	$S_t,$		T, К	$S_t,$	
	кДж/(кг·К)	кДж/(м ³ ·К)		кДж/(кг·К)	кДж/(м ³ ·К)
273	0	0	1673	26,825	2,413
373	4,388	0,394	1773	27,779	2,499
473	7,838	0,705	1873	28,696	2,581
573	10,622	0,955	1973	29,571	2,659
673	12,962	1,166	2073	30,409	2,735
773	14,984	1,348	2173	31,217	2,807
873	16,776	1,509	2273	31,996	2,878
973	18,388	1,654	2373	32,749	2,945
1073	19,858	1,786	2473	33,473	3,011
1173	21,210	1,908	2573	34,177	3,074
1273	22,475	2,021	2673	34,859	3,135
1373	23,651	2,127	2773	35,521	3,195
1473	24,765	2,227	2873	36,157	3,252
1573	25,824	2,322	2973	36,781	3,308

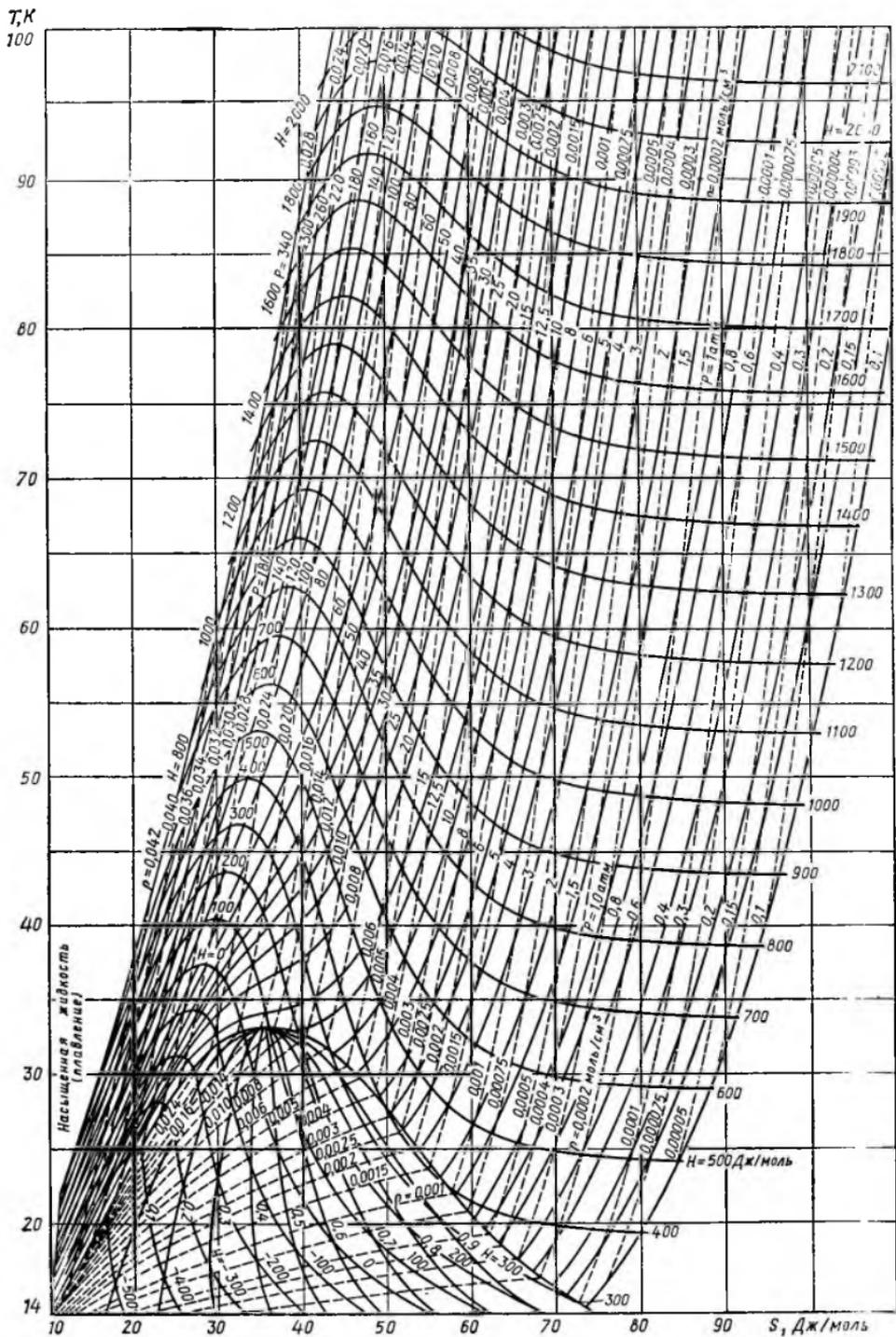


Рис. 5.11. Диаграмма $T-S$ для пара-водорода в интервале 14—100 К [384]:
 P — давление, мм рт.ст. ($= 0,101$ МПа); ρ — плотность, моль/см^3 ; H — энтальпия, Дж/моль, S — энтропия, Дж/(моль·К)

Таблица 5.48. Энтропия S газообразного водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,001-10,13$ МПа, отсчитанная от 0 К [409]

T, К	P, МПа				
	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1
60	64,192	54,688	45,142	35,236	22,935
70	65,804	56,296	46,766	36,978	25,414
80	67,215	57,711	48,186	38,481	27,411
90	68,488	58,984	49,467	39,804	29,090
100	69,656	60,152	50,635	41,010	30,538
110	70,740	61,236	51,720	42,119	31,832
120	71,753	62,245	52,733	43,140	33,000
130	72,704	63,200	53,687	44,116	34,064
140	73,608	64,104	54,596	45,037	35,064
150	74,471	64,966	55,458	45,904	35,990
160	75,291	65,787	56,279	46,733	36,873
170	76,078	66,570	57,062	47,524	37,710
180	76,828	67,324	57,816	48,282	38,510
190	77,544	68,040	58,536	49,002	39,264
200	78,239	68,735	59,231	49,702	39,984
210	78,900	69,396	59,892	50,367	40,670
220	79,541	70,033	60,528	51,004	41,332
230	80,148	70,648	61,144	51,623	41,968
240	80,747	71,242	61,738	52,218	42,580
250	81,316	71,812	62,308	52,791	43,162
260	81,869	72,365	62,861	53,344	43,727
270	82,404	72,905	63,396	53,880	44,280
280	82,924	73,420	63,916	54,403	44,807
290	83,422	73,918	64,414	54,902	45,318
300	83,903	74,404	64,900	55,387	45,808
310	84,376	74,877	65,373	55,856	46,289
320	84,833	75,333	65,829	56,317	46,750
330	85,281	75,777	66,269	56,760	47,202
340	85,708	76,204	66,700	57,192	47,633
350	86,127	76,623	67,118	57,610	48,060
360	86,528	77,029	67,525	58,016	48,466
370	86,926	77,426	67,922	58,414	48,868
380	87,316	77,812	68,308	58,799	49,258
390	87,688	78,184	68,684	59,176	49,639
400	88,057	78,553	69,049	59,545	50,007
410	88,417	78,913	69,409	59,905	50,371
420	88,764	79,260	69,756	60,252	50,719
430	89,103	79,604	70,100	60,596	51,062
440	89,434	79,934	70,430	60,926	51,397
450	89,761	80,261	70,757	61,253	51,728
460	90,083	80,579	71,079	61,571	52,050
470	90,397	80,936	71,393	61,885	52,364
480	90,699	81,199	71,695	62,191	52,670
490	91,000	81,496	71,992	62,492	52,971
500	91,293	81,831	72,285	62,785	53,264
510	91,582	82,078	72,574	63,074	53,558
520	91,867	82,363	72,863	63,359	53,842
530	92,143	82,639	73,139	63,635	54,118
540	92,411	82,911	73,407	63,903	54,391
550	92,679	83,179	73,675	64,171	54,659
560	92,938	83,439	73,935	64,431	54,922
570	93,198	83,694	74,190	64,690	55,178
580	93,449	83,945	74,441	64,941	55,429
590	93,700	84,192	74,688	65,193	55,680
600	93,948	84,444	74,940	65,435	55,927

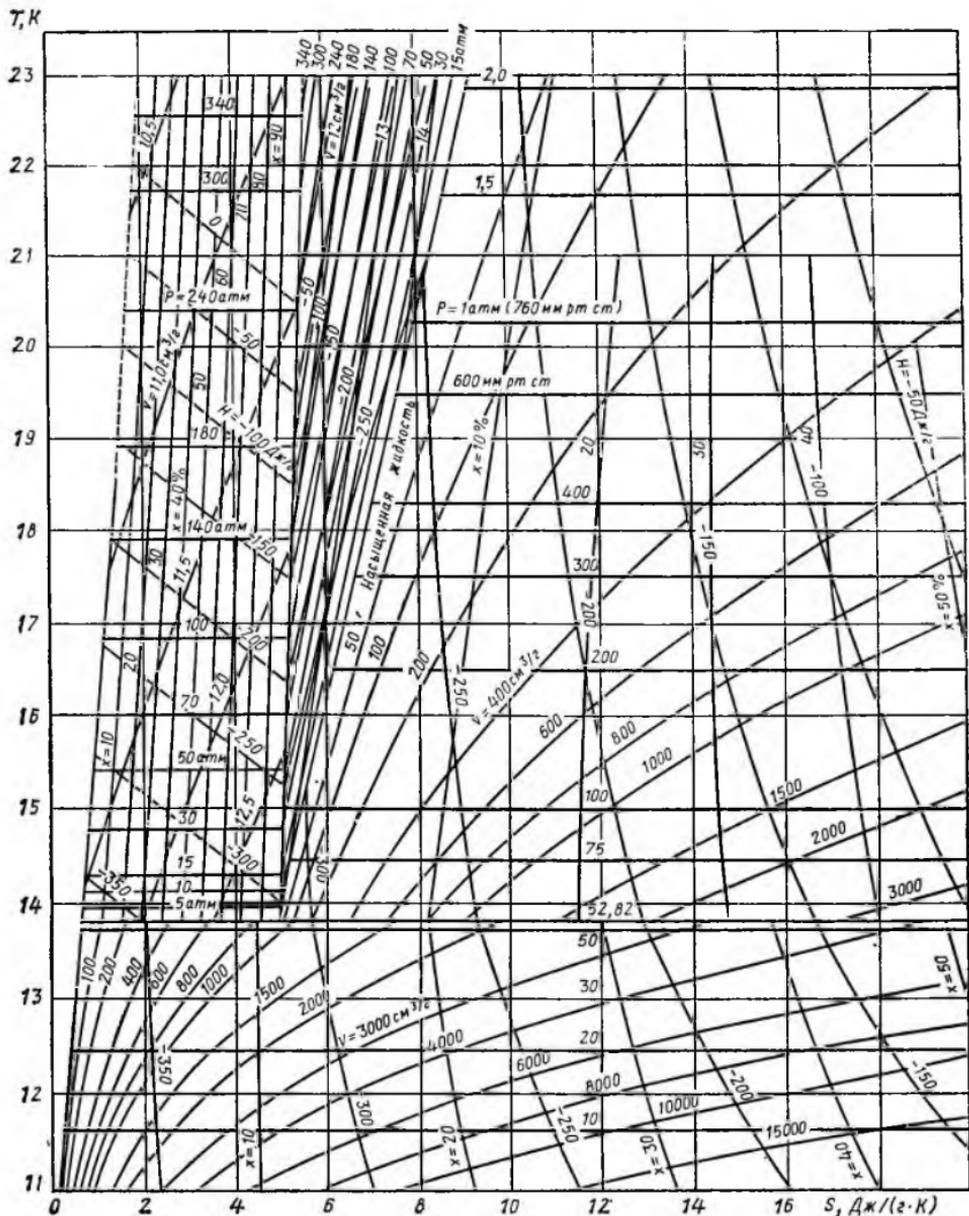


Рис. 5.12. Диаграмма $T-S$ для пара-водорода в паровой, жидкой и твердой фазах в интервале 11–23 К [384]:
 P —давление, атм или мм рт. ст. (1 атм=0,101 МПа; 1 мм рт. ст.=133,33 Па); V —объем, см³/г;
 H —энтальпия, Дж/г; S —энтропия, Дж/(г·К); x —паросодержание

Ввиду малости третьего члена им обычно пренебрегают. Тогда применительно к водороду формула (5.22) приводится к виду

$$S_p = S_0 - 2,303 (\tilde{R}/M) \lg P. \quad (5.23)$$

Энтропия при постоянном объеме вычисляется по формулам

$$S_v = S_0 - 2,303 (\tilde{R}/M) \lg (T/273,16), \quad (5.24)$$

$$S'_v = S'_0 - 2,303 (\tilde{R}/22,414) \lg (T/273,16), \quad (5.25)$$

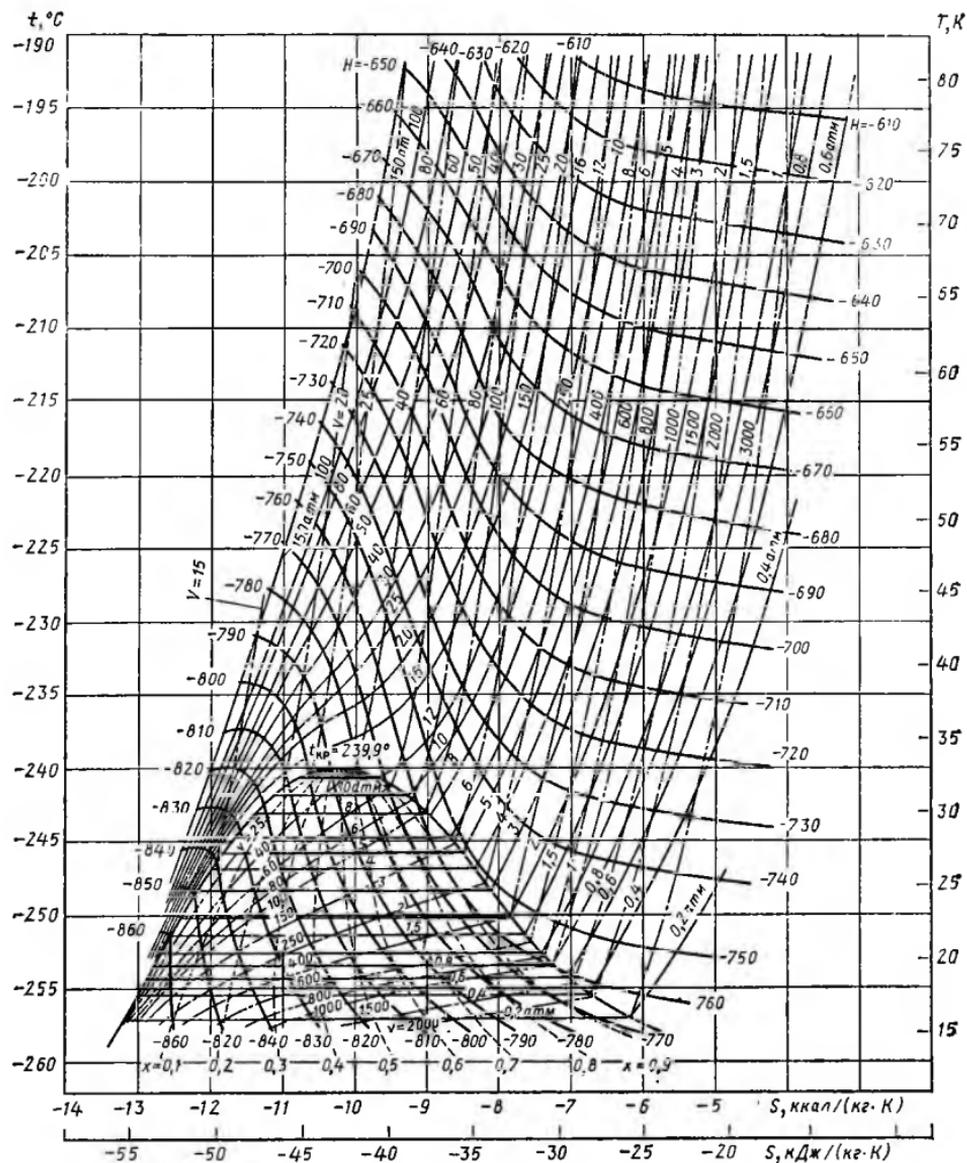


Рис. 5.13. Диаграмма $T-S$ для водорода в интервале 15–80 К [384]: P — давление, атм (1 атм = 0,101 МПа); V — объем, л/кг; H — энтальпия, ккал/кг (1 ккал/кг = 4,1868 кДж/кг); T, t — температура, К, °С; x — паросодержание

где S_v и S'_v — энтропии при постоянном объеме, отнесенные соответственно к 1 кг и 1 м³; S_0 и S'_0 — энтропии при давлении $P = 10^5$ Па и температуре T , отнесенные соответственно к 1 кг и 1 м³.

Примеры расчета

1. Вычислить энтропию газообразного водорода при давлении 10,13 МПа и температуре 200 К по формуле (5.22).

Исходные данные: $S_0 = 59,23$ кДж/(кг·К) по табл. 5.48); $R = 8,3143$ кДж/(кмоль·К), $M = 2,016$, $P = 101,3 \cdot 10^5$ Па; $\tilde{T}_{кр} = 33,24$ К и $P_{кр} = 12,23 \cdot 10^5$ Па.

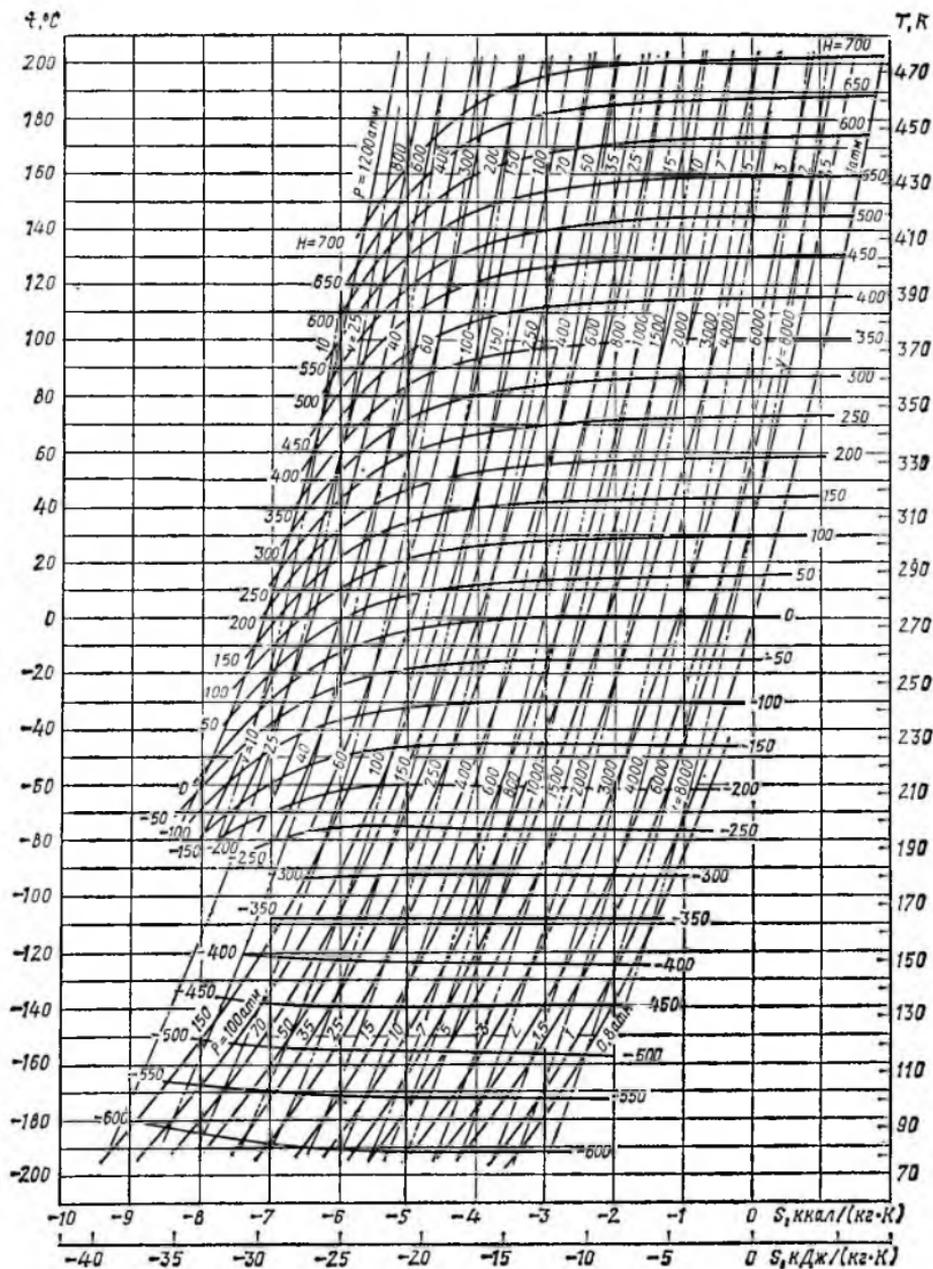


Рис. 5.14. Диаграмма $T-S$ для водорода в интервале 70—470 К [384]: P — давление, атм (1 атм = 0,101 МПа); V — объем, л/кг; H — энтальпия, ккал/кг (1 ккал/кг = 4,1868 кДж/кг); T, t — температура, К, °С; x — паросодержание

Решение:

$$S_p = 59,23 - \frac{8,3143}{2,016} \ln 10^{-5} \cdot 101,3 \cdot 10^5 +$$

$$+ \frac{108}{128} \cdot \frac{8,3148}{2,016} \left(\frac{33,24}{200} \right)^3 \cdot \frac{101,3 \cdot 10^5}{12,98 \cdot 10^5} = 40,30 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

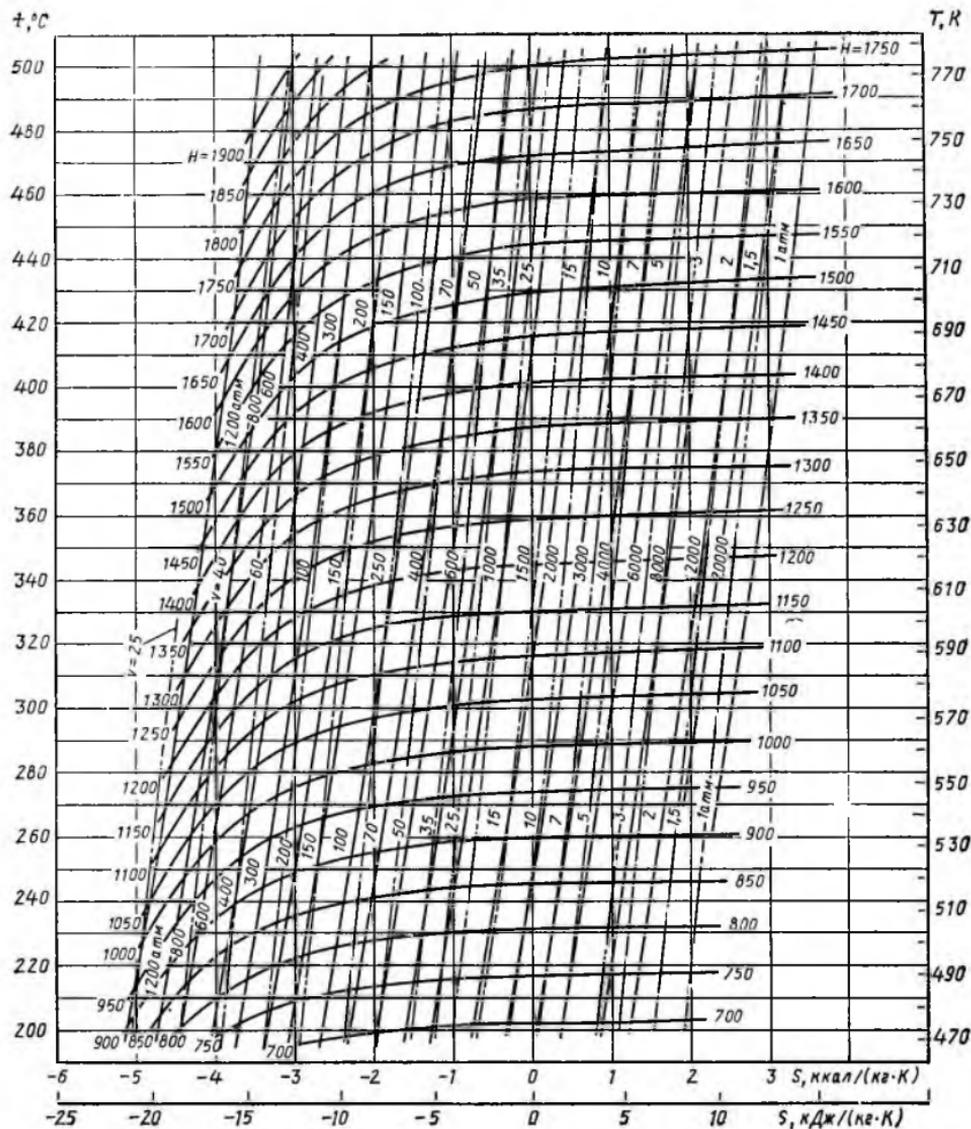


Рис. 5.15 Диаграмма $T-S$ для водорода в интервале 470—770 К [384]:
 P — давление, атм (1 атм = 0,101 МПа); V — объем, л/кг; H — энтальпия, ккал/кг (1 ккал/кг = 4,1868 кДж/кг); T, t — температура, К, °С; x — паросодержание

По данным табл. 5.48 $S_p = 39,984$ кДж/(кг·К).

Погрешность расчета $\Delta = 0,8\%$.

2. То же (см. пример 1), по формуле (5.23):

$$S_p = 59,23 - \frac{2,303 \cdot 8,3143}{2,0156} \lg 10^{-5} \cdot 101,3 \cdot 10^5 = 40,18 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$$

3. Вычислить энтропию водорода при постоянном объеме по формуле (5.24).

Исходные данные: $T = 500$ К; $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па; $S_0 = 72,285$ кДж/(кг·К) (по табл. 5.48).

Таблица 5.49. Энтропия [S , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-
водорода при различных температурах T и давлениях $P = 0,01-3,0$ МПа [221]

T , К	P , МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
14	12,315	12,291	12,183	—	—	—
16	77,859	14,140	14,016	13,868	13,590	13,334
18	80,347	15,945	15,796	14,621	15,295	14,998
20	82,566	17,799	17,619	17,408	17,023	16,678
22	84,567	64,573	19,537	19,279	18,818	18,415
24	86,392	66,558	21,562	21,235	20,671	20,193
26	88,068	68,355	23,737	23,294	22,577	21,996
28	89,619	69,999	53,670	25,533	24,558	23,834
30	91,061	71,515	55,846	28,203	26,674	25,725
32	92,409	72,922	57,693	47,679	29,159	27,715
34	93,675	74,234	59,322	50,704	32,140	29,880
36	94,869	75,467	60,792	52,864	37,239	32,344
38	95,996	76,626	62,135	54,639	42,773	35,246
40	97,068	77,724	63,379	56,181	46,184	38,462
42	98,084	78,762	64,535	57,556	48,566	41,492
44	99,056	79,752	65,622	58,811	50,453	44,070
46	99,983	80,695	66,645	59,966	52,044	46,211
48	100,875	81,600	67,618	61,046	53,444	48,025
50	101,733	82,470	68,545	62,060	54,702	49,595
60	105,593	86,369	72,635	66,423	59,739	55,438
70	108,958	89,758	76,127	70,053	63,672	59,698
80	112,019	92,833	79,266	73,274	67,062	63,260
90	114,896	95,719	82,195	76,256	70,151	66,453
100	117,653	98,482	84,988	79,085	73,052	69,425
110	120,300	101,134	87,661	81,785	75,803	72,225
120	122,866	103,740	90,247	84,391	78,448	74,906
130	125,324	106,165	92,720	86,880	80,966	77,452
140	127,679	108,522	95,087	89,258	83,368	79,875
150	129,926	110,771	97,344	91,524	85,653	82,178
160	132,093	112,940	99,519	93,707	87,850	84,389
170	134,010	114,948	101,532	95,726	89,881	86,432
180	135,969	116,818	103,406	97,606	91,771	88,331
190	137,714	118,563	105,155	99,359	93,533	90,101
200	139,376	120,226	106,821	101,029	95,210	91,785
220	142,426	123,278	109,877	104,091	98,283	94,869
240	145,166	126,018	112,621	106,340	101,040	97,634
260	147,648	128,500	115,107	109,328	103,535	100,135
280	149,905	130,758	117,367	111,591	105,803	102,408
300	151,979	132,833	119,443	113,669	107,885	104,494
350	156,559	137,413	124,026	118,256	112,479	109,095
400	160,485	141,340	127,954	122,186	116,414	113,034
450	163,943	144,798	131,414	125,648	119,878	116,501
500	167,026	147,881	134,498	128,732	122,965	119,589
550	169,820	150,670	137,300	131,530	125,770	122,390
600	172,370	153,230	139,840	134,080	128,310	124,940
650	174,12	155,58	142,20	136,43	130,67	127,30
700	176,90	157,76	144,38	138,61	132,85	129,48
750	178,93	159,78	146,40	140,64	134,87	131,08
800	180,82	161,68	148,30	142,53	136,77	133,40
850	182,62	163,47	150,09	144,33	138,56	135,19
900	184,32	165,18	151,80	146,04	140,27	136,90
950	185,95	166,81	153,43	147,67	141,90	138,53

T, К	P, МПа					
	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
1000	187,52	168,38	154,99	149,23	143,47	140,10
1100	190,48	171,34	157,95	152,19	146,43	143,06
1200	193,22	174,07	160,69	154,93	149,17	145,80
1300	195,74	176,59	163,21	157,45	151,69	148,32
1400	198,05	178,91	165,52	159,76	153,99	150,63
1500	200,16	181,02	167,63	161,87	156,11	152,74

Таблица 5.50. Энтропия [S , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 4,0—9,0$ МПа [221]

T, К	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
16	13,097	12,875	12,667	12,471	—	—
18	14,725	14,473	14,236	14,015	13,806	13,608
20	16,365	16,077	15,810	15,561	15,327	15,107
22	18,054	17,726	17,425	17,146	16,887	16,643
24	19,773	19,399	19,058	18,747	18,458	18,191
26	21,505	21,073	20,688	20,338	20,017	19,721
28	23,245	22,742	22,302	21,908	21,550	21,222
30	25,003	24,411	23,904	23,458	23,058	22,694
32	26,803	26,093	25,503	24,995	24,546	24,143
34	28,671	27,802	27,110	26,528	26,022	25,573
36	30,649	29,560	28,736	28,065	27,493	26,994
38	32,772	31,379	30,389	29,610	28,963	28,405
40	35,056	33,271	32,077	31,171	30,436	29,813
42	37,430	35,223	33,793	32,742	31,908	31,213
44	39,763	37,198	35,529	34,323	33,382	32,611
46	41,928	39,131	37,254	35,897	34,848	33,996
48	43,886	40,977	38,944	37,453	36,301	35,370
50	45,636	42,701	40,566	38,970	37,727	36,722
60	52,152	49,504	47,345	45,578	44,119	42,896
70	56,728	54,337	52,342	50,649	49,197	47,941
80	60,458	58,217	56,346	54,743	53,347	52,120
90	63,752	61,604	59,816	58,282	56,941	55,752
100	66,790	64,705	62,973	61,489	60,191	59,037
110	69,636	67,595	65,903	64,456	63,190	62,065
120	72,352	70,344	68,683	67,264	66,024	64,922
130	74,925	72,941	71,303	69,906	68,686	67,603
140	77,368	75,404	73,784	72,404	71,200	70,132
150	79,687	77,738	76,132	74,766	73,575	72,518
160	81,912	79,975	78,381	77,026	75,845	74,798
170	83,965	82,039	80,455	79,108	77,936	76,898
180	85,874	83,956	82,380	81,041	79,876	78,844
190	87,651	85,740	84,171	82,838	81,679	80,653
200	89,341	87,437	85,873	84,546	83,392	82,371
220	92,436	90,540	88,986	87,668	86,522	85,509
240	95,208	93,320	91,773	90,461	89,322	88,315

T, K	P, МПа					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
260	97,716	95,833	94,291	92,985	91,850	90,848
280	99,993	98,115	96,578	95,275	94,145	93,146
300	102,083	100,208	98,674	97,375	96,247	95,251
325	104,491	102,620	101,089	99,793	98,669	97,676
350	106,690	104,822	103,294	102,00	100,879	99,888
375	108,730	106,864	105,338	104,047	102,927	101,938
400	110,633	108,769	107,245	105,955	104,837	103,850
425	112,420	110,557	109,035	107,746	106,629	105,643
450	114,103	112,242	110,720	109,432	108,317	107,332
475	115,690	113,830	112,309	111,023	109,908	108,924
500	117,193	115,334	113,814	112,528	111,414	110,431
525	118,632	116,773	115,254	113,969	112,855	111,873
550	119,990	118,140	116,620	115,340	114,220	113,240
575	121,300	119,440	117,920	116,640	115,530	114,550
600	122,550	120,690	119,170	117,890	116,780	115,800
625	123,750	121,890	120,370	119,090	117,980	116,990
650	124,90	123,05	121,53	120,24	119,14	118,15
700	127,08	125,23	123,71	122,43	121,32	120,34
750	129,11	127,26	125,74	124,46	123,35	122,37
800	131,01	129,15	127,64	126,36	125,24	124,27
850	132,80	130,95	129,43	128,15	127,04	126,07
900	134,51	132,66	131,14	129,86	128,75	127,77
950	136,14	134,29	132,77	131,49	130,48	129,40
1000	137,71	135,85	134,34	133,06	131,95	130,97
1100	140,67	138,81	137,30	136,02	134,91	133,93
1200	143,41	141,55	140,04	138,75	137,65	136,67
1300	145,93	144,07	142,56	141,28	140,17	139,19
1400	148,24	146,38	144,87	143,59	142,48	141,50
1500	150,35	148,49	146,98	145,70	144,59	143,61

Таблица 5.51. Энтропия [S , кДж/(кмоль·К)] жидкого и газообразного пара-водорода при различных температурах T и давлениях $P = 10-30$ МПа [221]

T, K	P, МПа			T, K	P, МПа		
	10	20	30		10	20	30
18	13,420	—	—	42	30,616	26,949	24,845
20	14,899	13,252	—	44	31,955	28,043	25,853
22	16,414	14,628	13,354	46	33,278	29,114	26,839
24	17,939	16,011	14,660	48	34,591	30,169	27,810
26	19,444	17,367	15,939	50	35,883	31,205	28,764
28	20,918	18,681	17,174	60	41,855	36,070	33,233
30	22,360	19,951	18,363	70	46,845	40,443	37,267
32	23,775	21,183	19,511	80	51,032	44,379	40,957
34	25,168	22,383	20,625	90	54,689	47,970	44,395
36	26,547	23,557	21,713	100	58,001	51,303	47,642
38	27,913	24,708	22,777	110	61,053	54,413	50,706
40	29,271	25,840	23,822	120	63,931	57,372	53,650

T, К	P, МПа			T, К	P, МПа		
	10	20	30		10	20	30
130	66,629	60,153	56,433	500	109,551	103,755	100,358
140	69,171	62,774	59,066	550	112,360	106,780	103,190
150	71,569	65,243	61,552	600	114,920	109,140	105,750
160	73,858	67,595	63,925	650	117,28	111,50	108,13
170	75,965	69,756	66,107	700	119,46	113,69	110,32
180	77,918	71,756	68,129	750	121,49	115,73	112,35
190	79,733	73,612	70,004	800	123,39	117,63	114,26
200	81,455	75,370	71,781	850	125,18	119,42	116,06
220	84,601	78,573	75,017	900	126,89	121,14	117,77
240	87,412	81,429	77,901	950	128,53	122,77	119,40
260	89,949	84,001	80,497	1000	130,09	124,34	120,97
280	92,251	86,331	82,846	1100	133,05	127,30	123,34
300	94,359	88,462	84,993	1200	135,79	130,04	126,68
350	99,001	93,145	89,706	1300	138,31	132,56	129,20
400	102,966	97,138	93,718	1400	140,63	134,87	131,51
450	106,451	100,641	97,235	1500	142,74	136,98	133,62

Решение:

$$S_v = 72,285 - 2,303 \frac{8,3143}{2,0156} \lg \frac{500}{273,16} = 69,79 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

4. Вычислить энтропию водорода при постоянном объеме по формуле (5.25)

Исходные данные: $T = 500 \text{ К}$; $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $S'_0 = 3,491 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}$.

Решение:

$$S'_v = 3,491 - 2,303 \frac{8,3143}{22,414} \lg \frac{500}{273,16} = 3,267 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}.$$

Глава 6

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ВОДОРОДА

6.1. КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Для расчета состава продуктов сгорания водорода с учетом диссоциации рекомендуется использовать константы химического равновесия, приведенные в табл. 6.1. Методика расчета состава продуктов сгорания при использовании указанных констант изложена в работе [406].

6.2. СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Состав продуктов сгорания. К основным параметрам, влияющим на состав продуктов сгорания, относятся состав исходной смеси, коэффициент избытка окислителя, температура и давление, под которым находится газовая смесь.

Таблица 6.1. Константы химического равновесия важнейших газовых реакций в зависимости от температуры 406, 181

T, K	$K_1 = \frac{\rho_{CO}^{1/2} \rho_{O_2}}{\rho_{CO_2}}$	$K_2 = \frac{\rho_{H_2}^{1/2} \rho_{O_2}}{\rho_{H_2O}}$	$K_{2a} = \frac{\rho_{CO} \rho_{H_2O}}{\rho_{CO_2} \rho_{H_2}}$	$K_3 = \frac{\rho_{OH}^{1/2} \rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}}$	$K_4 = \frac{\rho_{NO}}{\rho_{N_2} \rho_{O_2}}$	$K_5 = \frac{\rho_{H}}{\rho_{H_2}}$	$K_6 = \frac{\rho_O}{\rho_{O_2}}$	$K_7 = \frac{\rho_N}{\rho_{N_2}}$
300	0,1895 · 10 ⁻⁴⁴	0,1637 · 10 ⁻³⁹	0,1115 · 10 ⁻⁴	0,5140 · 10 ⁻⁴	0,6653 · 10 ⁻³⁰	0,1813 · 10 ⁻⁷⁰	0,8191 · 10 ⁻⁸⁰	0,216 · 10 ⁻¹¹⁶
400	0,3885 · 10 ⁻³²	0,5759 · 10 ⁻²⁸	0,6764 · 10 ⁻⁴	0,1237 · 10 ⁻²³	0,4898 · 10 ⁻²²	0,1811 · 10 ⁻⁶¹	0,3084 · 10 ⁻⁶¹	0,3359 · 10 ⁻⁸⁷
500	0,9886 · 10 ⁻²⁶	0,1302 · 10 ⁻²²	0,7593 · 10 ⁻²	0,3518 · 10 ⁻²⁰	0,2587 · 10 ⁻¹⁷	0,4899 · 10 ⁻⁴⁰	0,2944 · 10 ⁻⁴⁰	0,1878 · 10 ⁻⁸⁷
600	0,8624 · 10 ⁻²⁶	0,2333 · 10 ⁻¹⁸	0,3696 · 10 ⁻¹	0,3400 · 10 ⁻¹⁷	0,3648 · 10 ⁻¹⁴	0,2153 · 10 ⁻³²	0,1387 · 10 ⁻³⁶	0,6518 · 10 ⁻⁶⁸
700	0,2900 · 10 ⁻¹⁶	0,2614 · 10 ⁻¹⁶	0,1109	0,1265 · 10 ⁻¹⁷	0,6489 · 10 ⁻¹²	0,6425 · 10 ⁻²⁷	0,2240 · 10 ⁻³⁰	0,5633 · 10 ⁻⁴⁷
800	0,1227 · 10 ⁻¹³	0,5156 · 10 ⁻¹¹	0,2475	0,6119 · 10 ⁻¹⁵	0,3163 · 10 ⁻¹⁰	0,8426 · 10 ⁻²³	0,1034 · 10 ⁻¹	0,3010 · 10 ⁻⁴
900	0,1445 · 10 ⁻¹¹	0,3185 · 10 ⁻¹⁰	0,4537	0,7568 · 10 ⁻¹⁰	0,6495 · 10 ⁻⁹	0,1369 · 10 ⁻¹⁹	0,4450 · 10 ⁻²	0,5230 · 10 ⁻¹⁸
1000	0,6331 · 10 ⁻¹⁰	0,8728 · 10 ⁻¹⁰	0,7254	0,3604 · 10 ⁻¹¹	0,7302 · 10 ⁻⁸	0,5148 · 10 ⁻¹⁷	0,3631 · 10 ⁻¹	0,8239 · 10 ⁻¹¹
1100	0,1389 · 10 ⁻⁸	0,1314 · 10 ⁻⁸	1,0560	0,8519 · 10 ⁻¹⁰	0,5272 · 10 ⁻⁷	0,6676 · 10 ⁻¹⁶	0,8820 · 10 ⁻¹⁷	0,2262 · 10 ⁻²²
1200	0,1814 · 10 ⁻⁷	0,1267 · 10 ⁻⁷	1,4320	0,1193 · 10 ⁻⁶	0,2752 · 10 ⁻⁶	0,3866 · 10 ⁻¹⁴	0,8630 · 10 ⁻¹⁵	0,1673 · 10 ⁻²⁴
1300	0,1591 · 10 ⁻⁶	0,8648 · 10 ⁻⁷	1,8400	0,1116 · 10 ⁻⁷	0,1112 · 10 ⁻⁶	0,1220 · 10 ⁻¹³	0,4191 · 10 ⁻¹	0,4503 · 10 ⁻²⁴
1400	0,1020 · 10 ⁻²	0,4501 · 10 ⁻⁶	2,2660	0,7603 · 10 ⁻⁷	0,3680 · 10 ⁻⁶	0,2358 · 10 ⁻¹⁰	0,1173 · 10 ⁻¹¹	0,5478 · 10 ⁻⁶
1500	0,5087 · 10 ⁻⁶	0,1885 · 10 ⁻⁶	2,6990	0,4016 · 10 ⁻⁶	0,1039 · 10 ⁻⁴	0,3087 · 10 ⁻⁹	0,2113 · 10 ⁻¹¹	0,3527 · 10 ⁻¹⁸
1600	0,2074 · 10 ⁻⁴	0,6615 · 10 ⁻⁶	3,1350	0,1726 · 10 ⁻⁶	0,2575 · 10 ⁻⁴	0,2944 · 10 ⁻⁸	0,2657 · 10 ⁻⁶	0,1354 · 10 ⁻¹⁸
1700	0,7131 · 10 ⁻⁴	0,3005 · 10 ⁻⁶	3,5550	0,6250 · 10 ⁻⁶	0,5738 · 10 ⁻⁴	0,2162 · 10 ⁻⁷	0,2486 · 10 ⁻⁶	0,3393 · 10 ⁻¹⁵
1800	0,2155 · 10 ⁻³	0,3383 · 10 ⁻⁶	3,9670	0,1963 · 10 ⁻⁴	0,1170 · 10 ⁻³	0,1277 · 10 ⁻⁶	0,1819 · 10 ⁻⁷	0,5961 · 10 ⁻¹⁴
1900	0,5687 · 10 ⁻²	0,1303 · 10 ⁻³	4,3630	0,5475 · 10 ⁻⁴	0,2213 · 10 ⁻³	0,6267 · 10 ⁻⁶	0,1080 · 10 ⁻⁶	0,7761 · 10 ⁻¹²
2000	0,1371 · 10 ⁻²	0,2892 · 10 ⁻³	4,7410	0,1378 · 10 ⁻³	0,3926 · 10 ⁻³	0,2631 · 10 ⁻⁵	0,5376 · 10 ⁻⁶	0,7829 · 10 ⁻¹²
2100	0,3035 · 10 ⁻²	0,5954 · 10 ⁻³	5,0970	0,3178 · 10 ⁻³	0,6595 · 10 ⁻³	0,9658 · 10 ⁻⁵	0,2299 · 10 ⁻⁶	0,6349 · 10 ⁻¹¹
2200	0,6240 · 10 ⁻²	0,1148 · 10 ⁻²	5,4300	0,6797 · 10 ⁻³	0,1057 · 10 ⁻²	0,3155 · 10 ⁻⁴	0,8624 · 10 ⁻⁶	0,4263 · 10 ⁻⁴
2300	0,1203 · 10 ⁻¹	0,2094 · 10 ⁻²	5,7460	0,1361 · 10 ⁻²	0,1625 · 10 ⁻²	0,9313 · 10 ⁻⁴	0,2885 · 10 ⁻⁶	0,2429 · 10 ⁻⁴
2400	0,2195 · 10 ⁻¹	0,3634 · 10 ⁻²	6,0390	0,2410 · 10 ⁻²	0,2410 · 10 ⁻²	0,2516 · 10 ⁻³	0,8738 · 10 ⁻⁶	0,1198 · 10 ⁻⁴
2500	0,3810 · 10 ⁻¹	0,6037 · 10 ⁻²	6,3110	0,4625 · 11 ⁻²	0,3391 · 10 ⁻²	0,6284 · 10 ⁻³	0,2423 · 10 ⁻³	0,5206 · 10 ⁻⁴
2600	0,6333 · 10 ⁻¹	0,9649 · 10 ⁻²	6,5630	0,7947 · 10 ⁻¹	0,4840 · 10 ⁻²	0,1464 · 10 ⁻²	0,6215 · 10 ⁻³	0,2023 · 10 ⁻³
2700	0,1013	0,1490 · 10 ⁻¹	6,7940	0,1312 · 10 ⁻¹	0,8592 · 10 ⁻²	0,3207 · 10 ⁻²	0,1487 · 10 ⁻²	0,7114 · 10 ⁻³
2800	0,1565	0,2233 · 10 ⁻¹	7,0080	0,2091 · 10 ⁻¹	0,8786 · 10 ⁻²	0,6649 · 10 ⁻²	0,3345 · 10 ⁻²	0,2289 · 10 ⁻³
2900	0,2345	0,3256 · 10 ⁻¹	7,2020	0,3228 · 10 ⁻¹	0,1148 · 10 ⁻¹	0,1312 · 10 ⁻¹	0,7117 · 10 ⁻¹	0,6797 · 10 ⁻⁴
3000	0,3417	0,4628 · 10 ⁻¹	7,3820	0,4841 · 10 ⁻¹	0,1472 · 10 ⁻¹	0,2475 · 10 ⁻¹	0,1441 · 10 ⁻¹	0,1879 · 10 ⁻⁵
3100	0,4854	0,6436 · 10 ⁻¹	7,5430	0,7074 · 10 ⁻¹	0,1858 · 10 ⁻¹	0,4485 · 10 ⁻¹	0,2786 · 10 ⁻¹	0,4866 · 10 ⁻⁶
3200	0,6744	0,8770 · 10 ⁻¹	7,6900	0,1009	0,2310 · 10 ⁻¹	0,7836 · 10 ⁻¹	0,5174 · 10 ⁻¹	0,1189 · 10 ⁻⁶
3300	0,9179	0,1173	7,8210	0,1410	0,2833 · 10 ⁻¹	0,1324	0,9253 · 10 ⁻¹	0,2751 · 10 ⁻⁶
3400	1,2260	0,1544	7,9410	0,1933	0,3431 · 10 ⁻¹	0,2170	0,1600	0,6064 · 10 ⁻⁴
3500	1,6100	0,2000	8,0480	0,2601	0,4115 · 10 ⁻¹	0,3459	0,2680	0,1278 · 10 ⁻³
3600	2,0810	0,2556	8,1430	0,3444	0,4882 · 10 ⁻¹	0,5374	0,4364	0,2587 · 10 ⁻³
3700	2,6520	0,3222	8,2280	0,4492	0,5736 · 10 ⁻¹	0,8156	0,4364	0,5042 · 10 ⁻²
3800	3,3340	0,4017	8,2990	0,5780	0,6677 · 10 ⁻¹	1,2120	1,0730	0,9491 · 10 ⁻²
3900	4,1410	0,4951	8,3640	0,7343	0,7720 · 10 ⁻¹	7,7630	1,6240	0,1731 · 10 ⁻²
4000	5,0870	0,6042	8,4180	0,9217	0,8851 · 10 ⁻¹	2,5190	2,4080	0,3063 · 10 ⁻¹

Таблица 6.2. Состав продуктов сгорания водородно-воздушных смесей (равновесный) при различных температурах T и давлениях P и избытка окислителя α

Т, К	P, 10 ⁵ Па	P _i									
		H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	OH·10 ⁶	NO·10 ⁶	H·10 ⁶	O·10 ⁶	N·10 ⁶	
$\alpha = 0,1$											
0	1,0132	0,757665	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
300	0,0101	0,757665	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
	1,0312	0,757665	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
600	101,32	0,757665	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
	0,0101	0,757660	0,084185	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,0132	0,757664	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
1000	101,32	0,757665	0,084185	0,158150	0	0	0	0	0	0	0
	0,0101	0,757113	0,084156	0,158100	0	2	629	0	0	0	0
	1,0132	0,757607	0,084182	0,158145	0	0	65	0	0	0	0
	101,32	0,757659	0,084185	0,158150	0	0	7	0	0	0	0
1200	1,0132	0,756456	0,084113	0,158040	0	13	1377	0	0	0	0
$\alpha = 0,5$											
0	1,0132	0,257692	0,257782	0,484294	0	13	1	219	0	0	0
300	0,0101	0,252586	0,255679	0,481949	10	786	46	8 918	26	0	0
	1,0132	0,257090	0,257518	0,484013	0	120	8	1 251	1	0	0
600	101,32	0,257748	0,257793	0,484315	0	13	1	131	0	0	0
	0,0101	0,244933	0,251144	0,477966	90	2681	297	22 866	224	0	0
	1,0132	0,255199	0,256405	0,483017	5	651	55	4 659	10	0	0
1000	101,32	0,257520	0,257658	0,484195	0	78	7	541	0	0	0
	0,0101	0,232489	0,240180	0,469637	505	7084	631	48 219	1257	0	0
	1,0132	0,249685	0,251637	0,479477	60	3069	344	15 575	153	0	0
	101,32	0,256594	0,256861	0,483607	1	515	63	2 355	4	0	0
1400	1,0132	0,241908	0,241251	0,472862	331	8130	1096	33 558	863	2	2
$\alpha = 1,0$											
0	1,0132	0,008303	0,335483	0,648369	2 763	2 391	1443	573	175	0	0
300	0,0101	0,020211	0,297739	0,633952	11 769	11 089	2774	9 408	3 057	0	0
	1,0132	0,015519	0,324028	0,644061	5 006	6 178	2729	1 859	3 618	0	0

T, K	P, 10 ⁶ Па	ρ _i									
		H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	OH · 10 ⁶	NO · 10 ⁶	H · 10 ⁶	O · 10 ⁶	N · 10 ⁶	
600	101,32	0,005277	0,339886	0,649619	1 314	1 997	1683	171	53	0	
	0,0101	0,039989	0,277393	0,624995	15 497	15 803	3766	16 820	5 737	0	
	1,0132	0,024431	0,308757	0,638019	7 685	10 732	4347	4 454	1 574	0	
	101,32	0,097910	0,333003	0,646851	2 336	4 184	3117	539	178	0	
	0,0101	0,051719	0,249278	0,611572	29 949	22 011	5039	29 770	10 660	1	
1000	1,0132	0,037467	0,284133	0,627622	114 670	18 113	6787	10 481	3 928	1	
	101,32	0,018460	0,319026	0,641119	4 193	8 922	5869	1 777	633	1	
	0,0101	0,050357	0,256652	0,615111	15 065	26 116	9 313	19 683	7 698	3	
	101,32	0	0,190201	0,714432	94 860	26	482	0	0	0	
	0,0101	0,000065	0,189753	0,713721	94 127	693	1 556	7	79	0	
600	1,0132	0,000007	0,190084	0,713844	94 257	224	1 575	0	8	0	
	101,32	0,000001	0,190175	0,713874	92 248	71	1 580	0	1	0	
	0,0101	0,000630	0,187662	0,711787	94 399	3 081	3 501	159	781	0	
	1,0132	0,000074	0,189528	0,712567	92 940	1 083	3 710	6	91	0	
	101,32	0,000008	0,190013	0,712728	93 129	351	3 761	0	9	0	
1400	1,0132	0,000737	0,186575	0,708992	89 500	4 832	8 301	157	906	0	
	101,32	0,003367	0,178316	0,702080	84 201	12 715	13 875	1336	4110	0	
	0,0101	0	0,041176	0,773532	185 291	0	0	0	0	0	
	1,0132	0	0,041776	0,773532	185 291	0	0	0	0	0	
	101,32	0,000000	0,041176	0,773533	185 292	0	0	0	0	0	
600	0,0101	0,000000	0,041176	0,773526	185 286	0	12	0	0	0	
	1,0132	0,000000	0,041176	0,773526	185 286	0	12	0	0	0	
	101,32	0,000000	0,041176	0,773526	185 285	0	12	0	0	0	
	0,0101	0,000000	0,041168	0,773333	185 090	15	392	0	1	0	
	1,0132	0,000000	0,041173	0,773335	185 094	5	392	0	0	0	
1400	101,32	0,000000	0,041175	0,773336	185 095	2	393	0	0	0	
	0,0101	0,000002	0,041092	0,772167	183 907	161	2654	0	17	1	

α = 2,0

α = 10

Таблица 6.3. Температура T_z , масса M , истинная теплоемкость c_p и показатель адиабаты k равновесных продуктов сгорания водородно-воздушных смесей при различных начальных температурах смеси, давлениях P и избытках окислителя α [411]

T , К	P , 10^5 Па	T_z , К	M , кг/кмоль	c_p , кДж/(кг·К)	k
$\alpha = 0,1$					
0	1,0132	684	7,475	4,050	1,379
300	0,0101	972	7,465	4,186	1,360
	1,0132	972	7,475	4,186	1,360
600	101,32	972	7,475	4,186	1,360
	0,0101	1259	7,475	4,385	1,340
	1,0132	1259	7,475	4,385	1,340
1000	101,32	1259	7,475	4,385	1,340
	0,0101	1628	7,473	4,815	1,305
1400	1,0132	1631	7,475	4,640	1,316
	101,32	1632	7,475	4,629	1,317
	1,0132	1996	7,470	5,100	1,286
$\alpha = 0,5$					
0	1,0132	1823	18,732	2,088	1,271
300	0,0101	2013	18,642	2,950	1,204
	1,0132	2063	18,721	2,225	1,255
600	101,32	2071	18,733	2,122	1,265
	0,0101	2166	18,487	4,220	1,164
	1,0132	2291	18,684	2,520	1,230
1000	101,32	2320	18,728	2,190	1,256
	0,0101	2307	18,177	6,635	1,133
1400	1,0132	2551	18,552	3,342	1,192
	101,32	2649	18,707	2,350	1,242
	1,0132	2750	18,311	4,700	1,163
$\alpha = 1,0$					
0	1,0132	2220	24,410	2,247	1,200
300	0,0101	2193	23,893	4,690	1,130
	1,0132	2387	24,272	2,718	1,177
600	101,32	2486	24,461	2,000	1,218
	0,0101	2274	23,574	6,000	1,119
	1,0132	2529	24,075	3,310	1,160
1000	101,32	2690	24,384	2,208	1,204
	0,0101	2360	23,094	7,895	1,111
1400	1,0132	2688	23,730	4,300	1,145
	101,32	2941	24,220	2,570	1,187
	1,0132	2821	23,307	5,340	1,136
$\alpha = 2,0$					
0	1,0132	1393	26,493	1,400	1,289
300	0,0101	1640	26,486	1,497	1,267
	1,0132	1643	26,491	1,462	1,274
600	101,32	1644	26,492	1,454	1,276
	0,0101	1817	26,451	1,743	1,231
	1,0132	1889	26,483	1,549	1,257
1000	101,32	1893	26,490	1,512	1,263
	1,0132	2205	26,436	1,788	1,205
1400	1,0132	2481	26,283	2,308	1,188

T , К	P , 10^4 Па	T_2 , К	M , кг/кмоль	c_p , кДж/(кг·К)	k
$\alpha = 10$					
300	0,0101	630	28,342	1,092	1,367
	1,0132	630	28,342	1,092	1,367
	101,32	630	28,342	1,092	1,367
600	0,0101	916	28,342	1,164	1,337
	1,0132	916	28,342	1,163	1,337
	101,32	916	28,342	1,168	1,337
1000	0,0101	1297	28,342	1,241	1,310
	1,0132	1297	28,342	1,240	1,310
	101,32	1297	28,342	1,240	1,310
1400	1,0132	1680	28,341	1,317	1,287

Расчетные данные о равновесном составе и некоторых термодинамических свойствах продуктов сгорания водородно-воздушных смесей при различных температурах и давлениях приведены в табл. 6.2 и 6.3, а также на рис. 6.1.

Из данных табл. 6.2 следует, что при давлении от 0,001 до 10 МПа, температуре от 0 до 1400 К и коэффициенте избытка окислителя от 0,1 до 10 атомный азот в продуктах сгорания практически отсутствует; при $\alpha \leq 0,1$ продукты сгорания состоят из трех компонентов: H_2 , N_2 и H_2O (содержанием остальных компонентов можно пренебрегать); при $\alpha \geq 10$ продукты сгорания состоят из N_2 , O_2 , H_2O и H_2 , остальные компоненты присутствуют в очень малом количестве; при $0,5 \leq \alpha \leq 2$ следует учитывать все компоненты, за исключением атомного азота.

Значительная степень диссоциации D водорода при $P = 0,101$ МПа наблюдается при $T \gg 2000$ К, что видно из следующих данных [386]:

T , К	1000	1500	2000	2500
D	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,79 \cdot 10^{-8}$	$8,11 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$

Так как диссоциация водорода сопровождается увеличением числа молей, то повышение давления способствует ее подавлению.

Температура продуктов сгорания. Различают calorиметрическую, теоретическую и действительную температуры продуктов сгорания.

При подсчете calorиметрической температуры продуктов сгорания отвод тепла в окружающую среду и диссоциацию продуктов сгорания при высокой температуре не учитывают. Теоретическую температуру

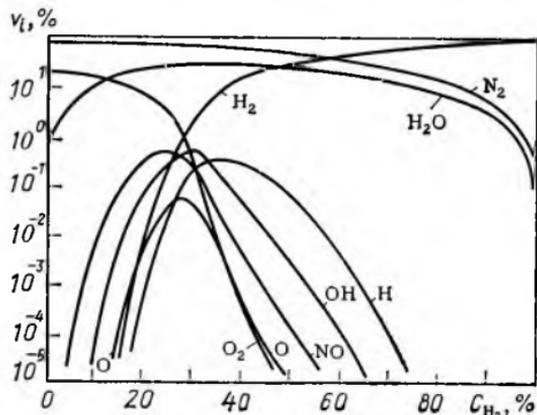


Рис. 6.1. Зависимость парциального объема V_i i -го компонента в продуктах сгорания от содержания водорода C_{H_2} в водородно-воздушной смеси при $T = 298$ К и $P = 0,1$ МПа

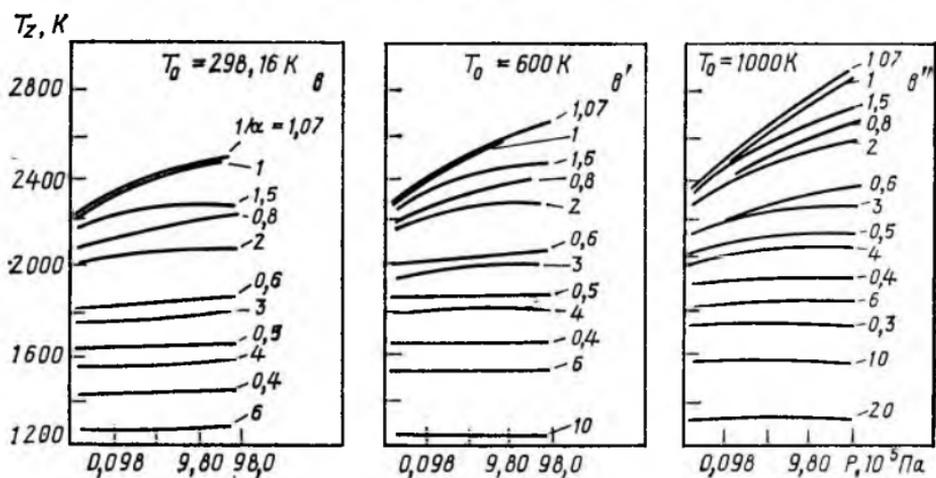
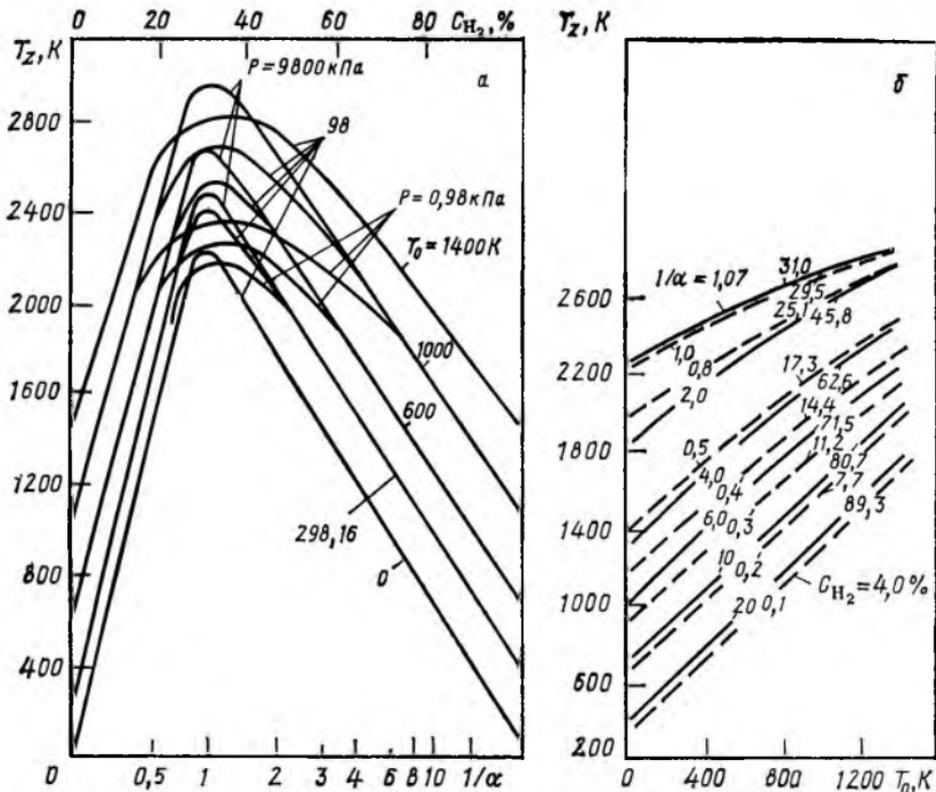
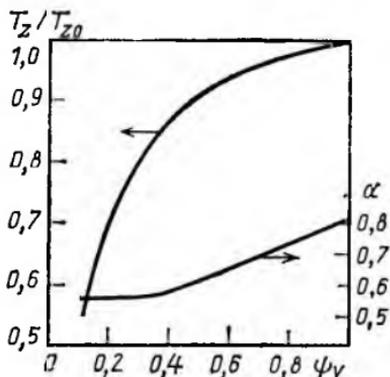


Рис. 6.2. Теоретическая температура продуктов сгорания T_z водородно-воздушных смесей:

а — зависимость от обратного коэффициента избытка воздуха $1/\alpha$ при нескольких значениях начальной температуры смеси T и давления P [411]; б — зависимость от начальной температуры смеси T_0 и содержания водорода C_{H_2} в смеси (α — коэффициент избытка воздуха); сплошные линии — $\alpha < 1,0$, штриховые линии — $\alpha > 1,0$ [411]; в — зависимость от давления P ; при различной обратной величине коэффициента избытка воздуха $1/\alpha$ (T_0 — начальная температура смеси)

Рис. 6.3. Зависимость относительной теоретической температуры продуктов сгорания T_z/T_{z0} и коэффициента избытка воздуха α смеси $H_2 + O_2 + N_2$ от концентрации кислорода в окислителе ψ_v при $T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа [$T_{z0} = 3020$ К при $\psi_v = O_2/(O_2 + N_2) = 1,0$]



продуктов сгорания в отличие от калориметрической температуры рассчитывают с учетом эндотермического процесса диссоциации продуктов сгорания при высокой температуре. Действительную температуру продуктов сгорания определяют, учитывая отвод тепла в окружающую среду.

Калориметрическую температуру продуктов сгорания смеси стехиометрического состава ($\alpha = 1$) при начальной температуре смеси $t = 0$ °С, давлении $P = 0,1$ МПа и полном сгорании $\eta_r = 1$ принято называть жаропроизводительностью вещества. Жаропроизводительность водородно-воздушной смеси достигает $t_{жар} = 2235$ °С (2508,16 К).

Расчетные значения теоретической температуры продуктов сгорания водородно-воздушной смеси приведены в табл. 6.3 и на рис. 6.2.

При сжигании водорода в смеси с воздухом, содержащим 1 % влаги (по массе), температура продуктов сгорания будет примерно на 40 °С ниже, чем при сжигании его в абсолютно сухом воздухе.

Температура продуктов сгорания зависит от концентрации кислорода в окислителе и горючего в смеси. Если состав смеси изменяется таким образом, что $\alpha = \text{const}$, то температура продуктов сгорания непрерывно повышается по мере увеличения концентрации кислорода в окислителе $\psi_v = O_2/(O_2 + N_2)$ (рис. 6.3) [275].

6.3. ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛАМЕНИ

Значительная часть энергии водородного пламени рассеивается в окружающем пространстве. При этом примерно 45 % излучаемой энергии поглощается воздухом в пределах 8 м (температура 20 °С, парциальное давление паров воды в воздухе 3 кПа).

Водородное пламя обладает слабой светимостью. Коэффициент его светимости составляет примерно 0,01—0,1 против примерно 1,0 для углеводородных пламен и зависит, в первую очередь, от размера пламени и его температуры. Несмотря на малый коэффициент светимости, тепловое излучение при горении жидкого водорода может достигать того же значения, что у обычных углеводородов, так как низкая теплота испарения способствует образованию более мощного пламени.

6.4. НОРМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Интенсивность процесса горения неподвижных и ламинарно движущихся горючих смесей характеризуется нормальной скоростью распространения пламени U_n и массовой скоростью горения m .

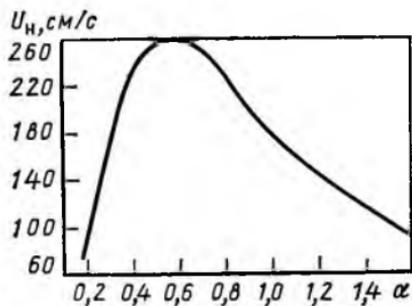


Рис. 6.4. Зависимость нормальной скорости распространения пламени U_n в водородо-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха α при $T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа [413]

Под нормальной скоростью распространения пламени понимают линейную скорость перемещения элементов фронта пламени относительно невоспламенившейся горючей смеси в направлении нормали к их поверхности. Распространение пламени обуславливается процессом передачи тепла посредством молекулярной теплопроводности. Нормальная скорость распространения пламени остается примерно постоянной по всей поверхности свободно перемещающегося пламени. Это положение базируется на постулате Гуи: «Форма фронта пламени всегда устанавливается таким образом, что

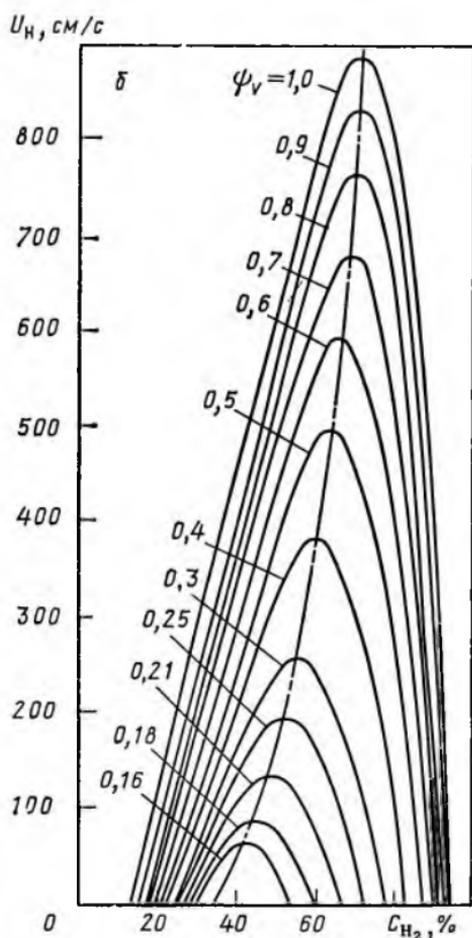
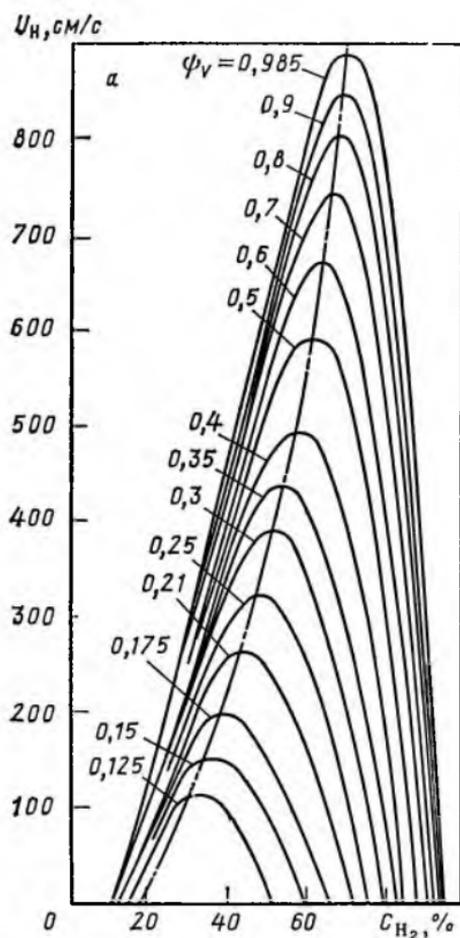


Рис. 6.5. Зависимость нормальной скорости распространения пламени U_n от концентрации водорода C_{H_2} в смесях $H_2 + O_2 + N_2$ (а) и $H_2 + O_2 + CO_2$ (б) при разных концентрациях кислорода в окислителе $\psi_v = O_2/O_2 + N_2$ ($T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа); штрих-пунктирная линия — максимумы U_n [414]

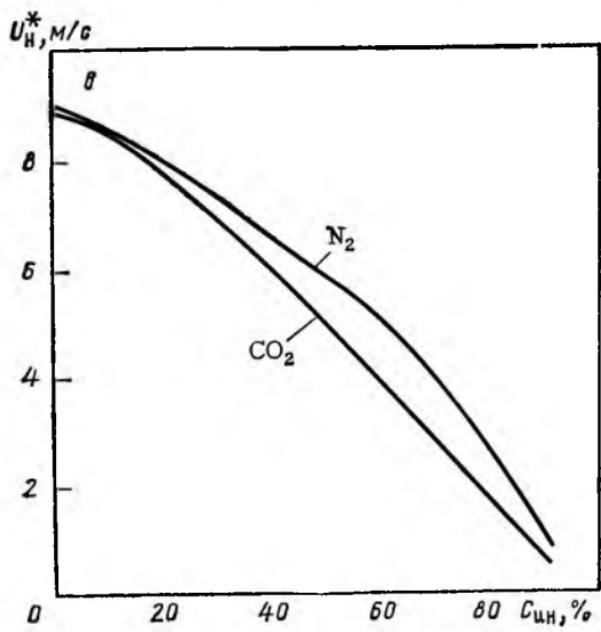
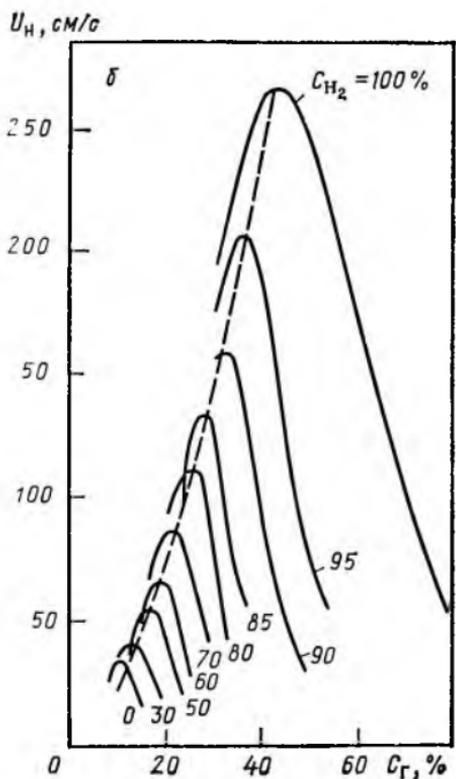
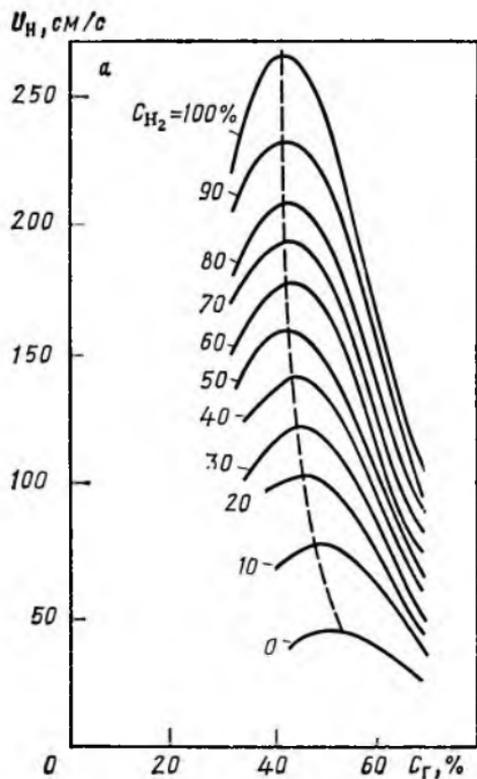


Рис. 6.6. Зависимость нормальной скорости распространения пламени U_n от концентрации горючего C_f в смесях $H_2 + CO + \text{Воздух}$ (а), $H_2 + CH_4 + \text{Воздух}$ (б) и инертного газа $C_{ин}$ в смеси $H_2 + O_2 + \text{ИГ}$ (в) при различном содержании водорода C_{H_2} в горючих $H_2 + CO$ и $H_2 + CH_4$ ($T = 293 \text{ K}$; $P = 0,1 \text{ МПа}$; ИГ — инертный газ) [413]

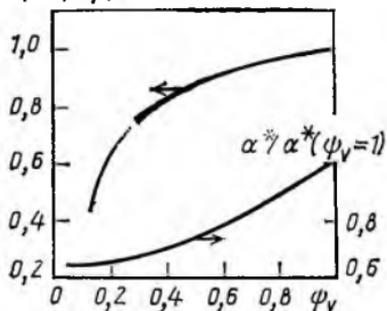
$C_r^*/C_r^*(\psi_v=1)$ 

Рис. 6.7. Влияние концентрации кислорода в окислителе ψ_v на относительную концентрацию водорода $C_r^*/C_r^*(\psi_v=1)$ и относительный коэффициент избытка окислителя $\alpha^*/\alpha^*(\psi_v=1)$, соответствующие максимальной нормальной скорости распространения пламени в смесях $H_2 + O_2 + N_2$ и $H_2 + O_2 + CO_2$ при $\psi_v = 1$; $\alpha^* = 0,80$; $C_r^* = 0,71$; $\psi_v = O_2/(C_2 + N_2)$ или $\psi_v = O_2/(O_2 + CO_2)$

количество газа, сгорающего на единице поверхности фронта пламени, остается приблизительно постоянным».

Массовая скорость горения выражается количеством смеси, сгорающей на единице поверхности фронта пламени в единицу времени. Связь U_n и m выражается соотношением

$$m = U_n \rho, \quad (6.1)$$

где ρ — плотность невоспламенившейся горючей смеси.

Диффузионно-тепловая теория нормального распространения пламени приводит к следующему выражению для U_n :

$$U_n = A (a/\tau)^{1/2}, \quad (6.2)$$

где A — безразмерный коэффициент, зависящий от начальной температуры смеси, температуры пламени и кинетики реакции горения; a — температуропроводность смеси; τ — время химической реакции во фронте пламени.

Обычно нормальную скорость распространения пламени определяют экспериментально: это более надежно.

Существует несколько методов определения нормальной скорости распространения пламени. Наиболее достоверные результаты дает метод, разработанный Д. Паулингом и Н. Эджертоном [412]. Он базируется на измерении скорости распространения плоского пламени, получаемого на специальной горелке. В зависимости от применяемой методики отклонение U_n от наиболее достоверного ее значения может достигать $\pm 20\%$. Точное определение нормальной скорости распространения пламени в сильной степени зависит от условий отвода тепла от стенок реактора (трубы, горелки, бомбы). В этой связи при определении U_n чрезвычайно важно размер горелки выбирать таким, чтобы отвод тепла по ней не оказывал заметного влияния на тепловой баланс зоны горения. Основными факторами, определяющими значение U_n , являются состав смеси, начальная температура и давление.

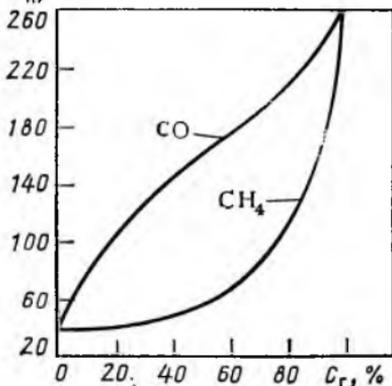
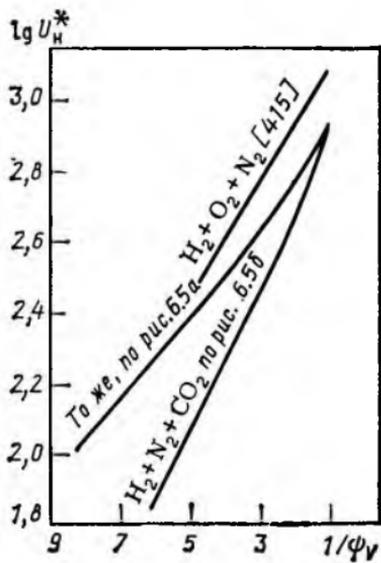
 $U_n^*, \text{см/с}$ 

Рис. 6.8. Зависимость максимальной нормальной скорости распространения пламени U_n^* в смесях $H_2 + CO + B$ и $H_2 + CH_4 + B$ (B — воздух от объемного содержания CO и CH_4 в горючем C_r)

Рис. 6.9. Зависимость логарифма максимальной нормальной скорости распространения пламени $\lg U_n^*$ от обратной концентрации кислорода в окислителе $1/\psi_v$ при $T = 293 \text{ К}$ и $P = 0,1 \text{ МПа}$ [U_n^* — см/с; $\psi_v = O_2/(O_2 + C_{ин})$; $C_{ин}$ — это N_2 или CO_2]



Максимальная нормальная скорость распространения пламени в однородной водородно-воздушной смеси при $t = 20^\circ \text{C}$ и атмосферном давлении равна $U_n^* = 259 \text{ см/с}$; она наблюдается при $\alpha = 0,55$ — $0,60$ (рис. 6.4). На нижнем концентрационном пределе распространения пламени в смеси водорода с различными инертными разбавителями (N_2 , CO_2 и др.) при нормальных условиях предельная массовая скорость сгорания находится на уровне $(6-7) \cdot 10^{-3} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ [413].

Зависимость нормальной скорости распространения пламени и массовой скорости сгорания от концентрации горючего в смеси наиболее просто описывается эмпирическими формулами, предложенными А. С. Предводителевым [413]:

$$U_n = U_{\text{пред}} + A (C_r - C_n) (C_v - C_r), \quad (6.3)$$

$$m = m_{\text{пред}} + B (C_r - C_n) (C_v - C_r), \quad (6.4)$$

где U_n — нормальная скорость распространения пламени, см/с; m — массовая скорость сгорания смеси, г/(см²·с); $U_{\text{пред}}$ и $m_{\text{пред}}$ — предельные минимальные значения скорости; C_r — доля горючего в смеси; C_n и C_v — доля горючего в смеси на нижнем и верхнем концентрационных пределах распространения пламени соответственно; A и B — коэффициенты, определяемые по одной экспериментальной точке.

Экспериментальные данные о скорости распространения пламени в смесях $H_2 + O_2 + N_2$, $H_2 + O_2 + CO_2$, $H_2 + CO + \text{Воздух}$ и $H_2 + CH_4 + \text{Воздух}$ приведены на рис. 6.5 и 6.6. Из этих данных следует, что при обогащении воздуха кислородом максимальная нормальная скорость распространения пламени достигается на более бедных по составу смесях (рис. 6.7). В бинарных горючих смесях правило аддитивности не соблюдается (рис. 6.8).

Функциональная зависимость $\lg U_n^* = f(1/\psi_v)$ близка к линейной (рис. 6.9). В связи с этим для определения нормальной скорости распространения пламени при изменении содержания кислорода в окислителе можно использовать формулу следующего вида [406]:

$$U_n^* = U_0^* \cdot 10^{[B(1/\psi_{v_0}) - (1/\psi_v)]}, \quad (6.5)$$

где U_0^* и U_n^* — соответственно нормальная скорость распространения пламени при ψ_{v_0} и ψ_v ; B — коэффициент, подбираемый по экспериментальным данным.

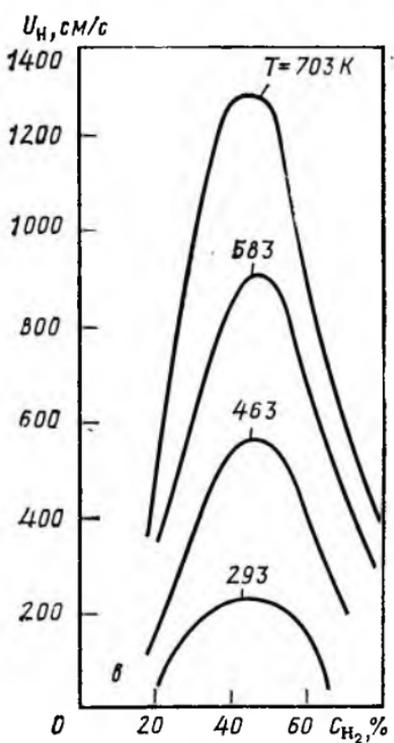
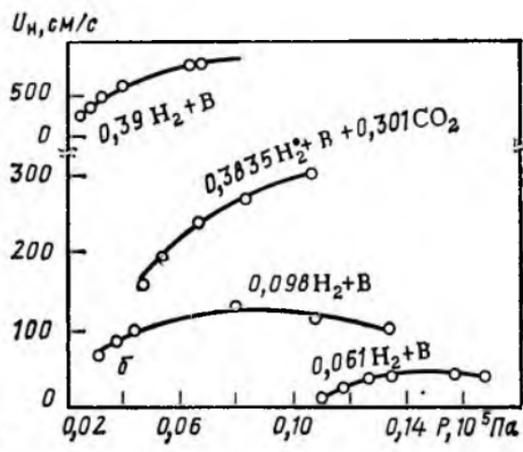
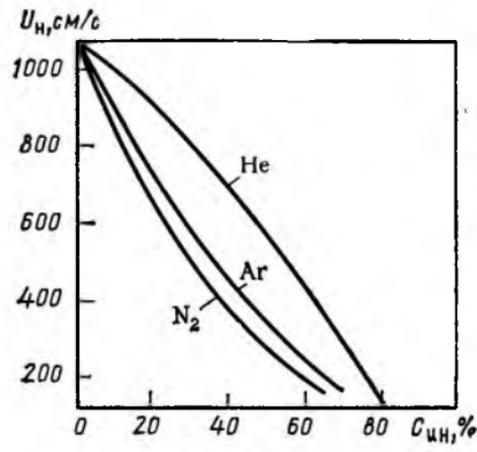


Рис. 6.10. Нормальная скорость распространения пламени U_n при $T = 290$ К и $P = 0,1$ МПа:

a — зависимость от концентрации инертного разбавителя $C_{ин}$ в смеси $H_2 + O_2 + C_{ин}$ при $\alpha = 1$; $C_{ин}$ — это He, Ar, N_2 [416]; b — зависимость от давления P в смеси $H_2 + V$ [413]; v — зависимость от содержания водорода C_{H_2} в смеси $H_2 + V$ (по Пассауэру) [413]; V — воздух

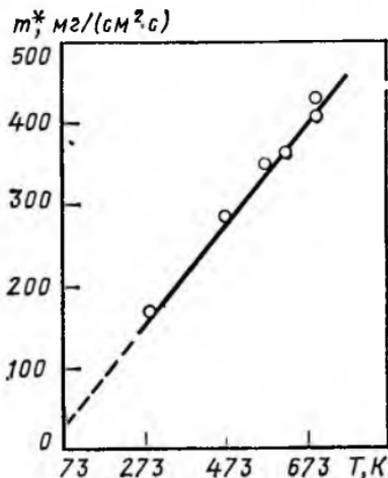
Водородно-воздушные и водородно-кислородные смеси при давлении 0,1 МПа и температуре 20 °С характеризуются следующими значениями нормальной скорости распространения пламени:

Состав смеси	$H_2 + \text{Воздух}$ ($\alpha = 1$)	$H_2 + \text{Воздух}$ (U_n^*)	$H_2 + O_2$ (U_n^*)
Содержание H_2 , % (об.)	29,9	42,0	0,9—1,0 1)
Скорость U_n , см/с	160	267	900

1) Коэффициент избытка воздуха

Введение в горючие смеси инертных разбавителей сопровождается уменьшением нормальной скорости распространения пламени. По флегматизирующему действию на скорость распространения пламени инертные разбавители

Рис. 6.11. Зависимость максимальной массовой скорости сгорания m^* водородо-воздушной смеси от температуры начального подогрева T [413]



располагаются в следующей последовательности: $N_2 > Ar > He$ (рис. 6.10). Нормальная скорость распространения пламени не обладает свойством аддитивности при частичной замене одного инертного разбавителя другим.

Скорость распространения пламени в водородно-воздушных смесях зависит от давления, хотя и не столь существенно, как в углеводородно-воздушных смесях (рис. 6.10).

Данные о влиянии предварительного подогрева смеси на скорость распространения пламени представлены на рис. 6.10—6.12. Как следует из рис. 6.11, массовая скорость сгорания водородно-воздушных смесей прямо пропорциональна абсолютной температуре предварительного подогрева смеси и может быть представлена уравнением вида

$$m = m_{\text{пред}} + (m_0/T_0) (T - T_{\text{пред}}), \quad (6.6)$$

где m , m_0 и $m_{\text{пред}}$ — массовая скорость сгорания смеси при температурах T , T_0 и $T_{\text{пред}}$ соответственно, г/(см²·с).

Если $T \gg T_{\text{пред}}$, то формулу (6.6) можно записать в более простой форме:

$$m \approx m_0 T / T_0. \quad (6.7)$$

Из уравнения (6.7) простым преобразованием получается формула для линейной скорости распространения пламени:

$$U_n = U_0 (T/T_0)^2, \quad (6.8)$$

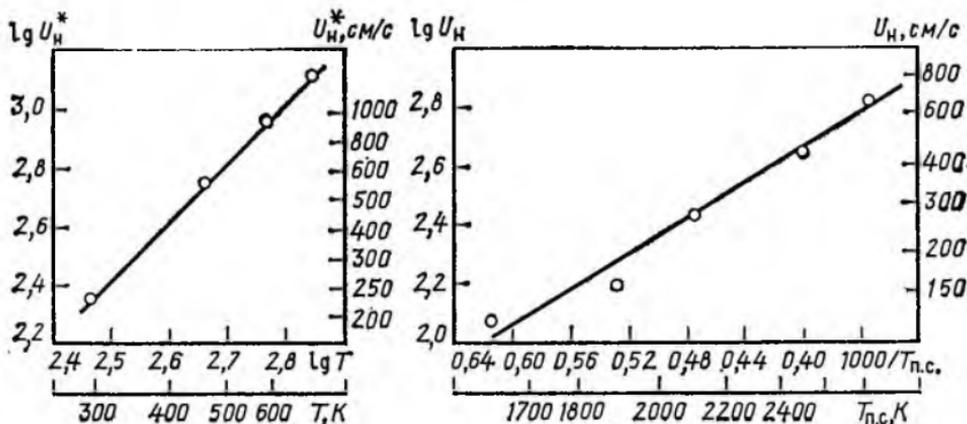


Рис. 6.12. Зависимость логарифма максимальной нормальной скорости распространения пламени $\lg U_n^*$ в водородо-воздушной смеси от логарифма температуры $\lg T$ при $P = 0,1$ МПа [413]

Рис. 6.13. Зависимость логарифма нормальной скорости распространения пламени $\lg U_n$ в смеси $H_2 + O_2 + N_2$ от температуры газа во фронте пламени T_{nc} при $P = 0,1$ МПа [417]

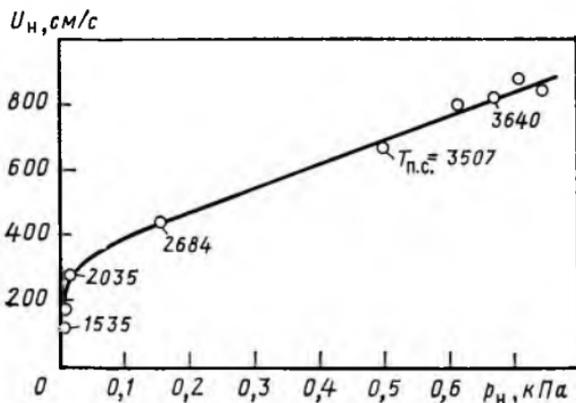


Рис. 6.14. Зависимость нормальной скорости распространения пламени U_n от равновесного парциального давления атомного водорода p_n при $T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа ($T_{п.с.}$ — температура продуктов сгорания) [417]

где U_n и U_0 — нормальная скорость распространения пламени при T и T_0 соответственно, см/с.

Соотношение (6.8) вполне удовлетворительно подтверждается данными, приведенными на рис. 6.12 (точные результаты получаются при показателе степени 2,05).

Анализ экспериментальных данных по влиянию подогрева смеси, проведенный Я. Б. Зельдовичем в предположении, что определяющая температура близка к температуре пламени, показал, что температурное изменение скорости пламени может быть выражено в виде закона типа закона Аррениуса с энергией активации, численно равной вероятным значениям этой величины для рассматриваемых химических процессов. Из этого положения следует, что между $\lg U_n$ и $1/T_{п.с.}$ должна быть примерно линейная зависимость. Экспериментальные данные по водороду (рис. 6.13) подтверждают это положение.

Имеющиеся в литературе данные позволяют утверждать, что при $T_{п.с.} < 2000$ К (т. е. когда диссоциацией продуктов сгорания можно пренебречь) скорость распространения пламени определяется в основном механизмом передачи тепла из зоны химических реакций. При $T_{п.с.} > 2600$ К скорость распространения пламени определяется в основном скоростью диффузии атомного водорода (рис. 6.14). В области $2000 < T_{п.с.} < 2600$ К скорость распространения пламени зависит почти в одинаковой мере как от передачи тепла, так и от скорости диффузии активных частиц: OH, O и H.

Выделенные температурные интервалы, в пределах которых действует тот или иной механизм распространения пламени, являются условными. Точные границы упомянутых интервалов установить затруднительно, так как температура продуктов сгорания и концентрация активных частиц в них взаимосвязаны, а механизмы переноса тепловой энергии и активных частиц математически описываются тождественными уравнениями.

6.5. ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В зависимости от условий воспламенения и герметизации нормальное горение водорода может перейти в детонацию. Детонация — процесс химического превращения вещества, происходящий в очень тонком слое и распространяющийся со сверхзвуковой скоростью (до 9 км/с). Концентрационные пределы детонационного сгорания водорода уже концентрационных пределов

распространения пламени. Для водородно-воздушных смесей при нормальных условиях они составляют 10 % (об.) для нижнего предела и 59 % (об.) для верхнего предела. Эти данные хорошо соответствуют результатам испытаний для трубопроводов и баллонов. Давление во время детонации примерно в 20 раз выше, чем начальное давление; при препятствиях возможно повышение этого давления в 2—3 раза.

В широких пределах концентраций взрыв смеси жидкий водород + твердый воздух невозможен, не говоря уже о детонации. Только достаточно высокие концентрации кислорода приводят к образованию детонирующих смесей.

Переход процесса горения от нормального к детонационному требует определенного времени. Путь, проходимый пламенем за это время, принято называть индукционным расстоянием детонации. Оно обычно определяется экспериментально в длинной цилиндрической трубе при помощи искрового или нагретого проволочного воспламенителя, который располагают на одном из концов трубы. Расстояние от воспламенителя до того места по оси трубы, где фронт пламени впервые достигнет скорости детонации, называется расстоянием индукции. Это расстояние зависит от состава горючей смеси, давления, температуры и концентрации продуктов в газообразной смеси, геометрии ограниченного пространства и энергии источника воспламенения.

6.6. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Под концентрационными пределами распространения пламени понимают предельные концентрации горючего в смеси, при которых еще возможно распространение пламени. Они определяются физико-химическими свойствами горючей смеси, наличием в ней химически активных и инертных добавок, зависят от температуры, давления, теплоемкости компонентов, характеристик реакционного сосуда и т. д.

Различают верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени. Верхний предел соответствует смеси с максимальной, а нижний — с минимальной концентрацией горючего. Пересчет концентраций горючего в смеси (C_n , C_b — % по объему) на коэффициент избытка окислителя (α) и обратно производится по уравнениям

$$\alpha = [(100/C) - 1] / L_M; \quad C = 100 / (1 + \alpha L_M), \quad (6.9)$$

где C — концентрация горючего в смеси, % (об.); L_M — мольный стехиометрический коэффициент, моль окислителя на 1 моль горючего.

Концентрационные пределы распространения пламени сложных горючих смесей зависят от концентрации компонентов и рассчитываются по уравнению

$$\bar{C}_n = 100 / \sum_{i=1}^{i=z} (C/C_n)_i, \quad (6.10)$$

где \bar{C}_n — суммарная концентрация горючего в сложной горючей смеси на нижнем концентрационном пределе, % (об.); C и C_n — концентрация i -го компонента в смеси и на нижнем пределе, % (об.).

Таблица 6.4. Концентрационные пределы распространения пламени¹⁾ в смесях водорода и дейтерия с воздухом и кислородом при $t \approx 25^\circ\text{C}$ и $P = 0,1 \text{ МПа}$ [389, 406, 418]

Смесь	H_2 , % (об.)		D_2 , % (об.)	
	C_{H} (α_{H})	C_{B} (α_{B})	C_{H}	C_{D}
$\text{H}_2 + \text{Воздух}$	<u>4,0 (10,1)</u>	75,0 (0,14)	—	—
	4,1			
	4,2			
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	<u>4,0 (11,1)</u>	94 (0,03)	5,0	95
	4,65			
	4,5			
			4,9	94,7
		95,0	—	—

¹⁾ Наиболее вероятные значения C_{H} и C_{B} подчеркнуты.

Таблица 6.5. Нижний концентрационный предел¹⁾ распространения пламени C_{H} в смесях $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{Воздух}$, $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{Воздух}$ и $\text{H}_2 + \text{He} + \text{Воздух}$ при $t \approx 20^\circ\text{C}$ и $P = 0,101 \text{ МПа}$ [418]

Состав, % (об.)		C_{H} , % (об.)	Условия проведения опыта
H_2	CH_4		
100	0	4,1	Труба: $l = 183 \text{ см}$, $F = 30,48 \text{ см}^2$; распространение пламени вверх
90	10	4,1	
75	25	4,1	
50	50	4,6	
25	75	4,7	
0	100	5,6	
H_2	CO		
100	0	4,1	Труба: $l = 183 \text{ см}$, $F = 30,48 \text{ см}^2$; воспламенение у открытого конца, распространение пламени вверх
75	25	4,7	
50	50	6,1	
25	75	8,2	
10	90	10,8	
0	100	12,5	
100	0	0	Труба: $l = 25 \text{ см}$, $d = 4 \text{ см}$; распространение пламени вниз
63,9	36,1	11,9	
41,5	58,5	13,2	
18,4	81,6	14,7	
0	100	15,9	
H_2	He		
100	0	4,2 (71,5)	Труба: $l = 183 \text{ см}$, $d = 5,08 \text{ см}$; нижний конец трубы открытый, распространение пламени вверх
58,1	41,9	7,1 (76,2)	
27,9	72,1	16,6 (79,2)	
19,3	80,7	24,9 (81,2)	
10,7	89,3	51,3 (80,3)	
8,7	91,3	69,8 (69,8)	

¹⁾ В скобках указан верхний концентрационный предел C_{B} .

Таблица 6.6. Нижний C_H и верхний C_B концентрационные пределы распространения пламени в многокомпонентных смесях при $t \approx 20^\circ C$ и $P \approx 0,1$ МПа [418]

Состав смеси, % (об.)								Пределы, % (об.)	
H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO	O_2	CO_2	N_2	C_H	C_B
32,5	0,1	0	0	0	0	65,4	2,0	13,0	66,0
28,5	45,3	17,4	0,3	2,2	0	1,9	4,4	4,5	21,5
26,9	0,2	0	0	53,2	0	6,4	13,3	9,5	72,0
19,9	2,3	0	0	60,7	0	1,5	15,6	10,0	67,0
7,1	11,8	1,2	2,2	4,4	12,2	3,0	58,1	18,0	66,5
6,2	14,7	0	0	0	0	79,1	0	26,5	38,5
4,9	3,3	0	0	4,3	2,8	13,8	70,9	45,1	70,4
0,2	16,7	0	0	1,1	1,4	6,4	74,2	30,5	41,3
0,2	3,2	0,3	0	0	1,0	16,6	78,7	Негорючая	

Таблица 6.7. Верхний концентрационный предел распространения пламени в водородно-воздушных смесях с инертным газом и расчетная температура пламени [419]

Содержание, % (об.)			Температура пламени, К	Содержание, % (об.)			Температура пламени, К		
инертный газ	водород	воздух		инертный газ	водород	воздух			
Гелий	0	74,56	25,44	1186	Аргон	30	47,62	22,38	—
	10	65,30	24,70	1186		40	38,75	21,26	1140
	20	56,20	23,79	1181	Азот	0	74,62	25,38	1186
	40	37,92	22,08	1172		10,90	64,00	25,10	1176
Аргон	0	74,56	25,44	1186	30	45,11	24,89	1155	
	10	65,53	24,47	1177	40,04	35,36	24,60	1141	
	20	56,48	23,51	1170					

Таблица 6.8. Влияние давления P и состава окислителя на нижний C_H и верхний C_B концентрационные пределы распространения пламени дейтерия и водорода¹⁾ [418]

Давление, P , 10^5 Па	Состав окислителя	Дейтерий		Водород	
		C_H , %	C_B , %	C_H , %	C_B , %
Распространение пламени вверх					
1,01	$O_2 : N_2 = 0,25$	4,9	75,0	3,9	73,0
1,01	100 % O_2	4,9	94,7	3,9	94,2
0,53	$O_2 : N_2 = 0,25$	5,65	—	3,9	—
0,53	100 % O_2	5,7	—	3,9	—
0,53	$O_2 : He = 0,25$	7,4	—	5,8	—
0,53	$O_2 : Ne = 0,25$	4,3	—	3,55	—
0,53	$O_2 : Ar = 0,25$	3,75	—	2,7	—
Распространение пламени вниз					
1,01	$O_2 : N_2 = 0,25$	10,2	75,0	9,1	73,0
1,01	100 % O_2	10,2	94,7	9,1	94,2
0,53	$O_2 : N_2 = 0,25$	11,0	—	9,6	—

Давление, $P, 10^6 \text{ Па}$	Состав окислителя	Деутерий		Водород	
		$C_H, \%$	$C_B, \%$	$C_H, \%$	$C_B, \%$
0,53	100 % O_2	11,0	—	9,5	—
0,53	$O_2 : He = 0,25$	8,4	—	8,1	—
0,53	$O_2 : Ne = 0,25$	7,7	—	7,1	—
0,53	$O_2 : Ar = 0,25$	7,2	—	7,1	—

1) При $P = 0,101 \text{ МПа}$ опыты проводились в закрытой трубе: $l = 45 \text{ см}$, $d = 2,2 \text{ см}$; при $P = 0,0534 \text{ МПа}$ — в закрытой трубе; $l = 80 \text{ см}$, $d = 4,5 \text{ см}$.

Таблица 6.9. Нижний C_H и верхний C_B концентрационные пределы распространения пламени в смеси $H_2 + \text{Воздух}$ в малых сосудах¹⁾ [418]

Размеры сосуда, см		Концентрация H_2 , % (об.)		Состояние конца трубы, у которо- го производится воспламенение смеси	Состояние смеси
диаметр	длина	C_H	C_B		

Распространение пламени вверх

7,5	150	4,15	75,0	з	п
5,3	150	4,19	74,6	о	с
5,0	150	4,15	74,5	з	п
4,8	150	4,00	73,8	о	с
4,5	80	3,90	—	з	—
2,5	150	4,25	73,0	з	п
2,2	45	3,90	73,0	з	н
1,6	96	4,22	71,2	з	—
0,8	96	5,10	67,9	з	—

Распространение пламени горизонтальное

7,5	150	6,5	—	з	п
5,0	150	6,7	—	з	п
2,5	150	6,2	—	о	н
2,5	—	—	71,4	о	—
0,9	150	6,7	65,7	о	н

Распространение пламени вниз

21,0	31	9,3	—	о	н
8,0	37	8,9	68,8 ²⁾	з	н
7,5	150	8,8	74,5	з	п
6,2	33	8,5	—	о	н
6,0	120	9,45	—	о	п
5,3	150	9,0	—	о	с
5,0	65	8,9	71,2	о	—
4,5	80	9,6 ³⁾	—	з	—
4,0	50	8,8	—	з	н
2,5	150	9,4	71,5	з	п
2,2	45	9,1	73,0	з	—
1,9	40	9,45	66,4	з	н
1,6	30	7,7	72,6	з	с
1,4	20	9,8	63,0	з	с

Размеры сосуда, см		Концентрация H_2 , % (об.)		Состояние конца трубы, у которого производится воспламенение смеси	Состояние смеси
диаметр	длина	C_H	C_B		

Распространение пламени по сфере (бомба)

$V, \text{ см}^3$	C_H	C_B		
1000	8,7 ²⁾	75,5 ²⁾	з	н
810	5,0	73,5	з	—
350	4,6	70,3	з	н

1) Обозначения: з — закрытый; о — открытый; н — насыщенная; п — полунасыщенная; с — сухая. 2) При увеличении энергии разряда значения C_B должны возрасти, а C_H — уменьшится. 3) При $P = 0,0533$ МПа.

Данные о концентрационных пределах распространения пламени в смесях водорода и дейтерия с воздухом, кислородом, диоксидом углерода и другими газами приведены в табл. 6.4—6.9 и на рис. 6.15 и 6.16.

Данные о концентрационных пределах распространения пламени при различных содержаниях кислорода и инертных разбавителей в горючих смесях приведены в табл. 6.7 и 6.8, а также на рис. 6.15. Результаты экспериментальных исследований показывают, что обогащение окислителя кислородом всегда сопровождается значительным расширением диапазона взрывоопасных смесей. По флегматизирующему действию инертные разбавители располагаются в следующей последовательности: $CO_2 > N_2 > He \approx Ar$.

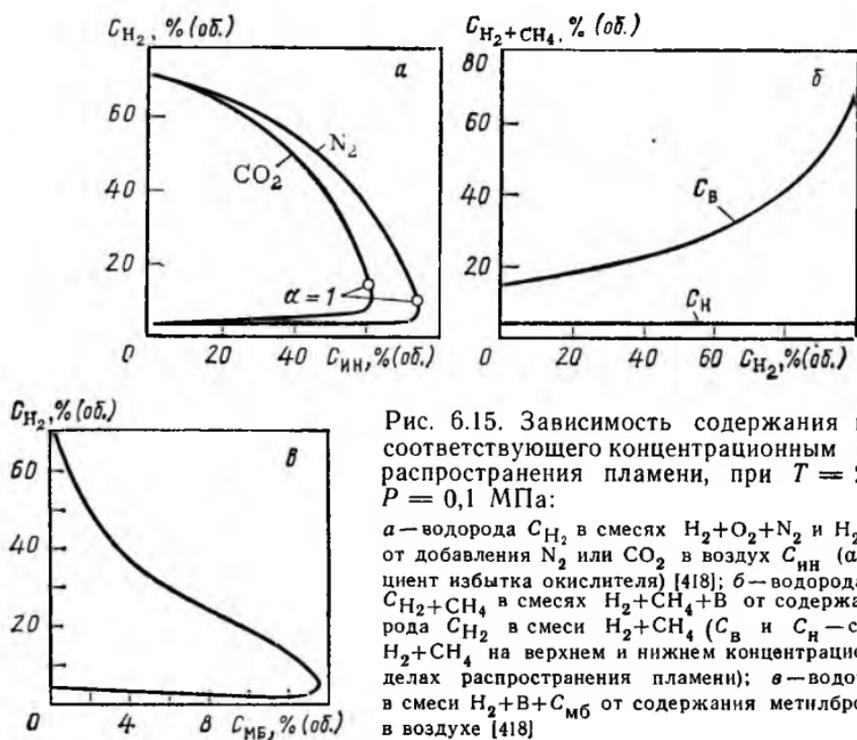


Рис. 6.15. Зависимость содержания горючего, соответствующего концентрационным пределам распространения пламени, при $T = 298$ К и $P = 0,1$ МПа:

а — водорода C_{H_2} в смесях $H_2+O_2+N_2$ и $H_2+O_2+CO_2$ от добавления N_2 или CO_2 в воздух $C_{ин}$ (α — коэффициент избытка окислителя) [418]; б — водорода и метана $C_{H_2+CH_4}$ в смесях H_2+CH_4+B от содержания водорода C_{H_2} в смеси H_2+CH_4 (C_B и C_H — содержания H_2+CH_4 на верхнем и нижнем концентрационных пределах распространения пламени); в — водорода C_{H_2} в смеси $H_2+B+C_{мб}$ от содержания метилбромид $C_{мб}$ в воздухе [418]

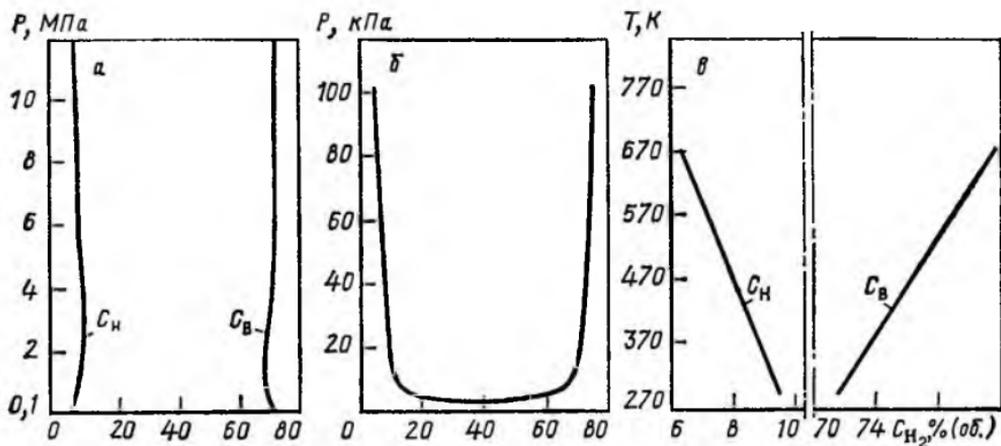


Рис. 6.16. Зависимость содержания водорода C_{H_2} , соответствующего концентрационным пределам распространения пламени в водородно-воздушных смесях:

а, б — от давления P при $T = 298$ К [421]; в — от температуры смеси T при $P = 0,1$ МПа (закрытая труба: длина 150 см, диаметр 2,5 см; распространение пламени вниз; C_B , C_H — верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени)

Чем выше теплоемкость и теплопроводность инертного разбавителя, тем значительнее его флегматизирующее воздействие.

Максимальное взрывобезопасное содержание кислорода при $t \approx 25$ °С и $P = 0,1$ МПа в смесях $H_2 + O_2 + N_2$ и $H_2 + O_2 + CO_2$ составляет соответственно 5,0 и 5,9 % (об.).

Эту характеристику горючей смеси принято называть предельным лимитирующим кислородным показателем. Он, естественно, зависит от свойств инертного разбавителя, температуры, давления и других факторов. Наиболее взрывоопасный состав смеси водорода с воздухом и кислородом соответствует $\alpha > 1$.

Распространение пламени при 20 °С и 0,101 МПа в смеси $H_2 +$ Окислитель невозможно, если в ней содержится N_2 , CO_2 и H_2O соответственно более 94,3, 91,0 и 88,6 % (об.), азота в смеси $N_2 + O_2$ — более 95 % (об.) и CO_2 в воздухе — не менее 58,5 % (об.).

Максимальное давление при взрыве водородно-воздушной смеси наблюдается при концентрации водорода 32,3 % (об.); при этом избыточное (над нормальным атмосферным) давление взрыва достигает 0,739 МПа.

Химически активные присадки могут оказывать существенное влияние на сближение концентрационных пределов распространения пламени. Значительными флегматизирующими свойствами обладают галоиды и их производные (рис. 6.15); воздействие химически активных присадок усиливается при увеличении их молекулярной массы. Например, влияние метилбромид на концентрационные пределы распространения пламени слабее влияния этилбромид. Бромиды и многие другие присадки воздействуют в основном на верхний предел, приближая его к нижнему пределу.

Влияние давления на пределы распространения пламени иллюстрируется данными, приведенными на рис. 6.16 и в табл. 6.8. Минимальное давление, при котором еще возможно распространение пламени в смеси $H_2 +$ Воздух при температуре $t = 23,9$ — $29,4$ °С составляет $P = 1,5$ кПа (бомба $V =$

$= 750 \text{ см}^3$, $Q_p = 8640 \text{ мДж}$, разрядный промежуток $\delta = 2,8 \text{ мм}$) [420]; для водородно-кислородной смеси предельное давление понижается до $0,13\text{—}0,26 \text{ кПа}$. Небольшие добавки N_2 , CO_2 , Ag к смеси приводят к повышению, а He — к понижению минимального давления, при котором еще возможно распространение пламени.

Пределы распространения пламени примерно линейно зависят от температуры смеси, сближаясь при понижении последней (рис. 6.16). Концентрация горючего в смеси на нижнем пределе в зависимости от температуры может быть вычислена по уравнению [406]:

$$C_n = C'_n (T_n - T_c) / (T_n - T'_c), \quad (6.11)$$

где C_n , C'_n — концентрация горючего на нижнем пределе соответственно при температурах T_c и T'_c ; T_n — температура продуктов сгорания на нижнем концентрационном пределе распространения пламени, для водородно-воздушной смеси $T_n \approx 985 \text{ К}$.

Уравнение (6.11) справедливо в широком диапазоне изменения температуры смеси, но оно теряет силу при температурах, близких к температуре самовоспламенения. Повышение температуры смеси вызывает понижение минимального давления, при котором еще возможно распространение пламени.

Данные, иллюстрирующие влияние состояния реакционного сосуда, его размеров и материала стенок, расположения источника зажигания, направления распространения пламени и т. д., приведены в табл. 6.9. Из этих данных (хотя и несколько противоречивых) следует, что диапазон условий существования взрывоопасных смесей расширяется, если воспламенение производится у нижнего конца трубы и пламя распространяется вверх. Чем больше размеры реакционного сосуда (объем бомбы, диаметр трубы), тем слабее его влияние на пределы распространения пламени. Экспериментально установлено, что они слабо зависят от диаметра взрывной трубы, если он больше примерно 50 мм , объем сферы — 2000 см^3 . При уменьшении реакционного сосуда пределы сближаются, сливаясь вместе при некоторых его конечных размерах.

Материал стенок обычно больше оказывает влияние на верхний концентрационный предел распространения пламени, что, по-видимому, связано с участием материала стенок реакционного сосуда в обрыве цепей, которое происходит более эффективно в богатых смесях (по водороду).

Предельный диаметр каналов (щелей), через которые пламя не может распространиться, уменьшается при повышении температуры и давления, при приближении состава смеси к стехиометрическому, уменьшении отношения длины канала к его диаметру. Зависимость предельного диаметра канала (ширины щели) примерно обратно пропорциональна давлению. Гасящее расстояние для водородно-воздушной смеси стехиометрического состава при $t \approx 25^\circ \text{C}$ и $P = 0,101 \text{ МПа}$ равно $\delta = 0,6 \text{ мм}$ (электроды из нержавеющей стали, $d = 3,18 \text{ мм}$, с насаженными на их концы стеклянными дисками диаметром $25,4 \text{ мм}$).

6.7. УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

Воспламенение горючих смесей водорода с воздухом, кислородом и другими окислителями может произойти от различных внешних источников энергии — пламени, нагретого тела, электрических разрядов и др.

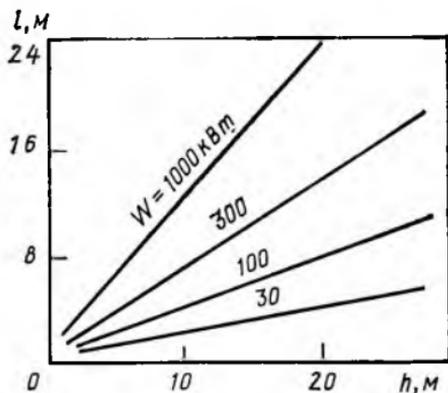


Рис. 6.17. Зависимость максимального расстояния между проводником и передатчиком l , при котором возможно воспламенение водородо-воздушной смеси, от высоты проводника h и мощности передатчика W

Из перечисленных способов наибольшее распространение получило воспламенение горючих смесей от электрических разрядов. Например, при грозе и при коронном разряде даже на большом расстоянии может происходить воспламенение водорода. При взлете самолета с полосы, покрытой синтетическим материалом, может образоваться электростатический разряд с энергией большей, чем необходимо для воспламенения водорода.

Утечки водорода из контейнеров высокого давления или трубопроводов очень часто приводят к воспламенению водорода в результате электростатического разряда, накапливающегося на частицах материала контейнера или трубопровода по мере удаления водорода. Это происходит, в частности, с трубопроводами, которые редко используются; в этих случаях взрыв происходит практически всегда. Взрыва можно избежать, только если отверстие для выхода водорода открывается медленно.

Тип материала частицы также оказывает влияние на воспламенение. Если оксид трехвалентного железа всегда приводит к воспламенению в этих условиях, то гидроксид трехвалентного железа оказывает подавляющий эффект. Вблизи мощных передатчиков также существует опасность воспламенения смесей водород — воздух ввиду того, что металлические конструкции могут действовать как проводники и притягивать высокочастотную энергию. На рис. 6.17 представлена зависимость дистанции воспламенения для смесей водород — воздух от высоты проводника и мощности передатчика.

Так как по воспламеняющей способности внешние источники энергии уступают, как правило, нормальному пламени, то пределы воспламенения смеси по отношению к концентрационным пределам распространения пламени всегда смещены в сторону стехиометрического состава, т. е. $\alpha'_H < \alpha_H$ и $\alpha'_B > \alpha_B$ (где α'_H и α'_B — коэффициенты избытка окислителя в смесях, состав которых соответствует нижнему и верхнему пределам воспламенения). Равенство концентрационных пределов и пределов воспламенения достигается только при мощном источнике зажигания. Склонность смеси к воспламенению характеризуют еще энергией, которую необходимо локально подвести к смеси, чтобы возникший начальный очаг горения вызвал образование стационарного фронта пламени

Значения энергии, необходимой для воспламенения водородно-воздушной смеси при $t \approx 20^\circ\text{C}$, $P \approx 0,101$ МПа, $\alpha = 1$ и оптимальной величине разрядного промежутка, приведены ниже:

Форма электродов	Цилиндрические	Фланцевые
Энергия воспламенения Q_p , мДж	0,02	—
Разрядный промежуток δ , мм	0,03	0,8

Цилиндрические электроды были изготовлены из нержавеющей стали ($d = 3,17$ мм); разрядный промежуток образован двумя полусферами; фланцевые электроды отличались от цилиндрических только наличием на отрицательном электроде диска из нержавеющей стали диаметром 12,7 мм [406].

Влияние состава водородно-воздушной смеси на энергию, необходимую для ее воспламенения при $t = 25^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа, характеризуется следующими данными (труба диаметром 25 мм, распространение пламени вниз):

$C_T/C_{c_{\text{макс}}}$	0,59	0,78	1,00
Q_p , мДж	0,026	0,02	0,02

Нижний концентрационный предел распространения пламени соответствовал отношению $C_H/C_{c_{\text{макс}}} = 0,229$ и температуре продуктов сгорания $T_H = 985$ К.

Зависимость воспламеняющей энергии от концентрации водорода и метана в смеси с воздухом представлена на рис. 6.18. Для смеси 70 % $\text{H}_2 + 30$ % O_2 минимальная воспламеняющая энергия при атмосферном давлении и комнатной температуре равна 0,007 мДж [421].

При подогреве смеси энергия разряда, необходимая для воспламенения, уменьшается; для водородно-воздушной смеси стехиометрического состава при $P = 0,101$ МПа она равна [419]:

T , К	273	298	373
Q_p , мДж	0,032	0,028	0,018

Из этих данных следует, что

$$Q_p \approx Q_0 (273/T)^2, \quad (6.12)$$

где Q_0 — воспламеняющая энергия электрического разряда при $T = 273$ К.

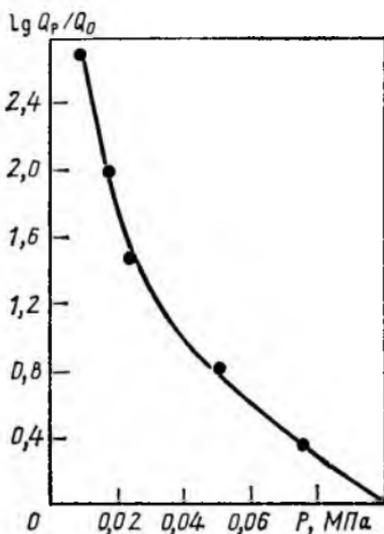
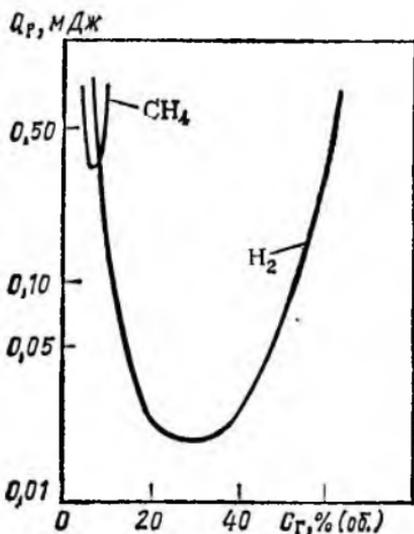


Рис. 6.18. Зависимость энергии воспламенения Q_p от содержания водорода и метана C_T в смесях $\text{H}_2 + \text{B}$, и $\text{CH}_4 + \text{B}$ (B — воздух) при $T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа

Рис. 6.19. Зависимость логарифма относительной энергии воспламенения емкостного разряда $\lg Q_p/Q_0$ при оптимальном составе смеси $\text{H}_2 + \text{B}$ от давления P при $T = 298$ К ($Q_0 = 0,02$ мДж; B — воздух) [422, 423]

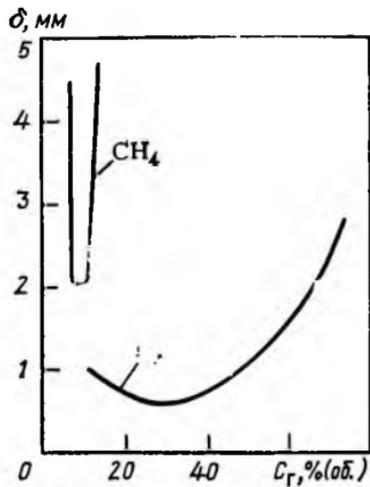


Рис. 6.20. Зависимость гасящего расстояния между электродами δ от концентрации водорода и метана C_g в смесях $H_2 + В$ и $CH_4 + В$ при $T = 293$ К и $P = 0,1$ МПа ($В$ — воздух)

Качественно давление среды влияет на пределы воспламенения так же, как на пределы распространения пламени; также имеется минимальное давление, при котором возможно воспламенение смеси. Энергия, необходимая для воспламенения смеси $H_2 + \text{Воздух}$ оптимального состава, возрастает с понижением давления (рис. 6.19).

Оптимальная величина воспламеняющей энергии электрического разряда при $P \neq 0,1$ МПа может быть вычислена по формуле

$$Q_p = Q_0 / P^n, \quad (6.13)$$

где Q_0 — воспламеняющая энергия разряда при $P = 0,101$ МПа; n — показатель, примерно равный 2,6.

При конструировании и производстве взрывобезопасного оборудования необходимо знать величину максимально допустимого зазора между поверхностями, который предотвращает распространение пламени или искр через этот зазор (щель). Его определяют при зажигании смеси внутри емкости, размещенной в пространстве, заполненном той же смесью. Если при этом смесь во внешнем пространстве не воспламеняется, то такой зазор считается безопасным. Для водородно-воздушной смеси стехиометрического состава при 25°C и $0,101$ МПа безопасными являются щели шириной менее $0,81$ мм.

Важной характеристикой горючей смеси является так называемое расстояние гашения. Это искровой промежуток между двумя плоскопараллельными пластинчатыми электродами, при котором воспламенение горючей смеси подавляется, т. е. более малые промежутки имеют эффект полного подавления искрового воспламенения и распространения пламени. Расстояние гашения зависит от многих факторов, в том числе от концентрации горючего в смеси (рис. 6.20). Абсолютные значения расстояний гашения для водорода значительно меньше, чем для углеводородов. Повышение давления вызывает уменьшение минимального расстояния, более низкие температуры приводят к небольшому увеличению этого расстояния.

В присутствии катализаторов окисление водорода до воды (каталитическое горение) может происходить при низких температурах. На этом свойстве водорода основано применение газоанализаторов с отдельным сжиганием водорода (при температурах около 150 — 300°C). При температуре около 400°C требуются катализаторы на основе благородных металлов, таких, как платина и палладий. В случае использования платины достаточно обычных условий, чтобы вызвать воспламенение водорода. При температурах выше 500°C могут быть использованы катализаторы на основе неблагородных металлов, например на основе тория.

6.8. САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Под самовоспламенением понимают такой процесс, когда при нагревании всего объема горючей смеси до некоторой температуры она воспламеняется во всем объеме без воздействия внешнего источника зажигания.

Температура реагирующей среды $T_{св}$, выше которой в системе возможно самоускорение реакции, называется температурой самовоспламенения, а низшая температура стенок сосуда T_w , при которой в данных условиях для данной горючей среды происходит самовоспламенение, называется температурой воспламенения. Разность $T_{св} - T_w$ отражает саморазогрев системы, предшествующий самовоспламенению. Температура предвзрывного разогрева составляет несколько десятков градусов. Время предвзрывного разогрева горючей смеси называется периодом задержки самовоспламенения.

Температура и период задержки самовоспламенения взаимосвязаны и зависят от состава смеси, свойств окислителя, давления, размеров и состояния реакционного сосуда, адиабатичности процесса самовоспламенения, наличия катализаторов и ингибиторов окисления в горючем и т. п. В связи с этим температуру самовоспламенения горючего нельзя определить однозначно, поскольку она существенно зависит от применяемого метода оценки и нет возможности исключить теплообмен с внешней средой.

Значения температуры самовоспламенения газообразного водорода в смеси с воздухом и кислородом при давлении 0,101 МПа приведены ниже:

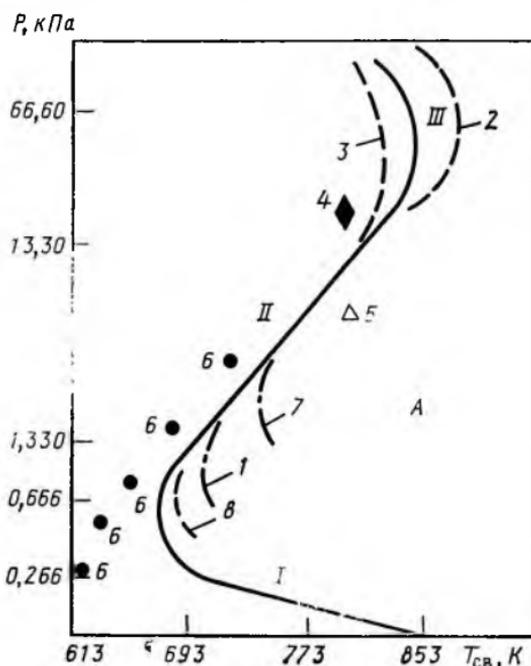
Состав смеси	$H_2 + \text{Воздух}$	$H_2 + O_2$
Температура самовоспламенения, °С	410—630	580—590

Экспериментальные данные о характеристиках самовоспламенения водорода и водородсодержащих смесей приведены на рис. 6.21 и 6.22.

Сводка показателей, характеризующих водород как горючее при нормальных или близких к ним условиях, приведена в табл. 6.10. Каждый из этих показателей в зависимости от особенностей процесса может иметь важное или второстепенное значение.

Рис. 6.21. Пределы самовоспламенения стехиометрических смесей водорода [424]:

A — область взрыва; I — первый предел; II — второй предел; III — третий предел;
 1 — $H_2 + O_2$, диаметр сосуда $d = 7,4$ мм, покрытие стенок — KCl; 2 — $H_2 + O_2$, $d = 9,3$ мм, KCl; 3 — $H_2 + O_2$, $d = 10$ мм, KCl; 4 — водород-аргонный воздух, $d = 7,4$ мм, KCl; 5 — $H_2 + CO_2$, $d = 7,4$ мм, KCl; 6 — $H_2 + O_2$, $d = 7,4$ мм, тетраборат калия; 7 — $H_2 + O_2$, $d = 3,9$ мм, тяжелый хлорид калия; 8 — $H_2 + O_2$, $d = 10$ мм, тяжелый хлорид калия (P — давление, $T_{св}$ — температура само воспламенения)



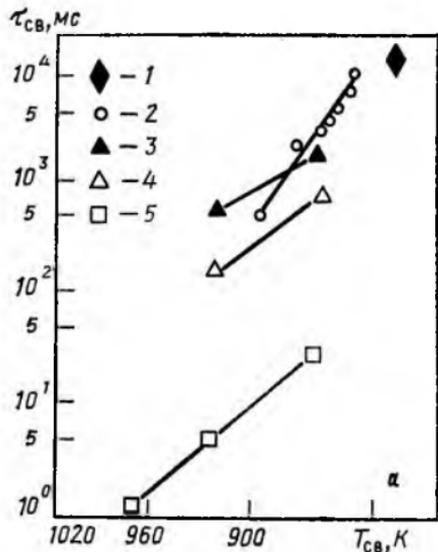


Рис. 6.22. Период задержки самовоспламенения водорода $\tau_{св}$:

α — зависимость от температуры самовоспламенения $T_{св}$ при $P=0,1$ МПа [424]: 1 — H_2+O_2 , $\alpha=1$; 2 — H_2+V (V — воздух), α — неизвестен; 3 — $C_{H_2}=1\%$ (в воздухе); 4 — $C_{H_2}=1,8-2,8\%$ (в воздухе); 5 — H_2+O_2 , α — неизвестен ($P=0,09$ МПа); α — коэффициент избытка окислителя; β — зависимость от содержания водорода C_{H_2} в смеси H_2+V при различных температурах самовоспламенения $T_{св}$ и $P=0,1$ МПа [425, 426]; θ — зависимость от давления P в смеси H_2+V при различных температурах самовоспламенения $T_{св}$ [425, 426]

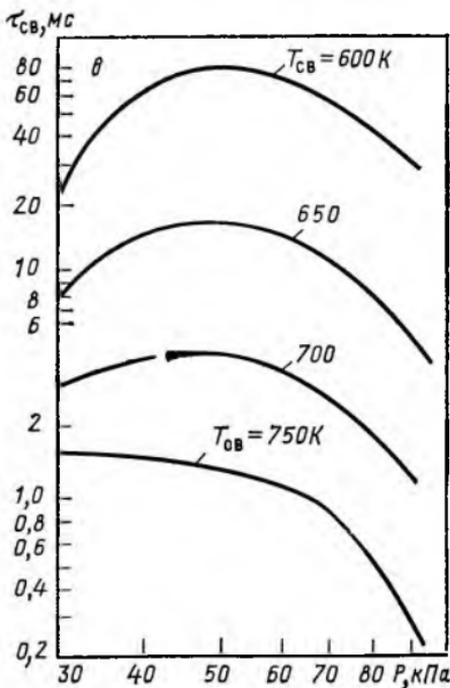
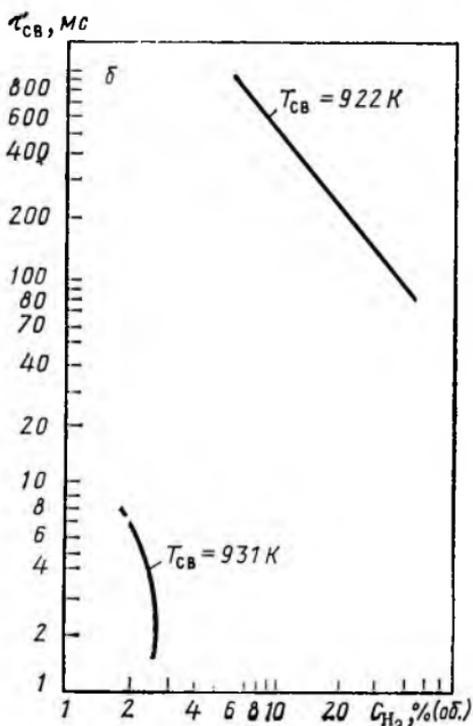


Таблица 6.10. Характеристики горения водорода

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Стехиометрический коэффициент на 1 кг H ₂ :		для водородно-кислородной смеси:	
массовый L ₀ :		нижний C _H (α _H)	3,50
кг воздуха	34,25	верхний C _B (α _B)	94,0
кг кислорода	4,0	Минимальное содержание кислорода в окислителе, при котором еще возможно распространение пламени, % (об.)	5
объемный L _v :		Минимальное давление, при котором еще возможно распространение пламени P _{мин.} Па:	
кг воздуха	2,38	в водородно-воздушных смесях	≈1500
кг кислорода	0,50	в водородно-кислородных смесях	≈150
Содержание водорода в водородно-воздушной смеси стехиометрического состава C _{стех.} % (об.)	29,53	Минимальная воспламеняющая энергия емкостного разряда Q _{мин} при 20 °С и 0,101 МПа, мДж	0,0185
Жаропродуцительность водородно-воздушной смеси стехиометрического состава t _{жар.} °С	2235	Критический градиент скорости для обратного проскока пламени при 25 °С и 0,101 МПа, с ⁻¹	11 000
Температура, °С:		Горящее расстояние δ _{мин} для водородно-воздушной смеси стехиометрического состава при 25 °С и 0,101 МПа, мм:	
пламени смеси при 20 °С и 0,101 МПа:		круглые отверстия	0,64
смесь водорода с воздухом (31,6 % (об.) H ₂)	2045	щели	0,81
смесь водорода с кислородом (73,0 % (об.) H ₂)	2525	Скорость детонационного распространения пламени U _д при 18 °С и 0,101 МПа, м/с:	
самовоспламенения водородно-воздушной смеси при 0,101 МПа t _{св}	510	в воздухе	2055
воспламенения водорода горячей воздушной струей t _v	670	в кислороде	2819
Радиация тепловой энергии пламени в окружающую среду, %	17—25	Концентрационные пределы детонационного горения смесей водород—окислитель при 20 °С и 0,101 МПа, % (об.):	
Степень излучения пламени, фактор эмиссии пламени	0,1	для водородно-воздушной смеси:	
Нормальная скорость распространения пламени смесей водород—окислитель при 20 °С и 0,101 МПа, м/с:		нижний C _H	18,3
максимальная:		верхний C _B	74,0
для смеси с воздухом	2,59	для водородно-кислородной смеси:	
для смеси с кислородом	13,50	нижний C _H	15,5
для водородно-воздушной смеси стехиометрического состава U _H	2,55	верхний C _B	92,9
Концентрационные пределы распространения пламени смесей водород—окислитель (α — его избыток) при 25 °С и 0,101 МПа, % (об.):		самопроизвольного перехода горения водородно-кислородной смеси в детонацию:	
для водородно-воздушной смеси:		нижний C _H	23,0
нижний C _H (α _H)	4,0	верхний C _B	85,0
	(10,10)		
верхний C _B (α _B)	75,0		
	(0,14)		

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Тротиловый эквивалент водорода при НТК 1): на 1 г водорода на 1 см ³ жидкого водорода при НТК на 1 м ³ газообразного водорода при 20 °С и 0,101 МПа	24,0 1,7 2,02	Скорость понижения уровня жидкости в резервуаре при 20 °С и 0,101 МПа, см/мин: от испарения без горения при горении	2,5—5,0 3,0—6,6

1) НТК — температура кипения при давлении 0,101 МПа.

Глава 7

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

7.1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Водород в значительных количествах содержится во многих газовых смесях, например в коксовом газе, в газе, получаемом при пиролизе бутадиена, в производстве дивинила. В табл. 7.1 и 7.2 приведены составы ряда промышленно-важных газов и газовых смесей.

Для извлечения водорода из водородсодержащих газовых смесей используют физические методы выделения и концентрирования водорода.

Низкотемпературная конденсация и фракционирование. Этот процесс характеризуется высокой степенью извлечения водорода из газовой смеси и благоприятными экономическими показателями [427]. Обычно при давлении газа 4,0 МПа для получения 93—94 %-ного водорода необходима температура 115 К. При концентрации водорода в исходном газе > 40 % степень его извлечения может достигать 95 %. Расход энергии на концентрирование H₂ от 70 до 90 % составляет примерно 22 кВт·ч на 1000 м³ выделяемого водорода [428, 429].

Адсорбционное выделение. Этот процесс осуществляется при помощи молекулярных сит в циклически работающих адсорберах. Его можно проводить под давлением 3,0—3,5 МПа со степенью извлечения 80—85 % H₂ в виде 90 %-ного концентрата. По сравнению с низкотемпературным методом выделения водорода для проведения этого процесса требуется примерно на 25—30 % меньше капитальных и на 30—40 % эксплуатационных затрат [428].

Адсорбционное выделение водорода при помощи жидких растворителей. В ряде случаев метод пригоден для получения чистого H₂. По этому методу может быть извлечено 80—90 % водорода, содержащегося в исходной газовой смеси, и достигнута его концентрация в целевом продукте 99,9 %. Расход энергии на извлечение составляет 68 кВт·ч на 1000 м³ H₂ [430, 431].

Таблица 7.1. Примерный состав ряда водородсодержащих газов

Газ	(остав газа, % (ос.))						азот
	водород	метан и его гомологи	олефиновые углеводороды	оксид углерода	диоксид углерода	—	
Газ производства дивинила	80—82	5,5—7,0	4,5	—	8,0—8,5	—	
Газ производства бутадиена	74,6	11,5	—	13,9	—	—	
Синтез-газ производства ацетилена	55—63	5—8	—	27—30	3—5	1,5—2,0	
Коксовый газ	55—62	24—28	1,5—3,0	5—8	2—3	3—5	
Газ кислородной газификации мазута	43—47	0,2—0,3	—	37—46	3—13	0,2—0,3	
Продукт газификации (кислородной) твердых горючих:							
по процессу Lurgi ($P_{\text{взб}} = 2—3$ МПа)	36,2	13,1—14,0	—	14,4	34,0	1,2	
по процессу Winkler ($P = 0,101$ МПа)	40,0	1,5	—	38,0	19,0	1,0	
по процессу Koppers — Totzek ($P_{\text{взб}} = 0,101$ МПа)	29,6	0,1	—	55,9	11,9	2,0	
Продукт подземной газификации угля (на воздухе)	12,5—14,5	1,5—2,5	0,1—0,2	6,5—20	10—30	18—56	
Полукоксый газ	6—18	34	—	7—12	12—15	7—8	
Газ карбидных печей	10—15	0,6	—	60—65	4—6	13	
Колошниковый газ	2—3	0,3	—	28—34	7—10	57—58	
Природный газ	Следы	94—98	0,0—0,4	—	0,1—2	1—4	
Полупутный газ при нефтедобыче	Следы	54—65	22—32	—	—	12—13	

Таблица 7.2. Состав водородсодержащих газов нефтепереработки и нефтехимии 1)

Процесс	Состав газа, % (об.)									
	водород	метан	этан	этилен	пропан	пропилен	бутан + бутилен	другие углеводороды	примеси (CO, CO ₂ , O ₂)	
Платформинг	92,7	2,1	1,3	—	2,0	—	0,3	1,6	—	
Каталитический риформинг бензина	83,8	4,7	5,0	—	3,5	—	2,5	0,5	—	
Дегидрирование бутана	71,6	12,7	—	3,3	—	7,7	3,3	—	1,1	
Пиролиз бензина	24,0	73,0	—	2,0	—	—	—	—	1,0	
Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции	18,8	40,4	20,4	13,5	1,7	5,2	—	—	—	
Каталитический крекинг вакуумного оттона	15,1	41,1	14,3	24,0	1,0	4,5	—	—	—	
Термический крекинг	15,0	42,3	18,5	6,3	5,0	7,7	3,8	1,0	0,4	
Замедленное коксование гудрона	12,0	58,1	20,1	—	4,4	2,2	2,8	0,1	0,3	
Стабилизация, гидроочистка	0,5—1,0	99,0—99,5 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	

2) Методы извлечения: низкотемпературная конденсация, адсорбция, абсорбция, мембранная технология.

Таблица 7.3. Сравнение различных физических методов выделения водорода

Процесс	Относительные эксплуатационные затраты	Содержание H_2 в очищенном газе, % (об.)	Оптимальное содержание H_2 в сырье, % (об.)	Степень извлечения H_2 , %	Необходимость предварительной очистки	Область использования процесса
Низкотемпературное разделение	Умеренные	90—98	30—60	95	Тщательное удаление CO_2 , H_2S и влаги Не требуется	При высокой производительности (500 тыс. $m^3/сут$) При умеренных расходах и требованиях к чистоте H_2
Короткоцикловая безнагревательная адсорбция	Наименьшие	95—98	50	80—85		
Абсорбция	Наименьшие	98 и выше	95	85—90	»	При умеренных расходах и малых примесях в H_2
Диффузия через полупроводниковые мембраны	Большие	99 и выше	Любые	79	Тщательное удаление сернистых соединений	При малых расходах и высоких требованиях к чистоте H_2

Таблица 7.4. Характеристики современных щелочных электролизеров [92]

Показатель	Рабочее давление		Показатель	Рабочее давление	
	0,1 МПа	3—4 МПа		0,1 МПа	3—4 МПа
Плотность тока, A/cm^2	0,15—0,25	0,1—0,2	Рабочая температура, К Содержание электролита КОН, % Выход по току, % Производительность единичного агрегата по водороду, $m^3/ч$	340—360	380—400
Напряжение на ячейке при $I = 0,2 A/cm^2$, В	1,8—2,2	1,75—1,9		25—30	25—30
Потребность в энергии на производство водорода, кВт·ч/ m^3	4,5—5,4	4,2—4,7		99—99,5	100—750

Концентрирование H_2 методом диффузии через мембраны. Процесс основан на избирательной диффузии H_2 по сравнению с другими газами (CO , N_2 , H_2O , CO_2 и др.) через мембраны из палладия и его сплавов или мембраны из полимерных материалов. Концентрация получаемого H_2 достигает 99,99 % [432].

В табл. 7.3 представлено сравнение различных физических методов выделения водорода.

7.2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

Электролиз воды один из наиболее известных и хорошо исследованных методов получения водорода [433]. Он обеспечивает получение чистого продукта (99,6—99,9 % H_2) в одну технологическую ступень. Экономика процесса в основном зависит от стоимости электроэнергии. В производственных затратах на получение водорода стоимость электрической энергии составляет примерно 85 % [434].

Этот метод получил применение в ряде стран, обладающих значительными ресурсами дешевой гидроэнергии. Наиболее крупные электрохимические комплексы находятся в Канаде, Индии, Египте, Норвегии, но созданы и работают тысячи более мелких установок во многих странах мира. Важен этот метод и потому, что он является наиболее универсальным в отношении использования первичных источников энергии. В связи с развитием атомной энергетики возможен новый расцвет электролиза воды на базе дешевой электроэнергии атомных электростанций. Ресурсы современной электроэнергетики недостаточны для получения водорода в качестве продукта для дальнейшего энергетического использования. Если электроэнергию получать за счет наиболее дешевой атомной энергии, то при КПД процесса получения электроэнергии, равном 40 % (в случае быстрых реакторов-размножителей) и КПД процесса получения водорода электролизом даже 80 %, полный КПД электролизного процесса составит $0,8 \cdot 0,4 = 0,32$, или 32 %. Далее, если предположить, что электроэнергия составляет 25 % полного производства энергии, а 40 % электроэнергии расходуется на электролиз, тогда вклад этого источника в общее энергообеспечение составит в лучшем случае $0,25 \times 0,4 \cdot 0,32 = 0,032$, или 3,2 %. Следовательно, электролиз воды, как метод получения водорода для энергоснабжения может рассматриваться в строго ограниченных рамках. Однако как метод получения водорода для химической и металлургической индустрии его следует иметь на технологическом вооружении, поскольку при определенных экономических условиях он может быть использован в крупнопромышленном масштабе [31].

Электролиз с успехом может быть использован на гидроэлектростанциях или в тех случаях, когда тепловые и атомные электростанции имеют избыточные мощности, и получение водорода является средством для использования, хранения и накопления энергии. Для этой цели могут быть использованы мощные электролизеры производительностью до 1 млн. m^3 водорода в сутки. На крупном заводе электролиза воды мощностью 450 т/сут и выше расход электроэнергии на 1 m^3 водорода может быть доведен до 4—4,5 кВт·ч. При таком расходе электроэнергии в ряде энергетических ситуаций электролиз воды даже в современных условиях сможет стать конкурентоспособным методом получения водорода [435].

Для ряда мелких и средних по мощности потребителей водорода электролитический водород даже в самые ближайшие годы может стать конкурентоспособным с жидким и газообразным водородом, доставляемым грузовым транспортом с установок конверсии углеводородов.

Значителен потенциал использования методов электролиза в комбинированных электротермохимических и фотоэлектрохимических процессах, комбинированных с термохимическими.

Электрохимический метод получения водорода из воды обладает следующими положительными качествами: 1) высокая чистота получаемого водорода — до 99,99 % и выше; 2) простота технологического процесса, его непрерывность, возможность наиболее полной автоматизации, отсутствие движущихся частей в электролитической ячейке; 3) возможность получения ценнейших побочных продуктов — тяжелой воды [436] и кислорода; 4) общедоступное и неисчерпаемое сырье — вода; 5) гибкость процесса и возможность получения водорода непосредственно под давлением; 6) физическое разделение водорода и кислорода в самом процессе электролиза. Такие крупнейшие электрохимики мира как А. Н. Фрумкин и И. Бокрис [437, 438] считают технически возможной и подлежащей изучению схему, в которой передача энергии от атомного реактора к потребителю осуществляется не в виде электричества, а в виде водорода. Существо идеи таково, что атомные реакторы находятся на плавучих морских платформах и погружены в воду достаточно глубоко, чтобы обеспечить хороший теплоотвод. Вырабатываемая электроэнергия преобразуется в кислород и водород методом электролиза. Водород передается по трубопроводам на распределительные станции и далее поступает потребителям.

Экономические показатели такого процесса могут оказаться весьма обнадеживающими, если иметь в виду его комплексность: получение наряду с водородом кислорода, опреснение морской воды, получение в процессе электролиза тяжелой воды, морской соли, замена дорогой передачи электроэнергии на дешевый трубопроводный транспорт водорода. Энергетическая схема отвечает новым требованиям: комплексность в использовании сырья, отсутствие нарушений в экологическом равновесии благодаря замкнутости технологической схемы. Во всех процессах получения водорода разложением воды в качестве побочного продукта будут получаться значительные количества кислорода. Это даст новые стимулы его применения. Он найдет свое место не только как ускоритель технологических процессов, но и как незаменимый очиститель и оздоровитель водоемов, промышленных стоков. Эта сфера использования кислорода может быть распространена на атмосферу, почву, воду. Сжигание в кислороде растущих количеств бытовых отходов сможет решить проблему твердых отходов больших городов.

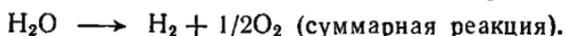
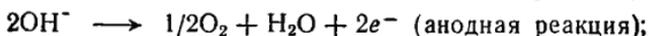
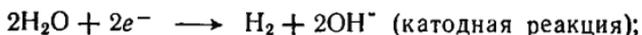
Привлекательна схема комбинации электролиза с использованием полученного кислорода для процесса газификации твердого горючего. Расчеты показывают, что для получения 500 т водорода потребуется всего лишь 370 МВт электрической энергии, остальные затраты энергии падают на уголь, которого необходимо 2700 т. Такой метод использования кислорода, получаемого при электролизе воды, может существенно улучшить экономику самого процесса электролиза.

Еще более ценным побочным продуктом электролиза воды является тяжелая вода — хороший замедлитель нейтронов в атомных реакторах. Кроме

того, тяжелая вода используется в качестве сырья для получения дейтерия, который в свою очередь является сырьем для термоядерной энергетики [439].

7.2.1. Некоторые теоретические основы процесса получения водорода электролизом воды

Если создать в водном растворе электролита, куда погружены два электрода, постоянное электрическое напряжение, которое превышает напряжение разложения воды, то в цепи появится ток и на аноде начнет выделяться кислород, а на катоде — водород, в объемном отношении 1 : 2. При этом будут происходить следующие реакции (в щелочной среде):



Удельная электропроводность очищенной воды незначительна: при 18 °С она составляет $(2 - 6) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Поэтому электролизу подвергают водные растворы сильных кислот или щелочей. Другие электролиты обычно не используют, поскольку они сами разлагаются при электролизе и дают нежелательные побочные продукты. Ввиду существенных коррозионных проблем, возникающих при электролизе кислот, в настоящее время почти все электролизеры используют водные растворы гидроксидов калия и натрия концентрацией 350—400 г/л. Растворы КОН имеют преимущества перед NaOH в силу большей проводимости K^+ против иона Na^+ . Равновесный состав пара над водным раствором КОН ниже, а это означает, что в конечных продуктах электролиза H_2 и O_2 содержится меньше водяного пара. Концентрация КОН соответствует оптимальным значениям плотностей тока. Небольшие примеси к КОН не являются препятствием к его использованию.

Типичные характеристики современных щелочных электролизеров приведены в табл. 7.4—7.6.

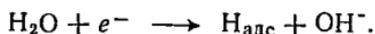
Указанные выше катодная и анодная реакции являются стадийными, причем их механизм зависит от материала электрода, состава раствора, а также величины перенапряжения, температуры и других факторов.

Один из вероятных механизмов катодного выделения водорода из щелочных растворов состоит в следующем. На первой стадии происходит раз-

Таблица 7.5. Некоторые технические показатели современных электролизеров (по литературным данным)

Показатель	Монополярные электролизеры	Биполярные электролизеры	Электролизеры под давлением
Плотность тока, А/см ²	0,1—0,2	0,2—0,4	0,4
Напряжение на ячейке, В	2,04—2,14	1,87—2,10	1,65—1,85
Производительность установки, м ³ H ₂ /ч	До 80 000	До 200 000	До 25 000
Потребность в энергии кВт·ч/м ³	5,0	4,3—4,6	4,5
Температура, К	350—370	350—370	380
Давление, МПа	0,01—0,10	0,01—0,10	До 3,0

ряд молекул воды с образованием адсорбированных на электроде атомов водорода:



Далее происходит реакция так называемой электрохимической десорбции (реакция Гейровского):

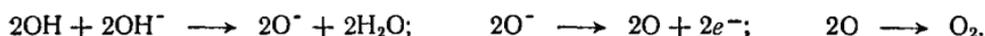


В сумме эти два процесса дают катодную реакцию выделения водорода.

На аноде вероятной первой стадией является разряд гидроксил-ионов с образованием радикалов $\text{OH}\cdot$:



Затем происходит цепочка процессов:



Предложены и другие схемы суммарного процесса, например с участием металла электрода.

Наиболее употребительным электролитом в современных промышленных электролизерах является 25—30 %-ный KOH . Кислые электролиты дают хороший выход по H_2 , однако они ставят очень трудные проблемы в выборе материалов, противостоящих коррозии в серной кислоте.

Электроды в настоящее время изготавливают чаще всего из углеродистой стали; аноды при этом покрывают никелем, а катоды активируют путем нанесения на их поверхность либо серосодержащего никеля, либо металла группы платины.

Содержащаяся в растворе щелочь, как видно из приведенных уравнений, не участвует в разряде, а служит только для переноса ионов. Ее расход (2—3 г на 1 м³ водорода при нормальных условиях) обусловлен уносом с продуктами электролиза. В электролит вводят дополнительно $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2—3 г/дм³); это позволяет уменьшить коррозию стальных деталей электролизера.

Суммарный процесс разложения воды электролизом является процессом, обратным горению водорода. Поэтому теоретическая величина энергии, которая требуется на единицу количества производимого водорода, равна теплоте сгорания водорода. Каждая молекула водорода образуется при

Таблица 7.6. Энергетические характеристики отечественных и зарубежных электролизеров [448]

Тип электролизера (страна)	Напряжение на ячейке, В	Расход электро- энергии на 1 м ³ H ₂ , кВт·ч	Общий КПД электролизера, %
ФВ—500 (СССР)	2,2	5,3	55
СЭУ—20 (СССР)	2,05	4,9	60
Demag (ФРГ)	2,05	4,9	60
	1,88	4,5	65
De Nora (Италия)	2,0	4,9	60
Loncza (ФРГ)	1,8	4,3	70

присоединении двух электронов к двум ионам водорода в растворе, так что существует прямая связь между проходящим током и скоростью производства водорода.

Термодинамика разложения воды в процессе электролиза. Количество электричества, переносимое при получении одного моля вещества, равно nF , где n — количество электронов, участвующих в электродной реакции, F — число Фарадея (96 487 Кл/моль). Если это количество электричества переносится при разности потенциалов $E_{\text{обр}}$, то произведенная работа равна $nFE_{\text{обр}}$. Для изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G = -nFE_{\text{обр}}. \quad (7.1)$$

Подставляя известную величину $\Delta G_{298^\circ} = 237190$ кДж/моль для образования воды, получаем для стандартных условий (давление 0,1 МПа и температура 25 °С)

$$E_{\text{обр}} = \frac{237\,190}{2 \cdot 96\,487} = 1,23 \text{ В}.$$

Общую термодинамику процесса можно изложить [414] следующим образом. Для изобарно-изотермического процесса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (7.2)$$

Напряжение, равное $E_{\text{обр}} = -\Delta G/2F = 1,23 \text{ В}$, необходимо теоретически для разложения воды на кислород и водород, но этот процесс является эндотермическим, поэтому к ячейке должно подводиться тепло, равное

$$Q = T \Delta S = \Delta H - \Delta G. \quad (7.3)$$

Иначе ячейка будет охлаждаться.

Так как $\Delta H_{25^\circ} = 285972$ кДж/моль, то этой величине соответствует напряжение

$$E_{\text{тн}} = \frac{285972}{2 \cdot 96\,487} = 1.48 \text{ В}.$$

При этом напряжении, называемом термонейтральным, процесс разложения воды при 25 °С будет происходить без подвода тепла извне.

Обратимое напряжение в ячейке $E_{\text{обр}}$ представляет собой величину для идеальных условий протекания процесса, не достижимую на практике в результате омических и других потерь. В непрерывных промышленных процессах реальная величина напряжения E колеблется между 1,7 и 2,5 В. Получаемая при этом энергия превращается в тепло (процесс при $E > -\Delta H/2F$ экзотермический). Величину этого тепла ΔQ можно выразить следующим образом:

$$\Delta Q = nF (E - E_{\text{обр}}) \quad (7.4)$$

Таким образом, величина E может быть найдена как

$$E = -(\Delta H - \Delta Q - T \Delta S)/(nF) \quad (7.5)$$

Термический КПД электролизной ячейки $\eta_{\text{т}}$ определяется как

$$\eta_{\text{т}} = \Delta H/(nFE) \quad (7.6)$$

Общий (энергетический) КПД при электролизе можно выразить как

$$\eta_{\text{э}} = \Delta H/W \quad (7.7)$$

где W — общая подведенная энергия (электрическая и тепловая).

Тепловая эффективность электролиза определяется как отношение напряжения ячейки, соответствующего термонеutralному процессу (1,4 В при 25 °С и 0,1 МПа), к фактически действующему напряжению. Это соответствует отношению высшей теплоты сгорания получаемого водорода к величине подводимой электрической энергии.

Расход электроэнергии и воды при электролизе. Расход электроэнергии определяется произведением количества затраченного электричества на напряжение, приложенное к шинам электролизера:

$$W_e = Eq \quad (7.8)$$

где W_e — расход электроэнергии, Вт·ч; E — напряжение, В; q — количество электричества, Кл.

На получение 1 м³ H₂ и 0,5 м³ O₂ при нормальных условиях при теоретическом равновесном напряжении разложения воды 1,23 В расход электроэнергии составит

$$W_T = 1,23 \frac{2 \cdot 26,8}{0,0224} = 2,95 \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

где 26,8 — число Фарадея, выраженное в ампер-часах на моль; 2 — число Фарадей, затраченных на выделение 1 моль H₂; 0,0224 — объем 1 моль водорода при нормальных условиях.

При термонеutralном напряжении 1,48 В потребляется 3,54 кВт·ч на 1 м³ водорода. Реальный расход электроэнергии на современных электролизерах составляет 4,0—4,5 и до 5,5 кВт·ч на 1 м³ H₂. Для получения 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода при нормальных условиях необходимо затратить теоретически 805 г воды. Практически расход воды составляет 820—850 г.

Влияние температуры на процесс электролиза воды. Поглощение тепла в процессе, проводимом при теоретическом напряжении разложения воды 1,23 В, в соответствии с принципом Ле-Шателье приводит к тому, что повышение температуры снижает величину $E_{обр}$, а следовательно, и необходимую электроэнергию. Поэтому, хотя с повышением температуры общие затраты энергии в процессе растут (рис. 7.1), затраты электроэнергии становятся меньше, что повышает общий энергетический КПД процесса. Кроме того, на практике значительно снижается и уровень потерь напряжения.

Напряжение, соответствующее изменению свободной энергии, или «обратимое», изменяется с температурой, как показано на рис. 7.2. Повышение температуры понижает это напряжение до 0,99 В при 730 °С. В то же время, напряжение, соответствующее изменению энтальпии (термонеutralное), лишь

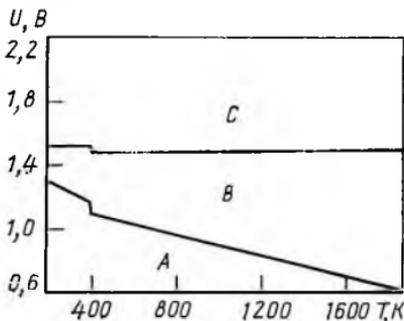


Рис. 7.1. Зависимость потенциала электролизера U , необходимого для разложения воды, от температуры T : А — область, где водород не может быть получен; В — область, где для получения водорода используется электроэнергия и тепло; С — область, где за счет электроэнергии производятся водород и тепло

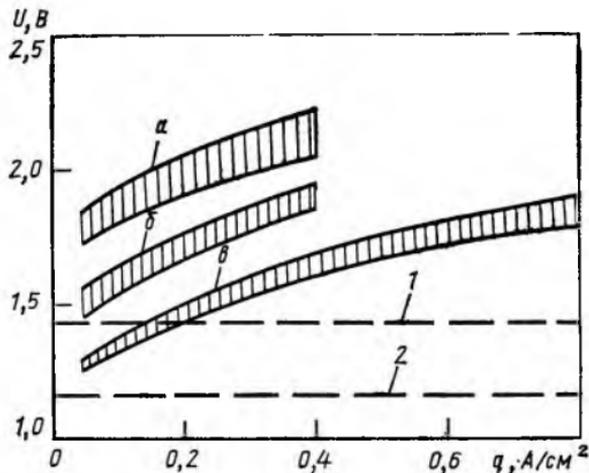


Рис. 7.2. Зависимость напряжения на клеммах водородных электролизеров U от плотности тока q :

a — промышленные электролизеры 1950–1960 гг.; b — электролизные установки 70-х годов; $в$ — опытные электролизеры на начало 80-х годов; 1 — напряжение, соответствующее энтальпии реакции ($-\Delta H$); 2 — напряжение, соответствующее энергии Гиббса реакции ($-\Delta G$)

слегка изменяется с температурой (от 1,47 В при 25 °С до 1,50 В при 300 °С).

Можно идентифицировать области, в которых водород не выделяется (область А), водород получается при поглощении тепла с более чем 100 %-ным выходом по затраченной электроэнергии (область В) и с менее чем 100 %-ным выходом по затраченной электроэнергии с выделением тепла (область С).

Кубашевский [962] дает формулу связи между ΔG для водяного пара и температурой в интервале температур 0–1000 °С:

$$\Delta G = (-246,46 + 0,0548T) \text{ кДж/моль.} \quad (7.9)$$

Значения ΔG в кДж/моль при различных температурах составляют: при 175 °С — 222, при 227 °С — 219, 727 °С — 192, 1000 °С — 177 [963].

При повышении температуры уменьшается не только теоретическая величина напряжения разложения воды, но и реальная, так как увеличивается скорость электродных процессов и соответственно уменьшается перенапряжение (см. ниже) как на катоде, так и на аноде. В результате при высокотемпературном электролизе достигается значительная экономия электроэнергии. Основная трудность, однако, заключается в высоком омическом сопротивлении используемого в этих условиях твердого электролита, вследствие чего соответствующие электролитические ячейки работают (при 900 °С) при напряжении около 1,5 В. Расход электроэнергии падает при 1000 °С до 3 кВт·ч на 1 м³ водорода при нормальных условиях.

Электролиз воды под давлением. В 1927 г. Нагерат открыл благоприятное влияние давления на электролиз воды. С теоретических позиций необходимо рассмотреть влияние давления на потенциал разложения, проводимость электролита и перенапряжение электродов. Изменение обратимого потенциала газового электрода с давлением дается уравнением Гельмгольца:

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (P/P_0), \quad (7.10)$$

где E_0 и E суть потенциалы при давлениях P_0 и P , а $(RT/nF) \ln P/P_0$ выражает собой прирост потенциала вследствие изменения давления ($P - P_0$).

Таким образом, если пренебречь изменением перенапряжения, то в случае, когда водород производится при давлении, отличном от атмосферного, требуется дополнительная электрическая работа $2,3RT \lg P$, где P — давление (10⁵ Па) внутри ячейки. Эта дополнительная работа составляет при темпе-

ратуре 25 °С и давлении 2 и 10 МПа соответственно 11,6 и 17,3 кДж, а при 727 °С 38 и 56 кДж [962].

Перспективны разработки электролиза под давлением, где расход электроэнергии составляет 3—4,2 кВт·ч на 1 м³ водорода со степенью чистоты 99,1—99,8 %.

За рубежом появились электролизеры, работающие под давлением, отличающиеся высокой компактностью. Удельный объем электролизеров производительностью 4 т водорода в сутки различных фирм-изготовителей приводится ниже [441]:

Фирма (изготовитель или разработчик)	Удельный объем электролизера, м ³ /т	
Norsk Hydro (Норвегия)	75,0	
Lurgi (ФРГ)	34,0	
University of Oklahoma (США)	2,9	} Опытные образцы
General Electric Co. (США)	0,9	

Производственной и конструктивной мотивировкой создания промышленных электролизеров, работающих под давлением, является: понижение удельной потребляемой мощности и повышение рабочей температуры электролиза; при этом энергия компрессии газа до давления электролиза является по существу бесплатной. Создается экономия в стоимости компрессии газа, в габаритах аппаратов для сушки и хранения газа, в размерах самого электролизера. Хотя, как было указано выше, разность обратимых потенциалов электродов повышается с давлением, понижение содержания в объеме газов и более высокие действующие давления приводят к понижению перенапряжения, поэтому в сумме получают обычно понижение напряжения ячейки. Этот реальный выигрыш в эффективности требует, однако, повышения стоимости сосудов, выдерживающих заданные давления, или необходимости применения специального оборудования. В электролизерах высокого давления поддерживается давление 2,1 МПа, но исследуется электролиз под давлением 10—20 МПа [442].

Плотность тока, перенапряжение, материалы электродов и диафрагм в процессе электролиза воды. Плотность тока, протекающего через ячейку, определяет скорость выделения водорода на единицу поверхности электрода и, таким образом, является важным фактором в определении удельной стоимости оборудования для данной скорости получения водорода. И эффективность, и удельная стоимость могут меняться при простом изменении эксплуатационных параметров ячейки. Таким образом, имеется ряд характеристик — действующее напряжение (эффективность), скорость выделения водорода (ток) и капиталовложения, которые зависят от индивидуальной вольт-амперной характеристики данного типа электролизера.

Как было показано выше, теоретическое напряжение разложения воды, вычисленное из термодинамических данных, равно 1,23 В при атмосферном давлении и температуре 25 °С. Напряжение выше теоретического необходимо, чтобы реакция протекала с заметной скоростью. Эта величина «избыточного» напряжения по сравнению с теоретическим напряжением разложения обычно называется перенапряжением.

Общее перенапряжение складывается из следующих частей: омическое падение напряжения в электролите и диафрагме; падение напряжения на электродах и контактах;

перенапряжение выделения водорода и кислорода на электродах; концентрационная поляризация.

Омическое падение напряжения определяется уравнением

$$\Delta\varphi_{\text{ом}} = IR, \quad (7.11)$$

где R — сопротивление электролита и диафрагмы; I — ток.

Связанные с этим затраты электроэнергии равны

$$W_{\text{ом}} = I^2R \quad (7.12)$$

и выделяются в процессе в виде тепла.

Развитие техники электролиза связано со снижением омических потерь, например путем повышения температуры процесса, использования соответствующих диафрагм, электролитов с высокой проводимостью, уменьшением расстояния между электродами.

Уменьшение падения напряжения на электродах и контактах обеспечивается выбором соответствующих материалов и малой коррозионной активностью электролита.

Перенапряжение водорода на катоде сильно зависит от материала этого электрода и возрастает при увеличении плотности тока (эта зависимость впервые установлена Таффелем еще в 1905 г.):

$$\Delta\varphi = a + b \lg i, \quad (7.13)$$

где i — плотность тока (общий ток, деленный на истинную площадь поверхности электрода); a и b — константы, зависящие от материала электрода и состояния его поверхности, от температуры и других факторов. Так, перенапряжение водорода на платине при низких плотностях тока стремится к нулю, а на никеле остается не ниже 0,4 В. Аналогичное выражение справедливо и для кислородного перенапряжения. Чтобы снизить эти перенапряжения, необходимо использовать соответствующие электродные материалы (или материалы для обработки поверхности электродов), увеличивать истинную поверхность электродов, например, используя высокопористые материалы или подвергнув электрод обработке, повышающей пористость. Этим достигается увеличение реальной поверхности без увеличения общего размера ячейки.

Наряду с этим, возможно использование каталитических добавок. Механизм их действия состоит в образовании комплексов с материалом электродов, облегчающих процесс адсорбции ионов, в результате чего снижается перенапряжение.

Целью использования катализатора является ускорение электродной реакции на самой поверхности электрода. Некоторые электроды объединяют в себе оба подхода (применяется катализатор с сильно развитой поверхностью). Преимущества каталитических электродов связаны с повышением скоростей реакций, возможностью применения более высокой плотности тока и, соответственно, меньших размеров ячейки для данного выхода водорода. Следует отметить, что эффективность большинства известных катализаторов для кислородного электрода мала. Концентрационная поляризация, связанная с обеднением приэлектродных зон разряжающимися ионами, в случае электролиза воды обычно незначительна.

Таким образом, общие требования к электродным материалам: низкое перенапряжение; большая поверхность; каталитическая активность; корро-

зионная стойкость; длительная работоспособность. Поэтому исследования в области создания электродных материалов направлены на снижение перенапряжения, создание активированной поверхности, нахождение оптимальных каталитических добавок, на снижение стоимости электродов путем изготовления их из дешевых материалов (неблагородных металлов).

При применении дорогостоящих электродов ячейка должна работать при повышенных плотностях тока, чтобы удельные капитальные вложения не превышали экономически оправданных пределов. При повышенных плотностях необходимы более высокие потенциалы, поэтому выигрыш до некоторой степени сокращается.

Влияние материала электродов, диафрагм и катализаторов на процесс электролиза воды. С целью повышения реальной эффективности процесса электролиза, ускорения электрохимических реакций действующие потенциалы могут быть понижены для данного тока использованием электродов, несущих каталитически активные металлы или подвергнутых обработке, повышающей их пористость. Основной целью подобной обработки электродов, структуры их поверхности является увеличение реальной поверхности электрода без увеличения общего размера ячейки.

В предыдущем разделе изложен механизм действия каталитических добавок к материалам электродов.

Следует подчеркнуть, что структура поверхностей электродов зависит не только от состава каталитических добавок, но и от методов их приготовления и нанесения на поверхность, а также от методов предварительной обработки и активации самой поверхности электродов. Только при правильном выборе этих методов, четком соблюдении условий подготовки электродов и нанесения добавок можно рассчитывать на существенное ускорение электродных реакций, что в конечном итоге приведет к снижению потенциала разложения воды.

Для разделения полученных в процессе электролиза газообразных продуктов электролит и газовое пространство электролизера разделяют газонепроницаемой диафрагмой на анодное и катодное пространство. Это простое по конструкции устройство обеспечивает одно из наиболее важных преимуществ электролиза. Диафрагмы проницаемы для ионов H^+ и OH^- и в малой степени влияют на внутреннее сопротивление ячейки. Коррозионная и температурная стойкость, малый размер пор — требования, предъявляемые к материалам для изготовления диафрагм (мембран). Современные диафрагмы обычно изготавливают из асбеста, однако их выполняют и на основе пластических масс.

Энергозатраты в современных процессах электролиза воды. В современных промышленных процессах электролиза воды вследствие необратимых потерь напряжение на электродах практически превышает теоретическое (1,7 В) и составляет 1,8—2,9 В. Если в двухполюсных электролизерах процесс протекает при нормальном давлении и при плотностях тока от 500 до 2500 A/m^2 (0,2—1,0 $m^3 H_2/m^2$ поверхности электрода в час), то для производства 1 $m^3 H_2$ требуется 4,3—4,6 кВт·ч электроэнергии.

В серийных электролизерах высокого давления (до 3,0 МПа) величина потребляемой энергии составляет 4,5 кВт·ч/ $m^3 H_2$. Однако при КПД электролиза 85 % расход электрической энергии составит примерно 3,5 кВт·ч/ $m^3 H_2$, или 39 тыс. кВт·ч на 1 т водорода [443]. На рис. 7.2 [440] приведены

характеристики водородных электролизеров 50—60-х годов, 70-х и начала 80-х годов.

По имеющимся данным в настоящее время [444] электролизеры фирмы Electric Power Development, работающие при высоких температуре и давлении, имеют КПД 90 %, электролизеры фирмы General Electric Co. — с твердым полимерным электролитом и фирмы Teledyne (щелочная ячейка) имеют КПД до 90 %. Высокотемпературные электролизеры, разрабатываемые в ФРГ и работающие при температуре 1170 К, имеют КПД, приближающийся к 100 %. Все это дает основание полагать, что электролизеры в сочетании с высокотемпературными топливными элементами дадут возможность решить ряд крупных задач в области энергетики, и, в частности, задачу создания мощных аккумулирующих установок с топливным элементом [440].

В настоящее время используют промышленные ячейки двух типов: ячейки монополярного танк-типа и биполярные фильтрпрессного типа. Монополярный электролизер представляет собой, в сущности, ряд параллельно соединенных ячеек, тогда как биполярный электролизер состоит из серии ячеек. Электролизеры обычно работают при температурах 330—350 К и атмосферном давлении, при этом их электрическая эффективность составляет 54—64 %, что соответствует напряжению 1,90—2,25 В на ячейку. Монополярная ячейка обычно работает при плотностях тока примерно 1100—1600, биполярная — 1600—2100 А/м². Ячейки служат более 20 лет.

В стандартных электролизерах используют никель для обоих электродов, хотя на кислородном электроде он превращается, по крайней мере на поверхности, в оксид никеля. Никель можно использовать до температуры 420 К, при температурах свыше 500 К оксид никеля активен по отношению к щелочи. Платина является дорогим, но весьма эффективным электродным материалом (ввиду ее хороших электрокаталитических свойств и высокого сопротивления коррозии). Она работает «на кислородном электроде» только с очень тонким оксидным слоем и является более хорошим проводником, чем никель, при низких температурах. Ее можно использовать в виде очень тонкого слоя (2—10 г/м²). Она особенно необходима в случае высоких температур в ячейке с кислым или щелочным электролитом, где высокое коррозионное сопротивление может оказаться существенным.

При обычных, широко используемых в промышленной технике методах электролиза воды, электролиз проводят при температуре от 60—70 °С до 80—85 °С и плотности тока 1200—2500 А/м². Энергозатраты при этом [445, 446] колеблются в зависимости от температуры процесса, используемого давления, качества электродов, конструкции электролизера, использования тепла процесса и ряда других факторов в пределах 4,5—5,2 до 6 кВт·ч/м³ H₂; КПД электролиза достигает в современных установках 61 %. На получение 1 м³ H₂ расходуется практически 0,9 л воды.

Исследования последних лет показывают возможность поднять выход по затраченной электроэнергии до 70—80 % и даже до 90 % путем резкого снижения необратимых потерь.

Технические показатели современного электролитического генератора водорода [447]. Генератор водорода мощностью до 1,6 т/сут спроектирован фирмой Teledyne Energy с применением ЭВМ.

Работа водородной установки основана на электролизе 25 %-ного раствора гидроксида калия в электролизном блоке типа фильтрпресс. Водород

получают под давлением 0,8 МПа, отделяют от электролита, подвергают каталитической обработке для удаления следов кислорода и высушивают в системе молекулярных сит. Номинальная производительность электролизного блока 1,25 т/сут, но установка способна выдавать от 32 до 145 % номинальной производительности. Если требуется большее количество газа, то нужно иметь несколько блоков, которые могут работать с одним комплектом вспомогательного оборудования. Установка полностью автоматизирована. Регистрирующие приборы полностью обеспечивают возможность контролировать работу установки. Все сосуды и трубопроводы изготовлены из нержавеющей стали. Электролизный блок включает также систему для получения кислорода.

Обычно стоимость электролизного блока составляет от 55 до 65 % стоимости материала всей установки. Наибольшая доля стоимости электролизного блока приходится на электроды и рамы (по 26 %).

Общая стоимость установки складывается из следующих составляющих: установка собственно электролиза 55—65 %; установка для выпрямления тока — 25—32 %, попутные агрегаты (насосы, трубопроводы, теплообменники и т. д.) 3—6 %; монтаж установки 5—9 %.

Удельные затраты на установку малой производительности примерно в 5 раз выше, чем на установку большой производительности.

7.2.2. Новые возможности получения водорода методом электролиза воды

В развитии производства водорода методом электролиза воды, начиная со второй половины 60-х годов, в частности, в связи с использованием техники электролиза для космических целей [449], наметились новые возможности [435, 450, 451, 452, 453]: 1) ведение электролиза воды при повышенных температурах (400—1300 К); 2) использование в процессе электролиза высоких давлений (от 1—3 МПа до 20 МПа); 3) активация и увеличение поверхности электродов с целью снижения перенапряжения и интенсификации процесса электролиза; 4) уменьшение расстояния между электродами до непосредственного контакта с диафрагмой; 5) создание конструкций электролизеров с твердыми ионопроводящими высокополимерными электролитами ТВЭ; 6) интенсификация процесса электролиза путем повышения плотности тока на электродах; 7) создание конструкции парофазных электролизеров с твердым электролитом и 8) укрупнение единичных аппаратов.

Конкурируют, в основном, три рассмотренных ниже направления в разработке технологии электролиза.

Электролиз водных растворов щелочи под давлением. Концентрированный водный раствор щелочи подвергают электролизу при температуре вплоть до 430 К. Для предотвращения кипения и потерь воды за счет испарения электролиз проводят под высоким давлением. Повышение температуры позволяет снизить напряжение в электролизере.

Электролиз с электролитом в виде твердого полимера. Отличительной особенностью этого метода является то, что в качестве электролита используют ионообменную мембрану. Мембрана может быть очень тонкой, например 0,1 мм, что значительно снижает омические потери. Этот вид электролиза наилучшим образом проходит при повышенной температуре (390—420 К)

и под давлением (вплоть до 20 МПа). Основные технические проблемы связаны с химической стойкостью материала анода, который испытывает сильное корродирующее воздействие.

Электролиз при высокой температуре. По этому методу электролизу подвергают водяной пар при температуре 900—1300 К в электролизере с оксидно-циркониевой керамикой в качестве электролита. Такой метод электролиза был осуществлен в 1966 г. [454]. Керамика в электролизере служит проводником ионов кислорода и действует как мембрана и электролит одновременно. Преимущества этого метода в малых омических потерях и в отсутствии перенапряжения. В этом случае выбор материалов для мембран является основным решением при создании процесса высокотемпературного электролиза. Технические сложности связаны с тем, что при температуре ведения процесса (около 1100 К) всегда образуется смесь водорода и водяного пара. В настоящее время эта смесь может быть разделена только путем охлаждения и конденсации, трудно осуществимой на практике. Кроме того, существуют проблемы, связанные с работой материалов при высокой температуре.

Электролиз воды с использованием твердых высокополимерных электролитов. Чтобы работать при повышенных плотностях тока и понизить омические потери, в современной электрохимической технологии используют возможность нанесения электролита на мембраны-носители. Эти мембраны можно сделать достаточно тонкими с тем, чтобы расстояния между электродами были предельно малыми для повышения производительности установки. Электролизеры такого типа позволяют работать при повышенных температурах и давлениях. В качестве адсорбентов можно использовать полимеры типа тефлона. В таких системах не используют никаких кислот или щелочных добавок [455].

Американская фирма General Electric изучила некоторые твердые электролиты типа высокополимерных смол (фторированные сульфокислоты), которые при насыщении водой проницаемы для ионов гидроксония и обладают низким электрическим сопротивлением (удельное сопротивление порядка 0,15 Ом·см). Условия электролиза следующие: плотность тока $(1-2) \cdot 10^4$ А/см² (1 е. в 5—10 раз больше общепринятой в промышленном электролизе), температура электролиза 390 К, давление до 20 МПа. Продолжительность работы подобного электролита по заявлению фирмы 30—40 тыс. ч. Таким образом, установка с твердым высокополимерным электролитом отличается большой долговечностью и как следствие — резким снижением расходов на ремонт.

Электролит представляет собой пластину толщиной 0,25—0,5 мм. В таком электролите отсутствуют свободные кислоты или основания; ионная проводимость обеспечивается лишь за счет подвижности гидратированных ионов водорода. Эти ионы движутся через слой электролита, переходят от одной сульфокислотной группы к другой, поэтому концентрация кислоты в электролите остается постоянной. Вода на аноде разлагается с образованием кислорода, ионов водорода и электронов. Ионы водорода диффундируют через твердый полимерный электролит и попадают на катод. Электроны проходят через внешний контур и достигают водородного электрода, где осуществляется рекомбинация водородных ионов и электронов с образованием молекул водорода.

Схема электродных реакций на полимерной мембране представлена на рис. 7.3. Электроды не должны быть стойкими против кислот или щелочей, так как электролит адсорбируется на мембране. В качестве материала для катода можно использовать платиновую чернь, а для анода — металлооксидный катализатор. Некоторые технические показатели процесса: плотность тока 1,1—2,0 А/см²; напряжение 1,78—1,85 В; потребление энергии 3,9—4,0 кВт·ч/м³ H₂; давление 0,2—6,0 МПа, температура 120 °С.

Преимущества полимерных электролитов проявляются в следующих особенностях электролиза: 1) электролитическая ячейка может работать при высоких перепадах давления и высоких давлениях генерирования водорода; 2) концентрация электролита постоянна и сам электролит находится в стационарном состоянии (отсутствует циркуляция электролита), он остается неизменным в процессе эксплуатации; 3) в системе отсутствуют циркулирующие агенты (кислоты или щелочи), вызывающие коррозию технологического оборудования; 4) снижается расход электроэнергии на электролиз — до 4—4,5 кВт·ч/м³ H₂ [456]; 5) простота конструкции электродов, которые представляют собой тонкие слои платиновой черни, нанесенные с одной и другой стороны пластины полимерного электролита.

Разработка способов получения водорода электролизом воды при высоких температурах с использованием твердых полимерных электролитов направлена на достижение высокой эффективности процесса: КПД ≥ 85 % при сроке службы электролитических ячеек более 40 000 ч и всей установки в целом более 20 лет. Уже разработаны ячейки, которые при рабочей температуре 420 К имеют срок службы 5000 ч при плотности тока ≈ 10⁴ А/м², 700 ч при 2·10⁴ А/м² и 400 ч при 3,2·10⁴ А/м². При стоимости электроэнергии 1 цент/кВт·ч стоимость водорода на таких установках оценивается в 25 долл. за 4,1·10⁶ кДж (1 Гкал) и 18,8 долл. с учетом стоимости кислорода [441].

Электролиз с твердым полимерным электролитом пока протекает при температуре порядка 380 К. Однако не прекращаются попытки создания неорганических электролитов для рабочих температур порядка 620 К и выше.

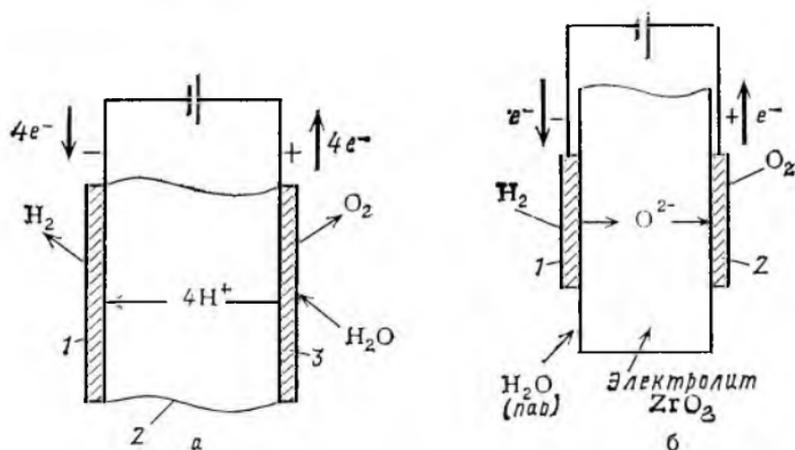


Рис. 7.3 Схемы электролиза водяного пара:

а — полимерная мембрана (б), 1 — катод; 2 — полимерная мембрана; 3 — анод; реакция на катоде $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$; реакция на аноде $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$; б — твердый катализатор: 1 — катод (Ni + 10 % ZrO₂); 2 — анод (ABO, где А — Sr, Ca, Ba, Mg, В — Al, Ti), катодная реакция $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$; анодная реакция $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$; температура электролиза 1100—1500 К

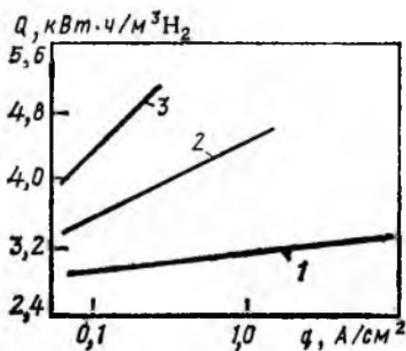


Рис. 7.4. Зависимость расхода электроэнергии Q от плотности тока q для нескольких методов электролиза: 1—электролиз водяного пара в ячейке с твердым электродом; 2—установки высокого давления с пористыми электродами; 3—обычные ячейки

Фирмой General Electric были приняты исследования процесса электролиза воды при высоких температурах с использованием твердого электролита на основе оксида циркония (с присадками кальция и редкоземельных оксидов) [457]. Эти ячейки работают так же, как ячейки с твердым полимерным электролитом, но при температурах 800—1100 К и даже до 1500 К. При этих температурах выход по току превышает 100 %, и значительную часть энергии, требуемой для разложения воды, подают в виде тепла. Газ при высокой температуре подают в электролизеры для поддержания их высокой эксплуатационной эффективности; более холодный газ, выходящий из электролизеров, может быть использован для работы в термоэлектрической установке.

С термодинамических позиций эти ячейки будут иметь преимущество в связи с тем, что электролиз воды в них можно проводить при температуре 1300 К и выше. Вследствие уменьшения изменения свободной энергии для реакции разложения воды теоретическая потребность в электроэнергии при 1300 К меньше, чем при комнатной температуре, примерно на 25 %. Перенапряжение при высоких температурах незначительно, что позволяет осуществлять работу ячейки при высоких плотностях тока. Далее, потребность в тепле для электролиза может быть покрыта либо за счет теплоты, выделяющейся в ячейке вследствие омических потерь, либо за счет подогрева от внешнего высокотемпературного источника дешевой тепловой энергии, например, получаемой от атомного реактора. Используются электролиты на основе диоксида циркония или на основе β -модификации оксида алюминия. Такие электролиты могли бы работать при температурах в пределах 600—1250 К. В соответствии с этим энергетические затраты в таких электролизерах могли бы быть снижены до 3,9—3,3 кВт·ч/м³ H₂. При этом полагают, что и капитальные вложения могут быть снижены более чем в три раза [450].

Схематическое изображение процесса электролиза на твердом электролите представлено на рис. 7.3. Требования, предъявляемые к твердому электролиту, можно сформулировать в следующем виде: 1) высокая проводимость для ионов O²⁻; 2) невысокая электронная проводимость; 3) стабильная структура, не изменяющаяся в процессе электролиза; 4) газонепроницаемость; 5) стабильность (сохранность) всех свойств вплоть до температур порядка 1300 К.

Для этой цели исследовался ряд керамических материалов, содержащих ZrO₂, ThO₂, LaO₂ [458—461], а также и другие материалы. Материалы кагда состоят из Ni или Co (+10 % ZrO₂), анода — из электронно-проводящих оксидов. Ниже приведены некоторые технические показатели, достигнутые на установке для электролиза водяных паров на твердом электролите; плотность тока до 3,76 А/см²; рабочее напряжение 1,2—1,8 В; температура до 1400 К; давление 0,1 МПа; расход энергии 3,2 кВт·ч/м³ H₂.

Изменение расхода электроэнергии в процессе электролиза видно из рис. 7.4 [460]. Указывается [462], что электролиз водяного пара при температуре 2000 К может быть осуществлен при потенциале на электроде 0,7 В с эффективностью 80 %. Предполагается, что для этого пригоден электролизер с выделением H_2 на катоде из никелевой металлокерамики и O_2 на аноде с покрытием из оксидов индия. В качестве электролита могут быть использованы оксиды циркония и иттрия, осаждающиеся на электродах тонким слоем [462].

Высокотемпературный электролиз паров воды в электролизерах с твердым электролитом позволяет получать водород при наиболее низком расходе электроэнергии по сравнению со всеми существующими электрохимическими способами получения водорода [964—967].

Установки электролиза при высоком давлении с пористыми электродами. Фирма Ellis Chalmers (США) [463] для конструирования и постройки усовершенствованного электролизера (рис. 7.5) применила технологию, используемую в топливных элементах. Основными особенностями такого электролизера являются пористые никелевые электроды, которые имеют высокую удельную поверхность. Газы удаляются с их противоположных сторон, минимизируя таким образом поляризационные эффекты.

Каждая ячейка состоит из двух пористых никелевых электродов с нанесенными на них платиновыми катализаторами, которые разделяются тонкой асбестовой матрицей. Электролит (25 %-ный раствор КОН) через

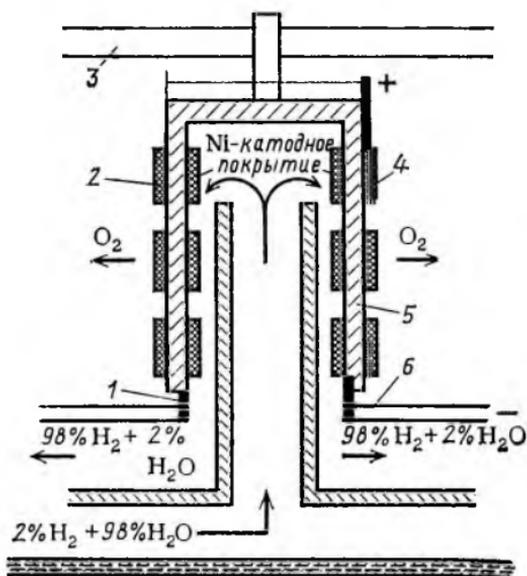
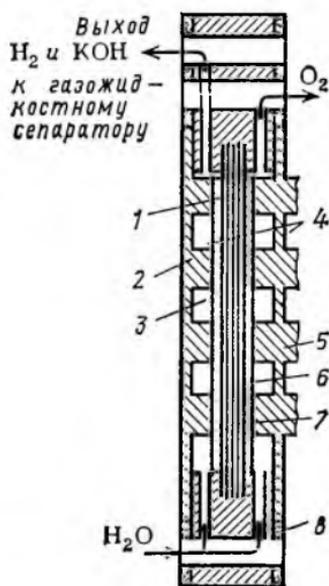


Рис. 7.5. Схема конструкции конечной ячейки Ellis-Chalmers для электролиза воды:

1 — катод; 2 — днище; 3 — полость для O_2 ; 4 — полость для H_2 ; 5 — биполярная плита; 6 — анод; 7 — асбестовая матрица; 8 — прокладки

Рис. 7.6. Схема высокотемпературной установки с твердым электролитом для электролиза водяного пара.

1 — трубка; 2 — электроды; 3 — собирательная шина (анод); 4 — анодное покрытие; 5 — трубчатый электролит ($ZrO_2-V_2O_5$); 6 — трубчатый лист и собирательная шина (катод); катодная реакция $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$; анодная реакция $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

электроды входит в асбестовую матрицу. В противотоке продукционные газы через электроды выходят в газовое пространство [463]. Этот процесс возможно вести при больших плотностях тока — от 0,9—1,8 до 3,5 А/см², температурах от 150 до 350 °С, давлениях 3—21 МПа. Затраты энергии 4,1—4,5 кВт·ч/м³ водорода [464]. Процессы такого типа разрабатывают также фирмы General Motors Corp. (США), Brown Boveri (Швейцария).

Установки для электролиза паров воды при высоких температурах на твердом электролите. Фирма General Electric Co. (рис. 7.6) применила электролизеры парофазного типа. Водяной пар при температуре 1700 К (вместе с 2 % примесью водорода) проходит через керамическую трубу, изготовленную из смеси оксида циркония с 13—14 % оксида иттрия или оксида иттербия (труба служит твердым электролитом). На внутренней стороне трубы в качестве катода нанесен слой никеля. Внешняя сторона частично покрыта неокисляющимся материалом.

На внутренней стороне трубы-катада протекает реакция $\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$. Водород, проходя вместе с водяным паром, увлажняется. Ионы кислорода проникают через твердый электролит к внешней стенке трубы и там идет следующая реакция: $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^-$.

Парофазный электролизер работает при температуре 1400 К, плотности тока до 37 600 А/м². Потребляемая энергия менее 3,2 кВт·ч/м³ водорода.

7.2.3. Электролиз воды в обращенных топливных элементах

Имеются сообщения [450, 451, 465—467] об исследованиях электролитической ячейки, функционирующей при температуре паровой фазы 800—1300 К. Твердым электролитом в ней является ортосиликат циркония, стабилизированный оксидом кальция или оксидом железа для повышения проводимости оксида циркония. Номинальное потребление энергии в такой ячейке падает до 2,8 кВт·ч/м³ H₂.

Водород образуется в ячейках диссоциации, которые могут быть представлены как обращенные топливные элементы. Основным преимуществом ячеек диссоциации по сравнению с обычными электролизерами является высокая рабочая температура процесса — до 1300 К. Исследованы конструкции ячеек и целых батарей [468]. В топливном элементе для положительного электрода характерен избыток электронов, в случае обращенного топливного элемента, наоборот, избыток электронов имеет отрицательный электрод.

На катоде протекает реакция $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + 2e^-$. На аноде ионы

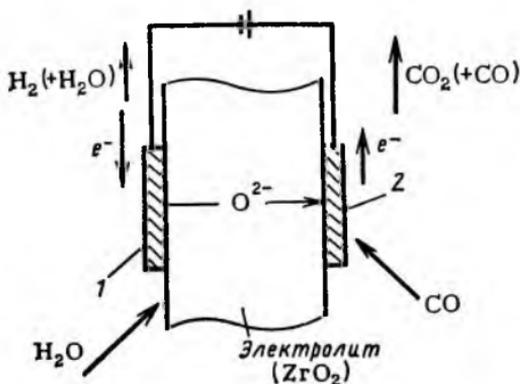


Рис. 7.7. Схема электродных процессов на установках по электролизу водяных паров с твердым электролитом и использованием эффекта деполаризации:

1 — катод (Ni+10 % ZrO₂); 2 — анод (Ni+10 % ZrO₂); катодная реакция $\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$; анодная реакция $\text{O}^{2-} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2e^-$

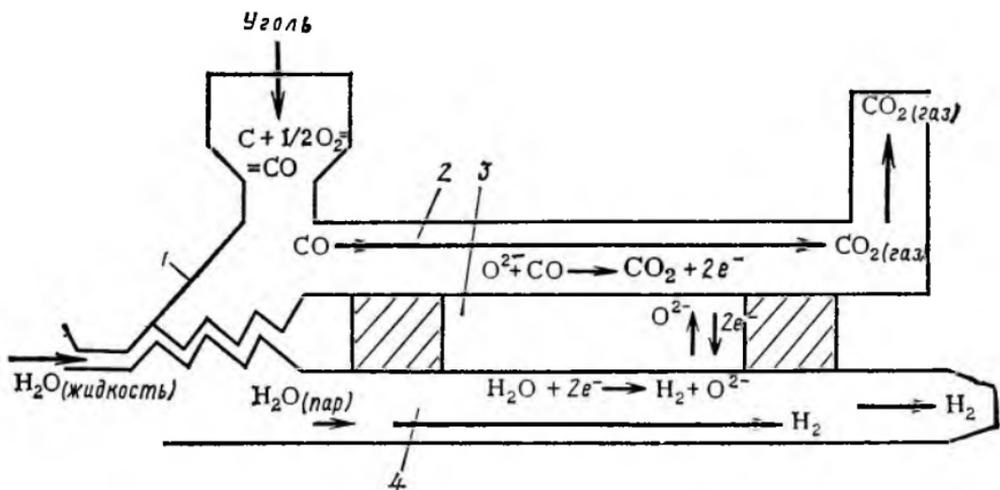


Рис. 7.8. Схема твердо-мембранного открыто-циклического процесса получения водорода на основе твердого горючего:

1—теплообменник; 2—анод; 3—твердый электролит ($ZrO_2 \cdot M_xO_y$); 4—катод

OH^- отдают свои электроны с образованием газообразного кислорода: $2OH^- \rightarrow H_2O + 0,5O_2 - 2e^-$. Однако на аноде они могут и окислять горючий газ, например CO :



В первом случае анод называют кислородным, во втором — анодом деполяризации. Термодинамически предпочтительнее анод деполяризации. Действие деполяризаторов заключается в том, что они вступают в реакцию с образующимся на аноде кислородом или ионом O^{2-} . Следствием этого является снижение поляризационного потенциала и сдвиг равновесия в сторону образования H_2 и O_2 ввиду постоянного удаления с анода образовавшегося кислорода. В качестве деполяризаторов можно использовать SO_2 , NO_2 , CO , углеводороды. Оксид углерода реагирует с O^{2-} на пористых анодах или твердых электролитах следующим образом [458, 460]: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$.

Потенциал разложения при этом снижается на 0,05—0,06 В. При использовании деполяризованных анодов аноды и катоды изготавливают из одного и того же материала. Схема процесса с анодной деполяризацией представлена на рис. 7.7.

Применение газа-восстановителя, который соединяется с кислородом в ячейке с деполяризованным анодом, по некоторым расчетам экономически более приемлем, чем ячейка с кислородным анодом. Расход энергии с деполяризованным анодом составляет 2,5 кВт·ч/м³ H_2 . К тому же, в батареях с деполяризованным анодом можно для соединений использовать никель [469]. Разработаны и принципиальные схемы подобных комбинированных процессов на основе высокотемпературных анионных мембран [470]. Кислород-мембранные процессы с твердым электролитом дают потенциально более дешевый водород, чем при электролизе. Схема такого процесса в упрощенном виде показана на рис. 7.8 [470]. Имеется ряд модификаций этого процесса [469, Пат. США № 3616334 от окт. 1971] с тенденцией довести суммарную тепловую эффективность процесса до 60—70 % [470].

7.2.4. Электролиз морской воды

Недостатком обычного электролиза является и тот факт, что избыточная энергия при электролизе выделяется в виде трудноиспользуемого низкопотенциального тепла (температура на уровне 40—60 °С), которое необходимо постоянно отводить от электролита, на что расходуется значительное количество охлаждающей воды. Поэтому для крупных установок необходимо ориентироваться на использование морской воды, чтобы не нарушить нормальные экологические условия в реках, куда обычно сбрасывается избыточное тепло. Поскольку 97 % доступной воды составляет морская вода, электролитический процесс, использующий ее без очистки, будет иметь огромное значение.

При электролизе морской воды отпадают энергоемкие процессы обессоливания воды. Нет нужды в каких-либо добавках к естественному электролиту, при этом электролиз проводится при относительно низких плотностях тока.

В качестве потенциально возможных источников энергии для получения электролизного водорода могут быть использованы крупные плавучие атомные электростанции большой электрической мощности, которые располагаются в море (вдали от густонаселенных мест, в целях защиты окружающего пространства), где имеется в неограниченном количестве для охлаждения морская вода, а также силовые установки, использующие тепловой градиент океана. Эти установки в принципе используют температурный градиент между верхними и нижними слоями воды тропических морей. Так, в Карибском море температура воды на поверхности равна 25 °С, а в нижних слоях, на глубине в несколько сот метров, температура воды лишь 6 °С. Эффективный коэффициент полезного действия подобных электростанций очень низок — 1—3 %, однако количества энергии, которые могут быть здесь получены, очень велики.

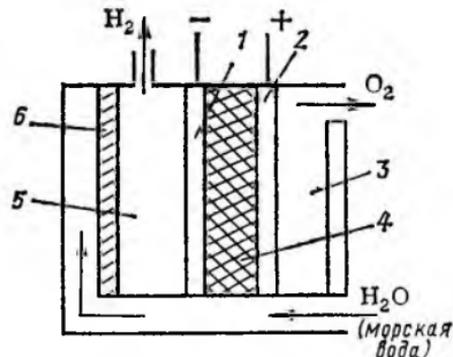
Водород на этих установках может быть получен электролизом и транспортными судами направлен на материк. Получаемый в таких энергосистемах водород может конкурировать по своей стоимости с ожиженным природным газом. Проведенные в США эксперименты на пилотной установке показывают, что при капитальных вложениях 200 долл./кВт, включая и электролиз, стоимость водорода на таких станциях будет близка к современной стоимости ожиженного природного газа.

Представитель Университета им. Джона Гопкинса в своем докладе на симпозиуме Американского химического общества указывал, что установки по электролизу морской воды с использованием океанической термальной энергии могли бы обеспечить 40 % потребности США в аммиаке. Электроэнергию рассчитывают получать за счет использования разности температур поверхностных и глубинных вод океана. Производительность такой установки при использовании электрогенератора мощностью 500 МВт составляет 1697 т/сут, капитальные затраты 382 млн. долл, себестоимость аммиака 90 долл. за тонну [471].

Электролиз морской воды можно осуществить в концентрационных ячейках. Такие ячейки при помощи мембран разделяются на три части. В двух боковых крайних пространствах находится морская вода, в средней — обычная пресная вода. Мембрана на стороне катионного обмена обладает про-

Рис. 7.9. Схема трехполостного электролизера Static Feed для электролиза морской воды:

1—катод; 2—анод; 3—сборник O₂; 4—электролит в матрице из асбеста; 5—сборник H₂ (полость для прохода пара); 6—мембрана для пропуска водяных паров

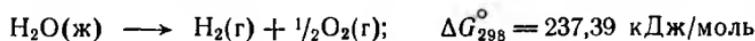


димость для катионов, а для анионного обмена — проходимость для анионов. Благодаря наличию таких мембран создается напряжение 0,06 В на ячейку. Соединяя ряд таких ячеек, можно создать напряжение, достаточное для разложения воды на водород и кислород [968, 969].

Для электролиза морской воды можно также использовать процесс электролиза, известный под названием Static Feed (см. рис. 7.9). Процесс ведут при плотности тока 1,0—1,5 А/см², рабочем напряжении 1,97—2,01 В, избыточном давлении 4—6 МПа, температуре 110—160 °С и расходе энергии 4,36—4,76 кВт·ч/м³ водорода [970, 971].

7.2.5. Получение водорода электролизом воды в сочетании с газификацией твердого горючего

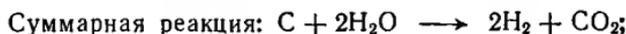
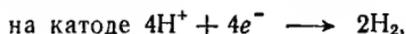
Разрабатывается новый метод электролиза воды в сочетании с газификацией угля [472, 972, 973]. Полагают, что в этом методе затраты электроэнергии на процесс электролиза будут сокращены вдвое. Путем электролиза угольной пульпы удалось осуществить процесс, в котором электролиз воды:



сопряжен с окислением углерода:



Процесс протекает по следующим реакциям:



Исследования показали: 1) скорость реакции электрогазификации (ЭГ) зависит от концентрации угольной суспензии, размеров частиц и потенциала ячейки; 2) энергия активации составляет 37—52 кДж/моль; 3) для обеспечения высоких скоростей ЭГ требуется непосредственный контакт угля с анодом [472].

На практике требуется 50 % энергии, расходуемой при обычном электролизе. Сообщается, что получаемые CO₂ и H₂ практически свободны от примесей [473, 474]. Особенность метода заключается в том, что в качестве электролита используют не водный раствор щелочи, а водную суспензию угольной пыли. Водно-угольную суспензию (угольную пульпу) помещают в электрохимическую ячейку, где она находится в непосредственном

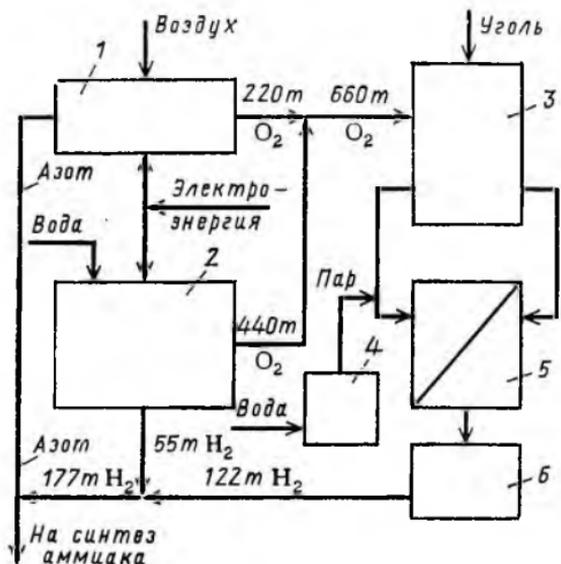


Рис. 7.10 Блок-схема процесса электролиза воды в комбинации с процессами газификации твердого горючего:

1 — разделитель воздуха; 2 — электролизер; 3 — газогенератор; 4 — паровой котел; 5 — конвертор CO; 6 — очиститель от CO₂

контакте с анодом. Катод изолирован от угольной суспензии и погружен в кислотный электролит.

Разность потенциалов в электролитической ячейке в новом методе составляет всего 0,8—1,0 В, что в два раза ниже обычной. Это возможно потому, что 50 % требуемой электроэнергии для разложения воды обеспечивается окислением угля. Как и при обычном методе электролиза, водород по новому методу получается сразу в виде чистого продукта в катодном пространстве, на аноде образуется смесь CO₂ (95 %) и CO (5 %). Зола и сера угля остаются в угольном остатке. При температуре 550 К скорость процесса достигает уровня, необходимого для его промышленного использования. Полагают, что стоимость производства чистого водорода этим методом может оказаться ниже, чем стоимость водорода, полученного парокислородной газификацией твердого горючего.

Исследуется двухступенчатый процесс электролиза и сжигания горючего с использованием продуктов сгорания в газовой турбине [475]. Процесс может осуществляться с использованием тепла высокотемпературного газоохлаждаемого атомного реактора.

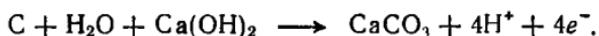
Оптимальные значения основных параметров при использовании угля в качестве горючего: 1) температура гелиевого теплоносителя на выходе из атомного реактора 1200 К; избыточное давление гелия в первичном контуре 21,1 МПа, во вторичном 4 МПа; 3) давление в реакторе сжигания угля 10 МПа, давление газов на выходе из турбины 0,005 МПа, давление в электролизере 2,07 МПа при плотности тока в нем 1 кА/м². Процесс отличается высоким энергетическим КПД, экологической чистотой.

Возможна и простейшая комбинация процесса электролиза воды с газификацией твердого горючего для наиболее экономичного использования в комбинированном процессе отбросного кислорода электролиза (рис. 7.10). Вариантом совмещенного процесса газификации твердого горючего с процессом электролиза является электролитическое получение водорода, используя смесь угля, гашеной извести и воды [476, пат. США 204/201, № 4226683, 0.9.08.79].

Получение водорода из воды и угля в поглотительной жидкости. Процесс протекает при пропускании постоянного электрического тока через суспензию угля в воде. Электролиз осуществляется при повышенных температуре и давлении в потоке циркулирующей через систему инертной поглотительной жидкости, которая смывает с электродов газы, что способствует деполяризации электродов и протеканию прямой реакции. Теоретический расход энергии составляет 39,77 кДж/моль водорода при разности потенциалов 0,21 В (в обычном электролизере 241,58 кДж/моль водорода при 1,23 В).

Исходный уголь предварительно измельчают до размера частиц менее 100 мкм и замешивают с подкисленной до $\text{pH} = 4-6$ водой в суспензию, которую отдельными потоками подают к аноду и катоду электролизера; количество угля составляет 33,3 кг/100 кг воды. Процесс проводят при $\approx 180^\circ\text{C}$ и давлении, обеспечивающем жидкое состояние воды при этой температуре. Обычно работают при плотности тока 25 А/см² и напряжении 2,5 В. В качестве поглотительной жидкости рекомендуют фторуглероды с числом атомов С > 8 или эфиры с формулой $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{O}$; желательны, чтобы плотность поглотительной жидкости была выше плотности воды. Выделившиеся газы H_2 на катоде и CO_2 на аноде поглощаются жидкостью; степень ее насыщения поддерживают на уровне 25 %, скорость движения 0,6 м/с. Насыщенные потоки поглотительной жидкости направляют в сепараторы, в которых при сбросе давления выделяется 1,25 кг/мин H_2 и 13,8 кг/мин CO_2 .

Получение водорода из смеси воды, угля и гашеной извести. Водород в этом случае получают по реакции



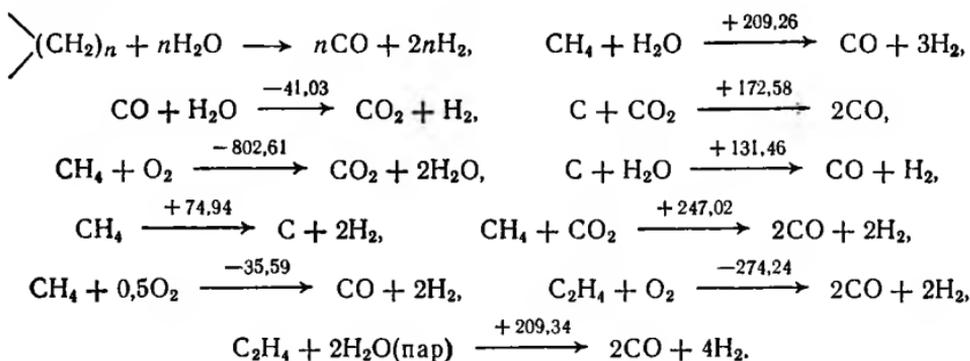
Отходы такого процесса представляют смесь CaCO_3 и непрореагировавшего угля. Уголь (содержание углерода > 60 %) тонко измельчают и смешивают с гашеной известью и водой в соотношении 1 : 10 : 100. Полученную суспензию подвергают электролизу в ячейке специальной конструкции с платиновыми электродами, разделенными проницаемой перегородкой из спеченного стеклянного порошка. Электролит нагревают и перемешивают магнитной мешалкой.

Современные технические электролизеры для воды являются малоэффективными с точки зрения использования электроэнергии (50—60 % от теоретического), а также с точки зрения интенсивности процессов. Эти процессы капиталоемки, для них требуются повышенные капитальные вложения. Даже и в том, предельном, случае, когда бы удалось их электрическую эффективность довести до 80—90 %, общий термический КПД получения водорода за счет электроэнергии, вырабатываемой на тепловых электростанциях, будет в лучшем случае достигать КПД использования топлива на этих электростанциях. Общая эффективность производства водорода электролизом в пределе ограничивается эффективностью генерации электроэнергии и составляет в лучшем случае 35—45 %. Дело резко меняется, когда процесс электролиза ориентируется на высокие температуры, давления или на комбинацию процессов электролиза с парогазовыми процессами, например с процессами газификации твердых горючих. В этой области можно получить новые и интересные результаты.

7.3. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИДА УГЛЕРОДА

7.3.1. Процесс, основанный на парциальном окислении углеводородов

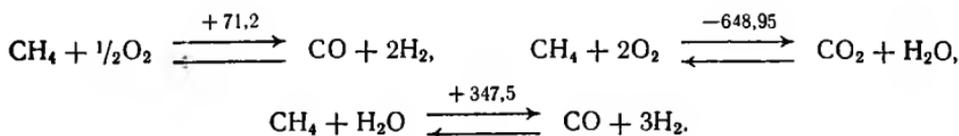
Этот процесс представляет собой технологическую комбинацию следующих основных химических реакций (тепловые эффекты $\Delta H_{298,16}$ приведены в кДж/моль):



Всякий процесс парциального окисления в качестве своей завершающей стадии включает процесс конверсии CO.

Значительным преимуществом процесса парциального окисления является то, что этим процессом могут быть переработаны любые газообразные и жидкие углеводороды, вплоть до мазута, со значительным содержанием (серы. Переработка углеводородного сырья протекает при температуре порядка 1600 К и давлении до 10 МПа по следующим основным реакциям тепловые эффекты $\Delta H_{298,16}$ приведены в кДж/моль):

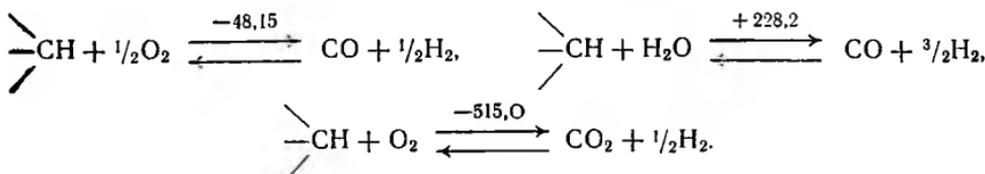
Сырье — природный газ



Сырье — нефтя

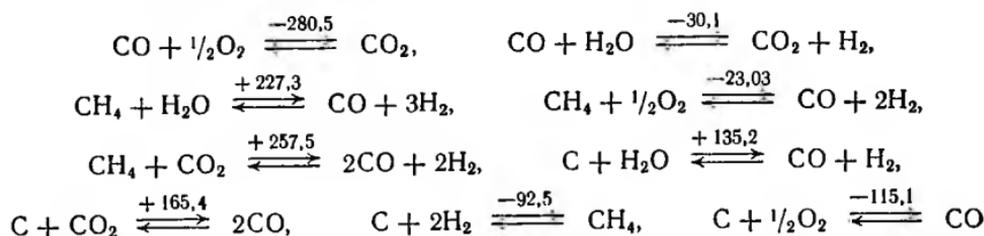


Сырье — топочный мазут



Тепловые эффекты ΔH даны для температуры входящего сырья 420 К и температуры конечных продуктов реакции 1530 К [477].

Наряду с этими основными реакциями следует учитывать протекание следующих процессов, связанных между собой равновесными уравнениями. Тепловые эффекты для этих реакций даны при 1500 К (в кДж/моль):



Чтобы избежать слишком высокой температуры в реакторе, избыточное тепло поглощают вводимым паром. Часть водяного пара используют для проведения эндотермических реакций, и в реакторе при 1500 К устанавливается равновесие приведенных выше реакций.

Следует отметить, что состав получаемого газа не зависит от химической структуры исходного горючего (природный газ, нефтя, мазут), а зависит от соотношения в сырье исходных элементов: С, Н, О, S. Для всех процессов парциального окисления должно соблюдаться условие, которое заключается в том, что атомное отношение входящих в процесс кислорода и углерода должно быть больше 1. Если это соотношение не соблюдено, в процессе выделяются значительные количества сажи. Второе правило парциального окисления углеводородов заключается в том, что из трех элементов: С, Н и S, которые могут вступить в реакцию с ограниченным количеством кислорода, он в первую очередь связывается с углеродом, который превращается в оксид углерода, при этом связанный водород углеводорода освобождается. Находящийся в процессе избыток кислорода далее окисляет СО и Н₂ до СО₂ и Н₂О, но распределение кислорода на эти оба компонента регулируется условиями равновесия водяного газа:

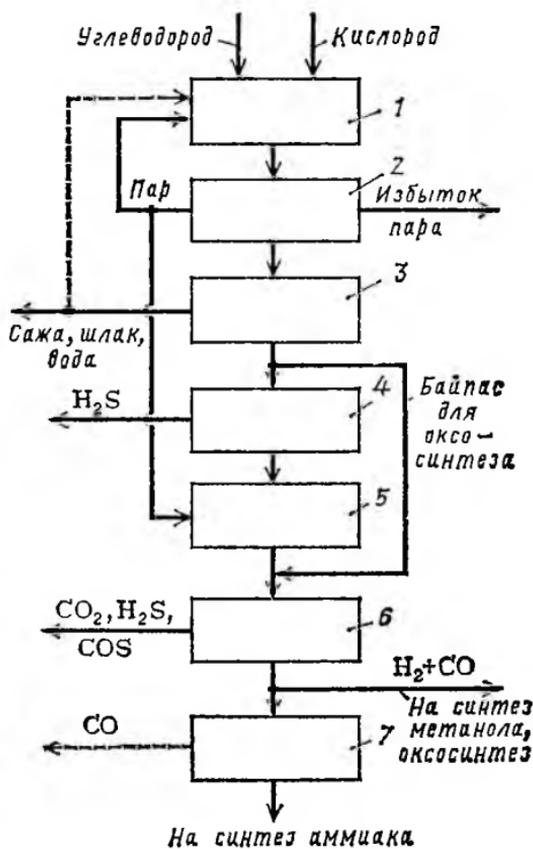


Рис. 7.11. Блок-схема установки по парциальному окислению углеводородов:

1—установка высокотемпературной конверсии (1570 К); 2—паровой котел (охлаждение с получением пара); 3—блок промывки, охлаждения и удаления твердых частиц; 4—блок сероочистки; 5—установка конверсии СО ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$); 6—блок водной промывки; 7—блок очистки от СО (метанирование, медно-аммиачная очистка, промывка жидким азотом); байпас — для газов без серы

Таблица 7.7. Газификация мазута по процессу Shell

Показатели процесса	Газифицирующий агент	
	H ₂ O	CO ₂
Состав получаемого газа (сухого), % (об.):		
H ₂	48,0—46,1	29,3
CO	45,6—46,9	59,2
CO ₂	5,1—4,3	8,8
H ₂ S + CO	0,6—0,9	0,8
CH ₄	0,3—0,4	0,4
N ₂ + Ar	0,4—1,4	1,5
Выход золы, % (от вводимого углерода)	2,6	2,6
Условия процесса:		
расход на 1 кг мазута ¹⁾ :		
диоксида углерода, кг	—	1,02
водяного пара	0,40	—
(насыщенный, 520 К), кг кислорода, м ³	0,75	0,80
выход газа (CO + H ₂), м ³	2,74	2,65
соотношение (CO + H ₂)/O ₂	3,66	3,31
Расход на 1000 м ³ сухого газа:		
водяного пара, кг	136	—
кислорода, м ³	254	270
мазута, кг	339	—

¹⁾ Состав мазута, % (масс.): С — 84,6; H₂ — 11,3; O₂ — 0,13; N₂ — 0,40; S — 3,50; зола — 0,07.

Таблица 7.8. Исходное сырье, состав газа и некоторые технологические показатели газификации углеводородов по методу Техасо

Показатели процесса	Природный газ	Пропан	Бензин	Мазут	Каменно-угольная смола
Брутто-формула исходного сырья	CH _{3,71}	CH _{2,72}	CH _{2,81}	CH _{1,28}	CH _{0,78}
Состав исходного сырья, % (масс.):					
С	73,40	81,7	83,8	87,2	88,0
H ₂	22,76	18,3	16,2	9,9	5,7
O ₂	0,76	—	—	0,8	4,4
N ₂	3,08	—	—	0,7	0,9
S	—	—	—	1,4	0,8
зольность	—	—	—	—	0,1
Расход продуктов на 1000 м ³ сухого синтез-газа:					
углеводородов, кг	262	288	297	323	356
водяного пара, кг	—	—	74	148	186
кислорода, м ³	248	270	239	240	243
Расход кислорода на каждые 1000 м ³ (CO + H ₂), м ³	255	276	248	254	259

Показатели процесса	Природный газ	Пропан	Бензин	Мазут	Каменноугольная смола
Состав получаемого газа, % (об.):					
H ₂	61,1	54,0	51,2	43,8	38,9
CO	35,0	43,7	45,3	47,5	54,3
CO ₂	2,6	2,1	2,7	5,7	5,7
N ₂	1,0	0,1	0,1	0,2	0,8
H ₂ S	—	—	—	0,3	0,2
CH ₄	0,3	0,1	0,7	0,5	0,1
Образование сажи при сгорании газа, кг/1000 м ³	—	1,9	1,8	10	6,1
Условия технологии:					
температура предварительного подогрева парогазовой смеси, °С	482	190	350	365	400
температура кислорода, °С	127	6	41	22	18
давление, МПа	2,4	1,7	2,5	2,5	2,5

Таблица 7.9. Исходное сырье, состав газов и некоторые технологические показатели газификации органических горючих по методу Coppers-Totzek

Показатели процесса	Уголь различной зольности		Кок	Мазут	Бензин	Природный газ ¹⁾
	высокой	низкой				
Состав исходного сырья (сухого), % (масс.):						
C	55,18	74,30	79,9	84,6	84,11	CH ₄ — 98
H ₂	3,18	4,75	1,0	11,3	14,34	CO ₂ — 1,0
O ₂	3,82	13,30	1,5	0,1	—	N ₂ — 1,0
N ₂	0,96	1,05	0,3	0,4	1,42	—
S	0,76	0,95	0,8	3,5	0,13	—
зольность	35,10	4,65	15,5	0,07	—	—
Теплота сгорания, кДж/кг	22 860	30 145	28 260	43 540	48 150	38 520
Состав обеспыленного газа, % (об.):						
CO ₂	11,9	11,8	11,8	4,5	4,7	3,6
CO	55,3	57,6	65,9	48,4	43,7	34,0
H ₂	31,1	29,0	21,0	45,4	50,7	61,3
N ₂	1,3	1,2	0,9	0,8	0,8	1,0
CH ₄	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ S	0,3	0,3	0,3	0,8	Следы	—
Выход газа, м ³ /т горючего	1600	2200	1980	3100	3430	2160
Расход пара, т/т горючего	1,06	1,42	1,40	2,0	2,20	2,46
Расход на 1000 м ³ газа:						
кислорода, м ³	360	350	370	277	274	274
водяного пара, т	0,20	0,075	0,205	0,26	0,25	0,08
Использование углерода горючего, %	96,0	97,7	95,4	95,6	97,3	99,3
КПД ²⁾ газификации, %	71,3	71,7	72,1	79,2	78,7	81,3

¹⁾ Для природного газа: состав в % (об.); теплота сгорания в кДж/м³; выход газа в м³/1000 м³. ²⁾ Отношение теплоты сгорания полученных газов к теплоте сгорания израсходованного горючего: %

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, которое устанавливается в газе с высокой скоростью.

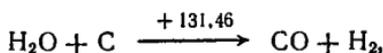
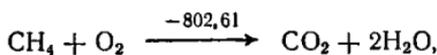
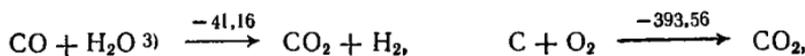
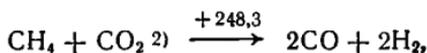
Принципиальная промышленная схема парциального окисления представлена на рис. 7.11. Наиболее распространенными промышленными процессами парциального окисления являются: Техасо, Shell, Coppers-Totzek [1040]. Эти процессы различаются по используемому сырью, конструкции реакторов, системе подачи горючего и газифицирующего агента, а также по применяемому давлению и некоторым деталям процесса (отделение сажи, закалка газа и т. д.).

При паровом риформинге могут быть использованы природный газ, пропан, жидкие углеводороды, газы рафинирования нефти, нефтяная бензинка. Процессы Техасо и Shell дают возможность использовать в качестве исходного сырья также сырую нефть и тяжелый мазут; наиболее широкими возможностями располагает процесс Coppers-Totzek, в котором кроме указанных продуктов можно использовать каменноугольные смолы, асфальты, лигниты, бурый уголь, каменные угли, кокс.

В табл. 7.7—7.9 представлены некоторые основные показатели основных процессов парциального окисления углеводородов [486, 1040, 1041]. Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства. Высокий выход CO в сухом газе может быть достигнут, когда вместо водяного пара в процессе газификации используют CO_2 . Высокое содержание CO в сухом газе тем больше, чем выше содержание углерода в исходном сырье. В силу этого расход кислорода при газификации твердых горючих всегда выше, чем при газификации жидких или газообразных углеводородов. Состав получаемого газа определяется не только температурой высокотемпературной конверсии (парциального окисления), но и скоростью охлаждения полученного синтез-газа.

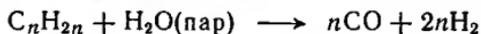
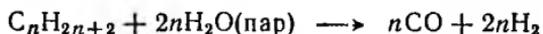
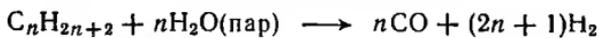
7.3.2. Процесс паровой каталитической конверсии метана и жидких углеводородов

Каталитическая конверсия углеводородов (паровая, парокислородная и паровая углекислотная) представляет собой технологическую комбинацию следующих химических реакций (тепловой эффект $\Delta H_{298,16}$ приведен в кДж/моль) [944, 945]:



1) Реакция риформинга, 2) Температура 1100—1200 К; 3) Реакция водяного газа.

Или в общем случае для жидких углеводородов:



Процесс конверсии протекает на никелевом катализаторе. Выход H_2 на моль израсходованного в процессе пара наибольший для CH_4 и снижается с увеличением содержания углерода в молекуле углеводорода [478].

Равновесная концентрация конвертированного газа прямо пропорциональна температуре, давлению процесса и соотношению пар:углеводород в исходной конвертируемой смеси. Процесс можно проводить в одну стадию. Однако в ряде случаев его целесообразнее вести в две стадии (две ступени).

Первая стадия процесса парового риформинга протекает в трубах, заполненных катализатором, с подводом тепла извне через стенку трубы. Во второй ступени протекает остаточная конверсия метана кислородом по реакции:



Спектр применяемого сырья для парового риформинга охватывает углеводороды, начиная от природного газа, через охлажденный газ и газ рафинирования нефти к нефти с температурой выкипания вплоть до $220^\circ C$. Однако из всех видов сырья, пригодных для парового риформинга, предварительно должны быть удалены примеси, которые могут оказать неблагоприятное воздействие на последующий каталитический процесс парового риформинга. Содержание серы, например, в сырье после очистки должно составлять не более $5 \cdot 10^{-5} \%$.

Термодинамика, кинетика и катализаторы для процесса конверсии метана водяным паром [479]. Равновесие реакции конверсии метана водяным паром, как реакции эндотермической, с ростом температуры смещается в сторону образования CO и H_2 , а с ростом давления в обратную сторону, т.е. в сторону образования метана. Однако для заданного давления и температуры превращение метана возрастает с ростом содержания пара в исходной газовой смеси (рис. 7.12). На этом рисунке одновременно видно, как с ростом температуры падает полнота конверсии CO водяным паром — реакции экзотермической. И хотя давление оказывает отрицательное воздействие на превращение метана, наблюдается постоянный рост используемого

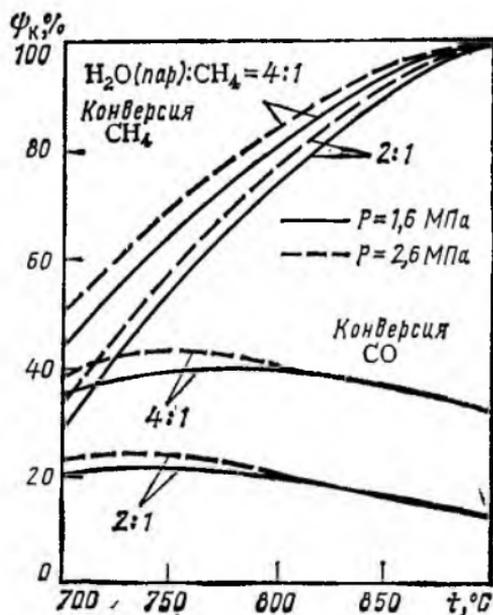


Рис. 7.12. Зависимость полноты конверсии CH_4 и CO Ψ_k от температуры t

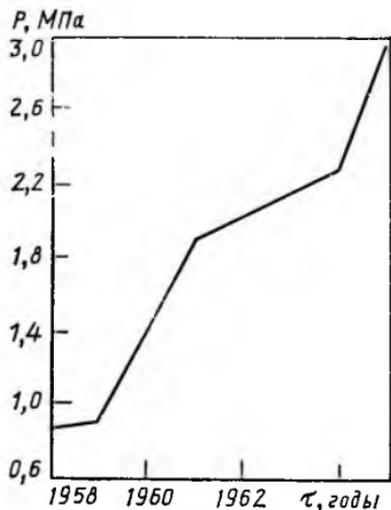


Рис. 7.13. Применяемое давление газа P на выходе из трубчатого реактора конверсии природного газа в различные периоды времени τ

давления в промышленных процессах паровой конверсии метана (рис. 7.13). Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез-газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи. Развитие этого процесса ограничивается в основном прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур.

Равновесные соотношения при конверсии метана показывают, как это видно на рис. 7.14, что для заданного превращения метана при постоянном соотношении водяной пар : углерод повышение давления в процессе означает повышение температуры риформинга, повышение температуры газов, выходящих из трубчатых печей, и повышение температуры стенок реакционных труб. Принципиальное влияние качества труб (срок жизни 10 лет для хромоникелевой стали) на условия проведения паровой конверсии под давлением иллюстрируется данными, приведенными на рис. 7.14.

Наиболее обоснованное и практически оправданное уравнение скорости реакции конверсии метана для атмосферного давления дал Темкин и его ученики [480]. Энергия активации процесса паровой конверсии составляет 129,79 кДж/моль для температурной области 800—900 °С на никелевой фольге и 100,48 кДж/моль для этой же области температур на никелевом катализаторе, нанесенном на пористом носителе [481]. Кинетические данные используют для расчета аппаратов конверсии, в частности для расчета температур на входе в реактор и выходе из него.

В качестве катализаторов конверсии используют никель, нанесенный на пористый носитель. Содержание никеля в катализаторе может колебаться в широких пределах — от 4 до 35 % (масс.). Наиболее стабильными катализаторами для широкого диапазона температур конверсии и работы в экстремальных условиях являются катализаторы, носители для которых не содержат SiO_2 , главной их основой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). В качестве активаторов в них могут содержаться оксиды кальция, титана, магния, хрома. Внутренняя поверхность таких катализаторов колеблется от

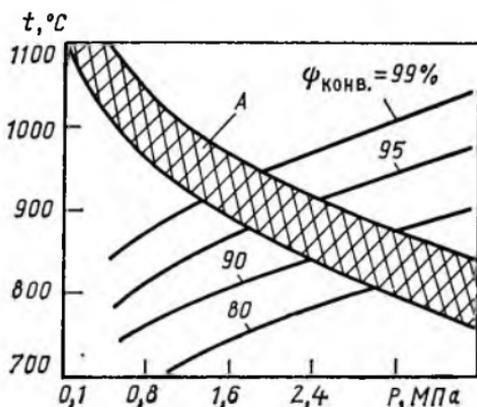
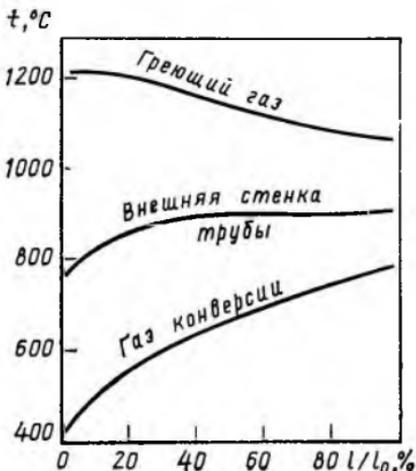


Рис. 7.14. Ограничения по температуре t и давлению P процесса паровой конверсии углеводородов обусловленные материалом труб (отношение пар : углерод = 3,5; A — расчетные границы для работы труб; $\varphi_{\text{конв}}$ — полнота конверсии)

Рис. 7.15. Температура t греющего газа, газа конверсии и внешней стенки трубы по ее относительной длине l/l_0 при конверсии CH_4 в печи риформинга с потолочным обогревом



5 до 50 м²/г. Восстановление нанесенного NiO до металлического никеля происходит в загруженном конвертере водородом или метаном.

Для конверсии легких фракций нефти (нафты) используют щелочные калийсодержащие катализаторы. Использование таких катализаторов дает возможность проводить конверсию нафты при низких соотношениях пар : углерод (3 : 1) без выделения сажи.

Промышленные печи для каталитической конверсии представляют собой агрегаты с большим числом вертикальных труб диаметром 90—130 мм и обогреваемой частью длиной 7—10 м. Печное пространство облицовано огнеупорным кирпичом; обогрев печей ведут дымовыми газами, образующимися при сжигании углеводородных газов или нафты в специальных горелках.

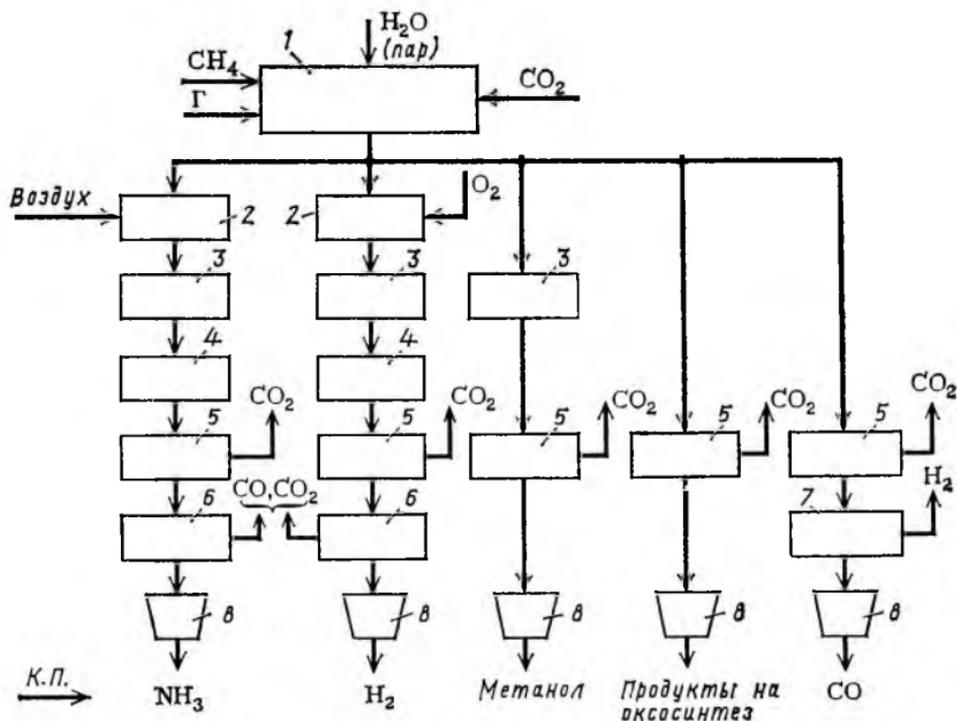


Рис. 7.16. Блок-схема процесса риформинга метана с получением в качестве целевых продуктов аммиака, водорода, метанола, оксида углерода, продуктов оксисинтеза

(Г — горючее для печи; К. П. — конечный продукт);

1 — блок первичного риформинга; 2 — блок вторичного риформинга; 3 — блок I ступени конверсии CO; 4 — блок II ступени конверсии CO; 5 — система отмывки от CO; 6 — аппарат тонкой очистки; 7 — аппарат для удаления H₂; 8 — компрессор

Распределение потока исходного газа по отдельным трубам, заполненным катализатором, а затем сбор конвертированного газа обеспечиваются системой газоподводящих и газоотводящих труб. В конвективном теплообменнике идет вторичное использование тепла выходящих из печи дымовых газов.

На рис. 7.15 представлено распределение температур внешней стенки трубы при соответствующем профиле температур обогревающего дымового газа и конвертированного газа внутри реактора при потолочном размещении обогревателей. Только высоколегированные хромоникелевые стали с относительно высоким содержанием углерода дают возможность применять сравнительно высокие давления в современных процессах трубчатой конверсии. В условиях эксплуатации трубы подвергаются воздействию внутреннего давления, массы трубы, термических напряжений. Моменты напряжения, возникающие под воздействием массы труб, заполненных катализатором, действуют в аксиальном направлении и должны быть возможно полнее скомпенсированы соответствующим противовесом или пружинной подвеской.

Исключительное значение в трубчатой конверсии имеет безотказная работа коллекторной системы, пигтайлей и некоторых других узлов технологического оборудования. Сварку пигтайлей следует проводить с особой тщательностью, так как в этом процессе сварной шов в период эксплуатации подвергается экстремальным нагрузкам.

Каталитической конверсией углеводородов в трубчатых печах можно получать водород или газы для синтеза аммиака, метанола и оксо-синтеза. На рис. 7.16 показана принципиальная схема технологической цепи получения конвертированного газа различного назначения.

7.3.3. Процесс паровой конверсии оксида углерода

Во всех процессах газификации твердых горючих, парциального окисления углеводородов, паровой конверсии углеводородов в составе получаемого газа имеется значительное количество оксида углерода. Поэтому конверсия CO

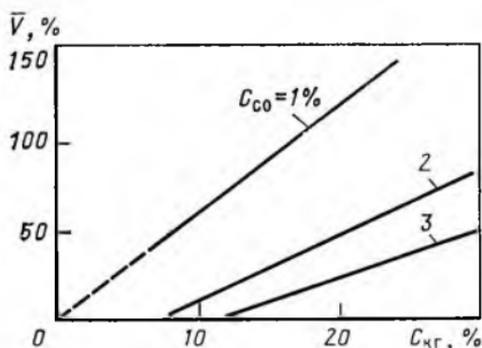


Рис. 7.17. Зависимость отношения объема водяного пара к общему объему конвертируемого газа \bar{V} от содержания оксида углерода в конвертируемом газе $C_{кг}$ при различном остаточном содержании оксида углерода в конвертированном газе C_{CO}

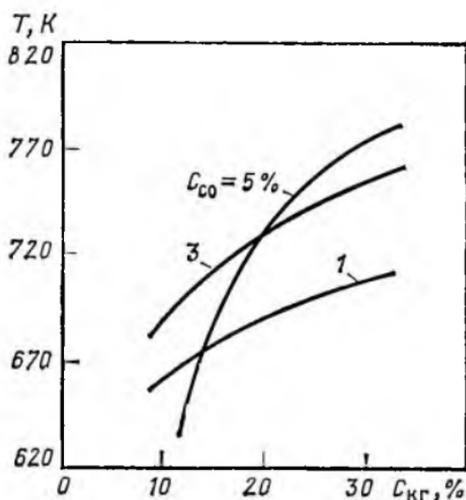
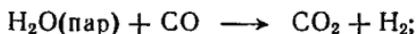


Рис. 7.18. Зависимость температуры реакции конверсии T от содержания CO в исходном сыром газе $C_{кг}$ при различном остаточном содержании оксида углерода в конвертированном газе C_{CO}

Таблица 7.10. Типичные составы конвертируемых газов [485]

Исходный продукт	Состав конвертируемых газов, % (об.)					
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	другие примеси
Конвертированный газ: риформинга природного газа	57	12	9	—	22	Углеводороды, серни- стые соединения (сле- ды)
риформинга бензина и нафты	53	15	9	—	23	
высокотемпературной конверсии углеводоро- дов: легких (парциальное окисление)	51	30	3	—	16	
тяжелых (мазут и др.)	22	51	5	—	22	Газообразные углево- дороды (следы)
Коксовый газ	50	10	5	25	10	
Водяной газ (паровая газификация каменного угля)	47	43	3,7	0,3	0,7	O ₂ и сернистые соеди- нения 0,3 %; водяные пары 5,0 %
Водяной газ	42	32	23	1	—	O ₂ и сернистые соеди- нения 2,0 %
Генераторный газ (паровоз- душной газификации)	13	24	5,5	1,7	55,5	O ₂ и сернистые соеди- нения 0,3 %

водяным паром является важной ступенью переработки этих газов в общей технологической схеме получения водорода:



$$\Delta H_{298} = -41,03, \quad \Delta H_{1500} = -30,14 \text{ кДж/моль.}$$

Выделяемое в процессе тепло отводится из реактора конверсии. Соотношение водяного пара и CO зависит от состава конвертируемого газа (рис. 7.17). Зависимость температуры конверсии CO от содержания CO в конвертируемом газе показана на рис. 7.18 [943]. В табл. 7.10 представлены типичные составы конвертируемых газов. Степень конверсии оксида углерода возрастает с понижением температуры и ростом избытка водяного пара в реакционной смеси. Например, при отношениях водяной пар : конвертируемый газ 0,4—1,5 и 620—820 К остаточное содержание CO в конвертированном газе 1,5—4,0 %, а при 445—570 К — 0,1—0,6 %.

Для снижения остаточного содержания оксида углерода в конвертированном газе конверсию исходного газа проводят в две ступени: высокотемпературную при 735 К и низкотемпературную при 500—540 К. Остаточное содержание CO при этом снижается до 0,25—0,40 %.

7.4. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ И КОКСА

7.4.1. Коксование и окисление кокса в расплаве

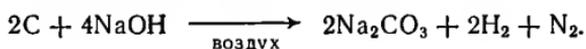
Коксованию могут быть подвергнуты каменные угли, бурые угли, торф, каменноугольный пек, буроугольная и каменноугольная смола. Газообразные продукты, получаемые при коксовании, наряду с водородом содержат CO,

Таблица 7.11. Содержание водорода в газообразных продуктах коксования [482, 483]

Сырье	C _{H₂} , % (об.)	Сырье	C _{H₂} , % (об.)
Бурый уголь	До 35	Смола торфяная	50
Каменный уголь	До 50	Смола буроугольная	До 80
Торф	20	Смола каменноугольная	До 80

CH₄, CO₂, N₂, водяные пары, летучие газообразные углеводороды. Данные о содержании водорода в газообразных продуктах коксования разного исходного сырья представлены в табл. 7.11 [482, 483].

Получение водорода при окислении кокса в расплаве идет по реакции:



7.4.2. Газификация кокса и угля паром, паровоздушной и парокислородной смесью

Процесс представляет собой сложную технологическую систему химических реакций, основные из которых приведены в табл. 7.12. Там же указаны тепловые эффекты реакций.

Процессы газификации твердых горючих в зависимости от состава дутья и конечного продукта газификации (смесь CO + H₂ или CH₄) разделяются на процессы оксогазификации и гидрогазификации. Возможен прямой подвод тепла (за счет сжигания части горючего кислородом воздуха) или косвенный подвод за счет перегретого дутья — пара, внешнего обогрева реакционного объема газогенератора — газовым теплоносителем, электрообогревом или внутренним подводом тепла за счет перегретого твердого теплоносителя. В зависимости от этого процессы газификации разделяются на автотермические и аллотермические.

Таблица 7.12. Тепловые эффекты (в кДж/моль) химических реакций в технологической цепочке газификации кокса и угля [484, 485]

Реакции	ΔH _{298,16} ⁰	ΔH ₁₇₇₃	Реакции	ΔH _{298,16} ⁰	ΔH ₁₇₇₃
C + H ₂ O ⇌	+131,46	+135,09	CO ₂ + 4H ₂ ⇌	-165,38	—
⇌ CO + H ₂			⇌ CH ₄ + 2H ₂ O		
C + 2H ₂ O ⇌	+77,46	—	CO ₂ + C ⇌ 2CO	+160,00	+165,23
⇌ CO ₂ + 2H ₂			C + 1/2O ₂ ⇌ CO	-123,10	-115,33
C + 2H ₂ ⇌ CH ₄	-86,25	-92,36	C + O ₂ ⇌ CO ₂	-406,12	-396,07
2C + 2H ₂ O ⇌	-8,79	—	CO + 1/2O ₂ ⇌ CO ₂	-299,77	-280,90
⇌ CH ₄ + CO ₂			CH ₄ + 1/2O ₂ ⇌	—	-22,96
CO + 3H ₂ ⇌	-206,00	-227,45	⇌ CO + 2H ₂		
⇌ CH ₄ + H ₂ O					
CO + H ₂ O ⇌	-41,16	-30,14			
⇌ CO ₂ + H ₂					
2CO + 2H ₂ ⇌	-247,00	-257,59			
⇌ CH ₄ + CO ₂					

Газификация угля может осуществляться и как высокотемпературный процесс (температура в зоне газификации 1900—2100 К), и как низкотемпературный процесс (1200—1250 К). В случае высокотемпературного процесса зольную часть угля из газогенератора обычно выводят в виде жидкого шлака, а конечным продуктом газификации является смесь $\text{CO} + \text{H}_2$. В случае низкотемпературного или среднетемпературного процесса (максимальная температура в зоне газификации ниже температуры размягчения золы газифицируемого угля) золу из газогенератора удаляют в сухом виде. Процесс газификации можно проводить при обычном давлении и под давлением до 10 МПа. Процесс под давлением выгоден в том случае, когда целевым продуктом процесса является метан, или в том случае, когда стадия переработки полученного целевого газа протекает под давлением (синтез аммиака, синтез метанола, процессы гидрогенизации).

В зависимости от фракционного состава используемого горючего процессы газификации разделяются на три группы: газификация крупнокускового горючего в псевдопокоящемся слое (например, процесс Lurgi); газификация мелкозернистого горючего в псевдооживленном (кипящем) слое (например, процесс Winkler); газификация пылевидного горючего в потоке (например, процесс Koppers-Totzek).

7.4.3. Современные промышленные методы газификации твердых горючих

В литературе довольно широко описана технология используемых в промышленности современных методов газификации твердых горючих. В табл. 7.13 приведена сводка показателей этих процессов [486].

7.4.4. Современные опытно-промышленные методы газификации твердых горючих

Со второй половины 60-х годов вплоть до настоящего времени в США, ФРГ и некоторых других странах, богатых твердым горючим, проводятся широкие исследования высокоинтенсивных и экономичных газогенераторных процессов, строятся опытные установки. Цель этих исследований и опытно-конструкторских работ — получение низкокалорийного газа (3725—5590 кДж/м³), среднекалорийного газа (9315—13 040 кДж/м³) и синтетического метана на базе кислородных и бескислородных методов газификации любых видов твердых горючих. Получение в крупных масштабах низко- и среднекалорийных газов позволяет больше природного газа направлять для сжигания в котельных установках. Получение синтетического метана из угля также дает возможность больше использовать природный газ для других целей. Решение указанных выше задач предполагается на основе следующих принципов: 1) укрупнение единичных мощностей агрегатов до 150 000—250 000 м³/ч; 2) проведение газификации под давлением до 7 МПа, т. е. давлением, необходимым для дальнего газоснабжения (в случае получения синтетического метана); 3) включение в процесс газификации стадии гидрирования, чтобы получить путем гидрогазификации угля газ с возможно более высоким содержанием метана; 4) получение необходимого для процесса гидрогазификации водорода по возможности без использования кислорода; 5) обеспечение большой степени надежности работы системы газификации.

Таблица 7.13. Сравнительная характеристика современных промывочных процессов газификации твердых горючих^{1), 2)}

Показатели процесса	Lurgi	Winkler	Coppers-Totzek
Состояние газифицируемого слоя Тип газифицируемого угля	Псевдопокоящийся слой Все сорта угля: от лигнитов до антрацитов (коксуемые угли требуют предварительной термоокислительной обработки)	Псевдооживленный (кипящий) слой Предпочтительны химически активные угли (лигниты и суббитуминозные угли)	Движущийся поток пылевидного горючего (азрозольный поток) Все сорта и типы углей; от лигнитов до антрацитов, включая коксующиеся угли, с содержанием золы до 40 %
Влажность газифицируемого горючего (сушка горючего) Фракционный состав угля	Предпочтительно не более 8 %, возможно до 15—18 % Сортированный уголь; размер частиц: 7—12 мм; 10—30 мм; 2—20 мм	Предпочтительно не более 5—8 % Уголь подвергается дроблению до размеров частиц 0—10 мм	Предпочтительно не более 2—8 % Уголь подвергается размолу до пылевидного состояния. 90 % частиц пыли должны проходить через сито с диаметром отверстия 0,09 мм, 10 % — 0,1 мм
Метод загрузки угля в газогенератор Метод удаления золы из газогенератора	Воронкообразный шлюз (под давлением) Сухое золоудаление через колосниковую решетку в днище газогенератора в приемник; разрабатывается жидкое шлакоудаление	Воронкообразный бункер со шнеком Сухое золоудаление; 30 % золы удаляется через низ газогенератора, 70 % уносится с газом и улавливается циклонами и мультициклонами. Далее идет отмывка в скруббере и мокром электрофильтре	Воронкообразный бункер со шнеком и форсункой Жидкое шлакоудаление, 50 % золы в виде жидкого шлака удаляется через низ газогенератора в шлаковый гранулятор, 50 % уносится газом и вымывается из газа в скруббере и мокром электрофильтре
Производительность газогенератора: по сухому углю, т/ч по сухому газу, м ³ /ч Коэффициент использования углерода в процессе, % КПД процесса газификации ³⁾ , %	20—40 До 75 000 90—97 75—80	20—35 60 000 68 — каменный уголь ⁶⁾ 80 — бурый уголь ⁶⁾ 85—90 — то же ⁷⁾ 58—65 ⁶⁾ 62—75 ⁷⁾	До 40 До 50 000 80 — антрацит 98 — бурый уголь 69—75

Термический КПД процесса ⁴⁾ , %	78—80	68—72 в) 75—82 г) 60—70	86—92
Энергетический КПД процесса ⁵⁾ , %	68—72		55—60
Объемное теплонепряжение газогенератора, кДж/(м ³ ·ч)	29·10 ⁵ —5,4·10 ⁶	8,8·10 ⁵ —8,4·10 ⁶	35,6·10 ⁵ —16,7·10 ⁶
Время пребывания частицы угля в газогенераторе, с	1800—3600 (в зависимости от крупности частиц горючего и реакционной способности горючего)	До 900	1—2
Показатели процесса газификации:			
давление в газогенераторе, МПа	От 2—4 до 10	От 0,1—0,2 до 1,5	От 0,1—0,2 до 3
максимальная температура газа в зоне реакции, °С	750—1100 (в зависимости от реакционной способности угля)	850—1100 (в зависимости от реакционной способности угля)	От 1500—1700 до 2000 (в зависимости от температуры плавления золы горючего) 1200—1600
температура газа на выходе из газогенератора, °С	260—430—650	900—950	1200—1600
газифицирующие агенты	Парокислородная смесь (паровоздушная смесь испытывается)	Парокислородная или паровоздушная смесь	Парокислородная смесь или чистый кислород (воздух испытывается)
Удельные расходные показатели процесса газификации (парокислородная газификация):			
угля сухого на 1000 м ³ сухого газа, кг	1000—800—650 (в зависимости от сорта угля)	750—610	660—560
кислорода (98 % O ₂), м ³ : на 1000 м ³ (CO + H ₂)	210—250	300—350	400—450—550
на 1000 м ³ (сухого газа)	160—250	250—350	350—450
на 4,19·10 ⁶ кДж угля	41—56	56—81	81—100
электроэнергии (со стороны)	5—10	40—50	40—55
на 1000 м ³ сухого газа, кВт·ч			
воды технической на 1000 м ³ сухого газа, м ³	2,0	2,1	2,5
расход водяного пара, кг: на 1000 м ³ (сухого газа)	500—600	250—300	До 50
на 4,19·10 ⁶ кДж угля	210—300	81—100	До 25

Показатели процесса ^а	Lurgi	Winkler	Coppers-Toizek
приход водяного пара на $4,19 \cdot 10^6$ кДж угля, кг выход сухого газа, м ³ : на 1 т сухого угля на $4,19 \cdot 10^6$ кДж угля теплота сгорания (низшая) получаемого сухого газа, кДж/м ³	155—175 1 200—2 000 310—315 11 930—16 330	155—185 1350—2000 280—315 7450—9420	310—340 1800—2000 280—315 10 260—11 725
Состав (примерный) получаемого сухого газа (парокислородное дутье), % (об.): H_2 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ CO CH_4 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ O_2	42,5—39,0 31,0 ^{в)} 17,0—19,0 8,6—11,3 0,5—1,0 0,0 и до 0,1	32,0—41,0 17,0 ^{в)} 31,0—34,0 0,4—1,5 1,0—2,0 <0,1	34,0—28,81 12,9—10,34 ¹⁰⁾ 51,1—59,70 0,1—0,08 1,9—1,07 <0,1 — следы
Выработка побочных продуктов на 1 т угля, кг: каменноугольной смолы бензола Содержание в газе смолобразователей, углеводородов, аммиака	40—45 10—12	— —	В газе отсутствуют смолы, углеводороды, фенолы, аммиак, карбонилы железа В газе отсутствуют смолы, фенолы, аммиак, высшие углеводороды

^а) Температура процесса связана с реакционной способностью горючего; ограничена температурой плавления золы при сухом золоудалении.
^б) Состав сухого газа зависит от температуры и давления в процессе, реакционной способности горючего, состава дутья, температуры газа на выходе из газогенератора (быстрогазальная газоподготовка из собственного газогенераторного процесса). ^в) $\text{H}(\text{r})/\text{H}(\text{y})$; H_r и $\text{H}(\text{y})$ — химическое тепло газа и угля. ^г) $\text{H}(\text{r}) + \text{H}(\text{n}) + \text{H}(\text{np})/\text{H}(\text{y}) + \text{H}(\text{np})$; $\text{H}(\text{n})$ и $\text{H}(\text{np})$ — тепловое эквивалентное количество побочных продуктов, полученных в процессе. ^д) $\text{H}(\text{r}) + \text{H}(\text{n}) + \text{H}(\text{np})/\text{H}(\text{y}) + \text{H}(\text{np}) + \text{H}(\text{эл}) + \text{H}(\text{в}) + \text{H}(\text{к})$; $\text{H}(\text{эл})$, $\text{H}(\text{в})$ и $\text{H}(\text{к})$ — тепловые эквиваленты израсходованного в процессе «сухого» пылевидного горючего из газогенератора. ^е) Состав газа зависит от соотношения кислорода — уголь, пар — уголь. ^ж) Состав газа практически не зависит от состава горючего, но зависит от соотношения кислорода — уголь, пар — уголь.

Процесс Hugas. Этот процесс разрабатывается рядом американских фирм. Задача подачи горючего под давлением 7—10,5 МПа в этом процессе решается следующим образом. Пылевидное горючее с частицами размером меньше 1—2 мм смешивают с ароматической фракцией углеводородов (толуол-ксилольная фракция) и в виде суспензии нагнетают в газогенератор. Ароматические фракции испаряются и уходят вместе с сырым газом, из которого их выделяют конденсацией, а затем вновь с углем возвращают в процесс. Метод этот разработан Институтом газовой технологии (США), создана демонстрационная установка производительностью 75—80 т угля в сутки. Гидрогазифицирующим агентом в процессе является водород, который получают на одной из стадий процесса.

Процесс проводят в четыре стадии. Первая стадия — низкотемпературная. В движущемся слое уголь подвергают термическому разложению. Во второй и третьей стадиях протекает процесс гидрогазификации полукокса. И, наконец, в четвертой стадии коксовый остаток подвергают парокислородной газификации при 925—1040 °С. Наличие в газогенераторе 4-х секций приближает эту систему газификации в псевдоожиженном слое к противоточной. Полагают, что процесс Hugas является наиболее перспективным способом получения синтетического метана, особенно при сочетании его с получением водорода железопаровым методом.

Процесс Consol. Этот процесс разрабатывается фирмой Consolidated Coal Co. (США). Другое наименование этого метода — газификация угля с акцептором CO_2 . В настоящее время по этому методу работает пилотная установка, производительностью примерно 40 т угля в сутки. Газификацию проводят в псевдоожиженном слое при температуре 845 °С и давлении 1,0 МПа. Способ предназначен для получения газа с высокой теплотой сгорания.

Процесс Synthan. Этот процесс разработан Горным бюро США. Имеется опытная установка производительностью 70 т угля в сутки. Процесс предназначен для получения газа с высокой теплотой сгорания. Газификацию угля ведут в кипящем слое под избыточным давлением до 7 МПа при температуре 980 °С в двухстадийном процессе. Первая стадия — подготовка угля (карбонизация угля и его термическое разложение), направлена на ликвидацию склонности угля к спекаемости. Во второй стадии протекает процесс парокислородной газификации остаточного полукокса. В Synthan-процессе в качестве побочных продуктов получают фенолы, смолы, аммиак.

Процесс Bi — Gas. Процесс разработан фирмой Bituminous Coal Research Inc. (США). Эксплуатируется опытная установка производительностью 120 т угля в сутки. Это процесс двухстадийной газификации пылевидного угля в потоке под давлением 7—10,5 МПа. Во второй стадии свежий уголь подвергают гидрогазификации водородсодержащим газом, полученным при парокислородной газификации остаточного кокса в первой степени процесса.

Газификацию ведут в противотоке, поэтому первая стадия получения газа для гидрогазификации является второй стадией для обработки угля. Свежий уголь с высоким содержанием летучих подается во вторую стадию процесса, где при температуре 1170—1200 К и избыточном давлении 10,5 МПа его подвергают гидрогазификации смесью $\text{CO} + \text{H}_2$, поступающей с первой стадии процесса. В результате гидрогазификации угля получается целовой

газ с высокой теплотой сгорания. Остаточный кокс после второй стадии процесса поступает в первую стадию, где происходит его высокотемпературная (1900—2000 К) парокислородная газификация под избыточным давлением 7 МПа с получением смеси $\text{CO} + \text{H}_2$, используемой во второй стадии процесса.

Процесс Cogas. Процесс разрабатывается одновременно в США и Англии. Он получил название от начальных букв английских слов уголь, нефть, газ. Многоступенчатый пиролиз угля в кипящем слое проводят под избыточным давлением 0,3—0,5 МПа. Конечными продуктами процесса являются жидкое горючее и синтетический метан. Кокс, получаемый в процессе, поступает на паровоздушную газификацию. Полученный генераторный газ смешивают с отходящими газами пиролиза и подвергают дальнейшей обработке и каталитическому метанированию. Пиролиз ведут при помощи рециркулирующего в системе раскаленного полукокса и горячего генераторного газа. Сооружена опытная установка производительностью 36 т угля в сутки.

Разрабатывается и ряд других процессов, например Ugas, Atgas, Coalson, Hydgrane-процесс, Molten Solt (процесс Kellogg с расплавленным жидким теплоносителем), процесс Saarberg—Otto, Техасо и др. Все они не вышли из стадии пилотных исследований и опытных разработок.

Разрабатывается также процесс газификации угля в реакторах с электрическим разрядом. Электроток подводят через токопроводящие частички угля, составляющие угольную основу реактора. При этом в реакторе газификации могут быть достигнуты температуры на уровне 1300 К. Электроды могут быть выполнены из графита и карбида кремния [487—489].

7.4.5. Плазменная парокислородная газификация угля

Процесс плазменной газификации углей принципиально отличается от всех других процессов газификации с внутренним подводом тепла тем, что во всем объеме газогенератора, используя в качестве источника высокотемпературного тепла электроэнергию, удается удерживать постоянную температуру в пределах 1500—2000 К, что обеспечивает получение синтез-газа, не содержащего окислителей, т. е. без CO_2 и H_2O .

Измельченный уголь в смеси с кислородом перемешивают плазменной струей водяного пара в плазмотроне, а затем подают в газогенератор, где при постоянной температуре 1500 К или выше получают синтез-газ с высоким содержанием водорода и оксида углерода и малым содержанием CO_2 , H_2O и N_2 . Теплота сгорания такого газа порядка 12 560 кДж/м³. В таком газогенераторе энергетический КПД процесса газификации может достигать 80—90 % при соответствующей утилизации физического тепла газов. Кислород и водяной пар вводят в процесс в соответствии с конечным составом получаемого синтез-газа [490].

7.5. ТЕРМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОМАГНИТНЫЙ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

7.5.1. Термический метод

Разложение воды. Процесс термического разложения воды можно описать следующими реакциями:

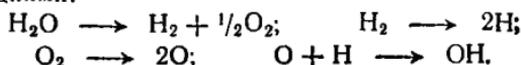


Таблица 7.14. Характеристики процесса диссоциации воды [419]

Температура К	$K = \frac{C_{H_2}^2 C_{O_2}}{C_{H_2O}^2}$	Степень диссоциации воды D, % (мол.)	Содержание C_{H_2} , % (мол.)	Температура, К	$K = \frac{C_{H_2}^2 C_{O_2}}{C_{H_2O}^2}$	Степень диссоциации воды D, % (мол.)	Содержание C_{H_2} , % (мол.)
1000	$6,75 \cdot 10^{-10}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	3000	0,684	0,955	0,646
2000	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	4000	9,530	1,0	0,667

Этот ряд реакций позволяет рассчитать мольные фракции шести компонентов (H_2O , H_2 , H , O_2 , O , OH) как функцию температуры при заданном давлении. Из результатов расчета для общего давления 0,1 МПа следует, что при температуре 3000 К диссоциирует $\approx 35\%$ водяных паров, и что атомный водород и кислород доминируют в реакционной системе при температуре выше 3500 К. Очевидно, что температура процесса диссоциации воды должна быть выше 3000 К. В дальнейшем будет необходима информация о скоростях реакций и свойствах газов в неравновесном состоянии. Предвидятся трудности в подборе огнеупорных материалов для таких высоких температур. Константы равновесия диссоциации водяного пара по температуре при атмосферном давлении приведены в табл. 7.14.

При реализации этого процесса возникают проблемы: 1) отделение H_2 от O_2 ; 2) подбор материалов, устойчивых при столь высоких температурах; 3) подбор источников тепла высокого потенциала; 4) использование отходов низко- и среднетемпературного тепла, образующегося в процессе.

Для предотвращения рекомбинации продуктов реакции могут быть рассмотрены две возможности: использование селективных мембран для удаления H_2 или O_2 , как только они образуются, или быстрая закалка (охлаждение) газовой смеси.

Теоретический состав диссоциированного водяного пара устанавливается в процессе с высокой скоростью. Рассчитано, что 90 %-ная диссоциация водяного пара достигается за 10^{-2} ; 10^{-3} и 10^{-4} с соответственно при 2200, 2500, 3000 К. Эксперименты показали возможность прямого термического разложения воды с энергетическим выходом 1 % [491].

Описана [492] система получения водорода прямым термическим разложением водяного пара при 3000 К. Системой зеркал гелиостата (с усилением плотности излучения в 1000 раз) пучок солнечных лучей направляют в реактор-диссоциатор водяного пара, расположенный в фокусе вогнутого зеркала. Расчетная доля водорода в продуктах реакции составляет 10—20 %. Водород немедленно удаляется из зоны реакции в результате диффузии через селективную полупроницаемую мембрану. Этим обеспечивается повышенная степень его разложения и извлечения. Общая эффективность преобразования солнечной радиации в тепло с помощью зеркал 40 %.

Если для осуществления процесса диссоциации воды использовать солнечную энергию, то потребуются мощные концентраторы энергии в виде параболических зеркал. В настоящее время имеются системы концентрирования солнечной энергии, с помощью которых легко получить коэффициент концентрации, равный 10 000.

В Электротехнической лаборатории (Токио, Япония) сконструирована печь, обеспечивающая плотность тепла в фокальной плоскости, равную

1 кВт/см² (эквивалентная температура ≈ 3500 К). Летом 1974 г. была пущена лабораторная установка для прямого термического разложения воды с целью получения водорода.

Исследованиями установлено, что термическая эффективность прямого разложения воды солнечной энергией возрастает с 0,57 при 1000 К и 0,1 МПа до 0,95 при 4000 К и 1,0 МПа. Применение концентраторов энергии с линзами Френеля позволяет передавать солнечную энергию на приемник, отстоящий на 40 м, с эффективностью более 80 % и получать при этом плотность энергии на уровне 10 кВт/см².

Отделение получаемого водорода от кислорода и водяных паров предполагается осуществлять при помощи мембран из пористых высокотемпературных оксидов или мембран на основе палладия [493].

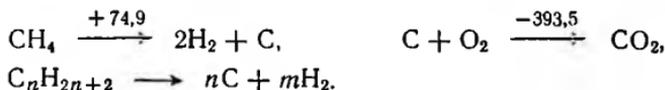
Из предварительной оценки термического метода сделано заключение, что производство водорода прямым термическим разложением воды будет технически возможно, если будет найден эффективный метод разделения водорода и кислорода. Стоимость производства водорода может быть сравнима со стоимостью электроэнергии при наличии дешевой высокотемпературной тепловой энергии Солнца. Температура процесса (≈ 3000 К) достижима для современной техники, хотя необходимы усовершенствования для снижения энергозатрат. Термическое разложение воды с использованием солнечной энергии принципиально можно проводить по двум схемам: в виде непрерывного и периодического процессов.

Непрерывный процесс разложения воды описан в патенте США № 4053576, 19.05.75. Основой его является устройство для концентрирования солнечной энергии с целью обеспечения температуры до 3000 К в зоне реакции. Капсулу-мембрану, изготовленную из оксидов церия, гафния, стронция, циркония, селективно проницаемую для водорода и находящуюся в фокусе параболического зеркала, размещают в камере, изготовленной из газонепроницаемого прозрачного материала. В этой камере под действием света происходит частичная диссоциация водяного пара, и получаемый водород диффундирует через водородопроницаемую мембрану. Кислород вместе с частью непрореагировавшего пара удаляется из камеры диссоциации. Расчеты показали [494], что для получения приемлемых характеристик процесса необходимо несколько ступеней разделения водорода и кислорода.

Периодический процесс осуществляется путем одновременного проведения двух различных реакций: окисления металла с выделением H_2 в одном реакторе и реакции в восстановительной среде с образованием O_2 в другом реакторе. Реакторы 1 и 2 снабжены окнами из материала, хорошо проницаемого для солнечной радиации. Окислительный реактор 1 заполняют водным раствором фотоактивного реагента, эффективно поглощающего световую энергию, и окисляющегося при этом вещества, содержащего катионы Cu, Cr, V, Si. При этом поддерживают высокую концентрацию анионов Cl^- , SO_4^{2-} или PO_4^{3-} путем растворения необходимого количества солей щелочных металлов, например NaCl. В качестве катализаторов применяют Pt, Ni, нанесенные тонким слоем на микропористую поверхность зерен алюмо- или силикагеля. В реакторе под действием квантов солнечной энергии растворенные катионы увеличивают свой заряд, отнимая его у ионов H^+ , и в результате сбразуеться H_2 , отводимый в качестве продукта процесса.

Восстановительный реактор 2 заполнен двухфункциональным водонерастворимым реагентом. Один из компонентов этого реагента (MnO_2 , PbO_4 , Fe_3O_4 или ZnO) способен разлагать радикалы OH^- или $ClOH^-$, а другой является редуцентом для регенерации фотоокислительного катализатора из реактора 1. Эти вещества наносят на высокоразвитую поверхность волокна. Средой является водный раствор HCl . В этом реакторе под действием квантов солнечной энергии, например $MnCl$, восстанавливается до Mn , хлор переходит в ионное состояние и выделяется газ O_2 . Периодически раствор из реактора 1 перекачивают в реактор 2 и проводят регенерацию компонентов. [Пат. США № 4045315, 13.02.76].

Разложение жидких и газообразных углеводородов. Процесс представляет собой технологическую комбинацию следующих химических реакций (тепловой эффект ΔH_{298} приведен в кДж/моль):



Метан разлагается на сажу и водород при температуре 1400 К. Никелевый катализатор снижает температуру распада до 920—1070 К. Процесс может быть осуществлен и в две ступени. В качестве промежуточного продукта может быть получен ацетилен (тепловой эффект реакции при 298 К в кДж/моль) [945]:



Тепло, необходимое для проведения первой реакции, может быть получено в процессе электрокрекинга или парциального окисления. Из 9000 м³ CH_4 (34 750 кДж/м³) получают 1300 м³ ацетилена и 16 000 м³ водородсодержащего газа (10 664 кДж/м³). Реакция разложения ацетилена протекает при 1070 К очень быстро (со взрывом).

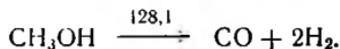
Водород из ацетилена может быть получен и другим методом (тепловой эффект реакции при 298 К в кДж/моль):



Эта реакция протекает при 670 К на цинк-оксидном катализаторе.

Термическое разложение метана и углеводородов может быть проведено самыми различными технологическими методами. Например, углеводороды впрыскивают в расплавленное железо. Происходит распад углеводорода с образованием свободного водорода и растворением углерода в жидком металле. Выделившийся углерод выжигают из железа при продувке расплава воздухом или кислородом. При выжигании углерода тепла получается больше, чем требуется для разложения углеводорода. Избыток тепла используют для получения пара [495]. Водород получается в процессе переработки нефти (каталитический риформинг, пиролиз, дегидрирование углеводородов, гидродеалкилирование) [946].

Разложение метилового спирта. Процесс может быть записан в следующем виде (тепловой эффект при 298 К в кДж/моль):



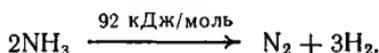
Катализатором процесса является смешанный медно-никелевый или никелево-алюминиевый катализатор, нанесенный на огнеупорный носитель. Состав получаемого газа после первой ступени процесса: 61 % H₂, 31 % CO и 2 % CO₂.

При избыточном давлении 2 МПа процесс может быть проведен в одну ступень [496]: CH₃OH + H₂O(пар) → 3H₂ + CO₂. На медь-цинк-хромовом катализаторе при 530—570 К можно достигнуть практически полной конверсии метанола до H₂ и CO₂ при значительной объемной скорости.

Для получения 1 м³ H₂ [чистота 99,5 % (об.)] расходуется 0,505 кг жидкого метилового спирта и 0,32 кг жидкого котельного горючего, в качестве побочного продукта образуется 63 кг CO₂. На 1 м³ H₂ расходуется 0,12 кВт·ч электроэнергии и 0,125 м³ охлаждающей воды [497].

Разложение сероводорода. При нагревании сероводород разлагается по реакции: 2H₂S → 2H₂ + 2S.

Термическое разложение аммиака. При нагревании аммиак разлагается по реакции



Процесс протекает на никелевом или железном катализаторе при 1170—1270 К. Из 1 т жидкого NH₃ получают смесь, содержащую 2110 м³ водорода и 685 м³ азота. Азот из процесса удаляют адсорбцией на активном угле, силикагеле или методом глубокого охлаждения.

7.5.2. Терромагнитный метод

Молекулярный кислород является парамагнетиком и, следовательно, притягивается магнитным полем. Так как вода и водород парамагнетиками не являются, приложение магнитного поля к воде будет вызывать «экстракцию» кислорода и поддерживать реакцию H₂O = H₂ + 1/2O₂.

Показано [498], что смещение равновесия химической реакции, включающей парамагнетик, очень незначительно при использовании «обычного» магнитного поля, напряженностью 1 тесла (Т). В настоящее время ведутся исследования магнитных полей, в которых возможен практический сдвиг

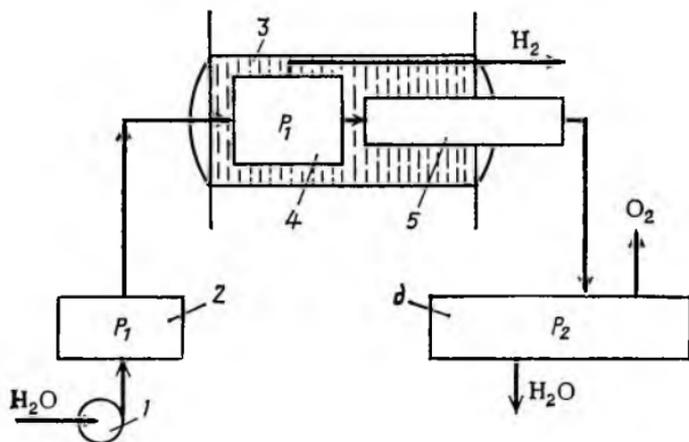


Рис. 7.19. Блок-схема терромагнитного процесса разложения воды: 1 — насос; 2 — бойлер; 3 — магнит; 4 — реактор; 5 — демагнетизер; 6 — конденсатор

равновесия реакции разложения воды, и поиски системы, в которой вода может быть подвергнута термомагнитному расщеплению на водород и кислород.

В процессе термомагнитного разложения воды энергия «экстрагируется» из магнитного поля. Когда кислород покидает магнитное поле, магнитная энергия возвращается. Этот процесс должен быть сбалансирован. Для обеспечения изотермического удаления кислорода и его размагничивания необходима определенная тепловая энергия. На рис. 7.19 показана схема термомагнитного разложения воды.

Реактор, в котором проводят расщепление воды, имеет вид кожухотрубчатого диффузора, изготовленного из палладиевых трубок, через которые может диффундировать только водород, но не кислород или вода. Реактор помещают между полюсами магнита. Пары воды при относительно высоких температуре и давлении поступают в реактор из испарителя. Водород отводится через стенки, неразложившаяся вода, кислород и остаток водорода удаляют через конец трубки. В случае необходимости использования катализатора им можно набить трубку.

7.6. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ФОТОЛИЗА

Получение водорода по методу фотолиза основано на способности поглощенного кванта света разрывать водородные связи в молекуле воды или других водородсодержащих соединений. Неисчерпаемым источником световой энергии является Солнце.

Из-за рассеяния и отражения в атмосфере до поверхности Земли доходит примерно $20 \cdot 10^{20}$ кДж/год ($\approx 50\%$) от общего солнечного излучения на Землю. Это в 10^4 раз больше годовой добычи всех органических горючих (угля, нефти, газа) в мире за 1979 г. (9,6 млрд. т у. т.) [499, 500]. Из этого мощного потока лучистой энергии лишь незначительная часть, примерно 0,03 %, превращается в химическую энергию в процессах фотосинтеза. Использовать этот мощный источник первичной энергии для получения водорода — одна из важнейших задач водородной технологии. Такой процесс характеризуется практической неисчерпаемостью ресурсов и полной совместимостью с окружающей средой.

7.6.1. Фотокаталитическое разложение воды

Фотолиз воды основан на прямом распаде молекулы воды под воздействием кванта $h\nu$ поглощенного света. Энергия кванта света, достаточная для прямого разрыва связи в молекуле воды, равна 237,4 кДж/моль, что соответствует длине волны $5,07 \cdot 10^{-7}$ м. Необходимая интенсивность фотолиза достигается в области спектра излучения короче $4 \cdot 10^{-7}$ м, что соответствует примерно 293 кДж/моль. Наиболее благоприятно процесс протекает в диапазоне волн $1,90—2,44 \cdot 10^{-7}$ м. В виде такой энергии до земной поверхности доходит лишь примерно 3 % от суммарной энергии солнечного излучения (из-за падения плотности частотного спектра излучения Солнца и непрозрачности атмосферы). Прямое фотолитическое разложение воды поэтому наблюдается в верхних слоях атмосферы под действием короткого ультрафиолетового излучения с энергией 3 эВ. Между тем средняя энергия фотонов,

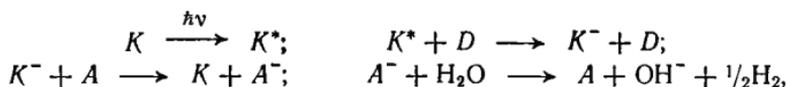
достигающих поверхности Земли, составляет 1,14—1,48 эВ. поэтому на поверхности Земли необходимо создать ступенчатый процесс фотолиза воды.

Прямой сенсibilизированный фотолиз воды требует энергии 2,46 эВ на одну молекулу [501]. Но если эту реакцию осуществлять как последовательность реакций переноса электронов с использованием катализатора для выделения H_2 и O_2 , то необходимая энергия снижается до 1,23 эВ, так как в этом случае для ее реализации может быть использован перенос двух электронов, что потребует двух квантов света. В этом случае энергетический порог может быть преодолен светом с длиной волны меньше $10,03 \cdot 10^{-7}$ м. Солнечный свет в такой ступенчатой схеме используется в серии фотокаталитических процессов. Это позволяет применять ряд фотокаталитических реакций, каждая из которых имеет более низкий энергетический барьер, чем прямой фотолиз воды. Благодаря этому можно для фотохимического разложения воды использовать не только ультрафиолетовое излучение, но и видимое излучение Солнца.

Так как вода прозрачна, то для ее фотохимического разложения необходимо вводить в процесс фотокатализаторы, обладающие большим коэффициентом поглощения в широкой области солнечного спектра. Посредником в передаче энергии солнечного света может быть молекула, поглощающая квант видимого света и переходящая при этом в возбужденное состояние, богатое энергией, а затем отдающая эту энергию воде.

В качестве фотохимических катализаторов (сенсibilизаторов) можно использовать соединения типа сложных неорганических солей элементов с переменной валентностью, органические красители (например, метиленовый голубой). Помимо катализатора (фотосенсibilизатора) в фотохимическом процессе участвует и несветочувствительное вещество, которое играет в водной среде роль восстановителя по отношению к катализатору. В качестве таких веществ могут быть использованы аскорбиновая кислота, аллилатиомочевина.

В фотохимической системе, разработанной в Институте химической физики АН СССР в качестве фотокатализатора используется краситель акридиновый желтый К и процесс протекает по следующей схеме:



где D — донор электронов (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты); A — промежуточный акцептор электронов (метилвиологен).

Следует отметить, что в настоящее время известны многие аналогичные системы, которые представляют собой функциональную модель бактериального фотосинтеза, фотосинтетического аппарата растений.

В основе процессов фотохимического разложения воды лежат реакции межмолекулярного переноса электронов, т. е. электронные окислительно-восстановительные реакции. Молекулы поглощающего свет красителя, переходя в электронно-возбужденное состояние, становятся одновременно и очень хорошими донорами, и очень хорошими акцепторами кислорода. В результате этого энергия кванта света вначале переходит в энергию электронного возбуждения молекулы красителя, а затем в энергию разделенных электрических зарядов. Именно превращение энергии кванта света в энергию разделения зарядов обеспечивает фотосинтез и фоторазложение воды.

При облучении влажных порошков различных оксидов, например диоксида гафния, в дальней ультрафиолетовой области, на границе вода — твердое вещество происходит индуцированное светом разложение воды на водород и кислород [502, 503].

Рассматриваются процессы фотокаталитического разложения воды в окислительно-восстановительной среде с участием ионов переходных металлов. Преимуществом таких систем является то, что эти неорганические системы не подвергаются быстрому разрушению при облучении. Фотохимическое разложение воды в одну ступень с использованием неорганических фотосенсибилизаторов осложняется тем обстоятельством, что большинство неорганических солей активно поглощают световое излучение в области длин волн короче $3,5 \cdot 10^{-7}$ м. Но на их долю приходится лишь 2—3 % солнечной энергии, достигающей поверхности земли.

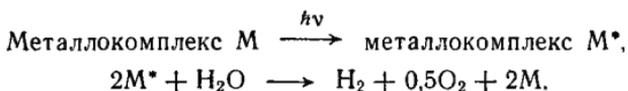
Суммарный энергетический КПД таких процессов не превышает 0,001 %. Более высокий КПД может быть достигнут при использовании реагентов. Например, для протекающего в кислой среде под действием ультрафиолетового излучения процесса



суммарный КПД составляет 1,63 % [504]. Изучаются и другие системы [505] в растворах солей хрома, титана и других [506].

Появилось сообщение [507], что в Калифорнийском технологическом институте (США) синтезировано химическое соединение (1,3-диизоцианопропандиородий), которое при облучении солнечным светом разлагает воду с выделением водорода. Родий в этом соединении служит донором электронов. По проведенным расчетам КПД использования солнечной энергии таким соединением составляет 4 %; теоретически предполагается возможность дальнейшего повышения КПД до 30 %. Исследуется возможность замены родия на более дешевые и доступные металлы: железо, никель, кобальт. Ведутся исследования по регенерации исходных соединений. Работа рассчитана на длительную перспективу.

Есть работы [111], которые показывают, что некоторые комплексные соли металлов, например рутения, в водных растворах при их облучении светом, например от ртутной лампы, дают возможность разложить воду на водород и кислород, при этом на каждую молекулу металлического комплекса можно получить 1000 молекул водорода. Металлокомплекс в этом случае является обратимым катализатором, который разлагает воду по схеме:



Применение в качестве катализаторов сложных полупроводниковых соединений значительно увеличивает эффективность процесса.

Предложена схема возможного фотокаталитического цикла, аналогичного циклу, наблюдаемому при фотосинтезе в зеленых растениях. Схема такого цикла основана на использовании красителя — метиленового голубого. При возбуждении фотоном он отрывает электрон от Fe^{2+} , образуя бесцветный лейкометилен голубой и Fe^{3+} [508]. Такие процессы имеют значение для моделирования природного фотосинтеза [509].

7.6.2. Электрохимический фотолиз

Этот метод известен как фотоэлектрохимическое разложение воды на полупроводниковых электродах, или как метод Fujishima — Honda [510, 511, 512]. В качестве электродов электрохимической ячейки используют полупроводниковый монокристалл, например диоксид титана, и металлическую сетку с платиновой чернью, которые в электролизере с водой разделены диафрагмой.

Прямой фотолиз воды требует использования света с энергией квантов 6 эВ, которых практически нет в солнечном спектре. Одним из методов многоступенчатого процесса использования света с меньшей энергией квантов является процесс фотоэлектрохимического разложения воды. Фотоэлектрохимические устройства [513] для преобразования солнечной энергии делятся на две группы в зависимости от того, где именно происходит поглощение света и, следовательно, первичный фотопроцесс: в растворе (это так называемые фотогальванические элементы) или на электроде. Фотогальванические элементы имеют КПД в несколько процентов, поэтому их практическое использование пока имеет малую перспективу. Основным объектом исследования стали фотоэлектрохимические элементы с полупроводниковыми электродами. Как показали исследования, требования к совершенству кристаллической структуры полупроводника в случае фотоэлектрохимических элементов менее жестки, чем в случае с твердотельными полупроводниковыми преобразователями энергии (солнечными батареями), что и послужило основной причиной широкого развития работ по фотоэлектрохимическим элементам с электродами из полупроводников [513].

В 1971 г. появилось сообщение [513], что при освещении поверхности полупроводника (ПП) светом с энергией фотона более высокой, чем ширина запрещенной зоны полупроводника, происходит образование «дырок» в валентной зоне и электронов в зоне проводимости: $(pp) + h\nu \rightarrow (pp)^+ + e^-$.

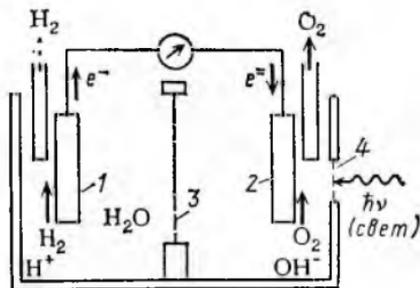
В короткозамкнутом элементе электроны могут проходить через наружный проводник, создавая фототок. Авторы описали фотосенсибилизированное электролитическое окисление воды на монокристаллическом рутиловом (TiO_2) электроде [514]. Электрохимическая ячейка включает фотоанод из диоксида титана и платиновый катод. При освещении анода на нем выделяется кислород, а на катоде — водород.

К фотоэлектрохимическим процессам разложения воды можно отнести также и электрохимические реакции, протекающие при облучении светом электрода (металлы, неорганические и органические полупроводники), либо адсорбированных на поверхности электрода частиц.

Применение в качестве катализаторов фотоэлектролитического разложения воды полупроводниковых соединений позволяет увеличить термическую эффективность процесса. Как было указано, японские исследователи рассматривали возможность разложения воды в присутствии полупроводникового элемента, анод которого состоит из монокристалла SiO_2 , а в качестве катода используется электрод из платины. Процесс является объединением обычной электролизной ячейки с фотокаталитическим действием одного из электродов.

Механизм процесса заключается в следующем. Квант света освобождает из кристаллической решетки полупроводникового анода электрон, который по внешней цепи анода достигает металлического катода и на его поверхности восстанавливает водородный ион. Положительный носитель — дырка

Рис. 7.20. Блок-схема электрохимического фотолиза воды (фотоэлектролиз): 1 — платиновый электрод (катод); 2 — полупроводниковый фотоанод; 3 — мембрана; 4 — стекло



мигрирует на границу раздела фотоанода с электролитом, встречается с ионом гидроксила и окисляет его до кислорода

Процесс в целом состоит из двух взаимно связанных частей: преобразования света в электрический ток (поток электронов) и превращение электрического тока в химическую энергию водорода.

Как показано на рис. 7.20, фотолитическая ячейка разделена мембраной на катодное и анодное пространство. В них погружены два электрода: полупроводниковый (пп) и металлический. На полупроводниковый электрод падают кванты света, которые генерируют свободные электроны (e^-). Возле фотоанода, на котором разряжаются ионы гидроксила, раствор щелочной. Возле катода, где разряжаются ионы водорода, раствор подкисленный. Разность в pH двух электродов достаточна, чтобы между электродами установилась дополнительная концентрационная разность потенциалов, которая вместе с фотопотенциалом фотоанода дает напряжение, достаточное для разложения воды.

Электрохимические реакции, протекающие в системе TiO_2 (анод) — Pt (катод) при освещении, могут быть записаны следующим образом:

1. $TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2e^+$
2. $2p^+ + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ (на полупроводниковом аноде)
3. $\frac{2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2}{H_2O + 2h\nu \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2}$ (на платиновом катоде),

где e^- — свободные электроны; ν — частота световой волны; p^+ — позитроны (дырки); $h\nu$ — энергия фотона.

Когда анод (TiO_2) и катод (Pt) опущены в общий раствор электролита, квантовый выход фотолиза воды низок, так как потенциалы реакций 2 и 3 очень близки друг к другу. Повысить эффективность такого процесса, т. е. повысить скорость выделения водорода можно, как было указано выше, путем фиксации определенных pH в анодном и катодном пространствах (высокого pH у анода и низкого — у катода).

Механизм процесса можно представить в следующем виде. В результате воздействия излучения в кристалле TiO_2 образуются электронно-дырочные пары. На поверхности кристалла происходит процесс с выделением кислорода:



На катоде электроны реагируют с ионами H^+ , образуя молекулярный водород: $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$.

Эффективность такого процесса фоторазложения воды достигает 10—14%. Из теоретических соображений следует, что могут быть подобраны и другие, более эффективные полупроводники, способные утилизировать почти 40% достигающей поверхности земли солнечной энергии и обеспечивающие общую эффективность 28% [515]. Исследования проводили на

лабораторной установке, созданной в Токийском университете. Подобного рода процессы исследуются и в Массачусетском (США) технологическом институте [516].

Важным шагом в направлении практического использования фотоэлектролиза является замена монокристаллического рутила на поликристаллический TiO_2 или другие материалы, стабильные к анодной коррозии при освещении, а также имеющие более узкую запрещенную зону и в силу этого использующие большую часть солнечного спектра. Во всех этих элементах полупроводник служит в качестве фотоанода (выделение кислорода), а металл (платина) в качестве катода (выделение водорода) [517—519]. Фотоэлектрод должен быть недорогим, коррозионно-стойким, долговечным, обладающим оптимальной для преобразования шириной запрещенной зоны и достаточно выгодной спектральной чувствительностью.

Модификация фотоэлектрохимического метода разложения воды основана на системе с суспендированными полупроводниковыми оксидами в протонных средах. В этом случае катодом является тонкий слой платины, нанесенный на оксид. Например, описано [520, 521] фотохимическое выделение водорода на суспензии TiO_2 с добавкой (0,02 %) дисперсной платины в растворе серной кислоты, содержащей метанол.

Известны и гибридные процессы, сочетающие фотоэлектрохимическую и обычную электрохимическую стадии. В первом процессе участвует фотоанод из TiO_2 и металлический катод. На TiO_2 происходит окисление воды, а на металле — восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . Продукт восстановления вступает в электрохимическую реакцию, где он вновь окисляется до Fe^{3+} обычным электрохимическим методом. Вторая электрохимическая стадия — восстановление воды с выделением водорода, причем в этом случае требуется меньшее напряжение, чем при обычном электролизе. Использование гибридных процессов может оказаться экономически оправданным дополнением к электролизу воды [522].

Фотоэлектролиз, или фотоэлектрокатализ, представляет собой жидкостной аналог фотогальванического элемента, который работает в сочетании с электролитическим элементом разложения воды. Наилучшие КПД при использовании полного спектра солнечного излучения составляют порядка 2—3 %. Основная трудность в выполнении подобного рода систем состоит в том, что пока не найдено достаточно стойких материалов для электродов. Коррозия электродов вызывает падение и без того небольшого КПД процесса. Однако при достижении КПД на уровне 5 % можно говорить о промышленной реализации этого процесса.

В стадии лабораторных исследований [512] находился и другой метод низкотемпературного расщепления воды с использованием света в термоэлектрической батарее. Такая батарея состоит из трех частей. В первой, верхней части солнечная энергия собирается светопоглощающим материалом (оксид магния или кремния) и тепло стабилизируется на определенном уровне (520 К) расплавом, циркулирующим под светопоглощающей пленкой (металлический калий, натрий). Этот расплав предотвращает внезапные температурные скачки и сохраняет накопленное тепло на стабильном уровне. Вторая часть конструкции представляет полупроводящий сплав с $p-n$ -переходом типа: висмут — теллур — сурьма, цинк — сурьма — константан. Третьей частью устройства является платиновый элемент, который служит и для

охлаждения устройства (при погружении, например, в морскую воду), и в качестве электрохимического электрода.

В случае использования солнечной энергии в качестве полупроводникового материала можно использовать сплав $Bi-Fe-Sb$ (температура в верхней части устройства $250^{\circ}C$). Можно также применять более дешевый сплав $Zn-Sb$. Минимальное напряжение, необходимое для электролиза воды, составляет 1,23 В, рабочее напряжение 1,5 В. Для создания такого напряжения требуется последовательное соединение 38 $p-n$ -переходов в единый модуль. Такая установка изготовлена Иокогамским университетом и имеет КПД 8%. При светопоглощающей поверхности $0,4 \text{ м}^2$ скорость выделения водорода составляла $6 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Разложение воды может производиться методом концентрационной ячейки. Выработка электроэнергии в такой ячейке происходит за счет разности химических потенциалов между пресной и морской водой [512]. Возможности здесь очень значительны. Для Японии они оцениваются как $1,87 \cdot 10^{11} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии (исходя из объема воды, уносимой в море). Осуществление этого метода становится реальным благодаря появлению дешевых ионообменных мембран.

Концентрационная ячейка представляет собой сосуд, разделенный двумя диафрагмами на три части. В периферийных частях сосуда находится морская вода, в центральном отсеке — пресная вода. Стенками центрального отсека являются катионная и анионная ионообменные мембраны.

Максимально достигнутый энергетический КПД в фотоэлектрохимических элементах с поликристаллическими электродами составляет 7% и приблизительно вдвое ниже, чем средний КПД серийных твердотельных солнечных батарей. Но можно полагать, что фотоэлектролиз станет экономически выгодным способом получения водорода как горючего, если его энергетический КПД достигнет, по крайней мере, 10—15% [513]. Пока наиболее перспективным представляется двухстадийный метод получения водорода с использованием солнечной энергии. Первый этап — получение электрического тока от солнечных батарей (твердотельных либо жидкостных), распределенных на большой площади, и использование полученного электрического тока в электролизере современного типа [513]. Имея в виду фрагментарность изложения и новизну задачи, рекомендуем для более подробного изучения литературу [947—956].

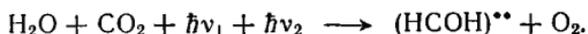
7.6.3. Получение водорода методом биофотолиза

Многообещающей и перспективной альтернативой промышленным процессам получения водорода является разложение воды с использованием солнечной энергии в процессах фотосинтеза и биоконверсии.

Биологическое производство водорода включает в себя два этапа: выращивание биомассы и ее последующее превращение в водород посредством микробиологического сбраживания.

Важнейшей реакцией, определяющей жизнь на Земле, является фотосинтез, который за счет солнечной энергии разлагает воду на водород и кислород, обеспечивая за счет этой фотохимической реакции кислородный баланс атмосферы, а за счет гидрирования CO_2 водородом — человечеством пищи.

Известно, что в ходе фотосинтеза растения используют воду и CO_2 для производства углеводов и выделения кислорода. Процесс осуществляется в фотосинтезирующих структурах — хлоропластах, которые в свою очередь состоят из более мелких субклеточных структур — ламелл. В ламеллах при поглощении двух квантов света молекулами хлорофилла протекает реакция расщепления воды и CO_2 :



Кислород выделяется в атмосферу, а радикал $(\text{HCOH})^{**}$ вступает в цепь реакций с участием ферментов, которые заканчиваются образованием углеводов.

Ежегодно получаемая за счет солнечной энергии продукция органического (живого) вещества оценивается в 380 млрд. т, что во много раз превышает все ежегодно добываемое человечеством органическое топливо (уголь, нефть, газ). При этом из воздуха извлекается более 300 млрд. т CO_2 , из почвы 5 млрд. т азота и 10—15 млрд. т других элементов [523]. КПД превращения солнечной энергии в химическую энергию органического вещества в целом невелик и не превышает 1,5 %.

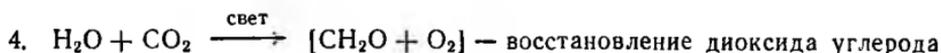
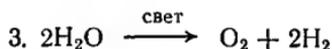
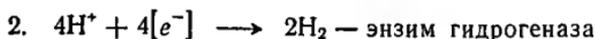
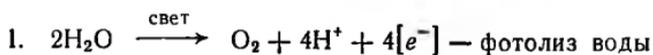
В последнее время разрабатываются новые направления использования солнечной энергии; речь идет о фотосинтетических процессах, сопровождающихся разложением воды и выделением водорода. Вероятно, возможно создание искусственных ламелл с неограниченным временем действия, использующих световую энергию для расщепления воды на водород и кислород. На первой стадии такого типа процессов под действием солнечного света на интенсивной культуре микроводорослей (например, сценедесмусе или хлорелле) начинает накапливаться биомасса и выделяется кислород. На второй стадии биомасса при помощи специальных бактерий перерабатывается в водород или метан.

Еще в 1942 г. обнаружено, что под действием света одноклеточные сине-зеленые водоросли в анаэробных условиях (атмосфера, не содержащая и кислород) теряют способность выделять кислород и вместо него выделяют газообразный водород. Эти исследования, которые в дальнейшем стали развиваться в СССР, США [8, 525] и в ряде других стран, известны как светиндуцированное разложение воды с выделением молекулярного водорода. Установлено, что гидрогеназа, содержащаяся в одноклеточной водоросли (*henedesmus*), способна восстанавливать CO_2 молекулярным водородом на свету, в темноте выделяет водород, когда воздух замещают азотом. Освещение ферментирующей водоросли в отсутствие CO_2 увеличивало скорость выделения CO_2 примерно в 10 раз. Таким образом, водоросли, как и некоторые микроорганизмы, содержат фермент — гидрогеназу и способны связывать молекулярный водород, который служит донором электронов в реакции окислительного фосфорилирования, фиксации азота и др. *In vitro* гидрогеназа может катализировать и обратную реакцию — выделение водорода из воды, принимая электроны от достаточно сильного восстановителя.

Как показали исследования, для фотосинтетического выделения водорода могут быть использованы не только клетки водорослей, но и изолированные хлоропласты, освещение которых в присутствии гидрогеназы, выделенной из бактерий, также ведет к получению молекулярного водорода [57, 959]. В Японии уже начал функционировать опытный завод по трансформации

этим методом световой энергии [499] в энергию водорода. Фотохимические процессы, основанные на использовании энергии солнечного света, дают наиболее долговременное решение проблемы снабжения нашей планеты вторичной формой энергии, в наиболее экологически приемлемом виде и практически без ограничений по масштабу, и поэтому заслуживают самого пристального внимания.

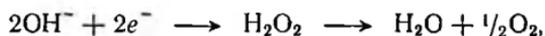
Фрагменты теории фотобиохимических методов получения водорода. Фотосинтетический процесс можно представить в виде системы следующих уравнений [526]:



Если водоросль можно заставить проводить реакцию по уравнению (2) вместо восстановления CO_2 по уравнению (4), то может генерироваться водород. Известно, что при определенных условиях многие водоросли выделяют некоторое количество водорода при освещении. Кроме того, имеется стандартная лабораторная методика удаления хлоропластов из зеленых листьев, чтобы они больше не были способны проводить восстановление CO_2 по уравнению (4), но сохранили полностью способность расщеплять воду, генерируя кислород. Эти наблюдения делают реальной перспективу эффективного солнечного генератора водорода. Водоросли растут нормальным путем и при их метаболизме можно проводить получение водорода, а не глюкозы. Весьма вероятно [57] конструирование эффективных фотохимических систем, построенных более просто, чем биологические системы.

Предполагается [81] следующая общая схема механизма фотосинтетического выделения водорода. Солнечный свет поглощается светочувствительным пигментом, например белком хлорофилла. При помощи активных центров белка эта энергия сообщается электронам, источником которых может служить некоторое донорное вещество. Затем электроны через промежуточное соединение ферроксин доставляются к ионам водорода H^+ , восстановление которых до молекулярного состояния происходит под действием катализатора биологической природы по реакции $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$. По современным представлениям таким катализатором является фермент гидрогеназа или нитрогеназа.

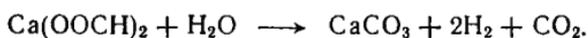
Если донором катионов H^+ является вода, то при этом может происходить реакция



поэтому для предотвращения выделения кислорода необходимо принять меры по связыванию гидроксильной группы. Для этого использованы [525] хлоропласты шпината для фотовосстановления гидрогеназы бактерии *Clostridium Kluyveri* в присутствии ферредоксина того же микроорганизма. При этом наблюдается выделение водорода из воды. Этот процесс тормозится кислородом, по-видимому, из-за автоокисления ферредоксина.

Указывается [525], что возможны два пути к решению общей задачи: 1) создание стабильных систем из ферментных комплексов, связанных (фиксированных) на твердой поверхности; 2) получение светоиндуцированного выделения водорода у живых водорослей, т. е. стимулирование светом фотосинтетического механизма некоторых водорослей.

Фрагменты теории фотомикробиологических методов разложения воды (биохимические элементы). Выделение молекулярного водорода при разложении воды микроорганизмами впервые было обнаружено в 1875 г. [524]. Ферменты растений служили катализаторами реакции разложения воды. Было отмечено, что ферментация муравьинокислого кальция смешанной культурой из озерного ила давала водород по следующей схеме:



В последние 20—30 лет эти процессы привлекали внимание широких кругов исследователей. В 50—60-х годах было показано [527], что разложение соли муравьиной кислоты с образованием H_2 и CO_2 катализируется системой множества ферментов. Известно, что часто CO_2 и водород являются основными конечными продуктами разложения углеводов и других органических соединений под влиянием жизнедеятельности широкого круга разнообразных микроорганизмов.

Получение водорода при жизнедеятельности микроорганизмов — результат многих сложных комплексных биохимических реакций, которые протекают внутри живой микробной клетки. В этот процесс вовлекаются многие ферменты, которые катализируют различные биохимические реакции внутри клетки.

Процессы получения водорода при помощи микроорганизмов интенсивно изучаются, предлагаются различные механизмы этого сложного превращения. Рассмотрим один из механизмов этого превращения для так называемой клостридиальной микробиологической системы. Процесс катализируется оксиредуктазой ферредоксина соли пировиноградной кислоты, фосфотранс-ацетилазой и гидрогеназой. Соль пировиноградной кислоты вначале соединяется с коферментным тиаминпирофосфатом (ТПФ) и затем декарбоксилируется. В результате этого получается промежуточный продукт гидроксип-этил-ТПФ, который окисляется до ацетил-ТПФ. Это окисление происходит совместно с восстановлением ферредоксина кофермента, который повторно окисляется гидрогеназой с получением водорода.

Некоторые примеры биоконверсионных процессов разложения воды с получением водорода. Фотосинтетический процесс разложения воды с помощью иммобилизованных хлоропластов и хроматофоров активно изучается.

Можно представить модельную систему производства водорода, в которой фотосинтез остановлен на стадии разложения воды [528]. Водород при этом выводится из продукта растительного происхождения или водоросли до того, как он будет израсходован на восстановление диоксида углерода. Для такой модельной системы из клеток растений в чистом виде выделяются хлоропласты — органеллы, в которых протекает фотосинтез. Предполагается, что в таких модельных системах можно достигнуть КПД на уровне 10 %, пока же такая система может работать с КПД примерно 1 %. Источником гидрогеназы являются, например, клетки сине-зеленых водорослей или рьяда

бактерий. Кислород выделяется в такой модельной системе в первой стадии процесса, водород — во второй [499, 529].

Другое направление заключается в отходе от «живой» системы. В этом случае хлоропласты изолируются от зеленых листьев растений и стабилизируются совместно с гидрогеназой (например, на твердом субстрате), так что активность может поддерживаться в течение долгого времени вне биоэлемента. Гидрогеназа, энзим, который определяет выделение газообразного водорода, хотя и присутствует во многих водорослях, но может быть и прямо «привязан» к фотосинтетической аппаратуре, так как вне биоэлемента ферменты гидрогеназы сильно ингибированы кислородом, и напротив, фотосинтетический процесс, ответственный за выделение кислорода, «выключается» при восстановительных условиях.

На модельной системе [530] был исследован процесс получения водорода из воды с использованием природных и синтетических катализаторов и солнечной радиации в качестве источника энергии. Солнечный свет поглощается мембраной из хлоропласта; в качестве катализатора процесс переноса электронов использовали ферредоксин, флаводоксин, цитохром, красители на основе виологена, синтетические кластеры, содержащие Fe — Mo — S-центры, а в качестве активатора протонов — гидрогеназу или PtO₂. Основная модельная система состояла из мембраны — буферной суспензии изолированного хлоропласта, энзима гидрогеназы и носителя электронов. При освещении такой системы выделяется водород. Скорость и продолжительность выделения водорода зависит от природы хлоропласта и гидрогеназы, содержания кислорода в системе, природы переносчика электронов [530].

Имеются сообщения [531], что в научно-исследовательской лаборатории сельскохозяйственной службы в Пейре (США) выявили простую систему, при помощи которой можно получать водород из воды в сельскохозяйственных условиях. Известен симбиоз двух растений: сине-зеленой водоросли *Anabaena azolla* и водяного папоротника *Azolla*, на листьях которого водоросли живут. Водоросли поглощают азот воздуха и водород из воды и синтезируют аммиак. Если питать растения аммиаком, т. е. выращивать их в растворах азотных удобрений, то образующийся в результате жизнедеятельности растений водород можно выделять и использовать. Возможен и другой вариант: водоросли держат в атмосфере, лишенной азота, и в этом случае водород также не будет расходоваться на образование аммиака.

Указывается, что в случае использования азотофиксирующих водорослей типа *Azolla* максимальная продуктивность по водороду составляет 500 моль/ч на 1 г водоросли [111].

Предприняты исследования [532] принципиальных возможностей производства водорода в крупных масштабах через биологические системы под влиянием света на основе сине-зеленых водорослей. Показано [534], что водоросль *Anabaena cylindrica* может одновременно производить водород и кислород. Если водородопродуцирующий энзим этой водоросли можно предохранить от кислородной дезактивации, тогда его можно будет использовать в сочетании с рядом других биологических объектов для производства водорода в крупных масштабах.

Один из вариантов такого процесса: культуру водоросли помещают в сосуд с питательной средой (соли магния, калия, натрия, кальция, фосфорнокислого калия и раствора микроэлементов). Сосуд освещают солнечным

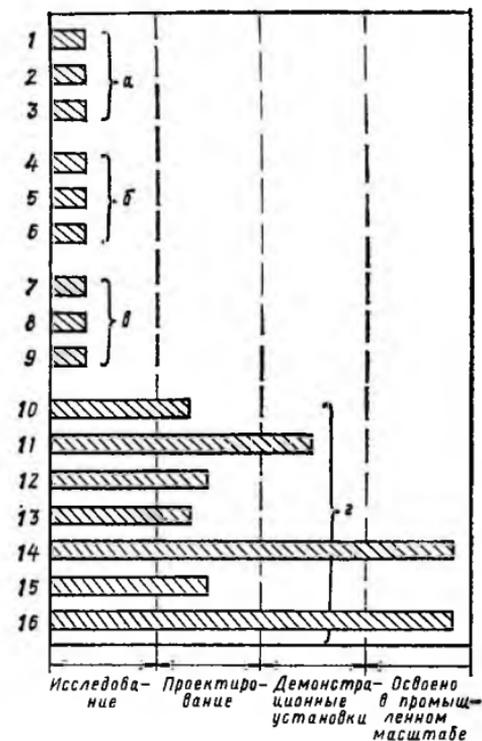


Рис. 7.21. Состояние работ (статус) по преобразованию солнечной энергии для получения водорода (на начало 80-х годов):

a—прямые способы: 1—биофототелиз; 2—фотокатализ; 3—фотозлектролиз; *b*—электрические методы; 4—фотогальванический; 5—термоэлектрический; 6—термоионный; *в*—термические способы; 7—прямое термическое разложение воды; 8—термохимическое разложение воды; 9—гидридный термо-фотозлектрохимический; *г*—косвенные способы; 10—тепловые двигатели на солнечной энергии; 11—ветровые двигатели на солнечной энергии; 12—преобразование тепловой энергии океана; 13—преобразование волновой энергии океана; 14—гидроэнергетические системы; 15—биологические системы и процессы; 16—электролиз

светом, при этом наблюдается выделение водорода.

Следует указать также на возможность бактериального разложения бытовых отходов, сточных вод с выделением водорода. Известно, что сточные воды при воздействии на них в определенных

условиях бактерий *Rhodospirellum rubrum* под воздействием света продуцируют водород.

При попытках производства водорода в крупных масштабах через биологические системы, сходные с водорослями, придется столкнуться с рядом трудных проблем. Двумя основными являются следующие:

1. Разработка стабильной биологической системы, обладающей достаточно длительным сроком существования в минеральных средах и высокой активностью преобразования световой энергии в водород, выделяемый из воды.

2. Повышение, по меньшей мере, в пять раз скорости выделения водорода на единицу площади облучаемой поверхности по сравнению со скоростью, наблюдавшейся в обычных условиях, что необходимо для реализации биологического метода производства водорода в технически оправданных масштабах.

В настоящее время обсуждаются инженерные аспекты конструирования установок промышленного масштаба для производства водорода при помощи фотосинтезирующих бактерий. Установки включают средства для подготовки субстрата, солнечный реактор, средства для очистки и хранения полученного водорода. Проведен расчет установки производительностью 28 тыс. м³ Н₂ в сутки при КПД фотосинтетической стадии 5 и 10 % [957]. Состояние работ по преобразованию солнечной энергии для получения водорода на начало 80-х годов представлено на рис. 7.21.

На международном симпозиуме по проблемам создания источников энергии на основе природных процессов в Пушино-на-Оке (1975 г.) обсуждались исследования, проводимые в Советском Союзе, по созданию биологических систем, которые будут использовать солнечную энергию для разло-

жения воды на водород и кислород с целью их промышленного использования [958].

Процесс этот привлекателен тем, что его КПД может достичь 17 %, в то время как дорогие полупроводниковые преобразователи солнечной энергии обычно имеют КПД, в лучшем случае, 10 %. В районах пустынь и полупустынь, где солнце светит почти круглый год, за световой день с квадратного метра освещенной поверхности водородными реакторами можно получить 18 г водорода или 18 т с квадратного километра. Прикидочные расчеты показывают, что участок пустыни размером 140×140 км может дать «урожай» водорода, который может обеспечить все энергетические нужды нашей страны [535].

По другим вычислениям, город с населением 1 млн. человек и уровнем потребления 10 кВт на человека можно снабдить энергией, полученной от использования водорода, снятого в виде урожая с территории в 410 км^2 [532]. Приводятся [81] и более оптимистические результаты вычислений. Основываясь на экспериментальных данных с бактериями *Anabaena cylindrica* и считая среднегодовую интенсивность солнечного света в диапазоне $(3-7) \cdot 10^{-7}$ м, равной $9 \cdot 10^{-3}$ Вт/см², а также принимая КПД теплового использования водорода равным 28 %, получаем, что для обеспечения тепловых потребностей жителей указанного города потребуется плантация синезеленых водорослей площадью всего лишь $17,5 \text{ км}^2$.

Процессы биоконверсии могут быть также использованы в комбинации с термохимическими методами, процессами электролиза. Наряду с плазменным фотолизом воды они могут служить тем запасом энергетической прочности, который необходим человеческому обществу.

Каждый из упомянутых методов преобразования первичной солнечной энергии во вторичную химическую энергию водорода найдет, вероятно, свое место в общей системе водородной технологии.

7.6.4. Прямой фотолиз водяного пара в высокотемпературной ядерной плазме

Для этого процесса требуется тепло высокого потенциала порядка 3000 К и выше. Использование плазменных температур ядерного синтеза, возможно, откроет перспективы для технической реализации подобных процессов. Теоретические исследования в этом направлении ведутся, однако их практическая разработка станет реальной, вероятно, к началу 21 века.

Для отдаленного будущего предложен [63, 536, 537] процесс производства водорода, основанный на использовании плазменных температур ядерного синтеза — фотолиз воды ультрафиолетовым излучением, генерируемым плазмой в выхлопной струе термоядерного реактора.

Посредством инъекции элементов в водородную плазму можно получить излучение с длиной волны, необходимой для разложения воды, что напоминает процессы, происходящие в верхних слоях атмосферы. Инъекция элементов, подобных алюминию, в водородную плазму может давать фотоны с длиной волны, точно соответствующей волне, нужной для фотолиза $1,849 \cdot 10^{-7}$ м, который может проходить в водяном паре, циркулирующем вокруг плазменной камеры [538, 960, 961].

Использование термоядерной энергии для получения водорода возможно уже в текущем столетии на основе следующей принципиальной схемы [539].

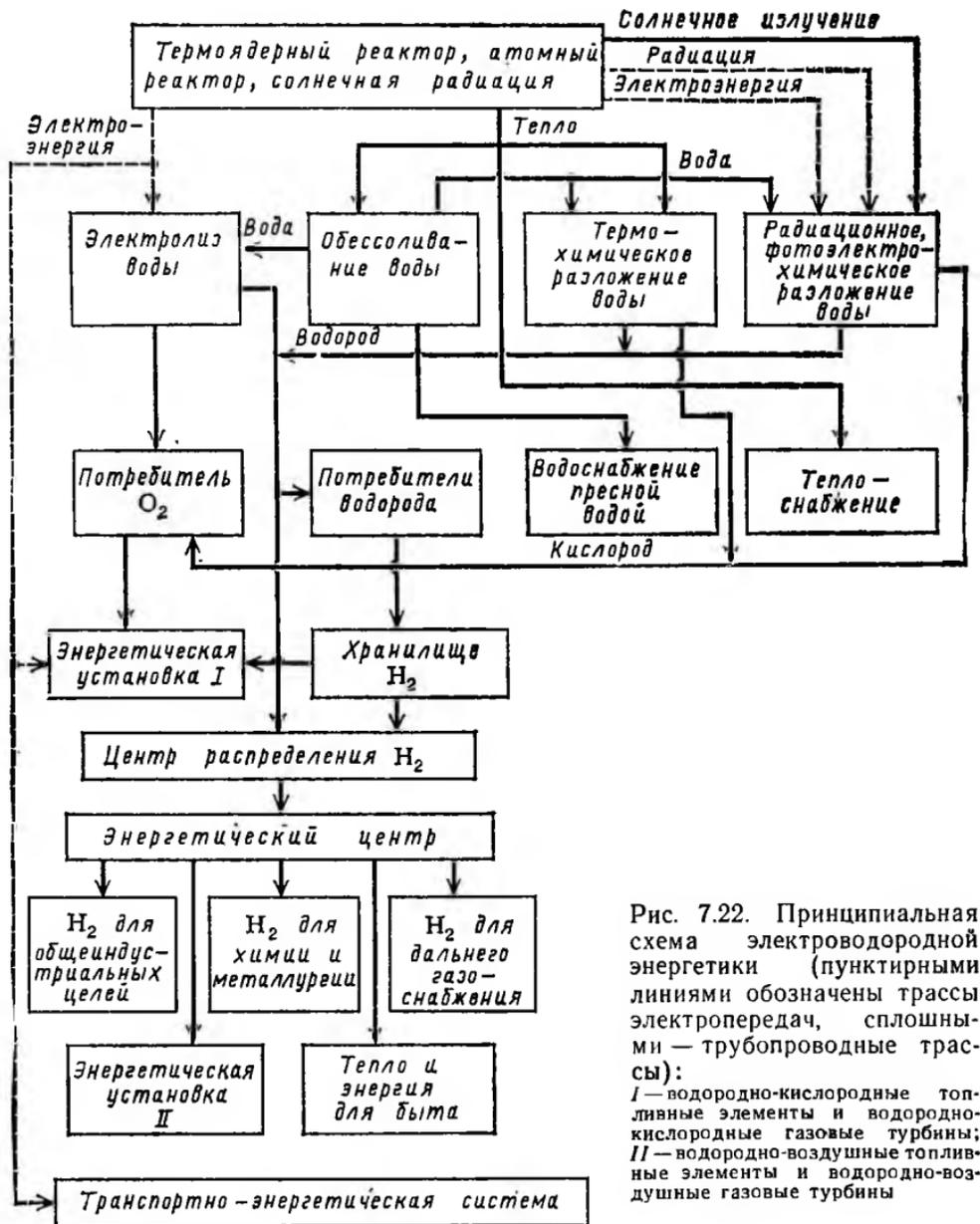


Рис. 7.22. Принципиальная схема электроводородной энергетики (пунктирными линиями обозначены трассы электропередач, сплошными — трубопроводные трассы):
 I — водородно-кислородные топливные элементы и водородно-кислородные газовые турбины;
 II — водородно-воздушные топливные элементы и водородно-воздушные газовые турбины

В реакторе в виде подземной полости диаметром порядка 200 м, которая залегает на глубине не менее 1,6 км, инициируется термоядерный взрыв мощностью около 20 кт тринитротолуола. В реактор перед взрывом подают воду и определенное количество тория. Взрыв осуществляют с относительно большим зарядом дейтерия (дейтерий — дейтериевый синтез) и малым количеством металлического урана-233 для инициирования реакции. В результате взрыва генерируется водяной пар при давлении примерно 20 МПа и температуре около 500 °С, который и используют для получения электроэнергии. Последняя в свою очередь применяется для электролиза воды с получением водорода и тяжелой воды, необходимой для получения дейтерия, используемого в подземном реакторе. В качестве побочного продукта получают

уран-233. Полученный водород транспортируют по трубопроводам или используют на месте. Процесс протекает периодически. Предполагается, что реакторы подобного типа можно размещать в Антарктиде, Гренландии, на отдаленных островах при строгом международном контроле.

На основе термоядерного реактора возможно создание гибридной системы, основанной на электричестве и водороде, оптимизируемой относительно обеих форм энергии (электрической и химической), свободно конвертируемых друг в друга. На рис. 7.22 представлена такая гибридная система, где с полной ясностью показано, что электрическая форма энергии не противопоставляется химической энергии водорода, а последняя дополняет первую и служит ее логическим продолжением.

Глава 8

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

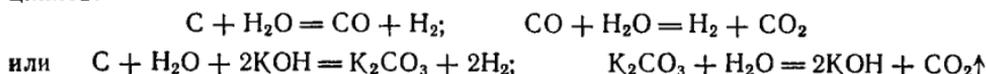
8.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

8.1.1. Краткий обзор состояния работ

Термохимические методы были одними из первых методов получения водорода для технических нужд (железо-паровой метод), они же (открытые термохимические циклы) и ныне остаются основными промышленными методами получения водорода на базе конверсии углеводородов и газификации твердых горючих с использованием разных источников энергии, в том числе энергии атомных реакторов.

Общая характеристика термохимических методов. Термохимические методы получения водорода [540—546, 974, 975] делятся на две большие группы: 1) термохимические методы с открытым циклом и 2) термохимические методы с закрытым циклом.

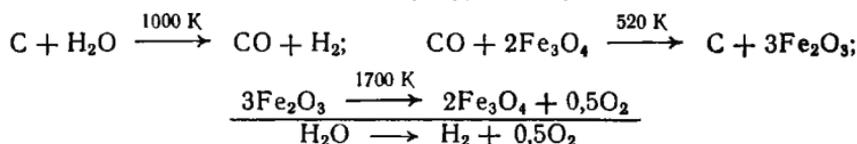
Все современные промышленные процессы получения водорода базируются на первой группе методов. Их характерная особенность заключается в том, что энергию, необходимую для разложения воды на водород и кислород, получают путем сжигания органического горючего; процесс получения водорода из воды сопровождается реакцией связывания кислорода углеродом горючего с образованием диоксида углерода. Примеры открытых циклов:



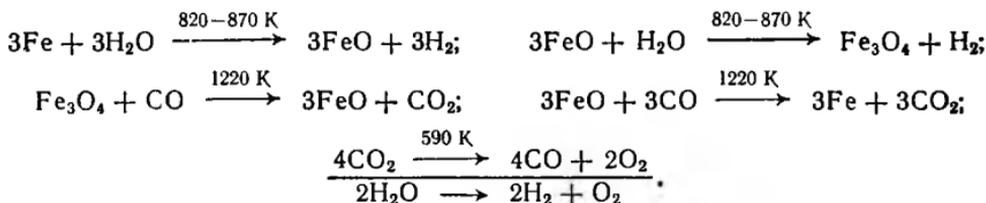
Недостатком открытого термохимического цикла является то, что наряду с товарным водородом в качестве отхода в окружающее пространство выбрасывается диоксид углерода. На 1 т водорода получается примерно 10—50 т диоксида углерода в зависимости от технологии процесса и природы исходного горючего.

Но уже давно были известны термохимические циклы, которые в принципе не дают никаких отходов, если к циклу будет подведено тепло необходимого потенциала. Примерами таких циклов могут служить следующие процессы.

Цикл Fe—C—O—H. Высокотемпературный вариант:



Низкотемпературный вариант [558]:



Эти термохимические циклы можно рассматривать как закрытые, т. е. для получения водорода и кислорода в этих циклах, в принципе, требуется подвод только воды и тепла. Из цикла отводится водород с эквивалентным количеством кислорода и деградированное тепло. Но так как до 50-х годов нашего столетия тепло получалось только на основе сжигания органического горючего, эти циклы ни в экологическом плане, ни в плане экономии органического горючего не давали никаких преимуществ по сравнению с открытыми циклами.

Дело резко изменилось с появлением атомной энергетики и возможностью получения дешевого тепла высокого потенциала без затрат органического горючего. Этот вариант вызвал интерес к закрытым термохимическим циклам. Следует отметить, что высокотемпературный вариант закрытого термохимического цикла с углеродом был предложен С. Маркетти и Ж. Де Бени [558, 564] как возможный процесс получения водорода и кислорода с использованием тепла ядерной реакции.

Сущность использования тепла ядерной реакции для закрытых термохимических циклов заключается в том, что в этом случае тепло ядерной реакции непосредственно превращается в химическую энергию водорода, так же как в энергетических циклах тепло превращается в работу.

В докладе В. Хауса на конференции в Сан-Диего [547] указывалось, что наибольшим экономическим потенциалом обладает энергетическая система на основе водорода, в фундамент которой заложена ядерная станция, выдающая тепло для термохимического разложения воды. Принципиальная схема такого комплекса представлена на рис. 8.1 [548]. В этом случае дорогие паровые турбины заменяются сравнительно дешевыми аппаратами для проведения химических процессов [549]. В своем сообщении В. Хаус, опираясь на ряд современных данных и проведенных расчетов, указывает, что в настоящее время реально выкристаллизовываются два решения задачи создания энергетических систем: 1) тепло ядерной реакции — пар — электричество — водород и 2) тепло ядерной реакции — водород — тепло (или электричество).

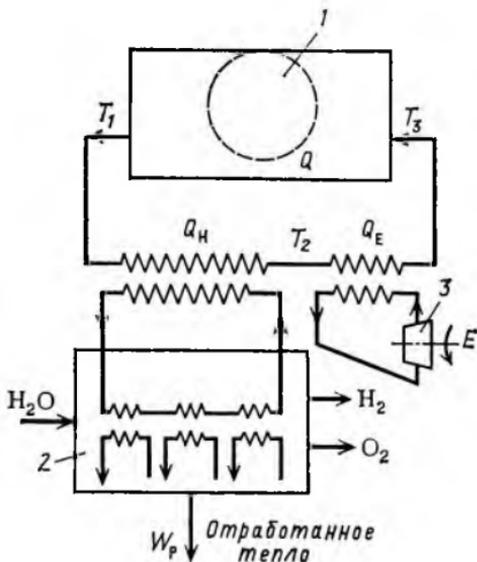
Эти системы полностью удовлетворяют самым строгим экологическим требованиям. В то же время для их создания не требуется органическое горючее. Оба этих решения основаны на применении воды в качестве источника водорода и тепловой энергии, получаемой при помощи ядерного реак-

Рис. 8.1. Блок-схема атомного химического комплекса:

1 — атомный реактор; 2 — термохимический реактор; 3 — компрессор

тора. Путь использования этого тепла в рассматриваемых вариантах различен.

Первое решение предусматривает использование тепла ядерной реакции для получения пара с последующим его использованием в паровой турбине, которая связана с электрогенератором. Полученную электроэнергию используют далее в электролизере для электрохимического разложения воды на водород и кислород. Второе решение исходит из непосредственного использования



тепла ядерной реакции, минуя стадию получения электроэнергии для термохимического разложения воды на водород и кислород. Использование полученного водорода и кислорода в этих системах идентично.

В обеих указанных системах в качестве побочных продуктов выделяются вода и низкопотенциальное тепло. Они полностью свободны от выбросов, загрязняющих окружающую среду, включая и оксиды азота, так как сжигание водорода для получения энергии в турбине можно проводить на чистом кислороде, получаемом в процессе. Такие высокотемпературные турбины предполагается создать к 1990 г. [547].

Открывается перспектива для новой энергетики с использованием эффективных водородных турбин или мощных топливных элементов при системе распределения водорода в качестве энергоносителя. Водород генерируется из воды с использованием источников атомной энергии, местонахождение которых может быть в любой удаленности от энергетических центров. Создается «чистая» энергетическая система, которая охватывает все многообразие процессов преобразования неорганических источников энергии, причем продуктами этой системы являются водород и электричество. Основой гачкой системы является процесс производства водорода из воды в замкнутом термохимическом цикле.

Возможно огромное многообразие (вероятно, не менее нескольких тысяч, а возможно и больше) термодинамических циклов, среди которых безусловно найдется некоторое количество пригодных для практического использования. В обзоре С. Бамбергера [550] показано, что только за два года, с сентября 1975 г. по сентябрь 1977 г., в литературе появилось описание 129 новых термохимических циклов. Для выбора наиболее перспективных циклов установлен ряд критериев. Они включают: 1) термическую эффективность цикла, основанную на термодинамических и кинетических факторах; 2) максимальную температуру процесса; 3) его совместимость с тем или иным атомным реактором или другим источником тепла; 4) доступность материалов для аппаратуры и условия их работы; 5) комплексность системы, экологические ограничения и критерии безопасности. В настоящее время

предложено более 100 реальных термохимических циклов разложения воды [111]. Но с каждым годом их появляется все больше. Только в США в ближайшие 5—8 лет, по мнению С. Маркетти [551], будут разрабатываться от 50 до 100 параллельных проектов термохимического разложения воды.

При выборе технически реализуемого цикла необходимо учитывать следующие ограничительные критерии: 1) максимальная температура процесса не должна превышать примерно 1200—1300 К. Это обусловлено максимально достижимой в настоящее время температурой теплоносителя на выходе из атомного реактора; 2) общий энергетический КПД должен быть достаточно высок и, во всяком случае, превышать общий энергетический КПД электролиза воды с учетом КПД получения электроэнергии; 3) химические вещества, участвующие в круговом процессе, должны быть доступны по цене и не влиять отрицательно на окружающую среду.

К концу 80-х годов предполагалось, что станет возможным определить какие из проектов явятся наиболее перспективными для создания опытных установок, а в течение 90-х годов будут созданы крупномасштабные промышленные установки. Д. Мен и С. Маркетти разработали [552] тактику и стратегию, а также экономическую модель для обоснования проекта создания промышленности термохимического разложения воды до 2000 г.

Термодинамика термохимических циклов разложения воды. Известно, что диссоциация воды при 5000 К протекает практически нацело, однако задача заключается в том, чтобы осуществлять этот процесс при более низких температурах теплоносителя атомного реактора. Для обычного атомного реактора эта температура 530 К, для реактора-размножителя — 830 К, для высокотемпературного атомного реактора может достигать 1300 К и даже выше [63].

Термохимические циклы подбираются таким образом, чтобы отдельные стадии процесса протекали при значительно более низкой температуре, чем это требуется при прямой диссоциации воды в одну стадию. Однако общие затраты тепла в ступенчатом термохимическом цикле всегда требуют больших энергетических тепловых затрат по сравнению с высокотемпературной термической диссоциацией воды. Отношение этих тепловых затрат и характеризует термодинамическую эффективность процесса [540, 581, 976].

Общую энергетику процесса можно представить уравнениями:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S, \quad (8.1) \quad \sum H_n - \sum (T_v - T_n) S_n = 0. \quad (8.2)$$

Свободная энергия ΔG° выражает минимальную работу реакции, которую нужно подвести к реагирующей системе в форме полностью преобразуемой энергии (эксергии), не характеризующейся энтропией (например, конкретно в форме электрической энергии). Второй член $T\Delta S$ выражает то количество энергии, которое нужно подвести к системе в форме тепла, чтобы достигнуть тех же результатов. Величина ΔS выражает изменение энтропии в ходе реакции. Как следует из рис. 8.2, разложение воды можно проводить в одну стадию при температуре, близкой к комнатной (≈ 300 К), т. е. пройти по изотерме от точки *A* до точки *I*, от теплосодержания воды до теплосодержания стехиометрической смеси водорода и кислорода, но энергия в основном должна быть подведена в форме электрической энергии (теоретическое количество ΔG) и лишь малая часть этой энергии подводится в виде тепла $T\Delta S$ (при электролизе воды тепло омического сопротивления). Можно

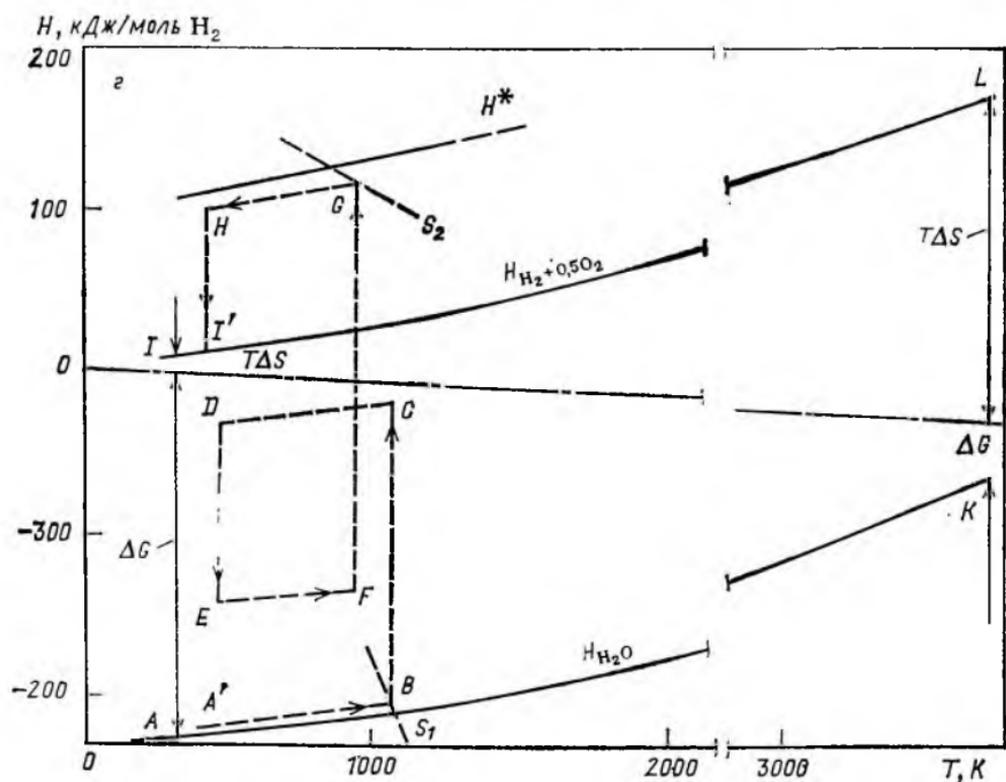
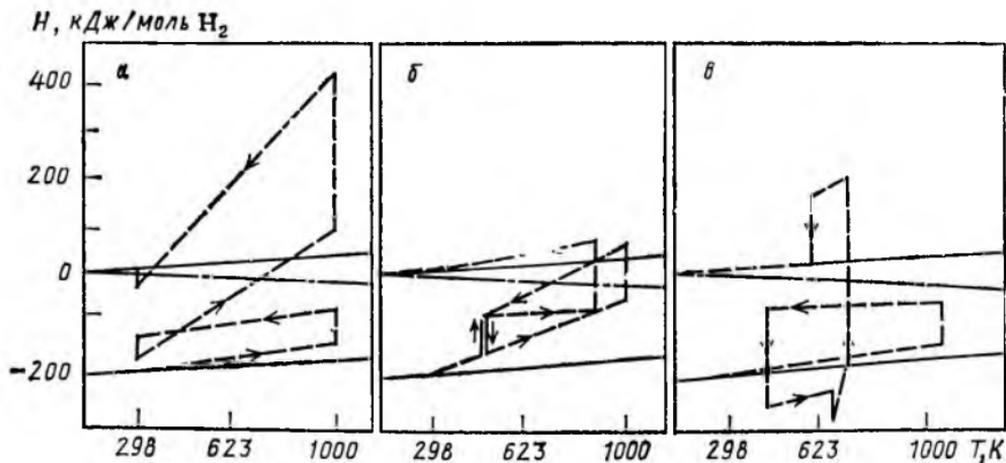


Рис. 8.2. Диаграммы $H-T$ для некоторых процессов термохимического разложения воды: а—процесс на основе VCl_5 ; б— $CdBr_2$; в— $FeCl_2/Fe_2O_3$; з— CH_4/CH_3OH ; H —показатель для промежуточного состояния

разложить воду и по изотерме $K-L$ в одну стадию за счет в основном одного лишь тепла $T\Delta S$. Однако это должно быть тепло очень высокого потенциала: $T \approx 4000$ К (рис. 8.2). В этом случае $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S = 255,81$ кДж/моль. Но термоллиз водяного пара при таких высоких температурах пока практически сложно реализовать.

Сейчас исследования термохимического разложения воды настолько расширились, а усилия по реализации этого процесса столь значительны, что сложилось единодушное признание перспективности подобных методов получения водорода в крупных масштабах еще до конца нынешнего столетия [553]

Замкнутые циклические термохимические процессы являются ограниченными циклами Карно. Их термодинамическая эффективность или эффективность цикла Карно $\eta_{тд}$ может определяться на основе свободной энергии Гиббса:

$$\eta_{тд} = (T_{в} - T_{н})/T_{в}, \quad (8.3)$$

где $T_{в}$ и $T_{н}$ — максимальная и минимальная абсолютные температуры процесса.

Термодинамическая эффективность процесса $\eta_{тд}$ повышается с ростом максимальной температуры процесса $T_{в}$. На современном этапе развития атомной энергетики $T_{в} = 1200$ К является вполне реальной. С ростом наших знаний в области жаростойких материалов, с общим прогрессом в реакторостроении получение теплоносителя с $T_{в}$ до 1400 К вполне вероятно. Минимальную абсолютную температуру процесса $T_{н}$, т. е. нижний предел функционирования системы, можно принять равной 300 К. При этой температуре теплоноситель вновь входит в атомный реактор.

Кроме коэффициента термодинамической эффективности процесса, практически полезным при расчетах является термический коэффициент эффективности:

$$\eta_{т} = (Q_{в} - Q_{н})/Q_{в}, \quad (8.4)$$

где $Q_{в}$ — тепло, подаваемое в реактор для термохимического разложения воды при температуре $T_{в}$; $Q_{н}$ — тепло, уходящее из реактора для термохимического разложения воды при температуре $T_{н}$.

Для обратимого процесса с максимальной термической эффективностью

$$\eta_{т \text{ макс}} = 1,2 [(T_{в} - T_{н})/T_{в}]. \quad (8.5)$$

Принимая во внимание ограничения по циклу Карно, при $T = 1023$ К получаем $\eta_{т \text{ макс}} = 0,85$.

Можно показать, что для разложения воды при нормальном давлении и 298 К

$$\eta_{т} \leq 1,2\eta_{тд}. \quad (8.6)$$

Таким образом, КПД термохимического кругового процесса выше КПД цикла Карно примерно на фактор 1,2. Это обусловлено тем, что цикл Карно соответствует обратимому процессу, в котором энтропия не изменяется, в то время как термохимический процесс разложения воды связан с изменением энтропии и определяется фактором

$$\Delta H_{ж}/\Delta G_{ж}$$

($\Delta H_{ж}$ — энтальпия процесса разложения воды; $\Delta G_{ж}$ — свободная энергия разложения жидкой воды при низшей температуре $T_{н}$). Имея в виду ограничения, связанные с высшей (прямое термическое разложение водяного пара) и низшей температурой разложения воды (уравнение Нернста для напряжения разложения при электрохимическом разложении воды), а также неиз-

бежные потери тепла можно считать, что реальные КПД термохимических циклов разложения воды лежат в пределах 50—60 % [554].

Функ [555] показал, что термохимический процесс разложения воды, который будет проходить при температурах ниже 2800 К, должен состоять из нескольких стадий. Действительно, свободная энергия диссоциации воды колеблется в пределах от 239 кДж/моль при 273 К до 184 кДж/моль при 1200 К. Следовательно, константа равновесия для термической диссоциации воды составляет примерно 10^{-45} при 273 К и около 10^{-8} при 1200 К. При температуре 2773 К в парах воды содержится около 4,5 % смеси $O_2 + H_2$ и 5,6 % смеси $H + OH$. Таким образом, при указанных температурах невозможно провести термическое разложение воды только за счет тепла (без затраты работы) в одну стадию. Но это разложение может быть проведено в несколько химических стадий, каждая из которых протекает при оптимальной температуре в пределах указанных температур с рециклом всех продуктов за исключением водорода и кислорода. Термодинамической особенностью этих процессов является то, что сумма стандартных энтальпий реакций по индивидуальным стадиям должна быть равна или превосходить 285 кДж/моль для полной диссоциации 1 моля жидкой воды или 242 кДж/моль, если на входе в процесс подается водяной пар. Последнее значение мало зависит от температуры в пределах интересующих нас температур (242,96 кДж/моль при 298 К и 249,20 кДж/моль при 1200 К).

Из ряда термодинамических положений следует, что реакционных стадий в термохимическом цикле может быть, как минимум, три. Как показано в работе Г. И. Новикова [556], в двухстадийном термохимическом процессе максимальная температура разложения воды снижается примерно до 2300 К, а в трехстадийном — до 1700 К и, возможно, ниже для ряда конкретных циклов.

Применяя уравнение для термодинамической эффективности $\eta_{гд}$ к принятым нами температурным интервалам, в которых работает термохимический процесс (300—1200 К), можно грубо оценить минимальное количество тепла, вводимого в замкнутый термохимический процесс Q для разложения 1 моль воды:

$$(1200 - 300)/1200 = 0,75; \quad 0,75 = 56,7 \cdot 4,1868/Q;$$
$$Q = 316,1 \text{ кДж/моль.}$$

Это значение Q является минимальным при температуре на входе в процесс $T_b = 1200$ К для того, чтобы обеспечить теплом протекание всех эндотермических процессов в цикле. Если высокотемпературные стадии процесса не протекают при максимальной температуре, тепловая эффективность цикла понижается.

На рис. 8.2 показаны типичные $H - T$ диаграммы для четырех многоступенчатых процессов, которые интенсивно изучаются. Все они соответствуют тому критерию, согласно которому термодинамически обоснованные процессы должны быть показаны на $H - T$ диаграмме по направлению против часовой стрелки.

Сплошные линии представляют термодинамическое состояние водяного пара и стехиометрической смеси водорода и кислорода, получаемой при разложении воды. Вертикальное расстояние между этими двумя линиями является изменением энтальпии при любой температуре для перехода от

Таблица 8.1. Энергетический баланс процесса Marck-9 [204]

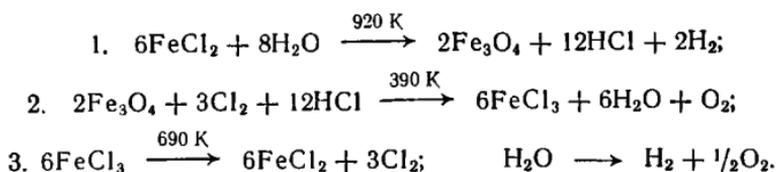
Показатели процесса	Современная технология	Технология будущего
Механическая работа W для реакций 1—3, кДж	105,1	105,1
Тепловая энергия, кДж:		
для получения работы W/φ	315,1	231,1
для проведения химического процесса Q	1033,7	1033,7
Общие затраты тепловой энергии, $q_{\text{терм}} = (W/\varphi) + Q$, кДж	1348,9	1264,8
Коэффициент полезного действия, %:		
эффективный при получении H_2 на основе термохимического цикла $\eta_{\text{терм.эф}} = \Delta H_p / q_{\text{терм}}$	42,6	45,2
процесса в целом φ	33,3	45,5

начального состояния воды до конечного состояния смеси водорода и кислорода. Это изменение в энтальпии может вызываться комбинацией теплоты и работы в пропорциях, указанных пунктирной линией, проходящей между двумя сплошными. Любая химическая реакция может быть охарактеризована при помощи этих трех линий в диаграмме энтальпия — температура.

В замкнутых термохимических процессах обычно требуется ряд дополнительных операций, связанных с регенерацией промежуточных продуктов и реагентов. Технологические методы разделения и регенерации могут включать механические, электрические, магнитные методы, конденсацию, адсорбцию, неравновесную закалку, абсорбцию, осаждение, дистилляцию, диффузию и другие технологические операции. Работа разделения и циркуляции может существенно отягощать общие энергетические затраты в процессе и понижать общеэнергетический — термический КПД. Однако, как показывает ряд соображений [557], ситуация остается перспективной. Даже при эффективности $\eta_r = 0,44$, которая в практических условиях может еще более снизиться (например, до $\eta_r = 0,30-0,25$), термохимический процесс по схеме атомный реактор — термохимический процесс — водород потребует значительно меньших капитальных вложений, чем система по схеме атомный реактор — паровая турбина — электрогенератор — электролизер — водород. Использование низкопотенциального тепла процесса (500—600 К) безусловно улучшит общее тепловое использование химического двигателя.

Воспользуемся в качестве конкретного примера циклом, известным из литературы [204].

Цикл Marck-9:



Энергетические характеристики этого процесса приведены в табл. 8.1. Для сравнения приведены данные по затратам энергии для электролиза (табл. 8.2). Из приведенных данных ясно, что непосредственное использование тепла в термохимическом цикле с энергетических позиций заметно эффективнее прямого электролиза воды.

Таблица 8.2. Энергетический баланс электролиза

Показатели процесса	Современная технология	Технология будущего
Коэффициент полезного действия, %:		
эффективный, получения электроэнергии из тепла ¹⁾ η	40	45—49 ²⁾
общий, получения водорода электролизом во- ды ($\eta_{\text{обш}} = \eta_{\text{эл}}$)	26	35—40

¹⁾ Охлаждаемый гелием высокотемпературный реактор с паровой турбиной во вторичном контуре, охлаждаемой водородом. ²⁾ С гелиевой турбиной в первичном контуре и вторичным паровым или углеводородным (например, пропановым) контуром (Bolton — Cycle).

Исходя из современных данных, можно от термохимических циклов ожидать следующих значений эффективных КПД: при 970 К выше 45 % и при 1200 К выше 61 %.

Примеры термохимических циклов и их классификация. Все жизнеспособные термохимические процессы требуют изменения оксидного состояния одного или нескольких химических элементов. Наиболее известными анионами в термохимических процессах являются: хлор, бром, йод, сера, иногда, возможно, азот, фосфор. Наиболее известными катионами являются: железо, никель, кобальт, марганец, ванадий, медь, ртуть или другие металлы, либо комплексы с переменной валентностью.

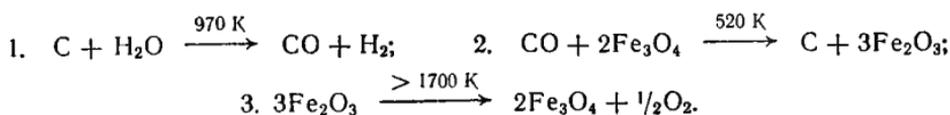
Термохимические процессы, которые в настоящее время изучаются в ряде исследовательских центров мира, можно разделить на ряд условных групп: галоидные циклы, циклы на основе металлов и их оксидов, циклы на основе органических соединений углерода, циклы на основе серы. Такое деление довольно условно, так как имеется ряд смешанных и комбинированных циклов. В данной работе для систематизации и удобства рассмотрения циклов используется указанная выше классификация.

Ниже рассматриваются характеристики наиболее известных термохимических методов получения водорода.

8.1.2. Железо-оксидные и углерод-оксидные системы

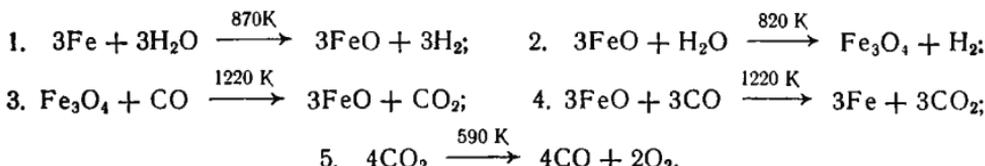
Давно известен термохимический цикл расщепления воды, который частично использовался в промышленности [558] под названием железо-паро-углеродного процесса.

Цикл Fe—C—O—H:

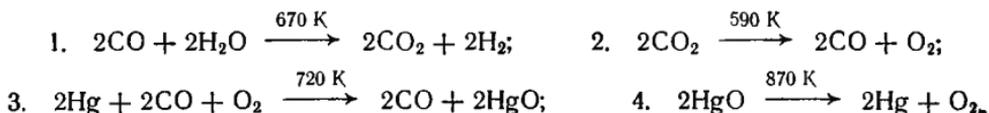


Однако последняя реакция цикла требует подвода тепла при температуре выше 1700 К, поэтому этот цикл не может служить основой для развития термохимических процессов. Необходимы были поиски новых циклов, для осуществления которых верхний предел температуры был бы ниже

1300 К. К этой системе относится железо-паро-диоксид-углеродный процесс, разработанный в 1959 г. [558]:



Наибольший интерес представляет ступень 5 процесса. Ряд исследований проводился с радиолитическим разложением CO_2 в атомном реакторе [559], термической диссоциацией при высокой температуре [560], диссоциацией при облучении [561, 562]. Трудность заключается в отделении CO от кислорода. Но как показал В. Мейланд [563], процесс этот может быть осуществлен на основе следующего термохимического цикла, где реакции 3 и 4 служат для отделения CO от O_2 :

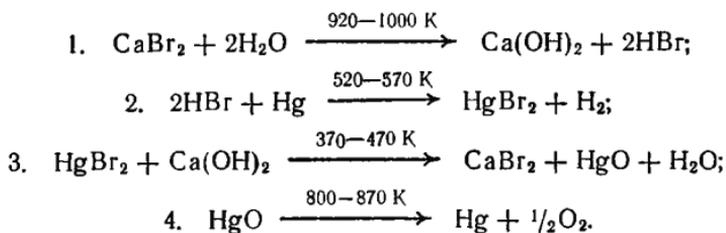


8.1.3. Галоидные системы

Разработка галоидных систем впервые была начата в Евратоме в 1968—1972 гг. [564, 565]. Они условно разделяются на несколько групп: бромные, иодные, хлорные.

Бромные системы. Первым был осуществлен процесс, известный под названием Марск-1, его исследования были начаты в 1969 г. группой ученых исследовательского центра EUROATOM в Испре (Италия). Процесс был запатентован в Европе в 1970 г. руководителем группы Ж. Де Бени [564—566, Пат. Фр. № 2035558, 1970 г., Пат. Люксембург № 60372, 1970 г.].

Система Вг—Hg—Са—О—Н. Цикл Марск-1:

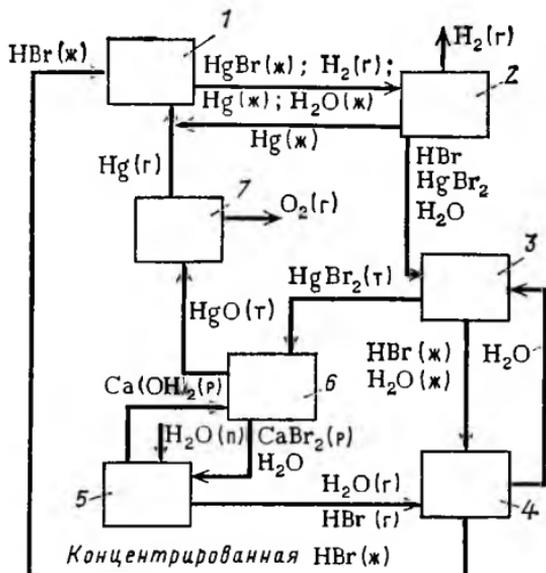


Особенность этого процесса заключается в том, что максимальная температура для его осуществления не превышает 920—1050 К. Эта температура обеспечивается теплоносителем, который на выходе из атомного реактора нагрет до 1070—1120 К, или солнечными батареями.

Значение энтальпии процесса равно 12 749 кДж/м³ H_2 , общее количество практически необходимого тепла составляет 18 786 кДж/м³ H_2 . Если тепло в процессе подводится при температуре 1020 К и отводится при 298 К и 0,1 мПа, то термодинамический КПД цикла Марск-1 равен 85 %. В расчете на реальную схему и низшую теплоту сгорания водорода термический КПД процесса оценен в 40—60 % [567].

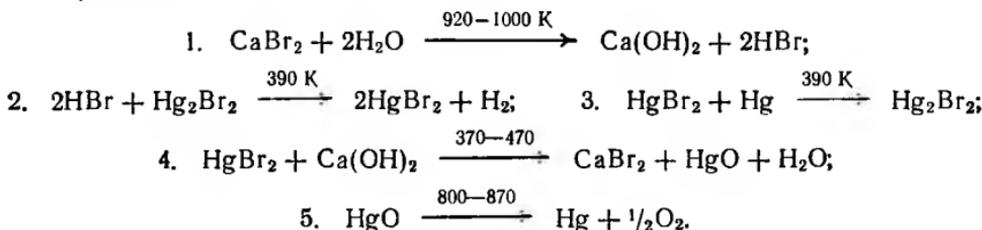
Рис. 8.3. Блок-схема процесса Marccett и De Bony (Marck-1): 1—реактор (520–570 К); 2, 3—сепараторы; 4—колонна концентрирования; 5—реактор (920–1000 К); 6—реактор (370 К); 7—реактор (800 К); т—твердый; ж—жидкий; г—газообразный; п—пар; р—раствор

Проведенные экспериментальные исследования показали [567] принципиальную осуществимость процесса Marck-1 и выявили возможность работы с небольшими количествами ртути в процессе при создании кинетических условий для высоких скоростей протекания реакций 2 и 4. На рис. 8.3, 8.4 представлены блок-схема, принципиальная технологическая схема и схема тепловых потоков процесса Marck-1 [567].

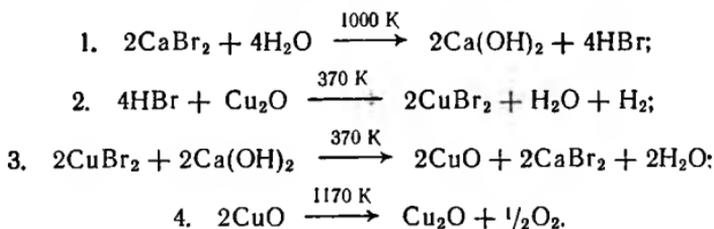


Работа со ртутью и возможность ее утечки в окружающее пространство является уязвимым местом процесса. В одном из вариантов вторая реакция протекает в две стадии с существенным уменьшением общего количества ртути в процессе, в другом варианте вместо ртути предусматривается использование меди (с повышением температуры при разложении оксида), в третьем варианте ртуть заменена стронцием [Пат: Фр. № 2035538, 17.02.70].

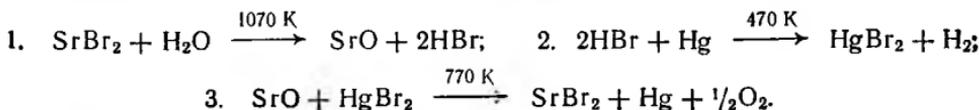
Цикл Marck-1B:

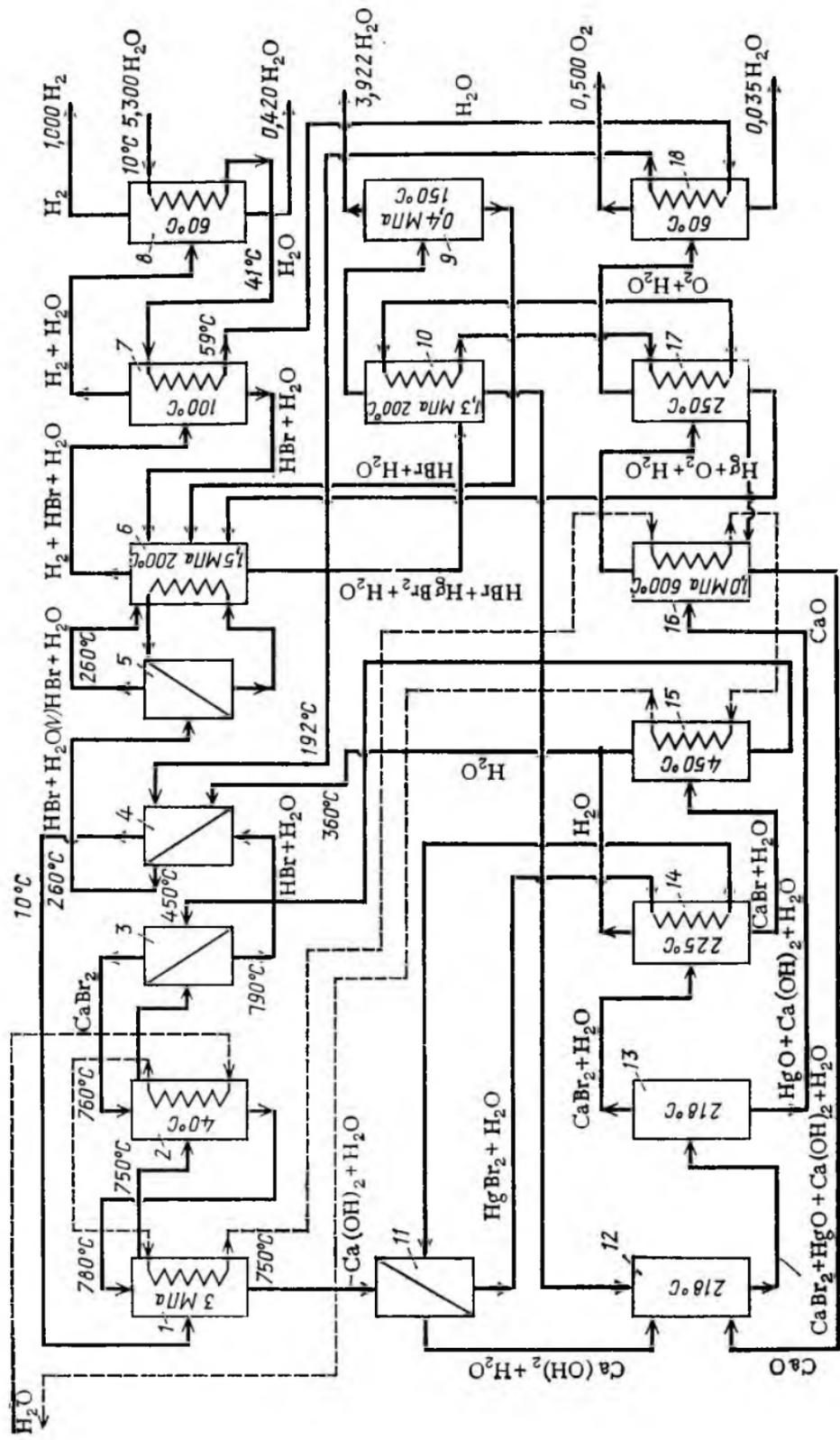


Система Br—Cu—Ca—O—H. Цикл Marck-1C:



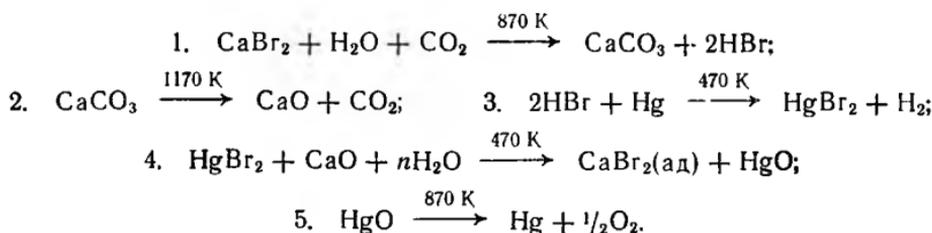
Система Br—Sr—Hg—O—H. Цикл Marck-1S:





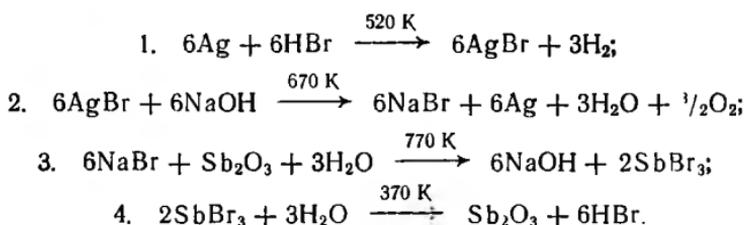
Цикл состоит из трех стадий. Третья стадия может проводиться с твердой и газовой фазами, что приводит к уменьшению коррозии. Этот процесс запатентован Ж. Де Бени в 1970 г. Им был предложен и цикл, известный как Марск-5.

Система Br — Ca — Hg — C — O — H. Цикл Марск-5:

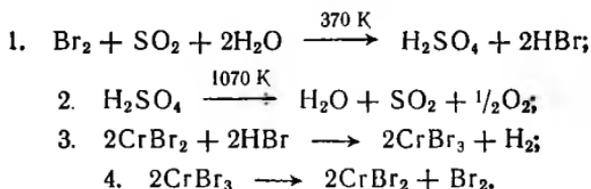


В Кёльне (ФРГ) в объединении по ядерным исследованиям был разработан термохимический цикл Karlsruhe, который предложили Дорнер и Келлер.

Цикл Br — Ag — Sb — Na — O — H:



Цикл Br — Cr — S — O — H:



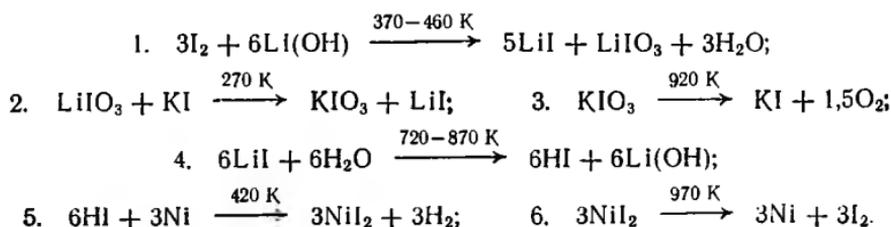
Этот процесс был предложен Н. Бовманом в 1974 г.

Системы, использующие ртуть и соединения брома, мало желательны для крупномасштабных производств, поэтому при дальнейшем развитии серии Марск-процессов было предложено перейти на такие более доступные материалы как железо, а бром был заменен хлором.

Иодные системы. Все иодные циклы в основном базируются на способности термического распада HI или ее солей на водород и иод при сравнительно невысокой температуре. Отделение HI из раствора достигается простой дистилляцией.

В процессе Ekaterina наивысшей температурой процесса является 973 К [Пат. США № 3839550, 28.06.73; РЖ Хим. 1975, 15Л 164 П].

Система I—Li—Ni—K—O—H. Ekaterina-процесс:

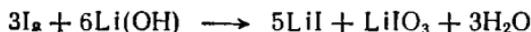


В стадии 5 горячая никелевая губка со стадии 6 взаимодействует при давлении примерно 1 МПа и температуре 420 К с концентрированным раствором иодистого водорода с образованием концентрированного раствора нонида никеля. Водород может быть хорошо очищен от иодистого водорода при прохождении над никелевой губкой.

Тепловая оценка процесса показывает, что затраты тепла составляют примерно 314 кДж/моль разлагаемой воды. Если сюда добавить тепловые потери и затраты энергии на циркуляцию даже в количестве 63 кДж, то потребное тепло на 1 моль водорода составит 377 кДж. Тогда тепловой КПД процесса составит $242 : 377 = 0,64$, или 64 %, а предельный коэффициент цикла Карно 73 % (242 кДж — тепло горения 1 моль водорода до водяного пара). В табл. 8.3 приведены некоторые термодимические данные для процесса.

Ниже дано краткое описание схемы процесса, представленной на рис. 8.5. В реакторе 1 за счет внешнего обогрева при 1000 К происходит разложение NiI_2 , поступающего при температуре 420 К. Пары воды конденсируются в теплообменнике 2, а горячий губчатый Ni направляют в реактор 28, где он вновь реагирует с водным раствором HI, перекачиваемым насосом 29. Выделяющийся при этом H_2 охлаждается в теплообменнике 18, и его отводят в резервуар 16 ($NiI_2 \rightarrow Ni + I_2$; $Ni + 2HI \rightarrow NiI_2 + H_2$).

Образующийся в реакторе 28 водный раствор NiI_2 концентрируется в аппарате 27; твердую фазу отделяют в сепараторе 31, сушат и нагревают в аппарате 26, после чего возвращают в реактор 1. Жидкий I_2 из теплообменника 2 при 370—460 К в реакторе-испарителе 3 взаимодействует с водным раствором гидроксида лития по уравнению



с выделением ≈ 184 кДж тепла на 1 моль образующегося $LiIO_3$. Продукты из испарителя 3 охлаждают водой в теплообменнике 7 до 300 К и соединяют в смесителе 9 с водным раствором LiI, поступающим из теплообменника 8 и этиловым спиртом, поступающим из теплообменника 6. В смесителе 9 происходит осаждение всего $LiIO_3$ и некоторого количества KI или KIO_3 . Твердую фазу отфильтровывают в аппарат 10 и направляют в смеситель 15, где она взаимодействует с исходной водой, поступающей из резервуара 13. Другая часть воды из резервуара 13 взаимодействует в смесителе 14 с KI, поступающим из теплообменника 21; продукты этой реакции из смесителя 14 направляют в кристаллизатор 20, охлаждаемый до 273 К. Твердую фазу из кристаллизатора 20, состоящую в основном из KIO_3 , промывают этиловым спиртом в аппарате 19, отделяют в сепараторе 22 и затем

Таблица 8.3. Энтальпия ΔH° и свободная энергия ΔG° (кДж/моль) *Ekaterina*-процесса

Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°	Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°
1	370—460	-184,2	-104,7	4	720—870	79,5	452,2
2	273	0	0	5	420	-242,8	-83,7
3	920	213,5	0	6	970	414,5	0

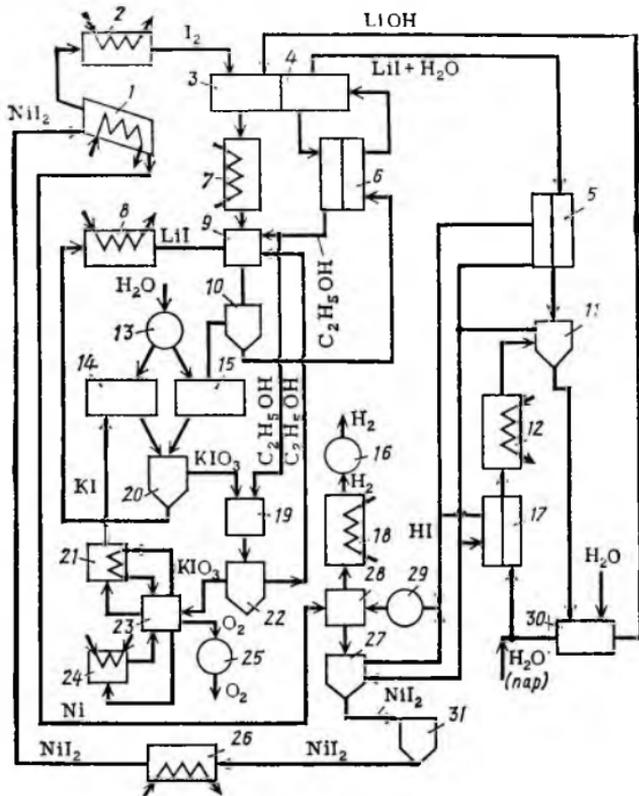
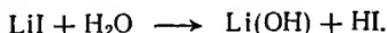


Рис 8.5. Блок-схема литий-калий-никель-йодного цикла (Ekaterina):
 1, 11, 28 — реакторы; 3, 4 — реакторы-испарители; 2, 5—8, 12, 17, 18, 21, 24, 26 — теплообменники;
 9, 14, 15 — смесители; 10 — фильтр; 13, 16 — резервуары для воды; 19 — промыватель; 20 —
 кристаллизатор; 22, 31 — сепараторы; 23 — каталитический реактор; 25 — резервуар для кис-
 лорода; 27 — концентратор; 29 — насос; 30 — отстойник

нагревают примерно до 820 К в каталитическом (катализатор MnO_2) реак-
 торе 25 ($KIO_3 \rightarrow KI + 1,5O_2$). Выделяющийся здесь кислород используют
 также для подвода тепла в этот аппарат, для чего предусмотрена его цир-
 куляция через теплообменник 21 и теплообменник 24, обогреваемые внешним
 источником тепла. Продукт O_2 направляется в резервуар 25.

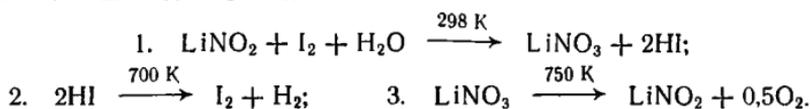
Жидкую фазу из сепаратора 22 возвращают в смеситель 9. Фильтрат
 из аппарата 10 нагревают в теплообменнике 6 и концентрируют в выпарном
 пространстве реактора-испарителя 4. Образующиеся здесь пары спирта кон-
 денсируются в теплообменнике 6 и конденсат направляют в смеситель 9
 и аппарат 19, а жидкую фазу ($LiI + H_2O$) нагревают в теплообменнике 5
 и направляют в реактор 11, где при 750 К и давлении 0,1 МПа проводят
 гидролиз LiI по уравнению



Образующиеся здесь пары направляют в рубашку парового обогрева
 аппарата 27, а также используют в качестве теплоносителя в теплообменни-
 ках 5 и 17. Жидкую фазу из реактора 11 некоторое время выдерживают
 в аппарате 30, куда также подают воду, затем смешивают с паром и нагре-
 вают в теплообменнике 17, а затем дополнительно нагревают за счет внеш-
 него источника тепла в теплообменнике 12 и возвращают в реактор 11.

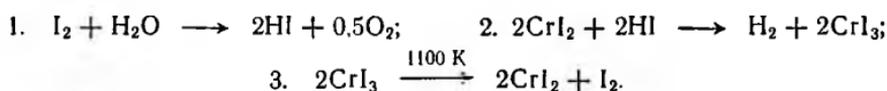
Из галоидных циклов упомянем цикл Б. Абрахама и Ф. Шрайнера из Argonne National Laboratories [568], которые предложили трехступенчатый литий-иодный цикл, дающий возможность разложения воды при температурах, не превышающих 750 К.

Цикл I — Li — N — O — H:

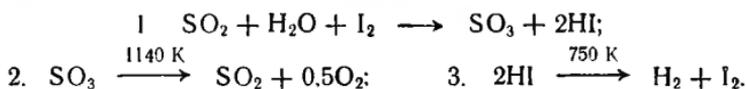


Использование других нитратов, помимо нитратов щелочных металлов, по мнению авторов, не дает преимуществ, поскольку большинство из них разлагается с образованием оксидов азота и оксида металла. Против возможности протеканий реакций указанного цикла был выдвинут ряд возражений и в результате развернувшейся дискуссии [569, 570] был предложен новый иод-калиевый цикл.

Цикл I — Cr — O — H [571]:



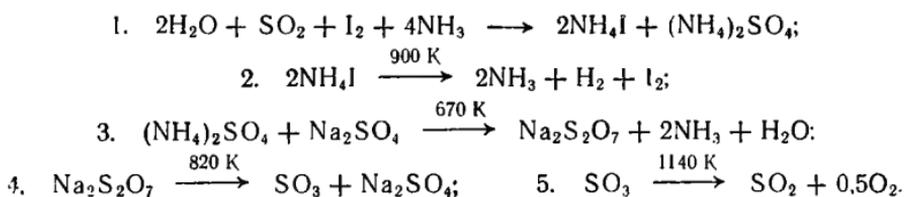
Цикл I — S — O — H [111]:



Этот процесс, предложенный Р. Шультемом и К. Кнохе, интересен тем, что во всех его ступенях имеем дело с газовыми системами; последнее обстоятельство позволяет легче осуществить аппаратное оформление процесса.

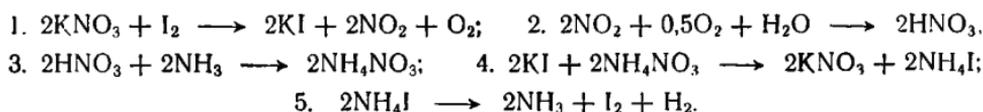
Эта система с прибавлением аммиака может быть осуществлена следующим образом.

Система I — S — Na — N — O — H. Цикл Marck-10:

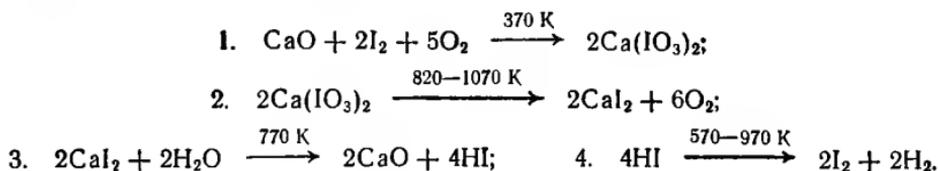
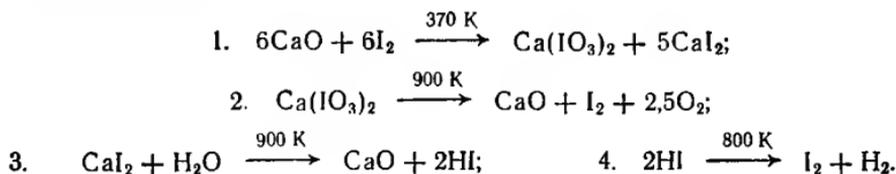
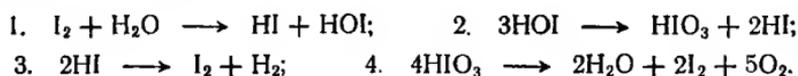


Реакция 1 протекает в водном растворе. Соль высушивают, NH_4I удаляют экстракцией этанолом. Реакция 2 достигает равновесия при 25 %-ном распаде HI . Степень разложения иодида аммония контролируется. Реакция 3 протекает в солевой смеси практически на 90 %, реакция 4 — почти полностью, а реакция 5 требует катализатора и приближается к равновесию на 80 % от полного завершения.

Цикл I — K — N — O — H:

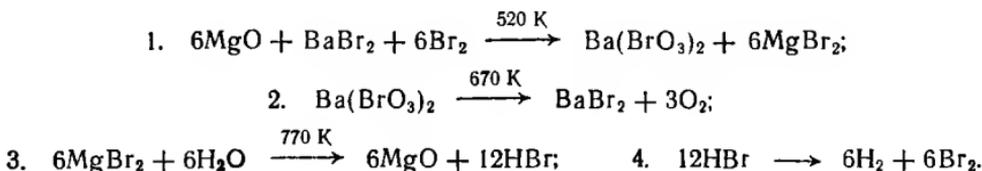
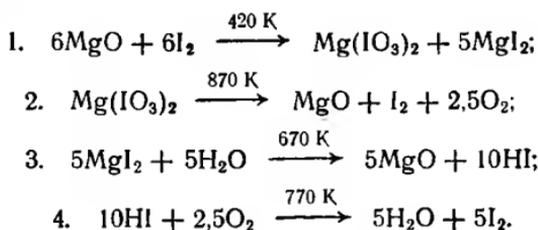


Как литий-иодный, так и калий-иодный циклы нуждаются в тщательной лабораторной проверке.

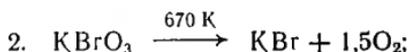
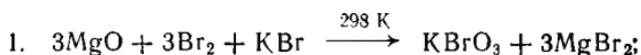
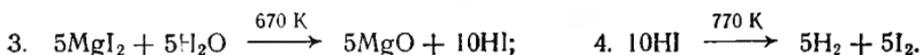
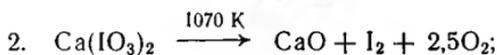
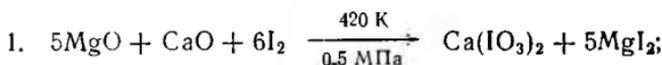
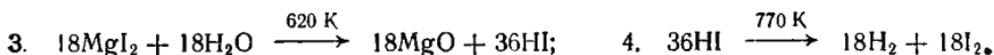
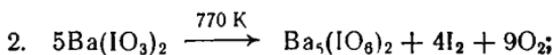
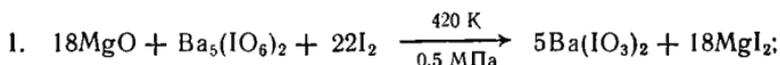
Цикл I—Ca—O—H [572]:**Вариант этого цикла [111]:****Цикл I—H—O [111]:**

В Государственной химической лаборатории для промышленности (Япония) проведены исследования термохимического метода разложения воды с использованием соединений иода и брома с щелочными металлами [573]. Общая принципиальная схема этих циклов состоит из следующих стадий:

1) окислительно-восстановительная реакция брома и иода; 2) выделение кислорода термическим разложением бромата и иодата; 3) гидролиз бромида или иодида металла; 4) выделение водорода разложением бромистого или иодистого водорода.

Цикл Br—Mg—Ba—O—H:**Цикл I—Mg—O—H:**

Все эти реакции за исключением термического разложения HBr были экспериментально проверены, получены приемлемые результаты по скоростям реакций и выходу конечных продуктов. Для всех реакций указанных циклов рассчитаны изменения свободной энергии на основе известных литературных данных, а на основе этих термодинамических расчетов предложено еще три цикла.

Цикл Br—Mg—K—O—H:**Цикл I—Mg—Ca—O—H:****Цикл I—Mg—Ba—O—H:**

Отличительными особенностями этих циклов являются: 1) галогениды магния легко гидролизуются и реакции окисления и восстановления оказываются благоприятными; 2) смеси броматов и бромидов или иодатов и иодидов в водных растворах могут быть разделены фильтрацией; 3) выделение кислорода разложением броматов и иодатов идет до завершения и смеси газов $\text{I}_2 - \text{O}_2$ могут быть разделены ожижением; 4) в циклах с применением брома и иода выделение водорода идет значительно легче, чем в циклах с хлором.

Применение иода, являющегося наименее коррозионным галоидом, дает возможность выполнять термохимический процесс при высоких температурах без образования нежелательных побочных продуктов. Исследователи проявляют особое внимание к этому процессу. Приводим краткое описание четырех появившихся патентных описаний таких процессов.

Цикл I—Cu—N—H—O. [Япон. заявка № 78—5999, 1978 г.]:

Иодид меди, аммиак и воду вводят в реакцию с кислородом с образованием оксида меди и иодида аммония. Полученный оксид меди вводят в реакцию с иодом, иодидом меди и кислородом. Полученный на первой стадии иодид аммония разлагается на водород, иод и аммиак. Оксид меди и часть кислорода, полученного на второй стадии, и аммиак, полученный на третьей стадии процесса, рециркулируют на первую стадию. Иод, полученный на третьей стадии, рециркулируют на вторую стадию.

Цикл I—As—Al—O—H [Япон. заявка № 78—7317, 1978 г.]:

В способе получения водорода реакцией мышьяковистой кислоты, воды и аммония получают арсенат и иодид аммония. При термическом разложении полученного арсената аммония образуются мышьяковистая кислота, аммиак и кислород. Термическим разложением иодида аммония получают аммиак, иод и водород.

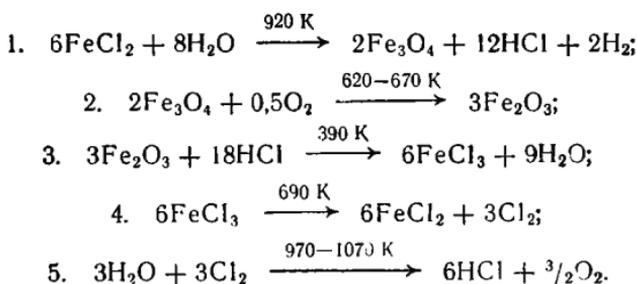
Цикл I—Ca—Fe—O—H [Япон. заявка № 78—2638, 1978 г.]:

В термохимическом способе получения водорода реакция гидроксида кальция с иодом при нагревании ведет к образованию иодата и иодида кальция. Иодат кальция подвергают термическому разложению и получают оксид кальция и иод. Иодид кальция при обработке перегретым водяным паром дает оксид кальция и иодид водорода. Оксид кальция со стадии разложения иодата кальция и стадии обработки иодида кальция паром гидратируют до гидроксида кальция и возвращают в процесс. Из иодида водорода взаимодействием с оксидом железа получают иод и иодид железа (закисного), который обрабатывают перегретым водяным паром и получают иодистый водород, оксиды железа (II и III) и водород. Иодистый водород и оксид железа (II и III) возвращают в процесс.

Цикл I—Ba—N—C—O—H [Япон. заявка № 78—2839, 1978 г.]:

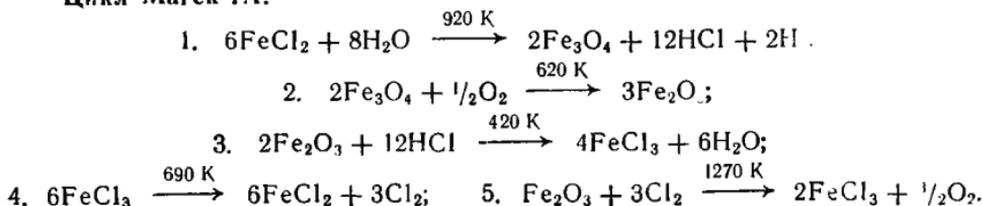
В способе получения водорода методом термохимического разложения воды проводят ряд реакций в различных вариантах. При реакции BaI_2 , CO_2 , NH_3 и воды, предпочтительно, в насыщенном растворе NH_4I образуются $BaCO_3$ и NH_4I , термическим разложением которого получают иод, аммиак и водород — целевой продукт. При взаимодействии иода с $BaCO_3$ образуются BaI_2 , CO_2 и кислород, который является конечным продуктом. Получающиеся BaI_2 , CO_2 и аммиак возвращают в процесс на соответствующие стадии. Процесс можно вести с использованием иных реакций.

Хлорные системы. В настоящее время известно несколько термохимических циклов, осуществляемых с участием хлора. Такой процесс разрабатывается в EUROATOM [557] под названием Marck-7. Он прошел предварительную экспериментальную проверку, которая позволила наметить примерную технологическую схему процесса.

Система Cl—Fe—O—H. Цикл Marck-7:

Расчеты, проведенные на основе этой схемы, дают термический КПД, равный 40—45 %. Из предварительных сообщений по этому циклу известно, что степень превращения триоксида железа в этом цикле составляет более 50 % при минимальном выходе оксихлорида по побочным реакциям. Технологическая схема процесса представлена на рис. 8.6.

Харди также были предложены процессы Marck-7A и Marck-7B [329].

Цикл Marck-7A:

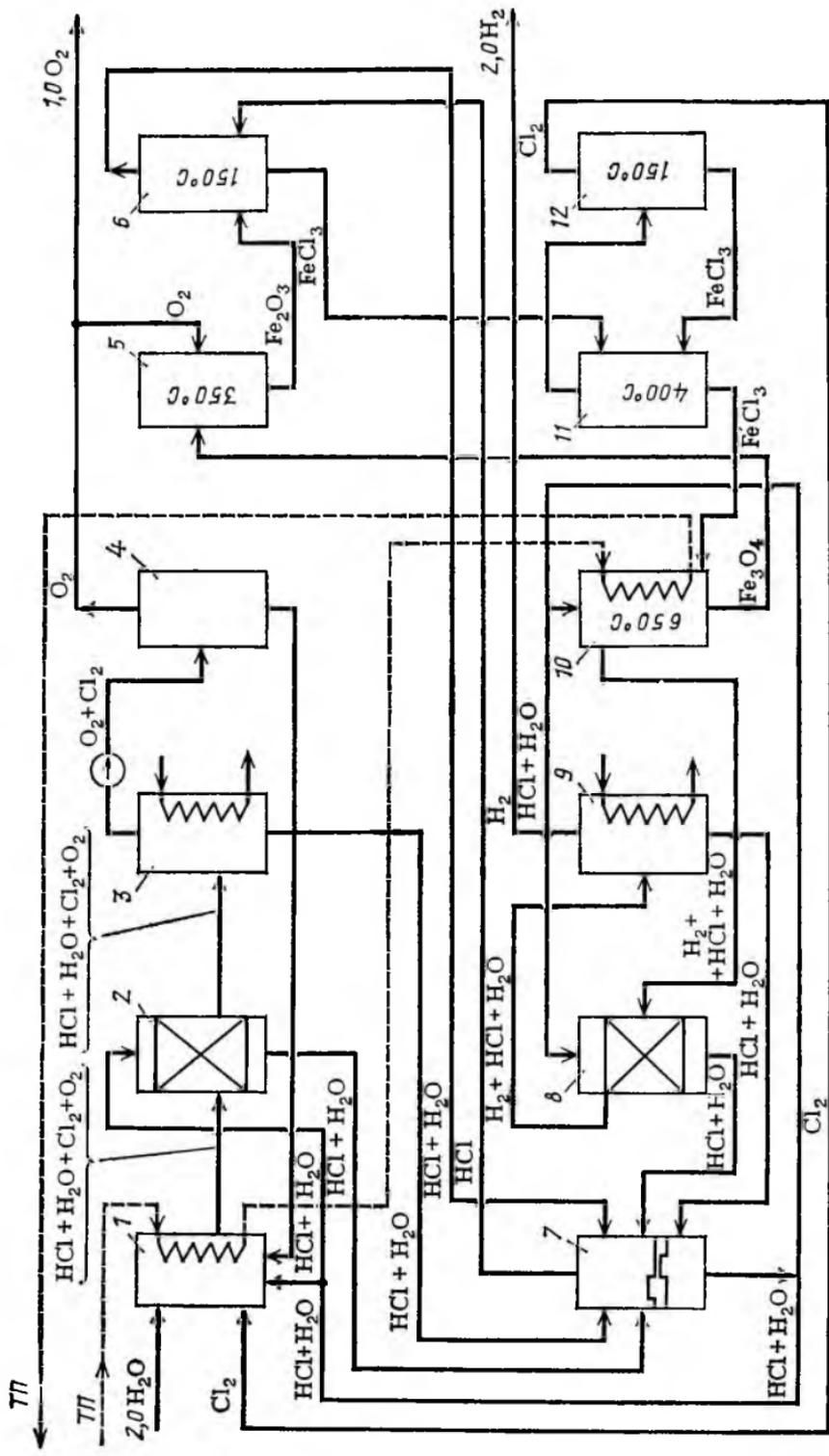
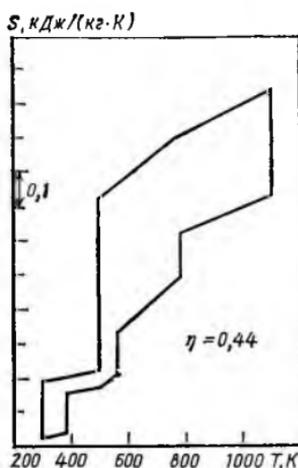


Рис. 8.6. Схема тепловых потоков в процессе Марск-7:

1 — реактор $(3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCl} + 1,5\text{O}_2)$; 2 — 4, 7 — 9 — сепараторы-разделители; 5 — реактор $(2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_4)$; 6 — реактор $(3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 18\text{HCl} \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 9\text{H}_2\text{O})$; 10 — реактор $(6\text{FeCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2)$; 11 — реактор $(6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2)$; 12 — сепаратор-разделитель $[\text{FeCl}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{r})]$

Рис. 8.7. Диаграмма S — T процесса Марск-9 (η — коэффициент полезного действия)



Цикл Марск-7В:

1. $6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{920 \text{ K}} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2;$
2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{620 \text{ K}} 3\text{Fe}_2\text{O}_3;$
3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{Cl}_2 \xrightarrow{1270 \text{ K}} 6\text{FeCl}_3 + \frac{9}{2}\text{O}_2;$
4. $6\text{FeCl}_3 \xrightarrow{690 \text{ K}} 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2;$
5. $12\text{HCl} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{670 \text{ K}} 6\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$

Одним из вариантов циклов, основанных на гидролизе хлорида железа [557, 574], является цикл Марск-9 (предложен в 1973 г. Харди). Этот цикл привлекателен тем, что максимальная температура, требуемая для его проведения, не превышает 1020 К, а газоохлаждаемые продукты реакции могут легко разделяться.

Цикл Марск-9:

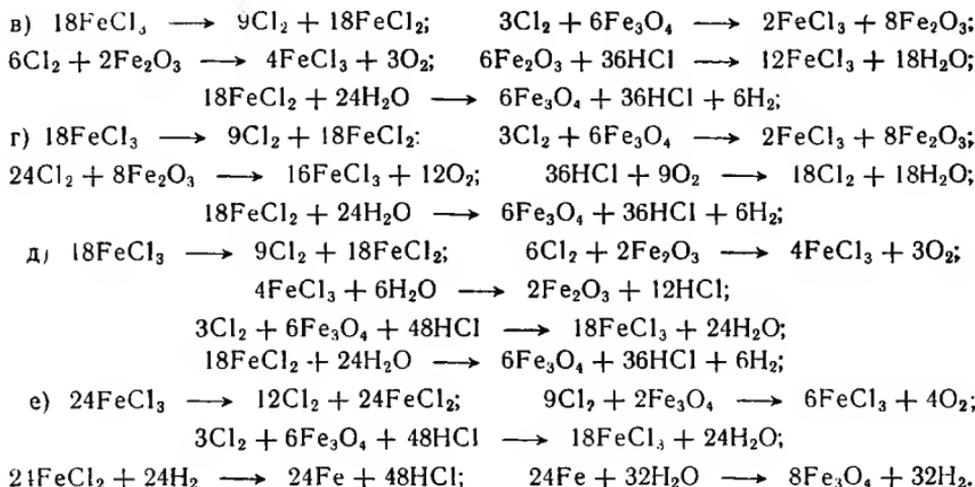
1. $6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{920-1020 \text{ K}} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2;$
2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 + 12\text{HCl} \xrightarrow{450 \text{ K}} 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2;$
3. $6\text{FeCl}_3 \xrightarrow{690 \text{ K}} 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2.$

Имеется достаточно термодинамических данных, позволяющих определить тепловую эффективность подобного цикла, которая составляет 44 %. Энтропийно-температурная диаграмма для указанных циклов представлена на рис. 8.7. Сложность осуществления данного цикла заключается в реализации 3 ступени процесса и в подборе конструкционных материалов.

Вариант процесса Марск-9 экспериментально исследовался в ФРГ [111] на лабораторной установке производительностью 10 дм³ H₂/ч. Цикл Марск-9 может быть признан одним из наиболее перспективных. Однако, если иметь в виду затраты энергии на разделение продуктов, на циркуляцию, на неполноту реакции, на потери тепла, то его энергетический КПД с 44 % может упасть на 20 % и более [111].

Хлор-железные циклы, как показывают расчетные программы, могут иметь самые различные варианты. Если взять за исходные циклы Марск-7, Марск-7А, Марск-7В и Марск-9, то они дают ряд хлор-железных циклов, заключительной стадией которых является гидролиз хлорида железа. Ниже приведено несколько таких циклов:

- а) $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2;$
 $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 16\text{HCl} \longrightarrow 2\text{Cl}_2 + 6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O};$
 $6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2;$
- б) $18\text{FeCl}_3 \longrightarrow 18\text{FeCl}_2 + 9\text{Cl}_2;$ $9\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 6\text{FeCl}_3 + 4\text{O}_2;$
 $6\text{Fe}_3\text{O}_4 + 48\text{HCl} \longrightarrow 6\text{FeCl}_2 + 12\text{FeCl}_3 + 24\text{H}_2\text{O};$
 $24\text{FeCl}_2 + 32\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{Fe}_3\text{O}_4 + 48\text{HCl} + 8\text{H}_2;$



Для систематического исследования хлор-железных циклов необходимо рассмотреть процессы, происходящие со следующими веществами: H_2 , H_2O , Cl_2 , Fe , FeCl_2 , FeCl_3 , Fe_2Cl_6 , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , HCl , O_2 , FeOCl . Эти процессы можно условно разделить на пять групп: гидролиз, хлорирование, выделение свободного хлора, восстановление, регенерация хлорирующих агентов. На рис. 8.8 [111] представлена общая схема процесса разложения воды по хлор-железным циклам.

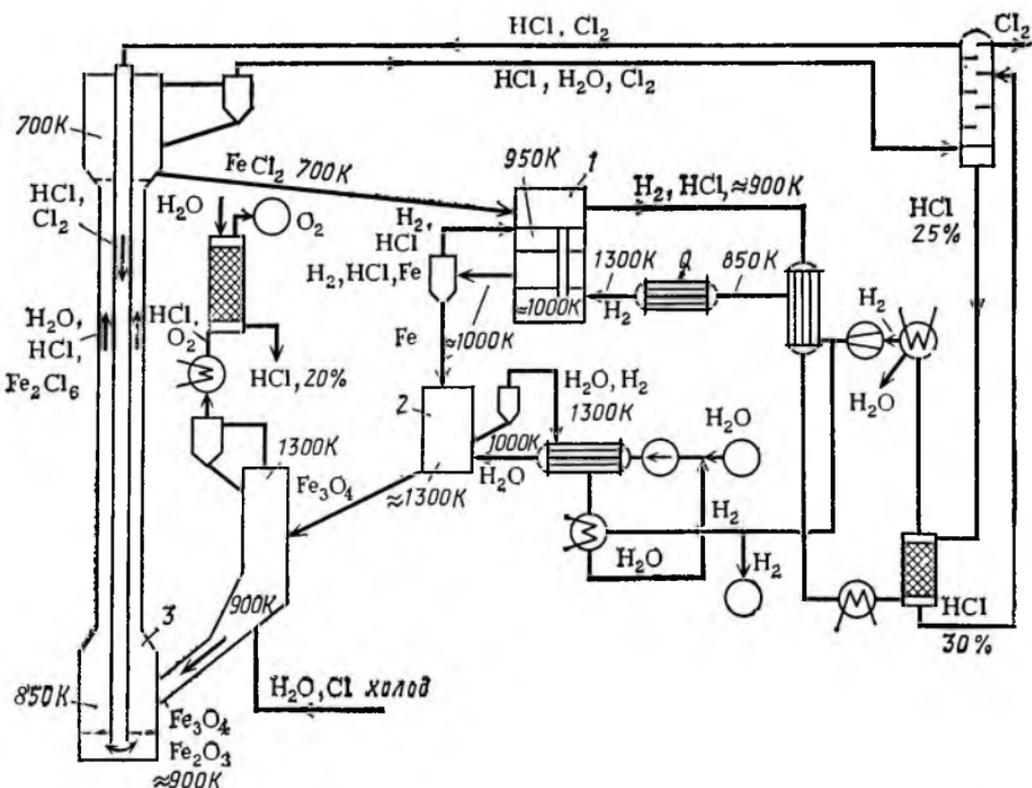
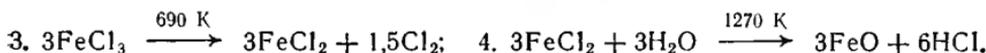
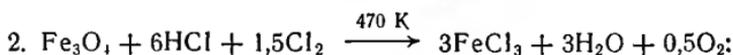
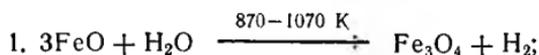


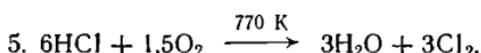
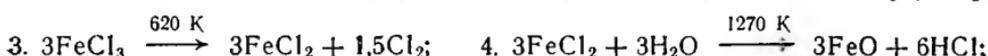
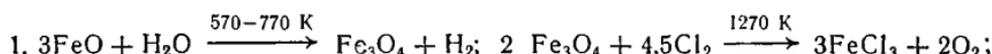
Рис. 8.8. Схема процесса разложения воды на основе системы Fe—Cl—H—O; 1—реактор восстановления, 2—генератор водорода, 3—испаритель

Системы Fe — Cl — O — H по отдельным ступеням хорошо исследованы, и задача заключается в том, чтобы разработать такую технологию, при которой продукты реакции, полученные на предыдущей стадии, могли бы быть использованы без подготовки и разделения на последующей стадии. Еще более целесообразно разработать технологию проведения ряда ступеней в едином реакторе, без разделения и транспортирования промежуточных продуктов. Конкретным примером таких работ можно назвать патенты Р. Шультена и К. Кнохе

Циклы описываются следующей системой уравнений:



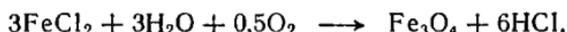
Другая система базируется на следующих реакциях [567]:



Получение водорода из воды по этому циклу отличается тем, что к реакторам подаются и из них отводятся только некоррозионные вещества [заявка ФРГ № 2323991 от 9.05.1973 г.].

Можно вести получение водорода из воды с гидролизом FeCl₂ по циклу, который отличается тем, что все реакции замкнутого цикла осуществляются в одном реакторе, заполненном тонкоразмолотым FeCl₂ [заявка ФРГ № 2322702 от 5.05.1973 г.].

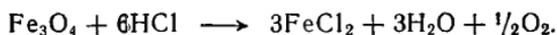
Сначала через реактор пропускают водяной пар при температуре 1300 К и проводят эндотермическую реакцию



Вытекающую из реактора HCl отделяют от избытка водяного пара. Затем проводят конверсию FeO с водяным паром в высшие оксиды с выделением H₂:



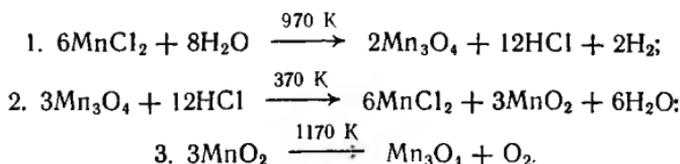
Далее Fe₃O₄ обрабатывают HCl и вновь конвертируют в FeCl₂ с выделением O₂:



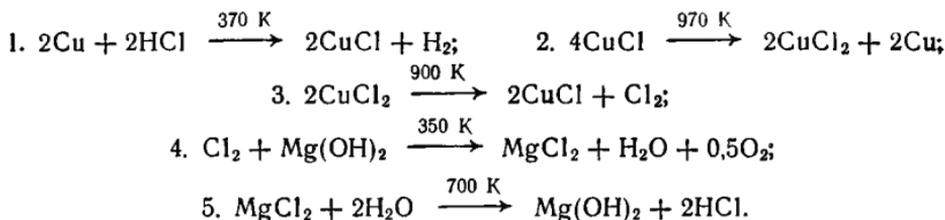
Равновесие этой реакции сильно смещено влево, поэтому для более полного превращения твердой фазы HCl подают противотоком и при высокой температуре, а Fe₃O₄ поддерживают при относительно низкой температуре. Еще лучше реакция конверсии протекает, если вместо HCl применяют смесь HCl + Cl₂.

Известны циклы с участием марганца и магния.

Цикл Cl—Mn—O—H. Этот цикл предложен Де Бени в 1972 г. и известен как процесс Марск-8 [фр. заявка № 2221397, 12.03.1974 г., 574]:

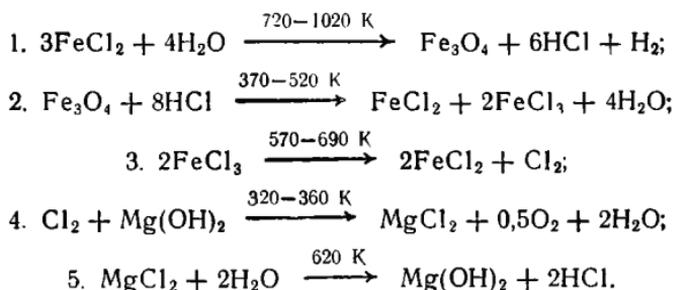


Система Cl—Cu—Mg—O—H [111]. Цикл Wentorf-B:



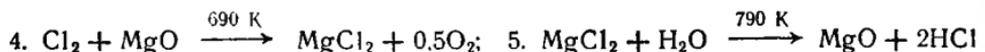
Среди хлорных процессов вызывают интерес циклы, имеющие условное название Agness и Buela. Цикл Agness был предложен Р. Ханнеманом и Р. Венторфом в 1973 г. [470, Пат. США № 3842164 от 1.02.1973 г.]. Наивысшей температурой процесса является 1170 К, хотя возможно работать и при более низких температурах, но с пониженной эффективностью. Общая термическая эффективность процесса Agness составляет 41 % с учетом тепловых потерь, затрат энергии на циркуляцию и т. д. (10 % общих затрат тепла в процессе). Предел, накладываемый циклом Карно, порядка 58 %.

Цикл Cl—Fe—Mg—O—H:



Стадия 4 имеет некоторые особенности. Абсорбция хлора водным раствором гидроксида магния дает гипохлорид. Чтобы этого избежать, к реакционной смеси добавляют кобальтовую соль (Co^{3+}), образующую основной гидратированный оксид кобальта, который и служит катализатором для разложения гипохлорида до кислорода и одновалентного иона хлора. Трехвалентный ион кобальта циркулирует с двухвалентным ионом магния. Вместо Co^{3+} может быть использован Ni^{2+} .

В связи с тем, что реакция стадии 4 без катализатора практически не идет [557], предложено стадии 4 и 5 цикла Agness проводить с заменой гидроксида магния на реакцию с оксидом магния. Эти реакции цикла будут проходить следующим образом:

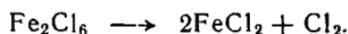


Термохимические данные для рассматриваемого процесса представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4. Энтальпия ΔH° и свободная энергия ΔG° (кДж/моль) процесса

Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°	Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°
1	720—1170	314—284,7	125,6—20,9	4	320—90; 360	-159,1	-175,8—201
2	320—380	-209,3	-4,2—29,3	5	620	16,7	—
3	570	117,2	16,7				

Технологическая схема процесса представлена на рис. 8.9. В реакторе 3 при 570 К и атмосферном давлении происходят сублимация и крекинг димера хлорида железа, поступающего из аппарата 9; реакция протекает по уравнению



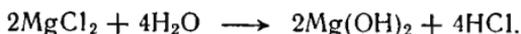
Твердый хлорид двухвалентного железа вводят в основной технологический поток. FeCl_2 , HCl и H_2O . Эту смесь дополнительно нагревают в теплообменнике 1 и направляют в генератор водорода 2, где при 670 К происходит реакция образования магнетита с выделением водорода.



Из аппарата 2 Fe_3O_4 транспортируют в аппарат 13, а остальные продукты реакции из аппарата охлаждают последовательно в холодильнике 1, аппарате 3, гидролизере 4, теплообменнике 5 и также направляют в аппарат 13. Тепло для осуществления процессов вносят перегретым паром при температуре 670 К, подаваемым, например, из энергетического ядерного реактора с водяным охлаждением в аппарат 2. Этот пар при более низкой температуре поступает в аппарат 3, в гидролизер 4, в отпарной аппарат 9 и в кипятильник 15, а горячий конденсат вновь направляют в парогенератор. Хлор из аппарата 3 направляют в гидролизер 4, где он охлаждается, а затем в генератор O_2 7, где при 350—370 К в присутствии катализатора реагирует с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поступающим из гидролизера 4; реакция идет по уравнению



Смесь O_2 и непрореагировавшего Cl_2 выводят из генератора 7. O_2 отделяют в скруббере 8 и отводят в качестве одного из продуктов процесса. Образовавшиеся MgCl_2 и H_2O , а также непрореагировавший $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вместе с катализатором также пропускают через скруббер 8 и возвращают в генератор 7. Хлорид магния из генератора 7 направляют в гидролизер 4, где при 520—570 К происходит гидролиз MgCl_2 в $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Образующиеся здесь HCl и H_2O охлаждают в теплообменнике 11 и конденсат направляют в аппарат 13. Здесь при 360 К магнетит растворяется в водном растворе HCl и происходит конверсия Fe_3O_4 в хлориды двух- и трехвалентного железа:



Продукты реакции из аппарата 13 разделяют в скруббере 12. Магнетитовый шлам возвращают в аппарат 13, а смесь H_2 , HCl , H_2O направляют

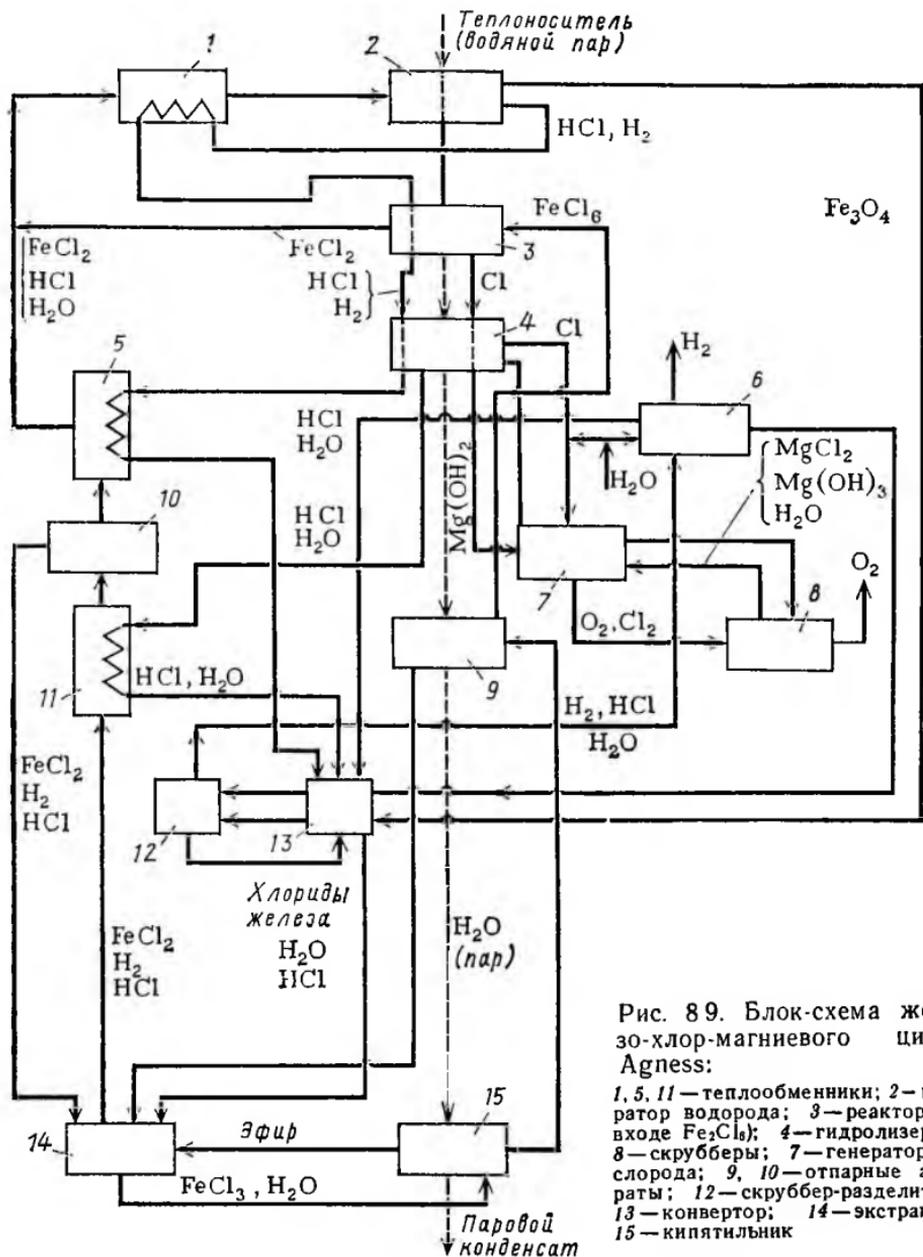


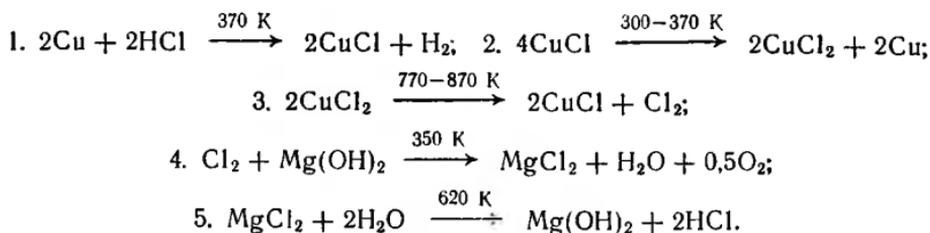
Рис. 89. Блок-схема железо-хлор-магниевого цикла Agness:

1, 5, 11 — теплообменники; 2 — генератор водорода; 3 — реактор (на входе Fe_2Cl_6); 4 — гидролизер; 6, 8 — скрубберы; 7 — генератор кислорода; 9, 10 — отпарные аппараты; 12 — скруббер-разделитель; 13 — конвертор; 14 — экстрактор; 15 — кипятильник

в скруббер 6, где H_2 отделяют и отводят из системы. Смесь HCl , H_2O из скруббера 6 вновь возвращают в аппарат 13. Образовавшиеся в аппарате 13 хлориды железа с примесью H_2O и HCl направляют в экстрактор 14, где при 290—320 К идет экстракция FeCl_3 эфиром. Смесь $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2 + \text{HCl}$ подогревают в теплообменнике 11, затем примеси эфира отпаривают в аппарате 10 и возвращают в экстрактор 14, а остальные компоненты потока дополнительно подогревают в теплообменнике 5 и направляют в генератор водорода 2. Раствор FeCl_3 направляют в кипятильник 15, где он выпаривается, причем эфир возвращается в экстрактор 14, а димер направляют в отпарной аппарат 9 и отделяют там от примесей эфира, а затем направ-

ляют в реактор 3. Эфир из отпарного аппарата 9 также возвращают в экстрактор 14. Исходную воду направляют одновременно для проведения процесса и для промывки H_2 в скруббер 6 и в генератор O_2 7.

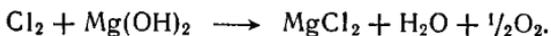
Система Cl—Cu—Mg—O—H. Buels-процесс:



В цикле Buels-процесса используют соединения меди, хлора, магния в качестве промежуточных продуктов при наивысшей температуре цикла 870 К. Термохимические данные для рассматриваемого процесса приведены в табл. 8.5.

Сравнение трех процессов (Agness, Ekaterina и Buels), разрабатываемых General Electric Co., показывает, что переход от хлора к воду облегчает образование водорода, но делает более сложным выделение кислорода. Действие брома больше напоминает действие хлора в процессах подобного типа.

Ниже приведено описание медь-хлор-магниевый цикла по опубликованному патенту Intergante и Wentorf [Пат. США № 3821358, 1.02.1973 г.]. В реакторе 1 (рис. 8.10) при 770 К протекает термическое разложение $CuCl_2$. Образующийся при этом хлор охлаждают и направляют в реактор 2, где он в присутствии катализатора CaO взаимодействует с H_2O и $Mg(OH)_2$, поступающих из смесителя 5. В реакторе 2 при 350 К происходит цепь реакций, которые могут быть суммированы уравнением



Кислород из реактора 2 отводится из системы, а $MgCl_2$ и H_2O направляют в реактор 3, где при 470—570 К компоненты смеси реагируют между собой с образованием HCl и $Mg(OH)_2$. Второй из продуктов этой реакции направляют в смеситель 5, а смесь HCl и H_2O — в генератор водорода 4, где она при температуре 370 К реагирует с медью, поступающей из реактора 7. Продукционный водород отводят из системы, а $CuCl$ в сепараторе 6 отделяют от избыточной воды, возвращаемой в смеситель 7, а $CuCl$ возвращают в реактор 7, где он соединяется с $CuCl$, поступающим из реактора 1. В реакторе 7 при 300—370 К идет конверсия $CuCl$ в $CuCl_2$ с выделением Cu , который вновь возвращают в генератор водорода 4. В стриппере 8 из водного раствора отделяют $CuCl_2$ и возвращают в реактор 1. Для более полного

Таблица 8.5. Энтальпия ΔH° и свободная энергия ΔG° (кДж/моль) процесса

Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°	Стадия	Температура реакции, К	ΔH°	ΔG°
1	370	-33,5	8,4	4	350	-159,1	-192,6
2	300—370	125,6	159,1	5	620	16,7	33,5
3	770—870	125,6	0,0				

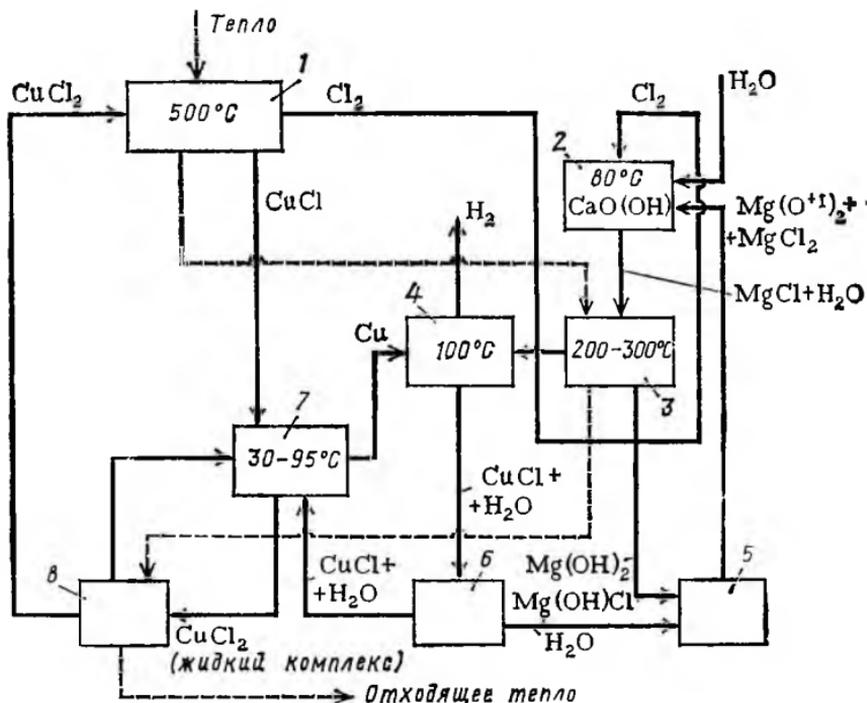


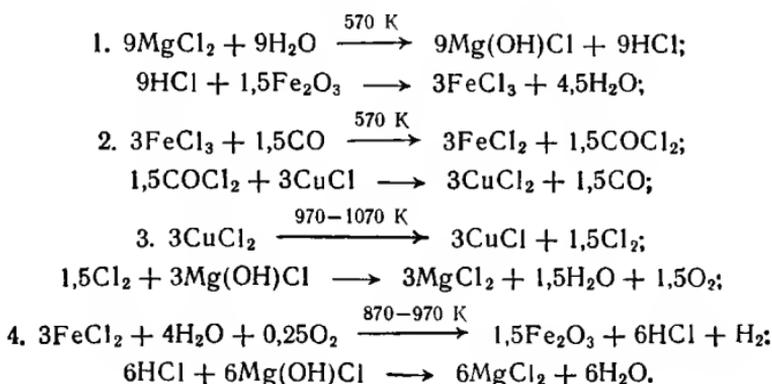
Рис. 8.10. Блок-схема медь-хлор-магниевого цикла Вуэла:

1—4, 7—реакторы; 5—смеситель; 6—сепаратор; 7—отпарная колонка; 8—разделитель

превращения CuCl в CuCl_2 в реактор 7 подают водный раствор HCl , диаминэтилена, этана или бутана, которые затем отделяют от продуктов конверсии в стриппере 8 и вновь возвращают в реактор 7. Тепло, например, в виде греющего пара из энергетического ядерного реактора, подают в систему реакторов 1 и 3, как показано пунктирной линией (с соответствующим понижением температуры).

К галлоидным процессам примыкает и другой термохимический цикл [заявка ФРГ № 2336017, 14.07.1973 г.]. Этот процесс проводят в трех реакторах на инертном носителе (например, Al_2O_3). Разложение происходит в 4 этапа, однако каждый из этапов имеет дополнительный подэтап.

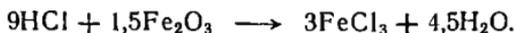
Цикл $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Mg}-\text{Cu}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$:



Процесс проводят в трех реакторах соответственно с соединениями Fe, Mg и Cu (на инертном носителе, например, Al_2O_3). Реакторы соединены между собой трубопроводом и снабжены вентилями. Разложение H_2O происходит в 4 этапа. На 1-ом этапе во второй реактор подают водяной пар при 570 К; в нем протекает реакция



Образующаяся здесь HCl поступает в первый реактор, где происходит образование хлорида железа:



Пар удаляют из аппарата. На 2-ом этапе в первый реактор подают CO и в нем протекает реакция



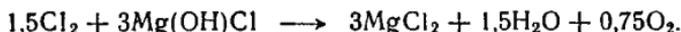
Образующаяся здесь $COCl_2$ переходит в третий реактор, где происходит образование хлорида меди:



На 3-ем этапе из третьего реактора впускается CO_2 при температуре 970—1070 К и в нем происходит разложение $CuCl_2$:



Хлор направляют во второй реактор, где протекает реакция



Смесь H_2O и O_2 отводится из второго аппарата, затем подвергается разделению для получения продукционного O_2 . На 4-ом этапе в первый реактор подают пар при температуре 900—1000 К в смеси с небольшим количеством O_2 , в нем протекает реакция

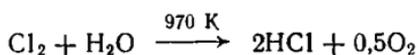


Смесь $HCl + H_2$ поступает во второй реактор, где вновь образуется $MgCl_2$.

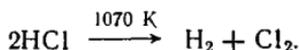


Смесь $H_2O + H_2$ отводят из аппарата и подвергают разделению для получения продукционного H_2 .

Ряд термохимических процессов основывается на реакции взаимодействия газообразного хлора и водяного пара с образованием хлорида водорода (кислоты) и кислорода. Они образуют особую группу термохимических циклов разложения воды, в основе которых лежат процессы, основанные на обратной реакции Дикона:



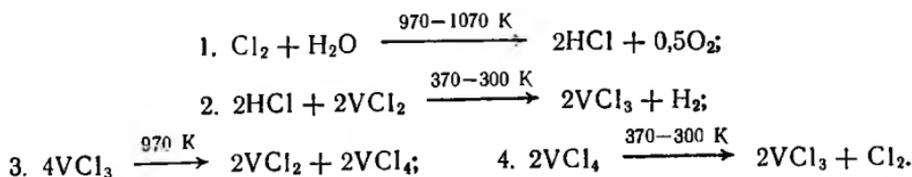
Термический распад HCl протекает по реакции



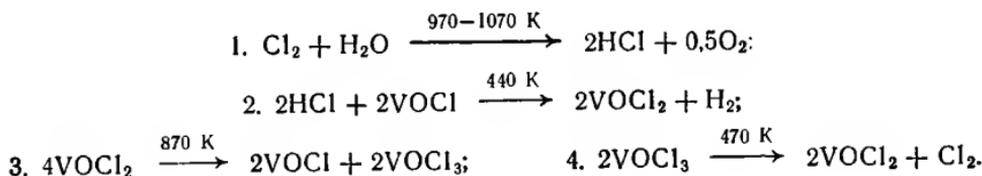
Термодинамика реакции хорошо известна; эта реакция катализируется рядом солей металлов: меди, железа, никеля, кобальта. Обратная реакция

Деакон протекает с 60 %-ным превращением при 1000 К и с 50 %-ным — при 890 К и атмосферном давлении.

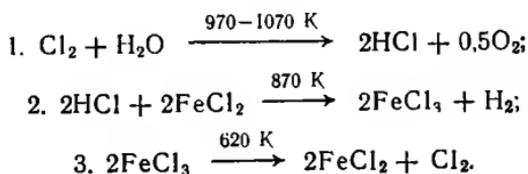
Цикл Cl—V—O—H:



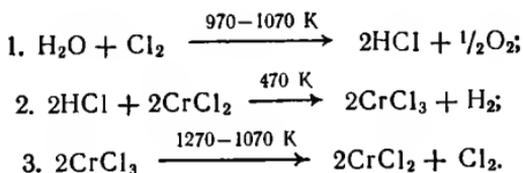
Эта система была первым термохимическим циклом, использовавшим обратную реакцию Дикона. Система была предложена И. Функом и Р. Райнстромом еще в 1964 г. Были предложены и изменения для этого процесса. Одно из них предусматривает использование оксихлоридов ванадия (процесс Marck-8) [540, 574]:



Цикл Cl—Fe—O—H:

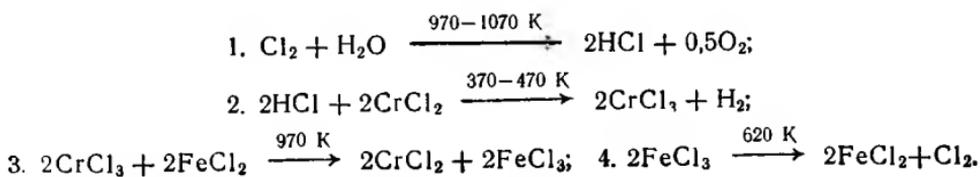


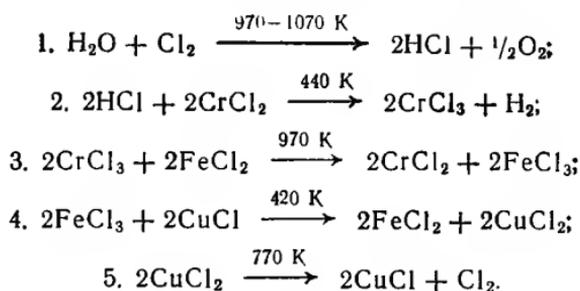
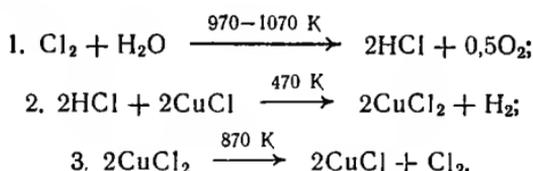
Этот процесс был предложен Ж. Де Бени в 1972 г. [5, 574]. Изменением данного процесса является замена реакций, следующих за первой, реакциями хлорирования двухвалентного хлорида хрома хлористоводородной кислотой, а затем реакцией, в которой из трехвалентного хрома получаем двухвалентный [574, 629]:



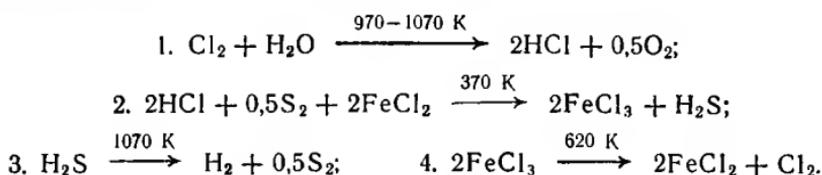
Этот высокотемпературный хром-хлоридный процесс был предложен К. Кнохе в Юлихе в 1972 г. (ФРГ).

Система Cl—Cr—O—H. Цикл Marck-6:

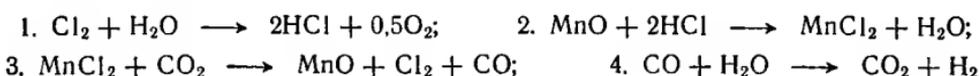


Система Cl—Cr—Fe—Cu—O—H. Цикл Марска-5С:**Цикл Cl—Cu—O—H:**

Возможно, что вторая реакция протекает в две стадии с разложением хлорида одновалентной меди на медь и двухвалентный хлорид и дальнейшим взаимодействием выделившегося металла с хлористоводородной кислотой при температуре, близкой к комнатной [574].

Система Cl—Fe—S—O—H. Цикл Марска-4:

На эту систему (Марска-4) Харди взят патент.

Цикл Cl—Mn—S—O—H:

Преимуществом этого цикла [578] является то, что за исключением реакции 3 все остальные известны в промышленной практике. Проведенные исследования показали принципиальную возможность проведения такого цикла.

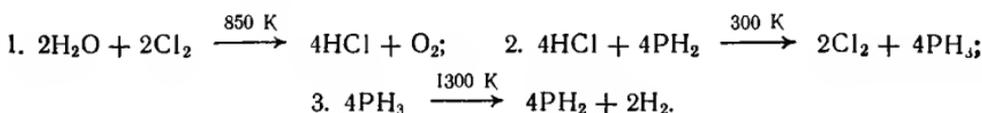
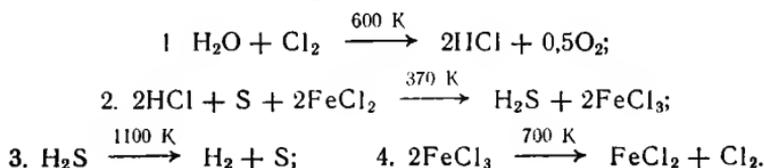
Цикл Cl—P—O—H [577]:**Цикл Cl—Fe—S—O—H [111]:**

Таблица 8.6. Характеристики известных в литературе Марск-циклов

Цикл «Марск»	Элементы	Максимальная температура цикла, К	Число ступеней	Цикл «Марск»	Элементы	Максимальная температура цикла, К	Число ступеней
1	Hg, Ca, Br	1000—1050	4	5	Hg, Ca, Br, C	1170	5
1B	Hg, Ca, Br	1000—1050	5	6	Cr, Cl, Fe (V)	1070	4
1C	Cu, Ca, Br	1170	4	6C	Cr, Cl, Fe (V), Cu	1070	5
1S	Hg, Sr, Br	1070	3	7	Fe, Cl	1070	5
2	Mn, Na (K)	1070	3	7A	Fe, Cl	1270	5
2C	Mn, Na (K), C	1120	4	7B	Fe, Cl	1270	5
3	V, Cl, O	1070	4	8	Mn, Cl	1170	3
4	Fe, Cl, S	1070	4	9	Fe, Cl	920	3

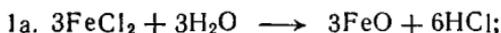
Сводка известных в литературе Марск-циклов дана в табл. 8.6. По мнению С. Маркетти, наиболее перспективными способами получения водорода будут циклы Марск-9 и Виела.

Лабораторные исследования реакций гидролиза и хлорирования, а также обратной реакции Деакон, являющихся стадиями циклов термохимического разложения воды, с точки зрения их осуществимости в процессах химической технологии показали, что наиболее предпочтительными являются трех-, четырехступенчатые циклы, включающие следующие реакции [579]:

1) гидролиз:



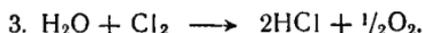
варианты:



2) хлорирование:



3) обратная реакция Дикона для производства кислорода:



Реакция Дикона для получения хлора:

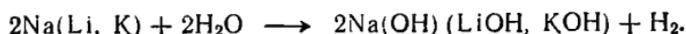


известна в химической технологии более 100 лет и хорошо термодинамически и кинетически изучена. Так как речь идет о равновесной реакции, она при подъеме температуры может пройти в обратном направлении.

8.1.4. Системы на основе металлов, их оксидов и солей

Известно большое число термохимических циклов, основанных на взаимодействии металлов и их оксидов с водой, кислотами и щелочами.

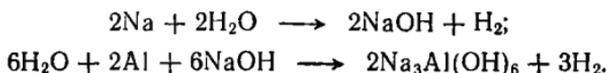
Цикл Na(Li, K)—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



Металлический натрий можно наносить тонким слоем на поверхность гранул из глинозема. Гранулы загружают в специальный генератор, где при взаимодействии с регулируемым потоком воды образуется водород [580]. Стадия регенерации исходного продукта отсутствует.

При получении водорода можно использовать амальгамы различного состава. 1) 37,7 % Al; 32,1 % Na; 30,2 % Hg; 2) 22,9 % Al; 18,4 % Na; 58,7 % Hg; 3) 19,4 % Al; 31,1 % Na; 49,5 % Hg.

При взаимодействии с водой протекают следующие реакции:



Амальгаму помещают в специальный генератор и промывают водой или погружают ее в воду [Пат. США № 4207095 от 4.05.1978 г.].

Цикл Li—Na—Al—Si—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



Получение водорода на базе силикоалюминия имеет промышленные перспективы при использовании инерционной системы накопления энергии с целью оптимизации потребления электроэнергии, вырабатываемой на АЭС [582]. Использование сплавов алюминия для разложения воды имеет перспективы также для получения водорода, используемого в водородных двигателях [583]. Стадия регенерации исходных компонентов отсутствует.

Возможно получение водорода при помощи щелочноземельных металлов и водяного пара.

Цикл Mg(Ca, Sr, Ba)—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



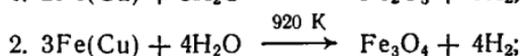
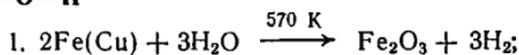
стадия регенерации исходных металлов отсутствует.

Возможно получение водорода при помощи активированных металлов и водяного пара с добавкой меди в качестве активатора.

Цикл Zn(Cu)—O—H:



Цикл Fe(Cu)—O—H

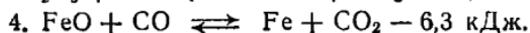
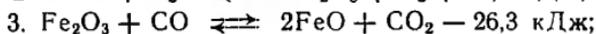
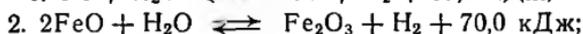


стадия регенерации исходных металлов отсутствует.

Возможно также получение водорода при помощи неактивированных металлов и водяного пара при повышенных температурах.

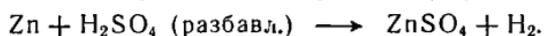
Восстановление воды (пара) при помощи нагретых благородных металлов (один из наиболее старых стационарных способов получения водорода) известно в литературе как металло-паровой метод получения водорода.

Цикл Fe—O—H:

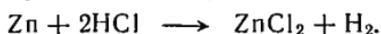


Известны циклы получения водорода при взаимодействии металла с кислотой.

Цикл Zn—S—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



Цикл Zn—Cl—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



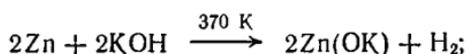
Цикл Fe—S—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



На 1 м³ водорода теоретически требуется затратить 2,5 кг железа и 4,4 кг серной кислоты. На практике расходы почти в два раза больше. Водород содержит примеси H₂S, PH₃, AsH₃, SbH₄.

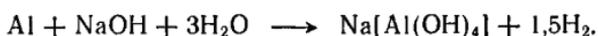
Возможно получение водорода при взаимодействии металлов с щелочами.

Цикл Zn—K—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



этот процесс протекает также с Al, Sn, Mg и Fe.

Цикл Al—Na—O—H. Первая стадия процесса (нормальная температура):



На 22 массовые единицы исходных материалов, не считая воды, получается 1 массовая часть водорода. В этом процессе, как и в двух предыдущих, стадия восстановления исходных металлов отсутствует. Его можно представить в следующем образом:



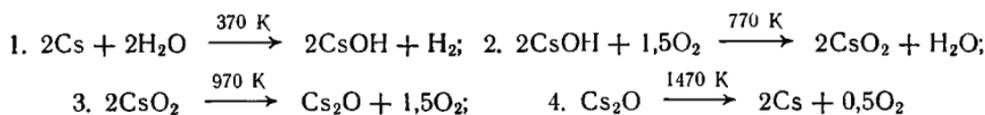
На производство 1 м³ H₂ расходуется 1 кг алюминия и до 2 кг технического гидроксида натрия. Чистота получаемого водорода 98 % (расход воды для реакции и технологических нужд 4 кг).

Сюда же относится активированно-алюминиевый способ:



Активация алюминия достигается обработкой порошкообразного алюминия хлоридом ртути, покрытием специальной амальгамой, добавлением в сплав алюминия таких металлов, как индий, галлий и др. Расход активированного алюминия на получение 1 м³ водорода составляет 0,9 кг. Чистота получаемого водорода 99 %. Активированный алюминий хранят и перевозят в герметичной таре.

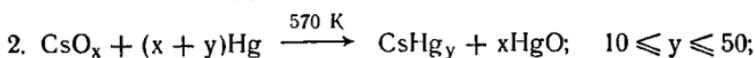
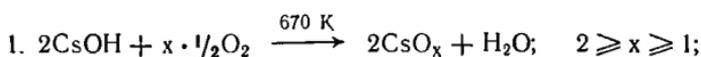
Цикл Cs—O—H:



Вторая реакция цикла с цезием имеет низкую степень превращения в равновесных условиях при указанной температуре. Это должно привести к значительному расходу энергии для разделения и рециркуляции. Высокая температура стадии 4 ставит под сомнение жизнеспособность данного процесса [Пат. США № 3490871 от 20.01.1970 г., 574].

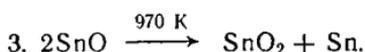
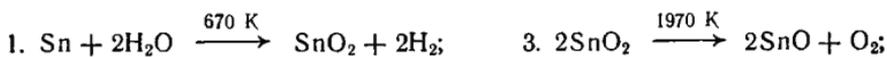
Представляет определенный интерес цикл с амальгамированным цезием, предложенный Хикманом [584].

Цикл Cs—Hg—O—H:



В 1972 г. М. Сурьо из Gas de France (Франция) предложил процесс на основе олова [574].

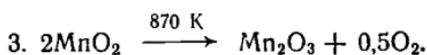
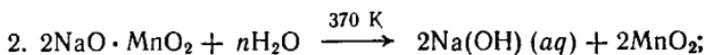
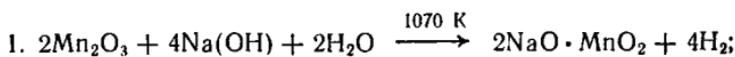
Цикл Sn—O—H:



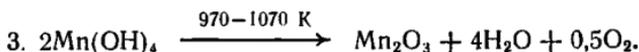
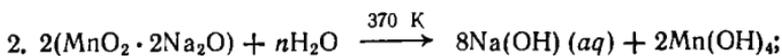
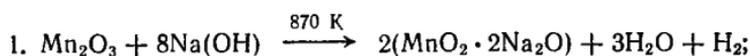
Общая термическая эффективность процесса 42 %. Однако, как и в случае с цезием, высокая температура стадии 2 ставит под сомнение практическую осуществимость процесса.

Большой интерес для исследования представляют циклы на основе марганца. Первый из них был предложен Д. Вильямсом еще в 1956 г. [585]. В 1972 г. Ж. Де Бени предложил следующий цикл [567]:

Цикл Mn—Na—O—H:

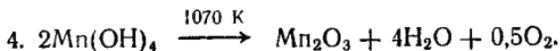
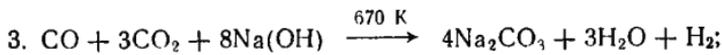
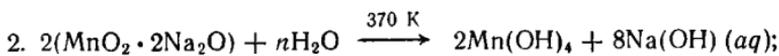
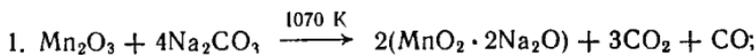


Можно представить и следующие модификации этого цикла [567]:

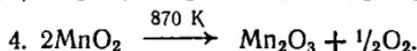
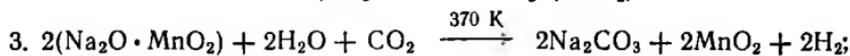
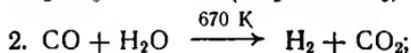
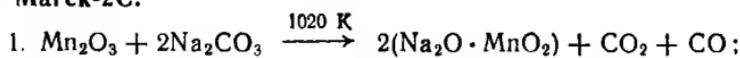


Ж. Де Бени не подтвердил воспроизводимость этого цикла в указанных условиях и предложил свою модификацию цикла с марганцем, в котором используется карбонат натрия вместо гидроксида, цикл известен в литературе как Marck-2 [567].

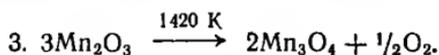
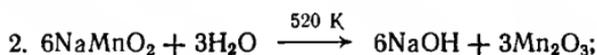
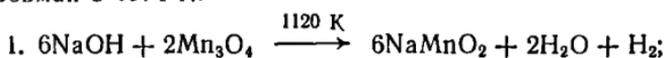
Цикл Marck-2:



Цикл Marck-2С:

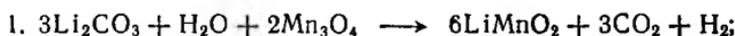


Известен и следующий вариант марганец-натриевого цикла, предложенный М. Бовман в 1974 г.:



Им же предложены марганец-литиевый и стронций-урановый циклы.

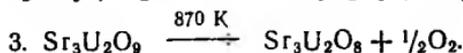
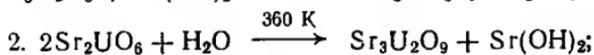
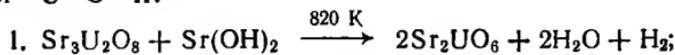
Цикл Mn—Li—C—O—H:



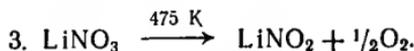
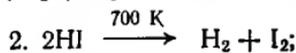
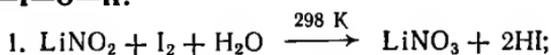
Следует отметить, что многие оксиды металлов при нагревании отдают свой кислород и восстанавливаются. В сложных оксидных системах можно использовать щелочные и щелочноземельные соединения для образования и стабилизации оксидов более высокой степени окисления, при этом возможно избежать окисления водой оксидов более низкой степени окисления.

Рассматриваются и такие циклы:

Цикл Sr—U—O—H:

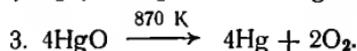
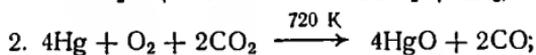
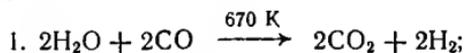


Цикл Li—N—I—O—H:

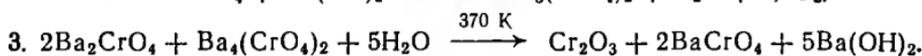
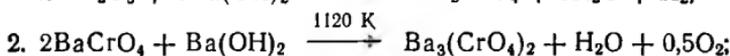
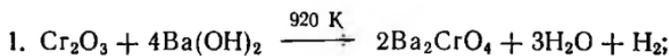


Приведенную выше систему предложили Б. Абрахам и Ф. Шрайнер из Argonne National Laboratories в 1973 г.

Цикл Hg—C—O—H [574]. Исходя из общих принципов, можно представить следующий процесс:



Цикл Cr—Ba—O—H [977]. Цикл основан на окислении Cr(3) → Cr(4) и восстановлении Cr(6) → Cr(5) посредством Ba(OH)₂ при высоких температурах и на гидролитическом диспропорционировании Ba₂CrO₄ и Ba₃(CrO₄)₂ при низкой температуре



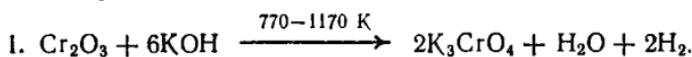
Суммарная реакция: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$.

Реакция 3 представлена как двухстадийная, состоящая из реакции гидролиза Ba₂CrO₄ и Ba₃(CrO₄)₂. Высокотемпературные реакции с избытком Ba(OH)₂ проведены в Pt-тигле в токе Ar, реакция 3 — в экстракторе Сокслета в атмосфере Ar. Ее прекращали, когда заканчивалась экстракция Ba(OH)₂.

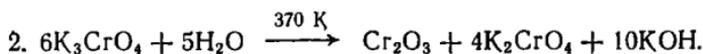
При взаимодействии 2BaCrO₄+1,5Ba(OH)₂ получена ²/₃Ba₅(CrO₄)₃OH+H₂O+0,5O₂. Устойчивый продукт Ba₅(CrO₄)₃OH реагирует с водой и диспропорционирует на Cr₂O₃ и BaCrO₄. Отмечено, что эта реакция может быть использована вместо реакции 2. К достоинствам цикла следует отнести невысокий верхний температурный предел (1120 K), доступность реагентов, отсутствие необходимости в разделении многокомпонентных газовых смесей, приемлемую скорость процесса.

Цикл Cr—K—O—H. Термохимический цикл, включающий превращение оксидов хрома в гипохромат [Пат. США № 3927192, 29.01.1975 г.].

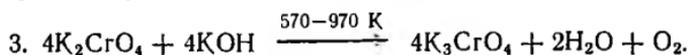
В реакторе I протекает следующий процесс (1—3):



Смесь H₂O+H₂ разделяют путем конденсации влаги и H₂ отводят из процесса. Гипохромат переводят в реактор II, где при избытке H₂O и температуре ≈ 370 K идет его диссоциация по схеме:



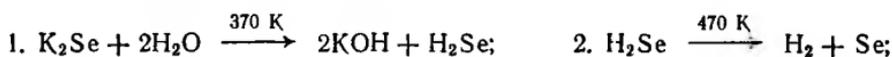
Твердую фазу (Cr₂O₃) отделяют в специальном сепараторе и возвращают в реактор I, а водный раствор KOH и K₂CrO₄ концентрируют упариванием. При этом в твердую фазу переходит практически весь K₂CrO₄ и частично KOH, которые отделяют и направляют в реактор III, где при 570—970 K проводят реакцию



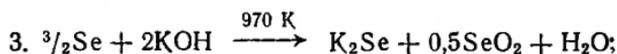
Газообразные продукты этой реакции H₂O+O₂ разделяют путем конденсации H₂O, O₂ отводят в качестве побочного продукта реакции, а твердый K₃CrO₄ возвращают в реактор II. Жидкий остаток обработки раствора в концентраторе после реактора II подвергают дальнейшему упариванию до полного извлечения KOH, который возвращают в реактор I.

Цикл K—V—Se—O—H. Замкнутый термохимический цикл включает превращение соединений металлондов V группы периодической системы (As, Sn или Bi) или VI группы (Se или Te). Цикл включает следующие ступени:

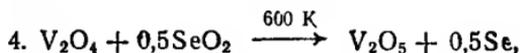
а) гидролиз интерметаллических соединений одного из указанных элементов с щелочью или щелочноземельным металлом, например [Пат. США № 3928549, 20.06.1974 г.]:



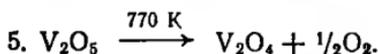
б) повторное образование интерметаллических соединений. например в реакции по уравнению



в) восстановление образовавшегося оксида в реакции

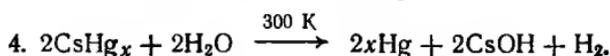
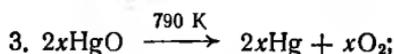
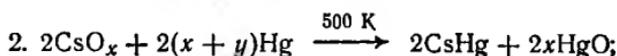
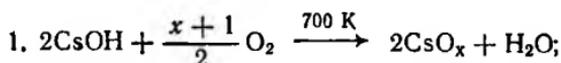


г) разложение V_2O_5 с выделением O_2 по уравнению

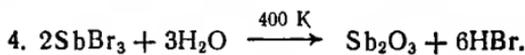
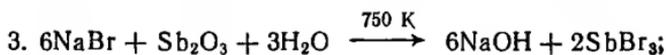
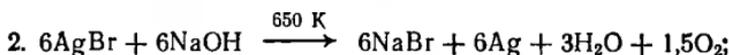
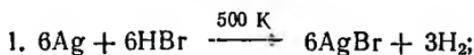


Максимальная температура в циклах такого типа $\approx 1070 \text{ K}$, а при использовании щелочных металлов, как в приведенном примере, даже $\approx 1000 \text{ K}$.

Цикл Cs—Hg—O—H [111]:



Цикл Ag—Br—Na—Sb—O—H [111]:



Цикл Ag—Cu—Mg—Cl—O—H:

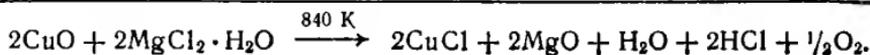
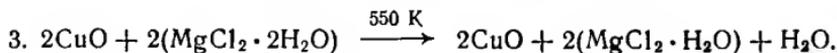
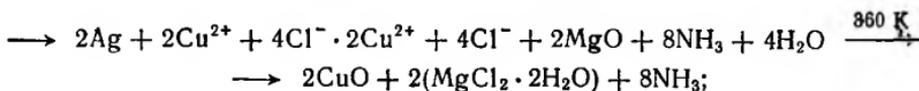
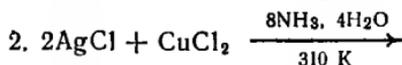
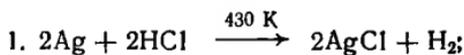
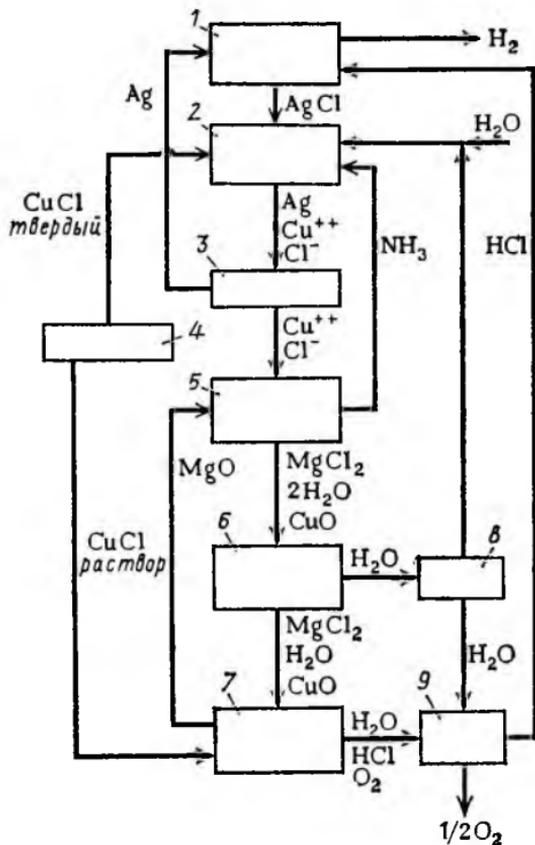
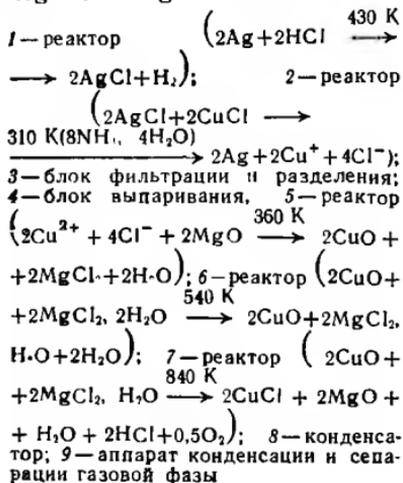


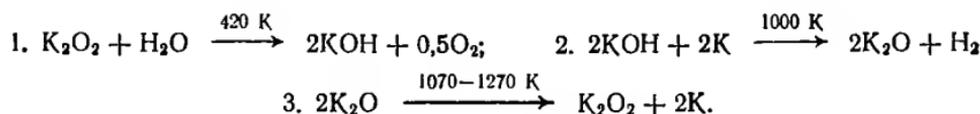
Рис. 8.11. Блок-схема термохимического процесса разложения воды на основе системы $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$:



Это 3-стадийный цикл, который по технологическим соображениям проводят в пяти технологических аппаратах. Стадии 2 и 3 имеют две технологические подстадии, которые представлены на блок-схеме (рис. 8.11) [586].

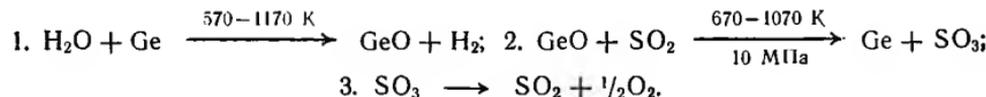
Разложение воды на водород и кислород проведено с использованием окислительно-восстановительных пар Ag^+/Ag^0 и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Цикл К—О—Н:

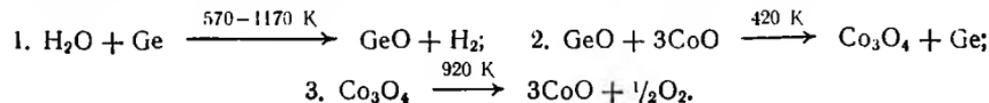


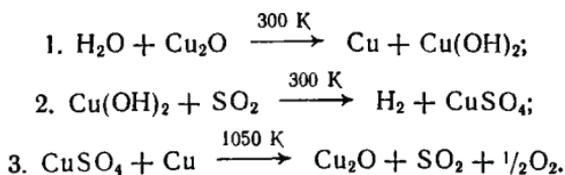
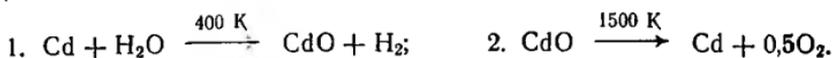
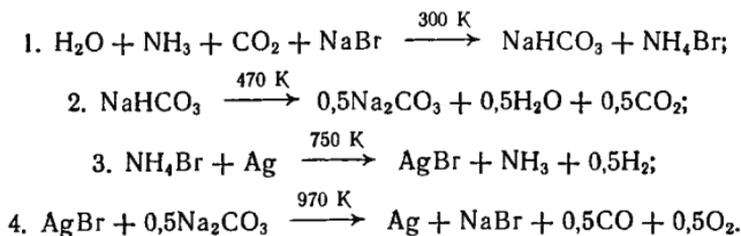
Эту систему изучали в Gas de France [451]. В университете в Бордо (Франция) предложен несколько более сложный цикл [978], основанный на использовании металлического калия, который требует теплоносителя с температурой не выше 1020 K.

Цикл Ge—S—O—H:

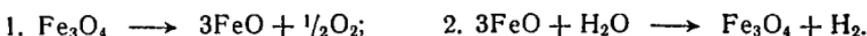


Для предотвращения образования трудновосстанавливаемого GeO_2 мольное соотношение $\text{Ge}/\text{H}_2\text{O}$ должно быть >1 [Пат. США № 3970745, 21.03.1975 г.]. Процесс может быть проведен и по следующей схеме:



Цикл Cu—S—O—H [587]:**Цикл Cd—O—H [111]:****Цикл Ag—Br—Na—N—C—O—H [111]:**

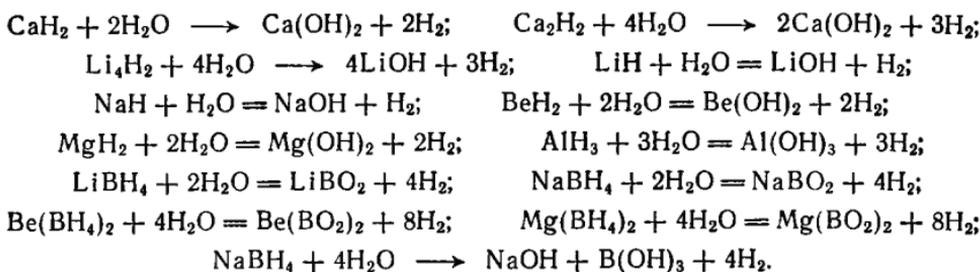
Известны двухступенчатые термохимические циклы разложения воды с использованием оксидов железа, например:



Первая стадия этого цикла протекает при 2600 К и на нее может быть израсходовано до 70 % всего выделяющегося в реакторе тепла [588].

Полагают [588], если термоядерный реактор тепловой мощностью 10 млн. кВт использовать полностью для производства водорода (электроэнергия используется для электролиза воды), он может дать миллион тонн водорода в год. Эффективность использования тепловой энергии может достигнуть 57 %.

Получение водорода в процессе взаимодействия гидридов металлов с водой может быть представлено следующей системой уравнений:



Выход водорода из 1 кг LiH, CaH₂, NaBH₄ составляет соответственно 2,81; 1,06; 2,38 м³. Водород теоретически может быть выделен указанным методом из всех гидридов. Практическое значение приобрели лишь гидриды, легко разлагаемые водой в нормальных условиях и работа с которыми безопасна.

Наибольшим удельным содержанием водорода обладают гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. Например, гидрид лития [12,7 % (масс.) H₂]; 1 кг LiH при полном разложении водой выделяет

2,8 м³ Н₂. Алюмогидрид лития LiAlH₄ имеет 10,6 % (масс.) Н₂; при полном разложении водой 1 кг этого гидрида выделяется 2,4 м³ Н₂. Боргидрид лития LiBH₄ содержит 18,4 % (масс.) Н₂; 1 кг этого гидрида при полном разложении водой выделяет 4,1 м³ Н₂.

Наиболее целесообразным применением этих гидридов является их комбинация с водородно-кислородными топливными элементами или, например, для наполнения воздушных шаров и для других целей «автономного» использования.

Для энергоустановок и транспортных машин большие возможности представляют системы с термическим выделением водорода из гидридов металлов и интерметаллоидов. Удельный массовый выход водорода в таких системах меньше, чем при взаимодействии гидридов с водой, однако они имеют существенное преимущество — регенеративность.

В качестве примера получения водорода при взаимодействии солей металлов с щелочью можно привести следующую реакцию:



можно также использовать соли муравьиной кислоты и др.

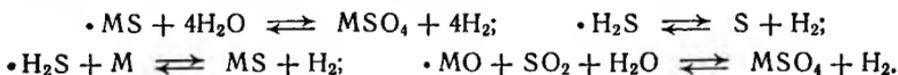
8.1.5. Термохимические системы, основанные на сере и ее соединениях

Процессы получения водорода с использованием в качестве основного компонента серы и ее соединений весьма многочисленны. Основной идеей таких процессов является производство водорода путем термического разложения сероводорода, взаимодействием последнего с металлами, а также взаимодействием воды с сульфидами и оксидами металлов. В циклы входят реакции образования сульфидов и распад сульфатов с образованием кислорода.

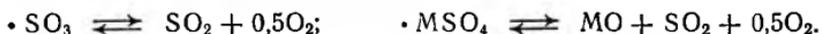
Наиболее широко система термохимических циклов, основанных на сере, развита в работе [553].

Для серных циклов используются четыре типа реакций (M — металл; X — галоген).

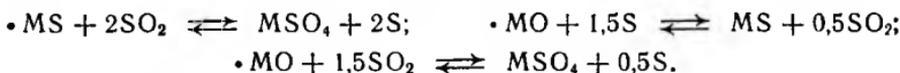
I тип реакций (получение водорода):



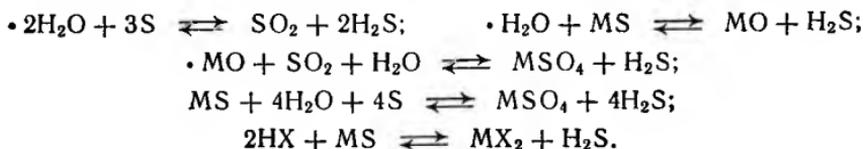
II тип реакций (получение кислорода):



III тип реакций (получение сульфатов металлов):



IV тип реакций (получение сероводорода):



Исходя из этих общих соображений, можно рассмотреть ряд 2-, 3-, 4- и 5-стадийных циклов.

Двухстадийные циклы

1. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2$ (низкая температура);
2. $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$ (высокая температура)

Кальций в этой реакции может быть замещен рубидием, цезием, стронцием, калием, натрием. Однако в силу высокой температуры разложения сульфатов этих металлов практическое осуществление подобных циклов маловероятно.

Трехстадийные циклы

1. $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2 \xrightarrow{500 \text{ K}} \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$;
2. $\text{MgSO}_4 \xrightarrow{1400 \text{ K}} \text{MgO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$;
3. $\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{1400 \text{ K}} \text{H}_2 + \text{S}$.

Был предложен и следующий цикл [Заявка ФРГ № 2260599 от 9.12.1972 г.]:

1. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 \xrightarrow{470-670 \text{ K}} 3\text{FeO} + 3\text{FeSO}_4$;
2. $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{570-1070 \text{ K}} \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$;
3. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeSO}_4 \xrightarrow{870-1370 \text{ K}} 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$.

Общий термический КПД процесса составляет 50—60 % [44].

Такие 3-стадийные циклы в патенте Шультена [Заявка ФРГ № 2257375, 23.11.1972 г.] возможно проводить с оксидами и сульфатами следующих

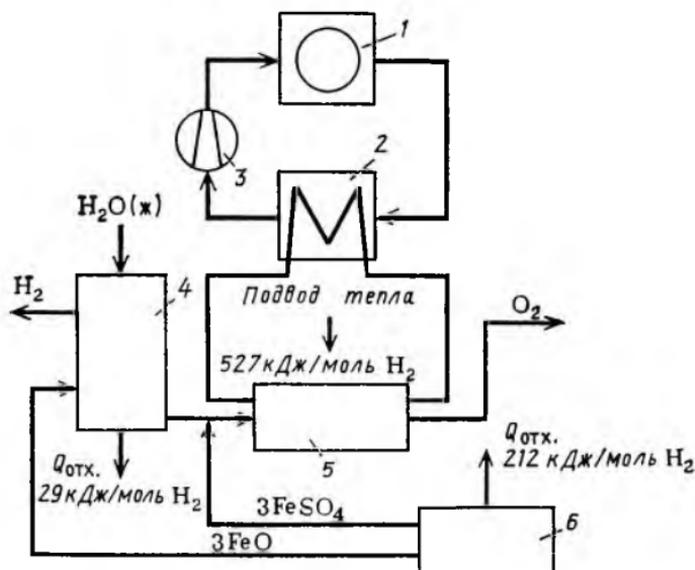


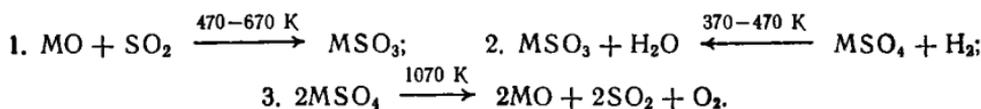
Рис. 8.12. Блок-схема трехступенчатого процесса термохимического разложения воды на основе системы Fe—S—O—H:

1 — высокотемпературный атомный реактор; 2 — теплообменник; 3 — компрессор; 4 — реактор ($\text{H}_2\text{O} + 3\text{FeO} \xrightarrow{870 \text{ K}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$); 5 — реактор ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeSO}_4 \xrightarrow{1300 \text{ K}} 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$); 6 — реактор ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 \xrightarrow{570 \text{ K}} \text{FeO} + 3\text{FeSO}_4$)

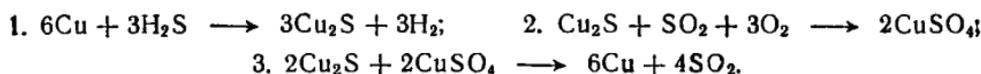
металлов: алюминий, медь, марганец, цинк, хром, ванадий, свинец, олово. Первую стадию проводят под давлением 3—4 МПа при 470—670 К, вторую при 370—470 К, третью — при 1070 К. Согласно этому предложению, при 470—670 К и давлении 3—4 МПа оксиды металлов (МО) взаимодействуют с SO₂ с образованием сульфитов. В результате взаимодействия с водяным паром на втором этапе цикла сульфит металла конвертируется в сульфат с выделением водорода. Затем ведут нагревание сульфатов до 1070 К, которое сопровождается их разложением с выделением SO₂ и O₂. Смесь эта легко разделяется, SO₂ возвращают в цикл, а O₂ отводят в качестве одного из целевых продуктов процесса. Для обеспечения непрерывности получения продуктов и повышения экономичности процесса его осуществляют в периодически переключающихся реакторах, снабженных устройствами для рекуперации тепла или на основе непрерывного процесса.

Схема трехстадийного непрерывного процесса на основе серы и железа представлена на рис. 8.12 [44].

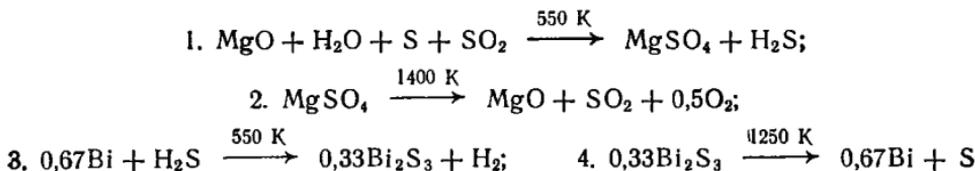
Реакции цикла:



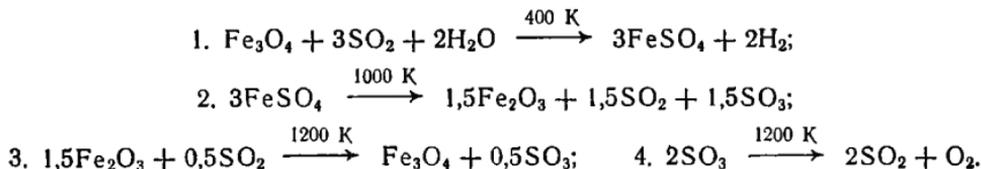
Известен и другой трехстадийный цикл [589]:



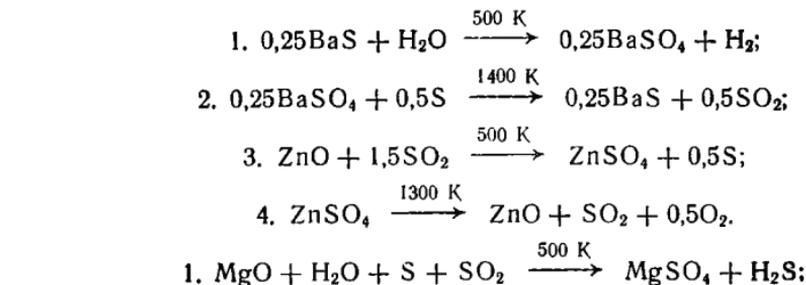
Четырехстадийный цикл

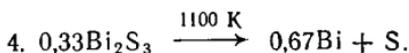
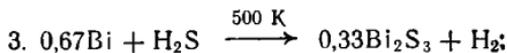
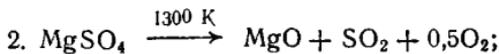


Институт газовой технологии (США) предложил разновидность подобного 4-ступенчатого цикла, известного под наименованием С-5 [979]:



В качестве примера 4-стадийного цикла с серой ниже приведены циклы на основе цинка и бария, магния и висмута:

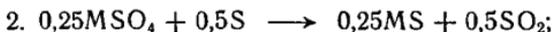




КПД этого цикла $\eta = 0,68$.

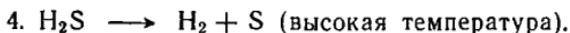
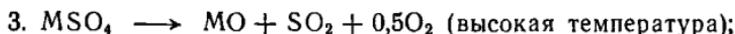
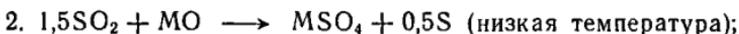
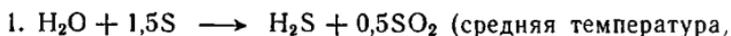
Комбинируя основные процессы циклов, можно 4-стадийные циклы объединить по следующим трем вариантам:

Вариант 1:

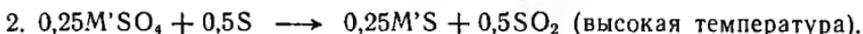


В качестве металлов (M), подходящих для проведения двух первых реакций, можно назвать: цезий, рубидий, калий, натрий, барий, стронций, кальций; металлами (M'), пригодными для проведения двух последующих процессов, являются: железо, марганец, свинец, цинк, никель, кадмий, бериллий.

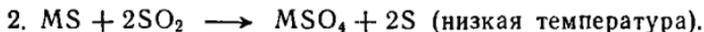
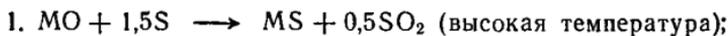
Вариант 2:



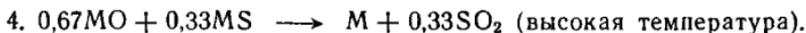
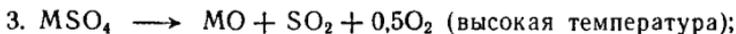
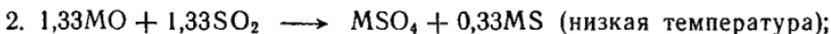
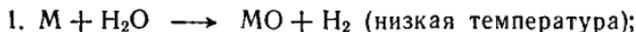
Реакцию $\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 0,5\text{SO}_2$ проводят при температуре выше 850 К, при которой все компоненты находятся в газообразном состоянии. Однако эта реакция может быть заменена двумя другими, в которых можно достигнуть лучшего разделения реагентов и продуктов реакции, так как один из продуктов является твердым веществом и легко отделяется. Кальций является подходящим металлом для M':



Что касается реакции $1,5\text{SO}_2 + \text{MO}$, то ее возможно заменить, в случае сложности осуществления, на две следующие реакции:



Вариант 3:



Наиболее подходящим металлом для этого варианта является кадмий (высокотемпературные стадии идут при температуре около 1300 К). Могут

быть использованы и такие металлы, как никель, олово, железо. Однако в этом случае высокотемпературные стадии будут проходить при температуре 1500 К.

Пятистадийные циклы

1. $\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 0,5\text{SO}_2$ (средняя температура);
2. $\text{H}_2\text{S} + \text{M} \longrightarrow \text{MS} + \text{H}_2$ (низкая температура);
3. $0,33\text{MO} + 0,67\text{MS} + 1,83\text{SO}_2 \longrightarrow \text{MSO}_4 + 1,5\text{S}$ (низкая температура);
4. $\text{MSO}_4 \longrightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$ (высокая температура);
5. $0,67\text{MO} + 0,33\text{MS} \longrightarrow \text{M} + 0,33\text{SO}_2$ (высокая температура).

Металлы, которые могут быть использованы в этом цикле, включают: кадмий, медь, свинец, висмут и сурьму. Цикл на основе висмута можно проводить при относительно низкой температуре, поэтому он представляет значительный интерес.

В качестве пятистадийных циклов с серой можно представить следующие циклы (в общем виде):

1. $2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$;
2. $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2$;
3. $\text{H}_2\text{S} + \text{MO} \longrightarrow \text{MS} + \text{H}_2\text{O}$;
4. $\text{MS} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{MSO}_4 + 2\text{S}$;
5. $\text{MSO}_4 \longrightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$.

Цикл с серой и железом [111]:

1. $1,5\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400 \text{ K}} 0,75\text{FeS}_2 + 0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$;
2. $0,75\text{FeS}_2 + 0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{S} \xrightarrow{1080 \text{ K}} 1,5\text{FeS} + 0,5\text{SO}_2$;
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5\text{SO}_2 \xrightarrow{500 \text{ K}} 2\text{FeSO}_4 + 0,5\text{S}$;
4. $2\text{FeSO}_4 \xrightarrow{1000 \text{ K}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$;
5. $\text{SO}_3 \xrightarrow{1050 \text{ K}} \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$.

Циклы с медью, хлором и серой:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$;
2. $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + 0,5\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + 0,5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
3. $2\text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$;
4. $\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 0,5\text{SO}_2$;
5. $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}$.

Вместо меди в этом цикле могут быть использованы: железо, олово, титан:

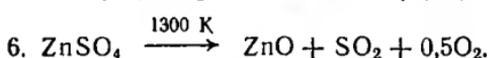
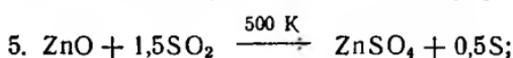
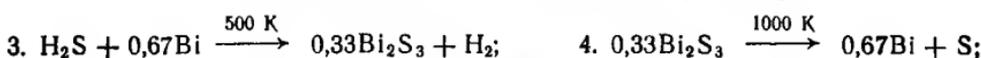
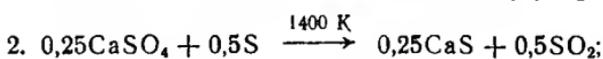
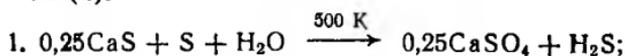
1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$;
2. $2\text{HCl} + \text{SnCl}_2 + 0,33\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4 + 0,33\text{H}_2\text{S} + 0,67\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{SnCl}_4 \longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2$;
4. $0,67\text{H}_2\text{O} + \text{S} \longrightarrow 0,67\text{H}_2\text{S} + 0,33\text{SO}_2$;
5. $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}$.

Цикл Zn—Ba:

1. $0,25\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500 \text{ K}} 0,25\text{BaSO}_4 + \text{H}_2$;
2. $0,25\text{BaSO}_4 + 0,5\text{S} \xrightarrow{1400 \text{ K}} 0,25\text{BaS} + 0,5\text{SO}_2$;
3. $\text{ZnO} + 1,5\text{SO}_2 \xrightarrow{500 \text{ K}} \text{ZnSO}_4 + 0,5\text{S}$;
4. $\text{ZnSO}_4 + \text{S} \xrightarrow{1300 \text{ K}} \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$.

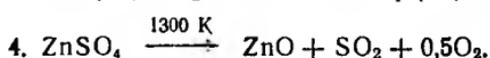
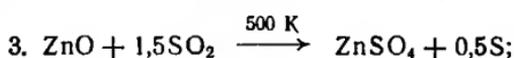
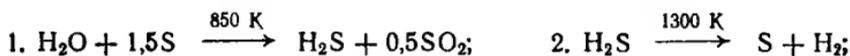
Теоретическая эффективность цикла 69 %.

Цикл Zn—Ca (а):



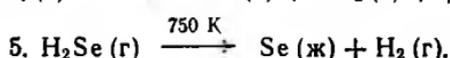
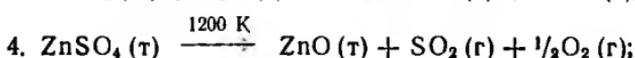
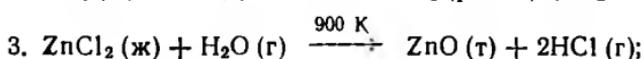
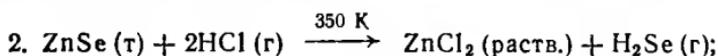
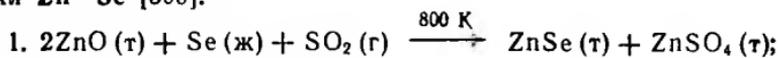
Теоретическая эффективность цикла 70 %.

Цикл Zn—S (а):



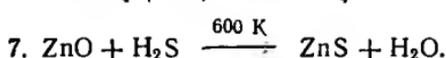
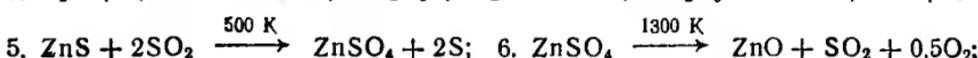
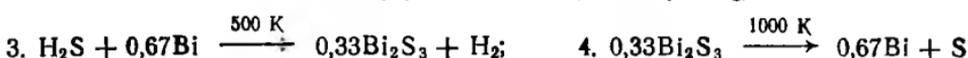
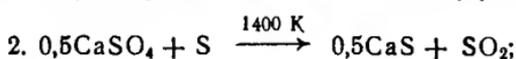
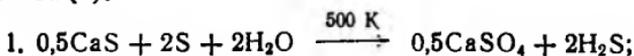
Теоретическая эффективность цикла 51 %.

Цикл Zn—Se [590]:



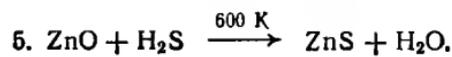
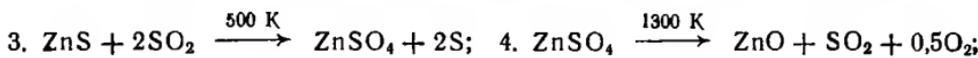
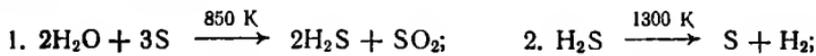
Теоретическая эффективность цикла 51 %.

Цикл Zn—Ca (б):



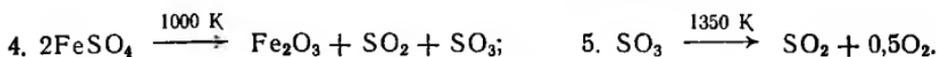
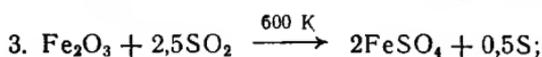
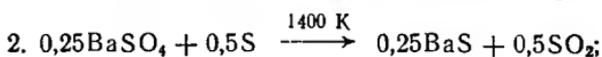
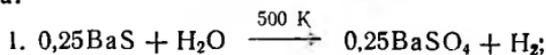
Теоретическая эффективность цикла 70 %.

Цикл Zn—S (б):



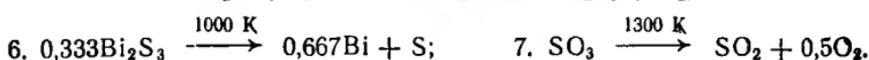
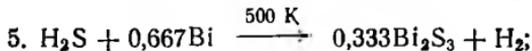
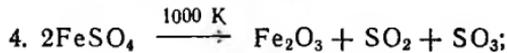
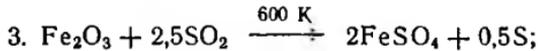
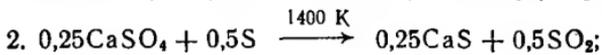
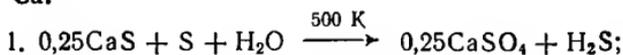
Теоретическая эффективность цикла 44 %.

Цикл Fe—Ba:



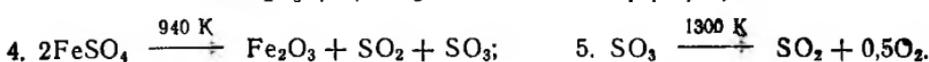
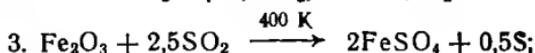
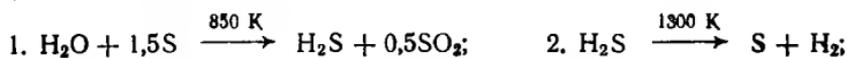
Теоретическая эффективность цикла 63 %.

Цикл Fe—Ca:



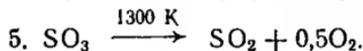
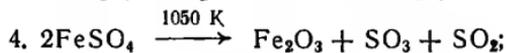
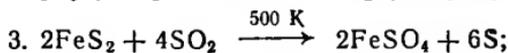
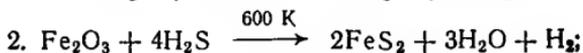
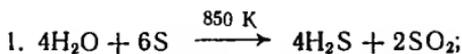
Теоретическая эффективность цикла 64 %.

Цикл Fe—S (a):



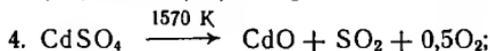
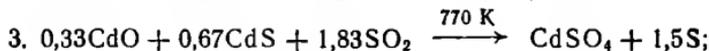
Теоретическая эффективность цикла 48 %.

Цикл Fe—S (б):



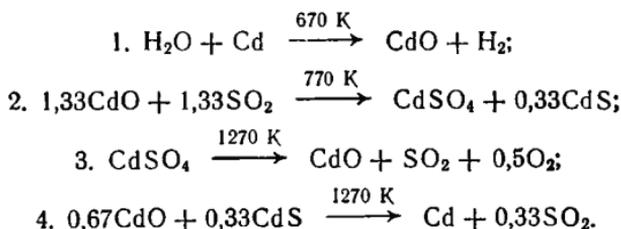
Теоретическая эффективность цикла 37 %.

Цикл Cd—S (a):



Теоретическая эффективность цикла 65 %.

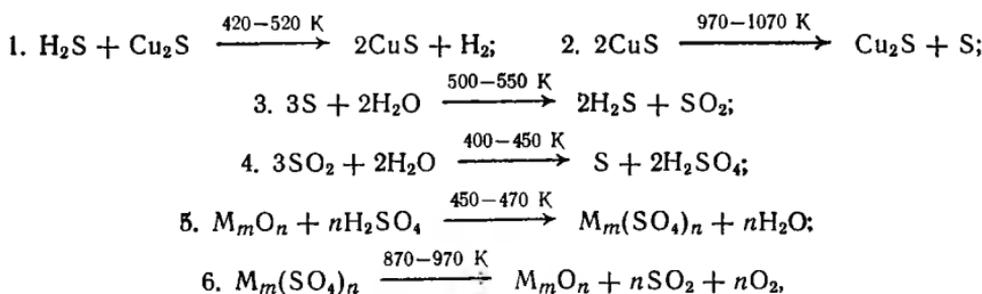
Цикл Cd—S(б):



Теоретическая эффективность цикла 72 %.

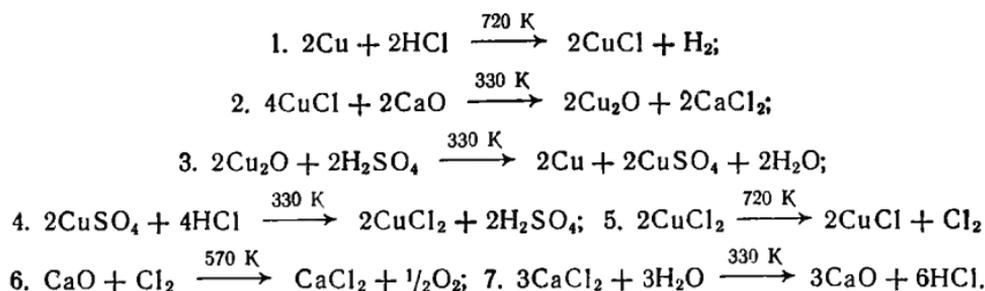
Преимущества представленных серных циклов: 1) большинство серных циклов не сопровождаются побочными реакциями, осложняющими процесс; 2) элементы, участвующие в вышеприведенных реакциях: сера, магний, кальций, барий, железо, цинк, кадмий, свинец, медь, висмут, — доступны и большинство их сравнительно не дефицитны.

Цикл S—Cu—M_m—O—H [Пат. США № 4162302, 1978 г.]:



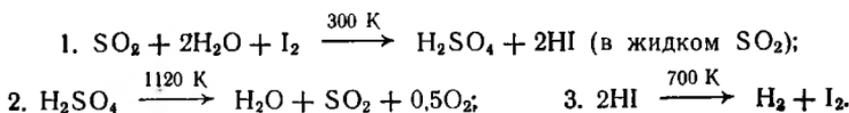
где M — металл из группы, образующий оксиды: FeO, Fe₃O₄, V₂O₄, CoO, NiO; m и n — определяются валентностью выбранного металла. Термическая эффективность цикла 50 %.

Цикл S—Cu—Ca—Cl—O—H. [Пат. Яп. № 54—7630, 28.05.1975 г.]:



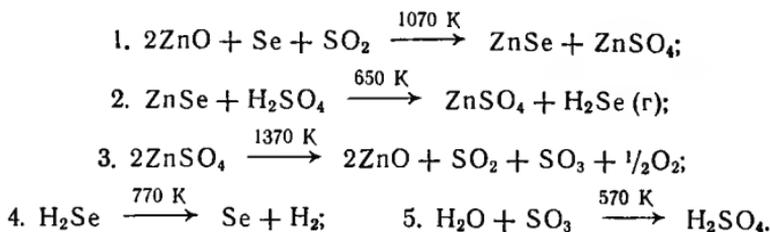
Это пример цикла, проводимого при температуре ниже 720 К, т. е. возможного для использования при современной температуре теплоносителя.

Цикл S—I—O—H. Интерес представляет цикл Марск-16 [204, 591]:



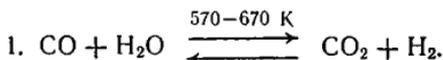
Термический КПД процесса 48,3 %.

Цикл S—Zn—Se—O—H. Ряд термохимических циклов на основе серы разработан, начиная с 1975 г. [592]. Рассмотрим один из них:

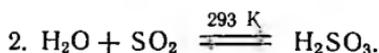


Суммарная реакция: $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r})$.

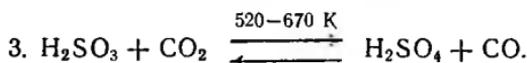
Цикл Fe—C—S—O—H. В реакторе 1 осуществляется каталитическая конверсия CO с водяным паром [Заявка ФРГ № 2263941, 29.12.1972 г.].



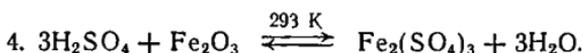
Продукты конверсии направляют в аппарат для отделения H_2 . Вместе с H_2 отходит и небольшое количество непрореагировавшей CO, поэтому производственный водород пропускают через аппарат для очистки, CO_2 из отделителя водорода вместе с H_2O и SO_2 направляют в реактор 2, где при 293 K и повышенном давлении происходит образование H_2SO_3 , насыщенной углекислотой:



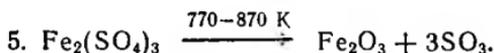
Раствор CO_2 в H_2SO_3 направляют в реактор 3, где при 520—670 K и давлении 8—20 МПа проводят конверсию H_2SO_3 в H_2SO_4 по реакции:



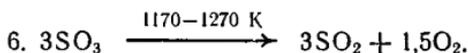
Выделяющуюся при этом CO возвращают в реактор 1, а раствор H_2SO_4 направляют в концентратор, где из него выделяют воду. Крепкую серную кислоту направляют в реактор 4, где она реагирует с Fe_2O_3 :



Затем водный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ направляют в реактор 5, где при температуре 770—870 K происходит испарение влаги и разложение сульфата:



Пар направляют в реактор 2, Fe_2O_3 вновь возвращают в реактор 4, а SO_3 направляют в реактор 6, где при температуре 1170—1270 K на эффективном катализаторе идет разложение SO_3 по уравнению:



Затем смесь разделяют, SO_2 с примесью непрореагировавшего SO_3 направляют в реактор 2, а O_2 отводят в качестве вторичного продукта процесса.

Система C—S—O—H. Способ получения H_2 из H_2O путем организации замкнутого цикла термохимических реакций, отличающийся тем, что все

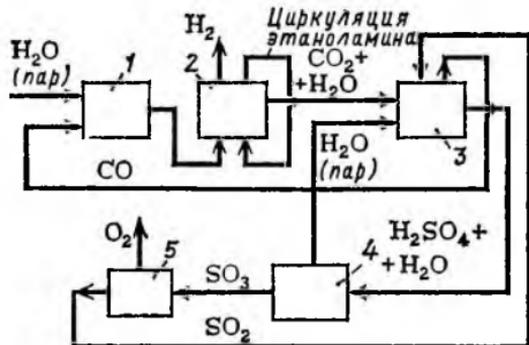
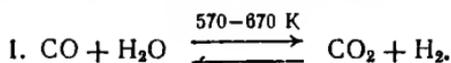


Рис. 8.13. Блок-схема термохимического процесса на основе системы С—S—O—H, проводимого в жидкой и газовой фазах:

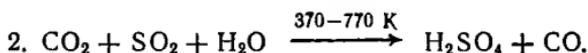
1—конвертор CO; 2—адсорбер (адсорбция CO₂ этаноламином); 3—каталитический реактор; 4—концентра-тор; 5—каталитический реактор

циркулирующие вещества представляют собой жидкости или газы (рис. 8.13) [Заявка ФРГ № 2409762, 1.03.1974 г.].

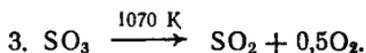
В конверторе 1 при 570—770 К и атмосферном или повышенном давлении проводят паровую каталитическую конверсию CO с H₂O:



Продукты конверсии (H₂ + CO₂) направляют в установки 4 для отделения CO₂ путем поглощения ее водой или растворами этаноламинов. Водород отводят в качестве продукта процесса, а CO₂ десорбируют затем из раствора и направляют в реактор 6, где он при температуре 370—770 К и давлении 2—4 МПа в присутствии катализатора взаимодействует с SO₂ с образованием CO и H₂SO₄:

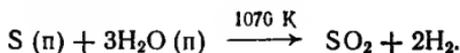


Оксид углерода CO направляют вновь в конвертор 1, а раствор H₂SO₄ перекачивают в реактор 8, где его концентрируют упариванием и затем при 570—720 К подвергают диссоциации на SO₃ и H₂O. Пары воды из реактора 8 направляют в реактор 6, а SO₃ поступает в реактор 10, где при температуре ≈ 1070 К в присутствии эффективного катализатора проводят диссоциацию SO₃ с образованием SO₂, который возвращают в реактор 6, и выделением O₂, который отводят в качестве побочного продукта процесса. Предлагаемый способ характеризуется небольшим объемом циркулирующих веществ на 1 м³ H₂:



В заключение представим еще несколько методов получения водорода с использованием серы и ее соединений.

Хорошо известен паросерный процесс:



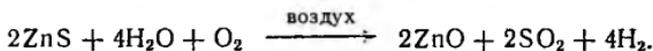
Этот процесс представляет интерес как комбинированный метод получения водорода и сульфата аммония (NH₄)₂SO₄. Пары серы соединяются с водяным паром с образованием водорода и SO₂, последний вымывают водой и затем используют для получения серной кислоты, а водород — для получения аммиака.

Известно получение водорода из сероводорода и углеводов по реакции



Могут быть также использованы бутан и легкие углеводороды [Пат. ФРГ № 2220617, 27.04.1972 г.].

Возможно также получение водорода на основе реакции сульфида цинка с водой:

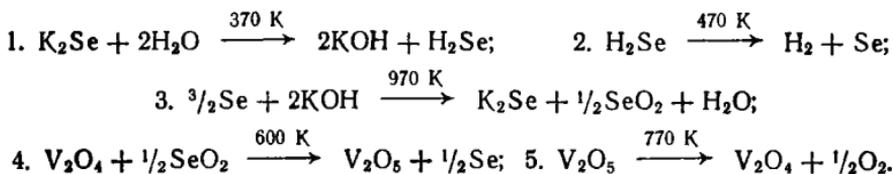


При рассмотрении термохимических циклов следует иметь в виду, что пока они развиваются на базе неорганических соединений. Однако исследование циклов на основе серы показывает, что при ее использовании может быть получена возможность использования органических соединений.

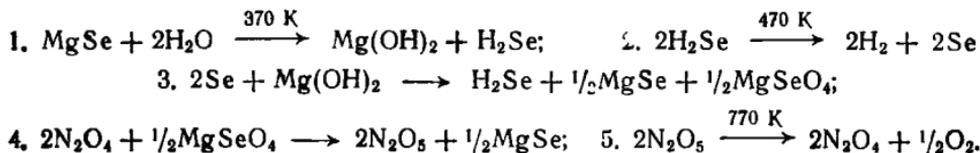
8.1.6. Селеновые системы

В качестве примера характерных селеновых циклов можно привести циклы, разработанные в Калифорнийском университете (США) [584].

Цикл Se—K—V—O—H:

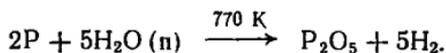


Цикл Se—Mg—N—O—H:

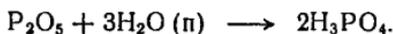


8.1.7. Системы на основе неметаллов и воды

Запатентован [980—982] каталитический процесс получения водорода окислением фосфора водяным паром.



В качестве исходного сырья используют пары фосфора, которые получают при электротермическом разложении фосфатов. Эти пары взаимодействуют с избытком водяных паров, так что конечным продуктом процесса является фосфорная кислота:



Если использовать получаемый в процессе водород для синтеза аммиака, то получится достаточно простой метод производства фосфатов аммония.

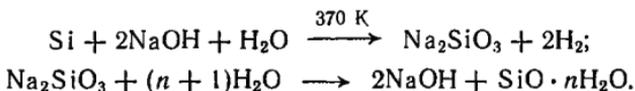
В качестве катализатора для рассмотренного выше процесса используют силициды металлов и активный уголь, которые снижают температуру

процесса до 620—670 К. На 1 кг фосфора можно получить 1,8 м³ водорода. Процесс этот хорошо протекает под давлением 4—5 МПа и при температуре 470—670 К.

Особенно перспективен процесс одновременного получения фосфора из фосфорных руд с газификацией углерода и конверсией СО по следующей схеме:



При взаимодействии кремния с щелочью и водой также может быть получен водород.

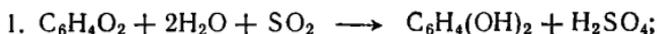


На 1 м³ водорода расходуется 1,3 кг гидроксида натрия, который применяют в виде 30—35 % -ного раствора при начальной температуре 330—340 К.

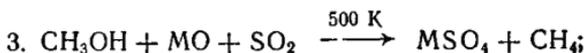
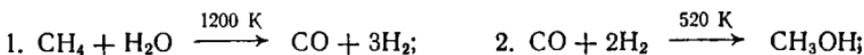
8.1.8. Системы на основе органических соединений

В качестве примера можно сослаться на использование так называемого хинонового [Заявка ФРГ № 2263942, 19.12.1972 г.] и метан-метанольного циклов [Пат. США № 3984530, 26.06.1975 г.].

Хиноновый цикл:

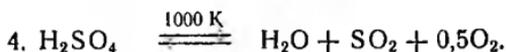
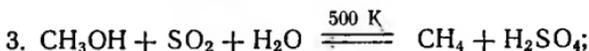


Метан-метанольный цикл:



Суммарная реакция: $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

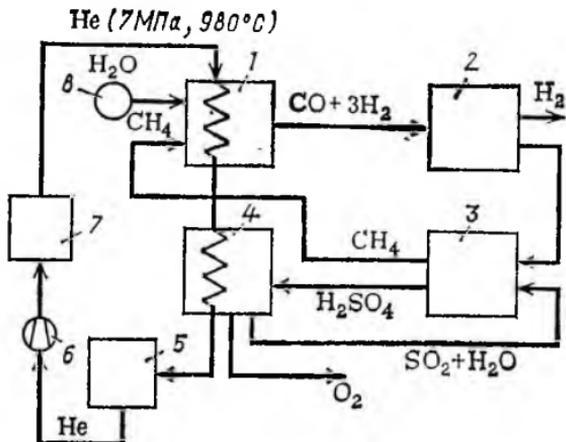
Третья и четвертая стадии могут быть записаны и так:



В процессе используют металлы М, образующие сульфаты, относительно легко разлагающиеся при температуре 1000 К, в том числе Al, Cu, Mn, Sn, Ni, Co и др. Если, например, в цикле применяют ZnO, то образование сульфата протекает при температуре $\approx 600 \text{ K}$ с $\Delta H^\circ = -209 \text{ кДж/моль}$, а разложение сульфата идет при 1000 К с $\Delta H^\circ = +340 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, общая эффективность цикла, выражающая отношение энергии разложения воды (286 кДж/моль) к сумме энтальпий двух эндотермиче-

Рис. 8.14. Блок-схема термохимического производства водорода процессом «Метан — метанол»:

1— блок паровой конверсии метана на синтез-газ (эндотермическая стадия); 2— блок синтеза метанола и криогенное выделение H_2 (экзотермическая стадия), 3— блок восстановления метанола до метана (восстановитель O_2 , экзотермическая стадия); 4— блок термического разложения H_2SO_4 (эндотермическая стадия); 5— паровой котел; 6— компрессор для гелия; 7— ядерный высокотемпературный реактор; 8— насос



ских реакций, достигает 49 %. Преимущество предлагаемого цикла и в том, что он исключает применение коррозионно-активных и токсичных веществ [Пат. США № 3984530, 26.06.1975 г.].

Метан-метанольный цикл может быть осуществлен также и по следующей схеме [111, 584]:

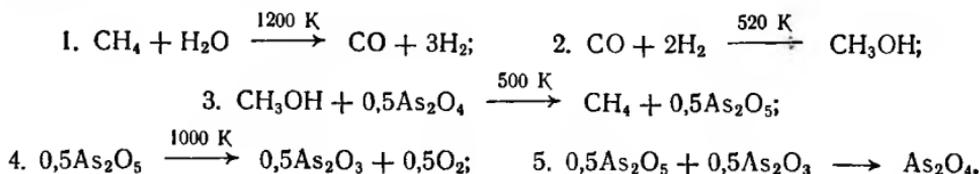


Таблица 8.7. Элементы материального и теплового балансов процесса производства 1 млрд. m^3 водорода

Показатель	Величина показателя	
	в год	в час
Материальный баланс		
Производство водорода, m^3	10^9	$125 \cdot 10^3$
Потребление воды, т	$803 \cdot 10^3$	100
Циркуляция:		
метана, m^3	10^9	$125 \cdot 10^3$
метанола, т	$143 \cdot 10^4$	179
серной кислоты, т	$437 \cdot 10^4$	547
Тепловой баланс (теоретический)		
Потребление тепла, МВт:		
в первой стадии		320
в четвертой стадии		423
Выделение тепла, МВт:		
во второй стадии		—140
в третьей стадии		—227
Расход тепла, МВт:		
теоретический		376
фактический		883
Энергетический КПД, %		45

Этот термодинамический процесс примечателен тем, что его первые две стадии уже осуществляются в крупнопромышленном масштабе.

$H-T$ -диаграмма метан-метанольного цикла представлена на рис. 8.2 пунктирными линиями от начального состояния A до конечной точки I , причем эндотермические стадии обозначены вертикальными изотермами $B-C$ и $F-G$, а экзотермические стадии изотермами $D-E$ и $H-I$ [593].

На рис. 8.14 представлена блок-схема процесса с обозначением основных технологических параметров. Материальный и тепловой балансы процесса для производства 1 млрд. м³ водорода в год (концентрация водорода 98 %, давление 1,0 МПа) приведены в табл. 8.7.

8.1.9. Термохимическое разложение воды, катализируемое цеолитами

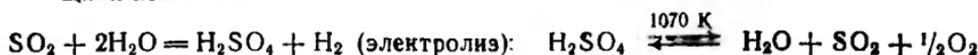
Установлено, что на цеолитах, содержащих поливалентные катионы, возможно проведение термохимического разложения воды в двухстадийном цикле.

Для этого необходимо введение в цеолит катиона M^{n+} , для которого потенциал восстановления $M^{n+} + e^- \rightarrow M^{(n-1)+}$ меньше минус 0,414 В. Реакция протекает на Cr^{3+} -обменном мордените, полученном из H^+ -цеолита, потенциал восстановления $Cr^{3+}/Cr^{2+} = -0,41$ В. Цеолит состава $Cr_{0,68}^{3+}H_{0,77}^+(AlO_2)_{1,0}(SiO_2)_{9,1}$ откачивают при комнатной температуре (2 ч), а затем прогревают при 770 К (6 ч). В результате этой стадии образуется O_2 в количестве, соответствующем восстановлению 50 % Cr^{3+} в Cr^{2+} . Затем активный цеолит охлаждают до 320 К и выдерживают в парах воды (6 ч), в результате чего происходит образование водорода. Показано, что разложение H_2O в двухстадийном цикле протекает аналогичным образом на цеолите $In_{0,16}^{3+}H_{0,53}^+(AlO_2)_{1,0}(SiO_2)_{7,7}$, потенциал восстановления In^{3+}/In^{2+} равен 0,49 В [594].

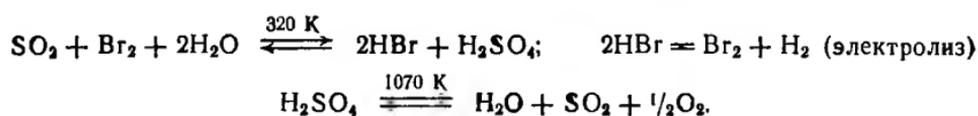
8.1.10. Особенности и перспективы развития термохимических методов

Наиболее обнадеживающими термохимическими циклами на начало 80-х годов, из исследованных в Испре [595, 596], считались циклы Marck-11, 13 и 16. Напомним первые два из них.

Цикл Marck-11:



Цикл Marck-13:



Среди аналогичных циклов следует, по-видимому, искать и в дальнейшем оптимальные процессы. Число предлагаемых термохимических циклов будет, очевидно, расти вместе с роетом возможностей нагрева атомного

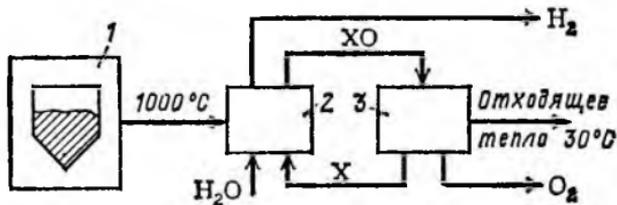


Рис. 8.15. Блок-схема термохимического цикла:
 1—атомный реактор; 2—химический реактор ($\text{H}_2\text{O} + \text{X} = \text{XO} + \text{H}_2$); 3—химический реактор ($\text{XO} = \text{X} + \frac{1}{2}\text{O}_2$)

теплоносителя. Принципиальная идеализированная блок-схема термохимического цикла представлена на рис. 8.15 [597].

В табл. 8.8 показана достигнутая и предполагаемая температура теплоносителя на выходе из атомных реакторов различного типа [598]. Перечислим основные достоинства термохимических циклов: 1) неограниченный источник дешевого сырья (вода); 2) энергия вносится в процесс в своей наиболее дешевой форме — тепла атомного реактора; 3) все промежуточные продукты химических процессов возвращаются в цикл, т. е. система теоретически не должна иметь отходов; 4) реакции цикла протекают при сравнительно невысоких температурах; 5) водород и кислород, получаемые в процессе, легко разделить в ходе кругового цикла; 6) энергия тепла атомного реактора непосредственно превращается в химическую энергию водорода; 7) большинство предлагаемых процессов не сопровождаются образованием побочных продуктов; 8) в качестве химических реагентов,

Таблица 8.8. Температура теплоносителя на выходе из различного типа атомных реакторов [598]

Тип реактора	Теплоноситель	Температура на выходе из активной зоны реактора, К
<i>BWR</i> — водяной реактор (кипящая вода, технология 1957 г.)	H_2O	520—600
<i>PWR</i> — реактор на сжатой воде	H_2O	550—620
<i>LTGR</i> — низкотемпературный газоохлаждаемый реактор	CO_2	620—850
<i>BWR/SH</i> — реактор на кипящей воде с перегретым паром (технология 1974 г.)	H_2O	720—850
<i>LMFBR</i> — жидкометаллический быстрый реактор-размножитель (экспериментальный 1974 г.)	Na	720—900
<i>GCFSR</i> — высокотемпературный газоохлаждаемый реактор	He	770—970
<i>HTGR</i> — высокотемпературный газоохлаждаемый реактор (технология 1967 г.)	He	1050—1170
<i>HTGR (OTTO)</i> — высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с топливной схемой Otto (экспериментальный, ФРГ)	He	1170—1270
<i>UHTGR</i> — высокотемпературный газоохлаждаемый реактор (экспериментальный)	He	1270—1570
<i>ROVER</i> — проект 1970—1972 г. (США)	H_2	2270—2770

циркулирующих в циклах, используются элементы и соединения, широко распространенные в природе и часто используемые в химической технологии; 9) отсутствие необходимости транспортировать основное сырье — воду при относительно невысоких потерях, связанных с транспортированием водорода; 10) энергия для процессов получается за счет использования дешевого тепла атомного реактора, охлаждающую воду наиболее удобно использовать в виде морской воды, а атомно-водородные комплексы наиболее удобно располагать на островах среди моря.

К недостаткам термохимических процессов следует отнести: 1) необходимость многократного нагрева и охлаждения продуктов реакции в ряде циклов; 2) степень превращения в отдельных реакциях цикла не достигает достаточной полноты, и непрореагировавшие вещества могут присутствовать в продуктах, переходящих в последующие реакции цикла, что вызывает необходимость в каждом отдельном случае выяснять их влияние на последующие стадии процесса; 3) неизбежны значительные затраты энергии на циркуляцию промежуточных продуктов. Для получения наиболее легкого элемента в системе циркуляции используют более тяжелые элементы, так что для получения единицы водорода нужно переместить через ряд ступеней процесса более чем в 200 раз большую массу оксида ртути

Таблица 8.9. Стоимостной анализ потерь некоторых термохимических циклов [576]

Цикл	Число ступеней в цикле	Рециркулируемые продукты	Термическая эффективность цикла, %	Стоимость компенсации потерь химических продуктов в долларах на каждые 10^6 ВТУ ¹⁾ произведенного H ₂			Примечание
				A	B	C	
Марск-9	3	FeCl ₂ , Fe ₃ O ₄ , HCl, FeCl ₃	42	0,70	0,40	1,10	Дорогая внутренняя циркуляция
C-5	4	Fe ₃ O ₄ , SO ₂ , SO ₃ , FeSO ₄ , Fe ₂ O ₃	57	0,45	0,27	0,72	Легкое разделение продуктов
Хром-хлоридный цикл Knoch	3	Cl ₂ , HCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	46	0,54	0,25	0,79	Простейшая схема реакций
Ванадий-хлоридный цикл Furc	4	Cl ₂ , HCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄	18	1,10	2,10	3,20	Дорогие реагенты (ванадий)
Железо-хлоридный цикл De Veny	5	Cl ₂ , HCl, Fe ₂ O ₃ , FeCl ₂ , FeCl ₃ ,	50	0,72	0,58	1,30	Большие циркулирующие массы
Цикл-В Wentorf	5	Fe ₃ O ₄ , Cl ₂ , HCl, Mg(OH) ₂ , Cu, CuCl, CuCl ₂ , MgCl ₂	54	0,45	0,90	1,35	Громоздкая схема процесса

¹⁾ ВТУ — британские тепловые единицы (1 ВТУ = 1055 Дж). А — потери в реакторах; В — потери в сепараторах; С — общие потери.

Таблица 8.10. Сравнение эффективности термохимических циклов разложения воды¹⁾ и процессов электролиза [598]

Наименование термохимического цикла	Наивысшая температура входа теплоносителя, К	Энергетическая эффективность	
		термохимических циклов	электролиза
1. Цикл De Veuу (на основе углерода, 3-ступенчатый)	1700	69	37
2. Цикл IGT-1 (на основе кадмия, 2-ступенчатый)	1500	66	35
3. Цикл IGT C-5 (на основе железа, 4-ступенчатый)	1200	57	32
4. Цикл IGT-1 (на основе хрома, 3-ступенчатый)	1150	46	31
5. Marck-7 (EURATOM)	1070	36	30
6. Marck-1 »	1000	39	29
7. Marck-9 »	920	41	27
8. Buela	870	27	26
9. Agness	820	29	25

¹⁾ Расчеты проведены по высшей теплоте сгорания водорода.

(процесс Marck-1) или хлорида железа (185 т FeCl₂ или же 116 т Fe₃O₄) для железохлорных циклов [111]. При анализе значительного числа термохимических циклов установлено, что 40 % всех опубликованных к 1978 г. циклов требуют для получения 1 кг водорода примерно 550 кг реагентов [550]; 4) возможны потери циркулирующих продуктов с покидающими систему водородом и кислородом, в частности по механическим причинам (неплотность оборудования и др.). Это обуславливает строгие требования к конструкции оборудования и его эксплуатации; 5) при образовании побочных продуктов важно определить требования и условия получения их в минимальном количестве; 6) использование в ряде циклов коррозионно-активных реагентов вызывает строгие требования к конструкционным материалам и надежности работы оборудования; 7) высокий термический КПД термохимического цикла может быть обеспечен только при использовании наиболее высокотемпературного теплоносителя, а это означает, что развитие термохимических процессов в значительной степени зависит от успехов в строительстве соответствующих атомных реакторов; 8) для проведения большинства реакций, благоприятных в термодинамическом и кинетическом отношении, требуется использование дорогих химикатов, часто неблагоприятных в экологическом плане, что вызывает необходимость тщательной очистки водорода и кислорода до их использования [576, 983—985].

Для оценки практической эффективности процесса важно знать еще на ранней стадии исследований, в какой степени несовершенства цикла: потери циркулирующих продуктов, нежелательные побочные реакции, неполное разделение продуктов будут влиять на стоимость получаемого водорода. В работе Чао [576] была разработана методика экономической оценки потерь в ряде перспективных термохимических циклов. В табл. 8.9 приводятся данные этих расчетов. Проведенные разными авторами расчеты

Таблица 8.11. Характеристики некоторых термохимических процессов и электролиза воды

Показатель	Процесс						
	Meeler—Doner (C ₂ O)	Gas de France (SnO ₂)	Func—Rinesstram (VCl ₃)	De Bony (CaBr ₂)	Hardy (FeCl ₃ —Fe ₂ O ₃)	электролиз HCl	электролиз H ₂ O
Теплопотребление, кДж/моль H ₂	523	518	649	370	276	58	0
Затраты энергии на перекачки, разделение и т. д., кДж/моль H ₂	21	14	255	34	—	57	—
Сбросное тепло, кДж/моль H ₂	52	144	674	19	266	509	741
Затраты электроэнергии, кДж/моль H ₂	—	—	—	—	—	243	317
Общие энергозатраты, кДж/моль H ₂	597	676	1612	477	542	866	1059
Термический КПД, %:							
по высшей теплоте сгорания	48	42	18	58	53	33	27
по низшей теплоте сгорания	41	36	15	49	45	28	28
Наивысшая температура в эндотермическом реакторе, К	1320	1970	1000	1005	1070	1090	390
Доля тепла, необходимого для процесса при высшей температуре, %	70	90	30	26	32	7	—
Число реакций в процессе	4	3	4	4	5	2	1
Избыточное давление водорода на выходе из процесса, МПа	0,1	0,1	0,1	1,5	0,1	1,9	2,0

показали [598], что имеется возможность найти работоспособные циклы с общей тепловой эффективностью 50 % и более на основе использования тепла атомных реакторов. В этой связи возникает необходимость сравнения эффективности термохимических циклов с чисто электрохимическим циклом получения водорода.

Как следует из табл. 8.10, высокотемпературные термохимические процессы более эффективны, чем электролиз, но при низких температурах теплоносителя на входе в цикл это преимущество становится сомнительным по сравнению с электролизом высокой эффективности. Из табл. 8.10 ясно, какого потенциала необходимо тепло для успешного развития термохимии. В этой связи в табл. 8.8 [598] перечисляются различного типа атомные реакторы и те температуры теплоносителя, при которых идет процесс на современном уровне развития техники и на уровне техники будущего. Как видно из этой таблицы, даже атомный реактор *LMFBR* не является лучшим вариантом в качестве источника тепла, поэтому необходима дальнейшая разработка атомных реакторов типа *HTGR* и *UHTGR*.

Представленные в табл. 8.10, 8.11 данные могут рассматриваться как чисто ориентировочные для данных процессов, однако и на основании проведенных вычислений можно сделать ряд важных заключений для уточнения направлений дальнейших исследований в области термохимии и требований к термохимическим процессам разложения воды.

1. Высокий КПД термохимического цикла при оптимальной температуре, которую может обеспечить такой источник тепла, как ВТГР или солнечная энергия.

2. Стоимость компенсации потерь рециркулируемых продуктов в термохимических циклах может довольно существенно снизить общую экономическую эффективность процесса, поэтому их нужно свести к минимуму.

3. Общие потери тепла в циклах должны быть сведены к минимуму.

4. Необходимо максимально эффективно использовать энергию, выделяющуюся в экзотермических стадиях процесса.

5. Высокая селективность химических реакций, входящих в термохимический цикл, и эффективное разделение продуктов реакции являются важными элементами при рассмотрении общей энергетической эффективности и капитальных вложений, определяющих выбор наиболее перспективных термохимических циклов.

6. Превращение за «проход» в термохимическом цикле должно быть близко к 1 (во всяком случае, больше 0,6) для предотвращения больших потерь при циркуляции. Использование дорогостоящих материалов в качестве промежуточных продуктов следует избегать, а утечка в сепараторах, теплообменниках, реакторах должна быть минимальной и не превышать 0,1 %. Общая степень регенерации компонентов реакций (кроме H_2O) должна быть не ниже 99,8 %. Для процессов, в которых используются дорогие реагенты, степень регенерации должна быть еще выше — достигать 99,995 %.

7. Наиболее конкурентоспособны те циклы, в которых рециркулируемые продукты дешевы и легкодоступны: оксиды железа, серы, углерода, хлориды железа.

8. С точки зрения экономики и экологии вряд ли оправдано использование соединений мышьяка, ртути, ванадия, стронция, цезия, брома, иода, даже если они перспективны в отношении термодинамики.

9. При изучении технологии термохимических процессов пришли к заключению, что те термохимические циклы, в которых используют реагенты в твердом виде, например типа галогенидов тяжелых металлов, будет значительно сложнее осуществить в аппаратурном оформлении. Поэтому основное внимание в исследованиях должно быть обращено на изучение процессов, проходящих в жидкой или газообразной фазе, аппаратурное оформление которых проще и обеспечивается с меньшими капитальными вложениями.

10. Из многих сотен термохимических теоретически возможных циклов до настоящего времени только некоторые исследованы в лабораторных условиях и ни один не проверен в промышленном масштабе. Однако по мнению директора института газовой технологии (Чикаго, США), «КПД термохимического разложения можно довести до 50 %, что выше КПД преобразования тепла в электроэнергию» [567, 599, 986]. Если энергетический КПД процесса принять равным 50 %, стоимость термохимического водорода будет близкой к современной стоимости нефти и природного газа.

11. Термохимические процессы должны протекать с минимальным потреблением энергии, поэтому необходимо рассматривать потери в преобразовании «тепло — работа» как очень незначительные.

12. Необходим выбор наиболее дешевых и надежных в работе конструкционных материалов, устойчивых в условиях соответствующих химических процессов.

13. Термохимический процесс в целом должен быть безопасным в работе, простым в управлении и надежным в эксплуатации.

8.1.11. Эксергетический анализ термодинамических потерь в термохимических циклах [1987]

Установлено, что термохимический метод получения водорода из воды не имеет никакого принципиального превосходства перед электролитическим. Оба способа могут отличаться друг от друга лишь по степени необратимости протекающих процессов. Тепловой КПД процесса электролиза равен произведению КПД процесса производства электроэнергии на КПД самого процесса электролиза. Последний в настоящее время примерно равен 66 %. В ближайшее время предполагается довести его до 75 %, а в дальнейшем — до 90 %. Тогда общий КПД электролиза будет равен значениям, приведенным в табл. 8.12. Здесь показаны современные возможности и будущие перспективы электролиза. Сравним это с реальным анализом КПД термохимических циклов.

Рассмотрим, какие потери связаны с осуществлением термохимических циклов: термические потери, связанные с переносом тепла, химические потери, вызываемые диффузией веществ в смеси, спонтанно протекающими реакциями; потери на трение, связанные с вязкостью, которые определяют затраты на транспортирование химических веществ в термохимическом цикле; потери на разделение веществ, получаемых в термохимическом цикле. Проведение каждой из этих операций связано с потерей эксергии.

Анализ ряда термохимических циклов показал, в частности, что их термический КПД составляет примерно 30 % при КПД современного электролиза 26 %. При этом следует учесть, что минимальное количество перерабатываемых материалов при получении 1 т водорода составляет примерно 300 т (расходы на транспортирование). Средний же показатель много выше 800 т на 1 т водорода. Все эти расчеты показали, что термохимическое разложение воды (это относится и к комбинированным циклам — термоэлек-

Таблица 8.12. Общий тепловой КПД электролиза воды при использовании тепла атомного реактора

Процесс	Эффективность, %		
	в настоящее время	усовершенствованный процесс	процесс будущего
Электролиз воды	66	75	90
Общий тепловой КПД электролиза воды ¹⁾ :			
39 % (1980 г.)	26	28	35
46 % (усовершенствованный процесс)	30	35	41

¹⁾ При разном КПД производства электроэнергии в высокотемпературном реакторе.

Таблица 8.13. Ожидаемая эффективность термохимических циклов азложения воды¹⁾ и процессов электролиза [365]

№ цикла	Наивысшая температура теплоносителя на входе, К	Энергетическая эффективность, %		№ цикла	Наивысшая температура теплоносителя на входе, К	Энергетическая эффективность, %	
		термохимического цикла	электролиза			термохимического цикла	электролиза
1	1700	71	51	6	1000	45	41
2	1500	71	49	7	925	44	39
3	1200	61	45	8	875	33	36
4	1150	51	44	9	845	33	34
5	1070	41	41				

¹⁾ Расчеты проведены по высшей теплоте сгорания водорода

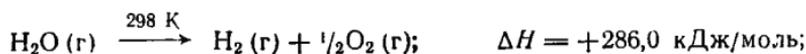
трохимическим) пока находится в стадии поисков и по своим энергетическим показателям не может конкурировать с наиболее перспективными методами электрохимического разложения воды (табл. 8.13).

8.2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАДИОЛИЗОМ

Двухцелевое использование атомной энергии является, вероятно, основным направлением ее технической реализации [600]. Атомный реактор является источником тепла и излучения. Поэтому, в дополнение к использованию тепла атомного реактора для генерации электроэнергии или технологического использования этого тепла в химической и металлургической промышленности, перспективным является использование атомного реактора также в качестве источника излучения для создания радиационно-химической технологии. Эта уникальная особенность ядерного реактора может проявиться лишь в том случае, когда энергия ионизирующего излучения используется по своему, отличному от теплового, прямому назначению [601]. Для процессов радиолиза наиболее просто использовать γ -излучение, нейтроны, α -частицы. Лишь в случаях, когда требуется наиболее эффективное использование энергии реактора, используют осколки деления [602, 988]. В лучшем случае для радиационно-химических целей может быть использовано от 1 до 5 % тепловой мощности ядерного реактора [602]. При использовании только γ -излучения эта доля еще ниже и составляет всего 0,3—0,5 % от тепловой мощности реактора [603, 604], остальная мощность ядерного реактора должна быть направлена на получение чисто тепловой или электрической энергии. Использование атомного реактора в качестве источника излучения для получения водорода рассматривается некоторыми исследователями [602] как наиболее энергетически эффективное.

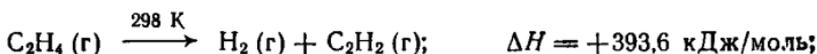
Для радиационно-химического получения водорода предложен ряд процессов.

1. Радиолиз воды:



тип радиации. γ -лучи.

2. Радиолит различных углеводов:



тип радиации: γ -лучи, поток нейтронов.

3. Радиолит диоксида углерода:



тип радиации: γ -лучи при 670 К.

Удобным средством для сравнения эффективности химических процессов, возбуждаемых радиацией, является значение радиационного выхода. Радиационный выход (g) водорода в процессах разложения воды (число молекул водорода на 100 эВ поглощаемой энергии) при использовании в качестве ионизирующих излучений нейтронов и γ -излучения низок. Значения g для производства водорода радиолитом чистой воды находятся в интервале от 0,45 до 0,17 в зависимости от условий и типа радиации. В основном механизм производства водорода радиолитом воды хорошо известен и шансы значительно увеличить $g(\text{H}_2)$ довольно малы.

Промышленное производство водорода радиолитом чистой воды в жидкой фазе вероятнее всего имеет мало перспектив. Но добавка к воде соединений некоторых типов может значительно повысить $g(\text{H}_2)$. Так, при добавлении иона BH_4^- получено $g(\text{H}_2)$, равное 50 кДж/моль [605].

В процессах, где применяются α -излучатели, например реакторы с внешней зоной, содержащие раствор литиевых или бериллиевых солей, величина радиационного выхода — порядка 2. Суммарная эффективность получения водорода радиолитом составляет примерно 3g, поэтому более 6% эффективного использования энергии в прямых радиолитных процессах получить трудно [81].

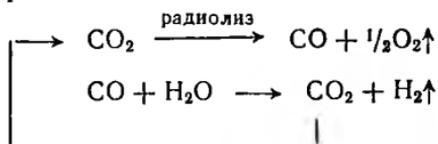
Экспериментальные исследования показали, что радиолит воды пока мало эффективен для получения водорода (выход составляет 1,7 молекул H_2 на 100 эВ), при радиолите насыщенных алифатических углеводов выходы по водороду более значительны (5—9 молекул H_2 на 100 эВ). Однако присутствие в исходном газе примесей ненасыщенных углеводов приводит к образованию в процессе радиолита высокомолекулярных продуктов [602]. Наиболее приемлемым в настоящее время процессом оказался радиолит диоксида углерода.

Увеличение эффективности радиолита водяного пара и диоксида углерода возможно при повышении давления реагента. При этом максимальный выход продукта радиолита для водяного пара может составить 19 ± 5 моль H_2 на 100 эВ, а для диоксида углерода 10 ± 1 моль CO на 100 эВ, что соответствует теоретической эффективности процесса 36—45% [606].

8.2.1. Радиолит диоксида углерода с последующей паровой конверсией оксида углерода

Получаемый в процессе оксид углерода подвергают конверсии водяным паром с получением чистого водорода и диоксида углерода, который вновь возвращают в процесс.

Схема процесса представлена ниже:



В Японском институте атомной энергии [602] проведены исследования, которые показали, что при добавке к газу пропана и пропилена (до 1 %) достигается повышенный выход CO и не образуется радиоактивный углерод. Выход CO составляет 7,8 молекул на 100 эВ. Таким образом, хемоядерный реактор для производства водорода через CO₂ состоит из трех контуров. Первый контур — собственно хемоядерный реактор для радиолиза CO₂, второй — служит для получения электрической энергии при использовании тепла нагретых газов и третий — для конверсии CO водяным паром и получения водорода [989—992].

Если принять выход CO равным 10 молекулам на 100 эВ, выход CO при мощности реактора 100 МВт составит $3,6 \cdot 10^5$ моль/ч. Эта величина соответствует практическому выходу водорода при нормальных условиях (0,1 МПа, 273 К) $8,1 \cdot 10^3$ м³/ч. В реальных условиях лишь 30—60 % мощности реактора переходит в химическую энергию, а степень конверсии составляет 90 %. Вследствие этого максимальный выход водорода будет на уровне $4 \cdot 10^3$ м³/ч. При электролизе воды для установки такой же мощности (100 МВт) выход водорода составит $17 \cdot 10^3$ м³/ч, т. е. в 2 раза больше. Но электроэнергия, вырабатываемая реактором, составляет лишь одну треть его тепловой мощности. Исходя из этого, считают, что стоимость производства водорода с применением хемоядерного реактора, который может непосредственно превращать ядерную энергию в химическую, будет примерно на уровне стоимости электролиза воды [602]. От промышленной реализации приведенная схема еще далека, поскольку неясен ряд технологических вопросов. Поэтому данный процесс можно рассматривать как некоторую приближенную модель радиационно-химического процесса получения водорода и электроэнергии.

8.2.2. Радиолиз воды при использовании термоядерного реактора и лазера

Производство водорода радиолитическим методом можно осуществить по нескольким схемам, требующим источников сильной радиации. Наибольший интерес представляет радиолиз водяного пара, который может стать эффективным методом производства водорода в промышленном масштабе. Ожидаемый КПД этого процесса около 35 %. Кроме водорода в этом процессе будет получаться также кислород [605].

Для максимизации доли термоядерной энергии, поглощаемой в водяном паре, в паровую среду реактора вводят специальные добавки (литий и бор). Исходя из этих условий, реактор должен состоять из.

1) центральной высоковакуумной полости, в которой происходит термоядерная реакция; 2) слоя 100 %-го насыщенного водяного пара, окружающего полость; 3) слоя водяного пара с примесью небольшого количества бора, окружающего паровой слой; 4) слоя жидкой воды вокруг слоя

борированного водяного пара; 5) противоаварийной оболочки реактора и биологического защитного устройства.

Оценка стоимости производства водорода и электроэнергии на установке с лазерным инициированием термоядерной реакции показывает, что с ростом мощности установки можно ожидать, что этот процесс станет экономически приемлемым.

8.3. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

8.3.1. Термоэлектрохимические циклы

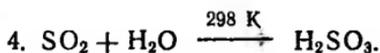
Использование электрохимических стадий в процессе термохимического разложения воды уменьшает общее число стадий в термохимическом цикле, упрощает технологию процесса, снижает рабочую температуру цикла, требует значительно меньшего напряжения и сопряжена с меньшими потерями энергии, чем прямой электролиз воды. Кроме того, такой комбинированный цикл делает доступными для практического использования ряд реакций, проведение которых обычными термохимическими путями затруднено или просто неосуществимо.

Сообщается [607], что в научно-исследовательском центре Общего рынка в Испре (Италия) непрерывно, начиная с 22 мая 1978 г., на модельной установке вырабатывают 100 дм³/ч водорода при использовании в качестве реагентов брома и диоксида серы. Эти реагенты вместе с водой приводят в контакт при 320 К, в результате образуются бромистоводородная и серная кислоты. После разделения кислоты подвергают разложению. Бромистоводородную кислоту разлагают электролитическим методом на бром и водород, а серную — термическим путем при 1070 К в присутствии катализатора на водяной пар, диоксид серы и кислород. Бром и диоксид серы возвращаются в цикл. На стадии разложения серной кислоты предполагается использовать тепловую энергию ядерного реактора [607].

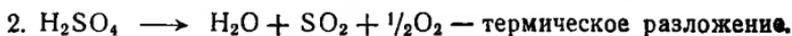
Ниже приведено несколько примеров комбинированных термоэлектрохимических процессов [81, 571].

Цикл S—O—H, гибридный процесс Westinghouse [593]:

1. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ — электрохимическая стадия ($U = 0,17\text{В}$);



Этот цикл можно представить как двухстадийный:



Для проведения первой стадии цикла требуется напряжение 0,17 В и температура 298 К. При этом расход электроэнергии на получение водорода составляет менее 15 % от величины, необходимой для электролиза воды. Термическое разложение серной кислоты происходит при 1144 К и давлении 0,5—1,0 МПа.

Цикл S—Cu—O—H [993]:

1. $6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CuO} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия в растворе;
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{770 \text{ K}} \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{CuSO}_4 \xrightarrow{1120 \text{ K}} \text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Расход электроэнергии в этом процессе на стадии электролиза составляет менее 15 % от величины, необходимой для электролиза воды с использованием современных электролизеров. Давление при термических стадиях процесса 0,525—1,05 МПа, массовая концентрация кислоты 65—68 %.

Расчеты показали [608], что при температуре гелиевого теплоносителя 1200 К и давлении 6 МПа можно достигнуть общеэнергетического КПД процесса на уровне 45—51 %. А при мощности производства водорода в 425 000 м³/ч можно по этому методу получить водород по себестоимости 7,0—8,2 долл./ГДж.

Ниже приведен ряд других комбинированных термоэлектрохимических циклов в соответствии с работой [571]:

Цикл Mn—O—H:

1. $2\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,69 \text{ В}$);
2. $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1100 \text{ K}} 2\text{Mn}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$.

Цикл Pb—Sn—O—H:

1. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO} + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,25 \text{ В}$);
2. $\text{PbO} + \text{Sn} \longrightarrow \text{Pb} + \text{SnO}$ — то же ($U = 3,6 \text{ В}$);
3. $2\text{SnO} \longrightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$;
4. $\text{SnO}_2 \xrightarrow{2500 \text{ K}} \text{SnO} + 0,5\text{O}_2$.

Цикл Ag—O—H:

1. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 1,17 \text{ В}$);
2. $\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{1400 \text{ K}} 2\text{Ag} + 0,5\text{O}_2$.

Цикл Pb—O—H:

1. $3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,97 \text{ В}$);
2. $\text{Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{1000 \text{ K}} 3\text{PbO} + 0,5\text{O}_2$.

Цикл Cu—O—H:

1. $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,75 \text{ В}$);
2. $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$.

Цикл Cu—Cl—O—H:

1. $2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 1,09 \text{ В}$);
2. $2\text{Cu} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2$.

Возможны следующие широко известные в электрохимии процессы.

Цикл Hg—Cl—O—H:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{970 \text{ K}} 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$; 2. $2\text{Hg} + 2\text{HCl} \xrightarrow{570 \text{ K}} 2\text{HgCl} + \text{H}_2$;
3. $2\text{HgCl} \xrightarrow{770 \text{ K}} 2\text{Hg} + \text{Cl}_2$ — электрохимическая стадия.

Цикл Cl—O—H:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{970 \text{ K}} 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2;$
- $2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ — электрохимическая стадия.

Цикл Sn—Cl—O—H:

- $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,15 \text{ В}$);
- $\text{SnCl}_4 \xrightarrow{1970 \text{ K}} \text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2;$
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000 \text{ K}} 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2.$

Цикл Fe—Cl—O—H:

- $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,44 \text{ В}$);
- $3\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe} + 2\text{FeCl}_3$ — то же ($U = 1,2 \text{ В}$);
- $2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2;$
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000 \text{ K}} 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2.$

Цикл Fe—Cl—N—O—H:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{970 \text{ K}} 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2;$
- $2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \xrightarrow{470 \text{ K}} 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия;
- $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NO} \xrightarrow{450 \text{ K}} 2\text{FeCl}_2 + 2\text{NOCl};$
- $2\text{NOCl} \xrightarrow{420 \text{ K}} 2\text{NO} + \text{Cl}_2.$

Цикл Cu—Cl—O—H:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{970 \text{ K}} 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2;$
- $2\text{HCl} + 2\text{CuCl} \xrightarrow{470 \text{ K}} 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия;
- $2\text{CuCl}_2 \xrightarrow{570 \text{ K}} 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2.$

Система S—Br—O—H. Цикл Марск-13:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2;$
- $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr};$
- $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия.

Ключевая реакция этого цикла — электрохимическое разложение концентрированного водного раствора бромистоводородной кислоты, для которой исследуются недорогие графитовые электроды.

Система S—I(Br)—H—O. Цикл Марск-16:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2;$
- $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI};$
- $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ — электрохимическая стадия.

Трудной является задача разделения смеси серной и иодистоводородной кислот. Перспективно проведение этой реакции в среде жидкого SO_2 , в которой иодистоводородная кислота растворяется, а серная нерастворима. Этот цикл можно представить в следующем виде [994]:

- $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 4\text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}_4;$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2;$
- $2\text{HI}_4 \rightarrow 4\text{I}_2 + \text{H}_2.$

Вместо иода может быть принят Br,

Цикл I—H—O [609]:

- $I_2 + H_2O \rightarrow 2HI + \frac{1}{2}O_2$;
- $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ — электрохимическая стадия.

Система S—O—H. Процесс Westinghouse, или Marck-11 [995]:

- $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2$ — электрохимическая стадия.

Напряжение при электролизе воды колеблется в пределах 2,6—2,4 В, а при прибавке SO_2 снижается до 0,74—1,6 В;

- $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ — термохимическая стадия.

Этот процесс изучается очень активно [608, 610] как на лабораторном, так и на проектном уровнях. Был сделан вывод, что он на 6 % более эффективен (по тепловой эффективности), чем процесс современного электролиза.

Схема процесса Westinghouse представлена на рис. 8.16 [440].

Цикл Cu—S—Cl—O—H:

- $2CuCl + 2H_2O \rightarrow 2CuO + 2HCl + H_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,62$ В);
- $Cu_2S + 2HCl \rightarrow H_2S + 2CuCl$;
- $2CuO + H_2S \rightarrow Cu_2S + 0,5O_2 + H_2O$.

Цикл Cu—Cl—O—H:

- $Cu + H_2O \rightarrow CuO + H_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,57$ В);
- $2CuCl_2 \xrightarrow{870\text{ K}} 2Cu + 2Cl_2$ — то же ($U = 0,5$ В);
- $CuO + Cl_2 \rightarrow CuCl_2 + 0,5O_2$.

Цикл Sb—I—O—H:

- $0,5Sb_2O_3 + I_2 + H_2O \rightarrow 0,5Sb_2O_5 + 2HI$ — электрохимическая стадия;
- $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ — то же ($U = 0,65$ В);
- $0,5Sb_2O_5 \rightarrow 0,5Sb_2O_3 + 0,5O_2$ (1300 К).

Первую стадию процесса проводят при комнатной температуре и в электролит добавляют CCl_4 и $NaCl$, которые не только ускоряют реакцию, но и облегчают операцию последующего разделения ее продуктов. Электролиз водного раствора HI также ведут при комнатной температуре.

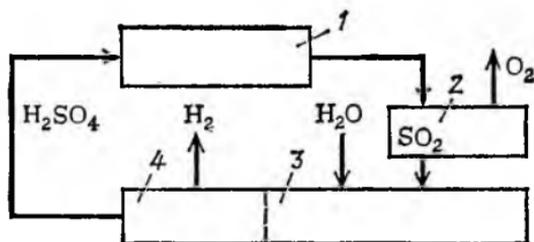
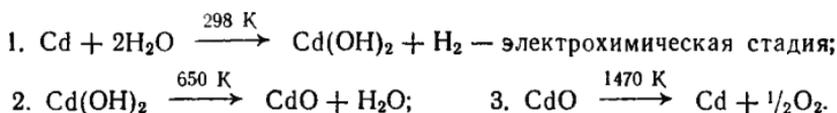


Рис. 8.16. Блок-схема термоэлектрохимического цикла S—O—H типа Westinghouse или Marck-11 (термохимическое разложение серной кислоты при 1070 К; электролиз при 290—350 К):

1 — реактор разложения серной кислоты ($H_2SO_4 \xrightarrow{1070\text{ K}} SO_2 + H_2O + O_2$); 2 — сепаратор-разделитель; 3 — анод ($SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$); 4 — катод ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)

Экспериментальная оценка эффективности 60 теоретически возможных циклов по таким параметрам, как источники энергии, коррозионная стойкость материала, давление получаемого водорода, кинетика химических реакций, энергетический КПД процесса, показала, что наилучшими характеристиками обладает следующий цикл:

Цикл Cd—O—H:

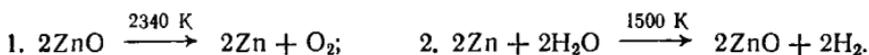


Давление в цикле $\approx 3,5$ МПа, энергетический КПД цикла 52—65 % при температуре ≥ 1570 К. Цикл отличается отсутствием сильнокорродирующих агентов [611].

8.3.2. Термофотохимические циклы

Лучистая энергия солнца, преобразуемая в тепло, может быть использована, минуя электролиз, непосредственно для термохимического разложения воды. Проведенные расчеты для ряда термохимических циклов показывают, что общий КПД получения водорода в этом случае может достигнуть 33 %.

Ранее было показано, что двухстадийные термохимические циклы мало вероятны при использовании тепла атомных реакторов. Но необходимые для двухстадийного термохимического цикла разложения воды температуры могут быть достигнуты при использовании солнечной энергии. Например, предлагается следующий цикл [612]:

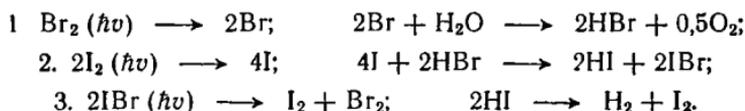


Цинк кипит при 1200 К, и он может эффективно восстанавливать водяной пар при температурах, превышающих 1500 К.

Теоретически анализ указывает на возможность осуществления такого двухступенчатого процесса с эффективностью примерно 51 %. К аналогичным результатам приводит использование Fe_2O_3 вместо ZnO .

Указанных температур можно достигнуть при помощи гелиостата-зеркала, улавливающего солнечные лучи, и концентратора энергии — параболического зеркала, обогревающего реактор, расположенный в его фокусе. При получении плотности энергии 1600 Вт/см² в опытной установке была достигнута температура 3000 К. Концентрация водорода в продуктах реакции при 2000—2500 К была 2—3 %, т. е. составляла половину теоретически рассчитанной.

Фототермохимическое получение водорода можно осуществить и по трехступенчатому циклу с использованием энергии излучения в видимой области спектра по следующей схеме:

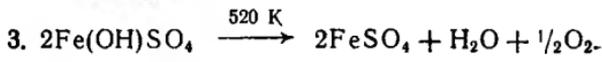
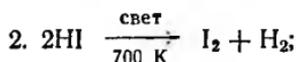
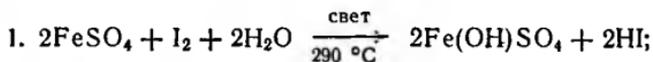


Реакция 1 протекает наиболее эффективно при излучении с длиной волны 365—535 нм, на которое приходится ≈ 21 % солнечной радиации.

Разделение продуктов проводят растворением НВг в воде. Реакция протекает при длине волны 430—740 нм, на которую приходится примерно 30 % солнечной радиации и продукты ее разделяют путем конденсации IBr. Из продуктов реакции водород отделяют конденсацией галоидов [Пат. США № 4051005, 21.09.1976 г.].

Значительный интерес представляют и другие комбинированные термофотохимические процессы разложения воды. Предложен ряд разновидностей этих процессов. Семейство циклов, в которых в качестве фотосенсибилизаторов используется I₂, известно как Госогата cycle [613, 614]. Для того чтобы утилизировать солнечный поток как можно более эффективно, необходимо использовать световые лучи всех длин волн, а также повысить КПД каждой стадии превращения энергии. С этой целью исследованы несколько известных ранее циклов получения водорода расщеплением воды с использованием солнечной энергии.

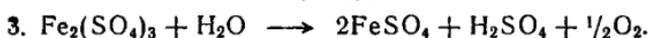
Система Fe—I—S—H—O. Цикл Госогата-Marck-5. Иокогамский университет проводит исследования фототермохимического цикла, в котором максимальная температура может быть значительно снижена:



Первая реакция протекает при подводе световой энергии, третья — инициируется при относительно низкой температуре 520 К, она является наиболее характерной для Госогата-цикла. Электроэнергия для второй и третьей ступеней цикла генерируется термоэлектрическим полупроводниковым устройством. Числовой анализ и экспериментальные результаты реального цикла Марк-5 показали общий КПД больше 20 %.

Лаборатория водородной энергетики Иокогамского университета провела исследование такого цикла и предложила для его осуществления две принципиальные схемы [615].

Основной цикл фотохимической реакции протекает в три ступени:



Важнейшей характеристикой первой ступени является окислительно-восстановительная реакция между Fe³⁺/Fe²⁺ и I₃⁻/I⁻, которая может быть выражена следующим образом:



где I₃⁻ действует в качестве фотосенсибилизатора. Солнечное излучение с длинами волн короче 600 нм поглощается и используется для фотохимической реакции.

Недостатком цикла Марк-5 является неэффективность использования электроэнергии. Для улучшения процесса стадию разложения иодистого водорода решено проводить термохимическим методом. Общий КПД нового цикла Марк-6 составляет около 30 %. Сделан вывод, что лучшим процессом производства водорода с применением солнечной энергии является комбинирование фотохимической, термохимической и электрохимической реакций.

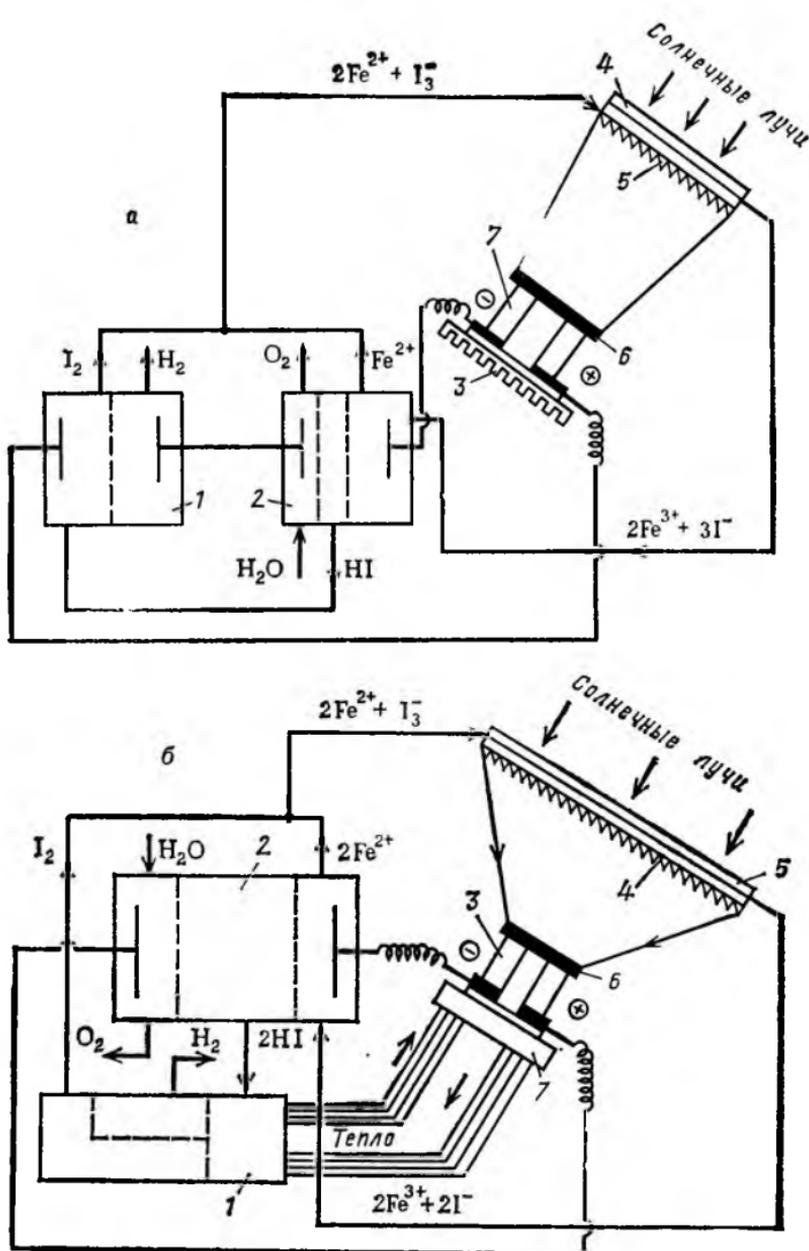
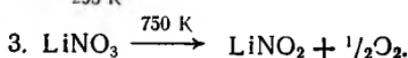
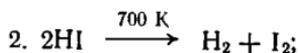
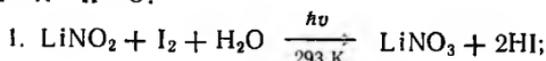


Рис. 8.17. Блок-схема гибридных циклов:

а — Г'осогата — Марск-6: 1 — электролизер I; 2 — электролизер II; 3 — охлаждающий резервуар; 4 — фотохимическая ячейка; 5 — линза Френеля; 6 — пластина абсорбера; 7 — термопара;
 б — Г'осогата — Марск-5: 1 — реактор термохимического разложения; 2 — электролизер; 3 — тепловой резервуар; 4 — линза Френеля; 5 — термохимическая ячейка; 6 — пластина абсорбера; 7 — теп-

В цикле Марск-6 при подводе дополнительной энергии получен оптимальный общий КПД 35 %, а без дополнительной энергии 20 % [616].

Цикл Li—I—N—H—O:



Основной является реакция 1, для осуществления которой необходима световая энергия. Такая реакция возможна также с нитритами других щелочных металлов, причем наиболее активен KNO_2 . Реакция 2 также может протекать под действием света. Для разделения водорода и смеси HI и I_2 используют пористую керамику. Смесь HI и I_2 не разделяют, а подают в реактор, где протекает реакция 1, так как она ускоряет основную реакцию. При использовании NaNO_2 , RbNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ реакция 3 протекает соответственно при 800, 810 и 860 К. Такой цикл с использованием солнечной энергии реализован в Argonne National Laboratories (США), исследовательская работа по этой системе проводилась в Иокогамском университете (Япония) [512].

Цикл Gosogata — Marck-6 состоит из фотохимической, электрохимической и термохимической стадий. Если значительное количество энергии, потребляемое циклом, подается в виде электроэнергии, лучше использовать цикл Gosogata — Marck-5. Если же имеется значительный источник тепла, более предпочтителен цикл Gosogata — Marck-6. Однако в обоих случаях баланс энергии должен образовать замкнутый цикл [616]. На рис. 8.17, а представлена принципиальная схема гибридного цикла Gosogata — Marck-6, а на рис. 8.17, б — схема гибридного цикла Gosogata-Marck-5.

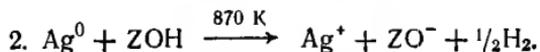
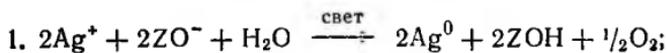
Использование солнечной энергии для расщепления воды на основе комбинирования фотохимических процессов с процессами электролиза и термохимическими процессами является предметом исследований как в Японии, так и в ФРГ. На конференции в Сан-Франциско (США) в 1974 г. [618] докладывался новый метод проведения фотохимических реакций, позволяющий помимо ультрафиолетового излучения использовать также и видимую часть спектра, т. е. преобразовывать в химическую или электрическую энергию большую часть солнечной радиации. В качестве реагирующей системы предложено использовать некоторые красители, в которых фотохимические окислительно-восстановительные реакции протекают относительно быстро.

Нойман (ФРГ) [заявка ФРГ № 2325896, 22.05.1973 г.] предложил другой процесс использования солнечной энергии для проведения фотохимической реакции разложения воды. Плоский стеклянный сосуд, покрытый тонким слоем хлорида серебра, освещают солнечным светом, и в слое протекает фотохимическая реакция $2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$.

В другом сосуде Cl_2 барботирует через воду с образованием соляной кислоты и выделением кислорода: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000 \text{ K}} 4\text{HCl} + \text{O}_2$. Полученная соляная кислота взаимодействует с серебром в первом сосуде с выделением водорода: $2\text{Ag} + 2\text{HCl} \xrightarrow{800 \text{ K}} 2\text{AgCl} + \text{H}_2$. Создается замкнутый комбинированный фототермохимический цикл.

Фототермохимическое получение водорода можно осуществить с использованием ионообменного вещества, цеолита, например, содержащего Ag^+ или Mg^{2+} .

Цикл $\text{Ag}(\text{Mg})$ —цеолит— O — H [619]:



В ряде случаев в качестве источника тепловой энергии на термохимических стадиях возможно использовать солнечную энергию, концентрированную при помощи коллекторов. Термохимическая стадия на основе использования солнечной энергии имеет следующие преимущества: 1) процесс протекает практически без потребления или с минимальным потреблением энергии (работы), что позволяет рассматривать потери при преобразовании «тепло — работа» как незначительные; 2) температурный уровень потребляемого тепла не очень высок (несколько сот градусов), что упрощает и удешевляет соответствующее оборудование [620]. Ниже приведены термофотоэлектрохимические циклы, представленные в работе [571].

Цикл Cr—I—O—H:

1. $I_2 + H_2O \longrightarrow 2HI + 0,5O_2$ — реакция идет под действием излучения;
2. $Cr + 2HI \longrightarrow CrI_2 + H_2$;
3. $CrI_2 \xrightarrow{1070\text{ K}} Cr + I_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,55\text{ В}$).

Цикл Ag—Br—O—H:

1. $Br_2 + H_2O \longrightarrow 2HBr + 0,5O_2$ — излучение;
2. $2Ag + 2HBr \longrightarrow 2AgBr + H_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,03\text{ В}$);
3. $2AgBr \longrightarrow 2Ag + Br_2$ — излучение.

Цикл Ag—I—O—H:

1. $I_2 + H_2O \longrightarrow 2HI + 0,5O_2$ — излучение;
2. $2Ag + 2HI \longrightarrow 2AgI + H_2$;
3. $2AgI \xrightarrow{970\text{ K}} 2Ag + I_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,41\text{ В}$).

Цикл Cu—I—O—H:

1. $I_2 + H_2O \longrightarrow 2HI + 0,5O_2$ — излучение;
2. $2Cu + 2HI \xrightarrow{660\text{ K}} 2CuI + H_2$;
3. $2CuI \xrightarrow{1170\text{ K}} 2Cu + I_2$ — электрохимическая стадия ($U = 0,36\text{ В}$).

К фотоэлектротермохимическим циклам относится цикл Г'осогата-Марск-6, разработанный Т. Охита.

Цикл Fe—I—S—O—H:

1. $2FeSO_4 + I_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HI$ — фотолиз;
2. $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ — термолиз;
3. $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2$ — электролиз.

Следует подчеркнуть, что пока фотоэлектрохимические элементы дешевле солнечных батарей, но их КПД ниже. Максимально достигнутый КПД фотоэлектрохимических элементов 8 %, т. е. примерно вдвое ниже КПД солнечных батарей. Поэтому высказывается мнение, что наиболее перспективен для широких масштабов двухступенчатый способ получения водорода — электролиз воды в электролизере, питаемом электрическим током от солнечных батарей [617, 996].

8.3.3. Плазмохимические методы.

Получение водорода методом СВЧ- и ВЧ-разрядов

Попытки использовать плазмохимические процессы для разложения воды на водород и кислород основываются на том фундаментальном факте, что термодинамическая эффективность термохимических процессов разложения

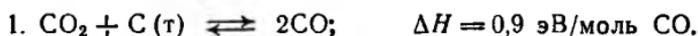
воды, термических и плазмохимических методов и методов электролиза идентична и связана только с максимальной температурой первичного источника тепла и минимальной температурой выброса этого тепла из процесса.

В противоположность прямому термическому разложению водяного пара при температуре примерно 3000 К разложение воды в низкотемпературной плазме протекает за счет термически неравновесного взаимодействия электронов плазмы с молекулами воды или при разложении диоксида углерода на оксид углерода и кислород с молекулами диоксида углерода. Получение водорода в плазме (в СВЧ- и ВЧ-разрядах) представляет интерес в первую очередь по той причине, что удельная производительность химических процессов в разряде чрезвычайно велика.

Наибольшая энергетическая эффективность плазмохимического процесса может быть достигнута лишь в том случае, когда этот процесс удается организовать в условиях неравновесных плазмохимических СВЧ- и ВЧ-разрядов. Проведение химического процесса в условиях неравновесной плазмы позволяет значительно снизить кинетическую температуру реагентов, а преодоление активационного барьера реакции достигнуто за счет колебательной энергии, получаемой молекулами в зоне разряда. Другими словами, в условиях ВЧ-разряда наблюдается селективный вклад энергии в данный канал реакции, причем для проведения эндотермических реакций (диссоциация паров воды, CO_2 , газификация твердого горючего и др.) наилучшими являются условия, когда процесс стимулируется колебательным возбуждением реагентов в разряде.

В лабораторных опытах по диссоциации CO_2 в плазме предельная энергетическая эффективность достигала 90 %. Энергозатраты примерно $3,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3 \text{ CO}$. Минимальные энергозатраты разложения составили $3,5 \text{ эВ}/\text{моль CO}$ при возможном теоретическом пределе $\sim 2,9 \text{ эВ}/\text{моль}$.

С точки зрения использования угля для получения CO и H_2 большой интерес представляет плазмохимический процесс:



Этот процесс имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом прямого разложения CO_2 , так как в нем непосредственно используется природное горючее, и энергозатраты на получение молекулы снижаются с 2,9 до 0,9 эВ; кроме того, отпадает необходимость выделения кислорода из продуктов реакции. При этом на выходе из плазмотрона получается двухкомпонентная смесь из CO_2 и CO .

Наиболее естественным способом получения H_2 в плазме является процесс прямой диссоциации паров воды:



Минимальные энергозатраты в лабораторных исследованиях процесса составляли примерно $7,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3 \text{ H}_2$ (КПД процесса $\approx 40 \%$).

Плазмохимический процесс получения водорода диссоциацией сероводорода:



примечателен тем, что водород в H_2S слабо связан. Это дает возможность его получать при низких затратах электроэнергии.

Лабораторные испытания процесса 3 показали, что энергозатраты составляют 0,85—1,0 кВт·ч/м³ водорода при степени конверсии 45 %.

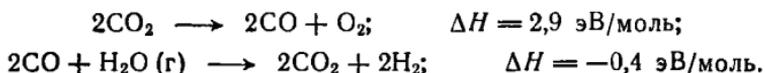
Рассмотрим более подробно два из предлагаемых плазмохимических метода.

1. При разложении паров воды в несамостоятельном разряде, поддерживаемом релятивистским электронным пучком (РЭП), установлено, что энергозатраты на 1 молекулу водорода при первичном разложении воды по цепочке возможных химических реакций, связанных с механизмом:



составляют 3,1—3,3 эВ/моль. Имея в виду, что теоретический предел энергозатрат реакции разложения воды составляет 3 эВ/моль, КПД описанного процесса составит 90—97 % в зависимости от параметров системы. Учитывая расход тепла на процесс испарения воды и на потери тепла в системе, авторы исследования считают, что на получение 1 м³ H_2 таким методом энергетические затраты составят 3,5 кВт·ч, против 6 кВт·ч при обычном электролизе. Кроме того, авторы отмечают более простое технологическое оформление процесса.

2. Разложение диоксида углерода до CO и кислорода и последующая каталитическая конверсия оксида углерода водой по схеме:



Перспективны методы получения водорода в ВЧ- и СВЧ-разрядах (низкотемпературная плазма), интенсивно разрабатываемых советскими исследователями.

Рассматривая эту схему, авторы [621] указывают, что КПД преобразования энергии для такого плазмохимического процесса достигает 80 % и затраты электроэнергии в этом процессе составляют 3,7—3,8 эВ/моль, т. е. они сравнимы с затратами в электролизе воды при напряжении 1,83 В, даже несколько ниже, чем в современных установках электролиза. Однако в плазмохимическом методе не учитываются расходы энергии на выделение водорода из газовой смеси.

Привлекательность этих методов заключается в том, что они базируются на неисчерпаемых источниках сырья — CO_2 и H_2O . Это чистые в экологическом плане процессы, они ориентированы на комплексную атомно-водородную технологию. В технологическом плане эти процессы также представляют значительный интерес, так как в противоположность конверсионным процессам получения водорода на базе газификации твердого горючего, высокотемпературной конверсии углеводородов или трубчатой конверсии природного газа они протекают при сравнительно низкой температуре, а это обеспечивает небольшие тепловые потери в процессе, следовательно, требуют более простого технологического оборудования. Первичные ориентировочные расчеты указывают, что они менее металлоемки и допускают создание агрегатов высокой производительности. По этим процессам имеется обширная литература, обработка которой представлена в работе [92].

На современном этапе исследований такого типа плазмохимических методов получения водорода можно уже сделать заключение о высокой энергетической эффективности таких методов по отношению к затраченной электроэнергии, которая достигает 80 %. Далекая экстраполяция метода на установки большой мощности показывает, что наиболее вероятные затраты электроэнергии в этом случае будут составлять примерно 4,5—5,0 кВт·ч/м³ Н₂.

8.3.4. Косвенные методы использования солнечной энергии для получения водорода из воды

Ниже будут рассмотрены три таких метода.

1. В перспективе не исключена возможность преобразования тепловой энергии океана в электрическую энергию, а затем методом электролиза использования этой энергии для получения водорода. В тропических океанах температурный градиент между теплой водой на поверхности океана и холодной водой в промежуточном слое (на глубине 600—500 м ниже поверхности) составляет ≈ 22 — 24 °С. Такой перепад температуры дает теоретический КПД по циклу Карно примерно 7 %. В настоящее время цикл Rankin, в котором аммиак используют в качестве рабочей жидкости, может быть реализован в качестве промышленного процесса. Однако, имея в виду необходимость перекачивания значительных объемов воды, здесь трудно ожидать КПД выше 1—2 %, а учитывая систему электролиза, этот КПД едва лишь превысит 0,8—1,6 %.

2. Кинетическое использование энергии ветра, океанских волн, гидравлических ресурсов является гигантским косвенным источником превращения солнечной энергии в электрическую энергию, а затем и в химическую энергию водорода.

3. Косвенным методом использования энергии солнца является рассмотренная нами технология биологического превращения биомассы растений в водород. И хотя общий КПД, начиная от производства биомассы до получения водорода, очень мал и составляет менее 1 %, необходимо помнить, что подвод солнечной энергии ко всем этим косвенным методам ее использования очень велик и повсеместен, поэтому перспективы ее использования рассмотренными методами вполне реальны.

8.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

В течение последних лет во многих странах мира ведутся значительные исследования возможностей использования тепла атомного реактора для получения водорода и других энергоносителей [622—625]. Эти исследования показали, что как в экономическом плане, так и в аспекте технических решений, использование тепла атомных электростанций является наиболее привлекательным и экономически перспективным путем решения проблемы получения водорода в любых масштабах.

Технологическое направление использования атомной энергии позволяет все генерируемое тепло атомного реактора использовать в высокотемпера-

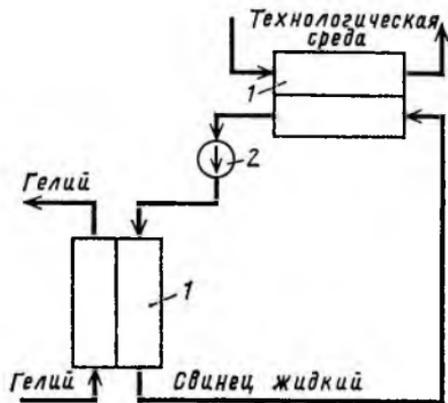


Рис. 8.18. Регенеративная схема теплообмена (теплообменники 1 — насос 2) для повышения нагрева технологической среды

турных химических процессах. До сих пор в этом направлении выдвигались лишь частные решения: радиохимические реакторы для синтеза оксидов азота, атомные реакторы для опреснения морской воды, реакторы для конверсии метана, для процессов гидрирования, восстановления руд. Такой подход показал, что этим путем нельзя решить наиболее общие энергетические проблемы.

Необходим энергоноситель, который сравнительно легко можно было бы хранить и транспортировать с умеренными потерями. Водород — это тот энергоноситель, который, не обладая недостатками тепла атомного реактора и электроэнергии, соответствует по масштабам своего производства и потребления самым крупным из мыслимых атомных энергетических установок. Как видно из табл. 8.14, структура потребления энергоресурсов к 2000 г., по прогнозным оценкам [11], довольно резко сдвигается в сторону роста доли атомной энергии. Можно полагать, что эти прогнозные оценки будут в дальнейшем изменяться в сторону еще более внушительного роста доли атомной энергетики в общем мировом балансе потребления энергоресурсов в связи с расширением областей использования атомной энергии и уменьшением доли нефти и газа в общем балансе.

Считают, что использование тепла атомного реактора для получения водорода позволит резко снизить его современную стоимость [626]. Если это будет достигнуто, сфера использования тепловой энергии атомного реактора практически становится беспредельной. Таким образом, атомная энергия займет ведущее место в будущей энергетике и химической технологии. Комбинация атомной энергии с водородной энергетикой и технологией с экономической точки зрения уже сегодня представляется наиболее выгодной.

В ФРГ, США, Японии и других промышленно развитых странах проводятся интенсивные разработки ряда проектов промышленных и полупромышленных опытных атомных реакторов для использования их в ряде химических и металлургических процессов. Принятыми программами [55] строительство и пуск этих реакторов рассчитаны на период 1985—2000 гг.

Таблица 8.14. Структура потребления энергоресурсов в мире (прогноз) [11]

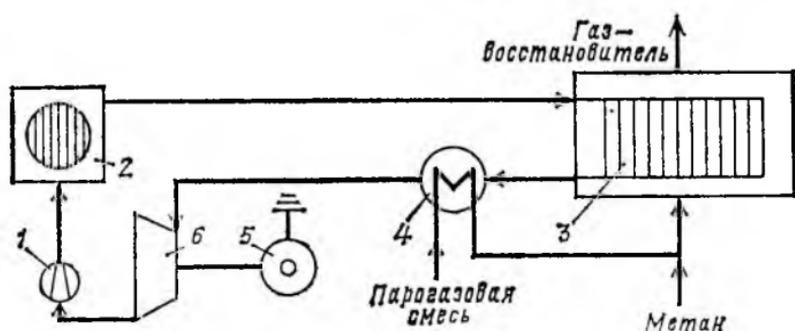
Год	Потребление энергоресурсов, млрд. т у. т.	Доля в общем потреблении, %			
		уголь	нефть, газ	гидроэнергия	атомная энергия
1980	10—11	18	65	3	14
2000	22	15	58	2	25

В табл. 8.15 [55] представлены основные технические характеристики атомно-энергетических установок.

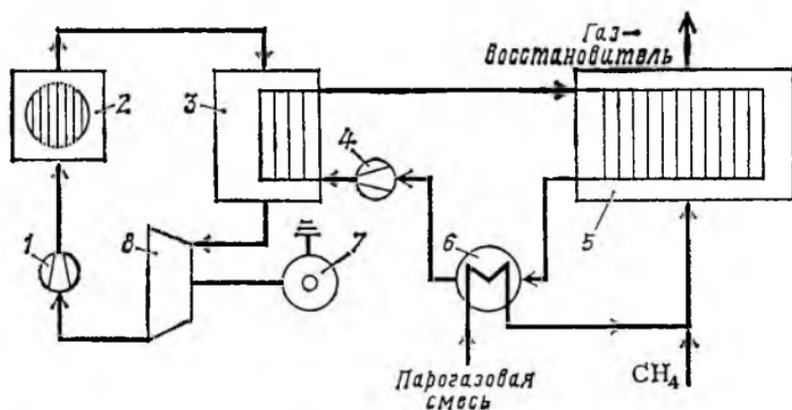
Самой трудной задачей является создание атомного реактора, обеспечивающего температуру теплоносителя на выходе из активной зоны в пределах 1200—1700 К и способного работать 8000 ч в год в течение 10—15 лет [627].

Повышение температуры нагрева технологической среды возможно при использовании регенеративных схем теплообмена. На рис. 8.18 показана одна из таких схем [Пат. фр. № 2012507, кл. 28]. Теплообмен между реакторным теплоносителем — гелием и технологической средой осуществляется через промежуточный, например жидкометаллический теплоноситель, циркулирующий в замкнутом контуре. В качестве промежуточного теплоносителя выбирается обычно свинец.

В общем случае при использовании тепла атомного реактора для технологических нужд имеются две принципиальные схемы циркуляции теплоносителя: одноконтурная и двухконтурная. Схемы одно- и двухконтурного



а



б

Рис. 8.19. Блок-схемы конверсии метана с использованием тепла атомных реакторов:

а — одноконтурная схема: 1 — дожимающий компрессор; 2 — атомный реактор; 3 — трубчатый конвертор; 4 — подогреватель парогазовой смеси; 5 — электрогенератор; 6 — гелиевая газовая турбина; б — двухконтурная схема: 1 — дожимающий компрессор для гелия; 2 — атомный реактор с гелиевым охлаждением; 3 — промежуточный теплообменник; 4 — дожимающий компрессор для теплоносителя; 5 — трубчатый конвертор; 6 — подогреватель парогазовой смеси; 7 — электрогенератор; 8 — гелиевая газовая турбина

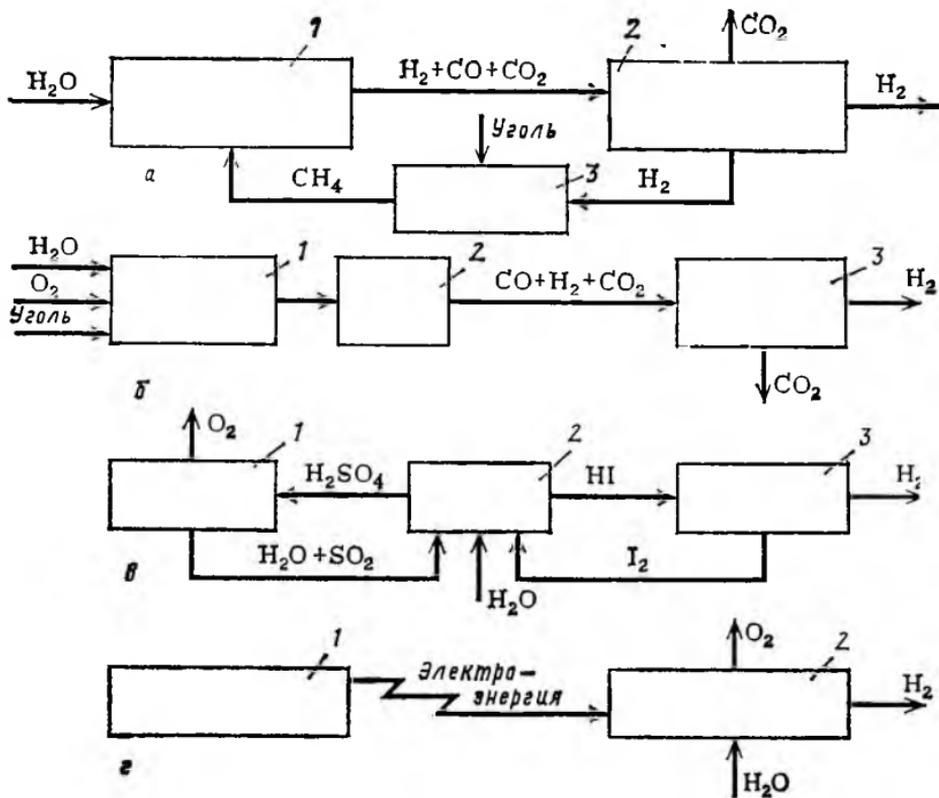


Рис. 8.20. Блок-схемы процессов производства водорода:

a — газификация угля, совмещенная с конверсией метана (тепловая эффективность 60—70 %); *1* — конвертор; *2* — установка конверсии CO и отмывки CO_2 ; *3* — установка гидрогазификации угля; *б* — газификация угля (тепловая эффективность 50—60 %); *1* — газогенератор; *2* — скруббер; *3* — установка конверсии CO и отмывки CO_2 ; *в* — термическое разложение воды (тепловая эффективность 40—50 %); *1* — блок разложения H_2SO_4 ; *2* — сепаратор кислотный; *3* — блок разложения HI ; *г* — электролиз (тепловая эффективность 35—40 %, включая эффективность получения электроэнергии); *1* — электростанция; *2* — электролизер

Таблица 8.15. Основные технические характеристики атомно-энергетических установок [55]

Характеристика	ННТ (ФРГ)	HTGR-1160 (США)	P/R-500 (ФРГ)	P/R-3000 (ФРГ)	RHTF-1 (Франция)	VHTR (Япония)	VHTR (США)	VHTR (США)	VHTR (США)
Мощность реактора, МВт (тепл.)	3000	3000	500	3000	3000	50	3000	3000	3000
Температура гелия, К:									
на входе	730	591	538	553	573	668	773	523	703
на выходе	1123	1014	1138	1223	934	1273	1253	1203	1283
Давление гелия, МПа	7,2	5,0	4,0	4,0	7,0	4,0	5,0	5,0	5,0
Максимальная температура горючего, К	1523	1623	1273	—	1443	—	1663	1363	1433
Начало и окончание строительства реактора, год	1990—2000	—	—	1985—1986	—	1985	—	—	—

процессов показаны на рис. 8.19а и 8.19б [628]. На рис. 8.20 показаны основные процессы производства водорода с использованием тепла атомного реактора.

8.4.1. Атомно-водородные комплексы

Атомный реактор с термической мощностью 2500 МВт может давать 350 000 т водорода в год, что позволит обеспечить метанизацию 0,5 млн. т угля или 1 млн. т нефти [567]. Это тот порядок цифр, который подтверждает соизмеримость возможностей атомной энергетики с потребностями новой технологии производства вторичных энергоносителей.

Полагают, что мощность атомной энергетической станции для получения водорода может быть в 100 и даже в 1000 раз больше, чем станции для получения электроэнергии. При заданном уровне производства тепла увеличение масштаба его производства в 1000 раз дает уменьшение удельной стоимости продукта в пять раз [629]. Таким образом, рост масштабов атомно-энергетических комплексов дает, вне зависимости от метода получения водорода, возможность резко снизить его стоимость; при этом отпадает необходимость в строительстве градирен и линий электропередач.

В табл. 8.16 [629] приведены показатели возможного в будущем мощного производства жидкого водорода (транспортирование — танкерами). Схема основана на использовании бридеров, базирующихся на атолле в Тихом океане. В ней 10 реакторов частично НТГР, так что система может иметь коэффициент воспроизводства, равный единице. Воду для охлаждения предполагается закачивать из глубинных слоев, например при 10 °С, и выбрасывать при температуре поверхности океана, например 20 °С, так что не будет теплового выброса или теплового загрязнения, несмотря на то, что выбрасывается 40 % подводимого тепла. Лагуну атолла можно использовать как химический бак для экстракции урана из охлаждающей

Таблица 8.16. Показатели атомно-водородного комплекса с тепловой мощностью 10^9 кВт (эквивалентно 500 млн. т нефти в год) [76, 629]

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Число реакторов ¹⁾	5—10	Тепловая мощность атомного центра, кВт	10^9
Размер лагуны на атолле, м	$2000 \times 2000 \times 20$	КПД по водороду, %	60
Расход охлаждающей воды ²⁾ , т/год	$5 \cdot 10^{11}$	Затраты (включая извлечение урана, топливный цикл и стоимость завода для ожижения водорода), долл.	$50 \cdot 10^9$ ³⁾
Количество урана, извлекаемого из морской воды при КПД 50 %, т/год	600		
Расход урана в реакторе без учета прироста горючего в размножителях, т/год	500		

¹⁾ ВТГР + реакторы-размножители с натриевым или газовым теплоносителем. ²⁾ Вода подается насосом с глубин океана при 10 °С и нагревается на поверхности океана до 20 °С.
³⁾ 10^9 кВт \times 50 долл/кВт = $50 \cdot 10^9$ долл.

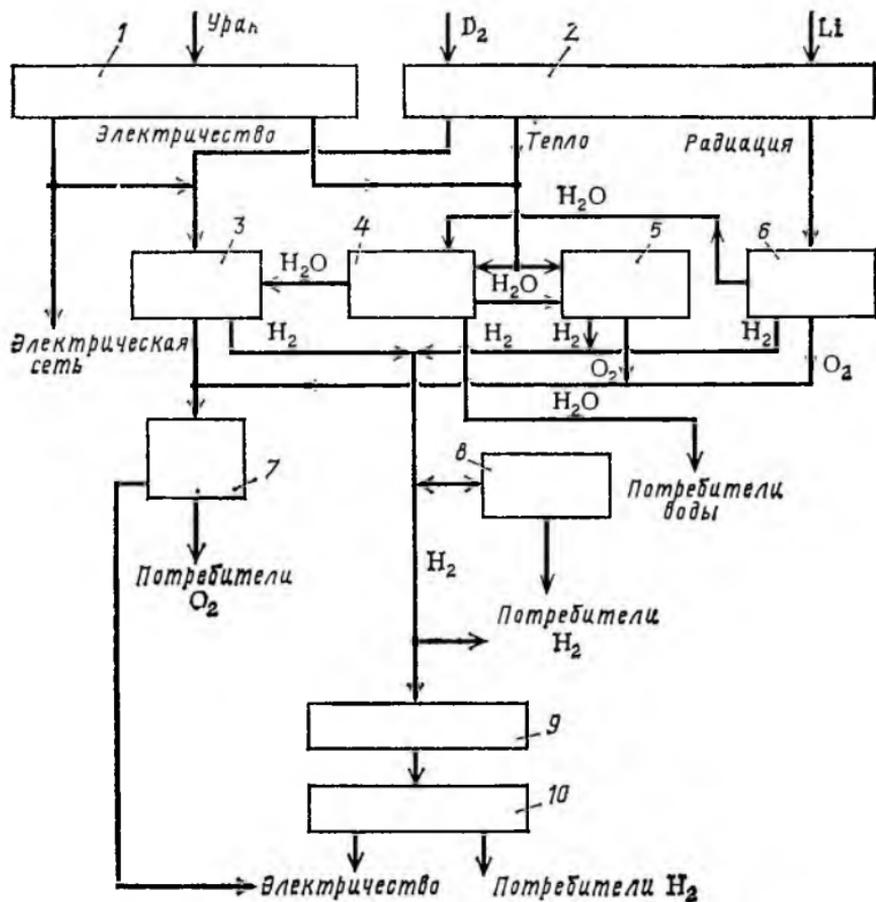


Рис. 8.21. Водородно-электрическая, атомная и термоядерная энергосистема: 1—атомная установка; 2—термоядерная установка; 3—электролизер воды; 4—установка обессоливания воды; 5—установка термохимического разложения воды; 6—блок радиоллиза; 7—хранилище O_2 ; 8—хранилище H_2 ; 9—региональное хранилище H_2 ; 10—районные энергетические центры

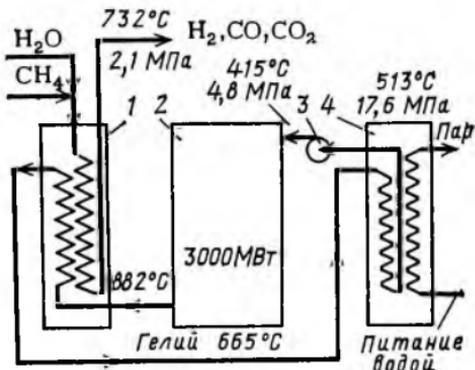
воды, используя, например, систему поглощения на TiO_2 [76, 629]. Количество производимого жидкого водорода эквивалентно $5 \cdot 10^8$ т нефти в год. Принимая во внимание экономику и масштабы производства, стоимость при ценах 1970 г. была оценена в 20—25 долл. за 1 т нефтяного эквивалента. Общая схема энергетического атомно-водородного комплекса (водородно-электрическая атомная и термоядерная энергосистема) представлена на рис. 8.21 [631].

На конференции по водороду в Майами (США, 1974 г.) General Atomic Co. представила для обсуждения четыре варианта стандартного высокотемпературного ядерного реактора для получения водорода. В трех из них используется идея высокотемпературного реактора, охлаждаемого гелием, с графитовыми замедлителями [632]. Одна и та же установка может использовать в качестве исходного сырья метан или уголь, выдавая в качестве побочного продукта водород — в первом случае, либо водород или метан — во втором.

На рис. 8.22 представлена принципиальная схема теплопереноса от реактора к конвертору метана, на рис. 8.23 — две принципиальные схемы воз-

Рис 8.22. Схема теплопереноса от атомного реактора к блоку конверсии CH_4 :

1—рифформер; 2—реактор; 3—насос циркуляционный, 4—теплообменник



можно использовать высокотемпературного атомного реактора при переработке угля. В случае *a* во внешнюю сеть выдается 2 млн. м^3 H_2 в сутки, в случае *b* — выдается 1,7 млн. м^3 синтетического метана в сутки [632]. Мощность атомного реактора в том и другом случаях составляет 3000 МВт(терм).

Высокотемпературный атомный реактор с гелиевым охладителем нагревает теплоноситель до 1155 К на выходе из реактора. Далее гелий поступает в трубчатую печь риформинга, где тепло передается смеси пар—метан. Гелиевый поток при 940 К проходит в парогенератор и при 690 К уходит в гелиевый циркулятор, где сжимается и возвращается в атомный реактор.

Фирма General Atomic (США) в 1974 г. разработала реактор для практического использования с тепловой мощностью в 3000 МВт(терм.), что эквивалентно мощности в 1160 МВт(эл.). Такая установка, производящая водород для гидрогазификации угля, сможет давать примерно 2,2 млн. м^3 в сутки водородсодержащего газа (87 % H_2) для переработки 5,4 млн. т угля в год [632]. Подобная схема производства технического 99 %-ного водорода представлена на рис. 8.24 [625].

В высокотемпературном атомном реакторе гелий под давлением 4 МПа нагревают до 1170—1220 К и направляют в межтрубное пространство печи конверсии метана. В печи реализуется тепловой потенциал гелия (от 1220 до 1020 К). Далее тепло выходящего из печи гелия срабатывается в газовой турбине. Остаток тепла используют для подогрева смеси метана с водяным паром до температуры 1000 К и для получения пара, необходимого

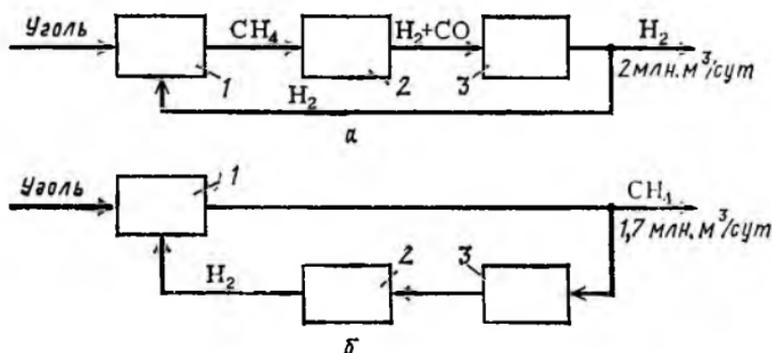


Рис. 8.23. Блок-схемы переработки угля с использованием тепла атомного реактора:

a—получение водорода: 1—установка гидрогазификации угля; 2—атомный реактор ВТГР (3000 МВт_(Т)); 3—установка конверсии СО и отмывки CO_2 ; *b*—получение метана: 1—установка гидрогазификации угля; 2—установка конверсии СО и отмывки CO_2 ; 3—атомный реактор ВТГР (3000 МВт_(Т))

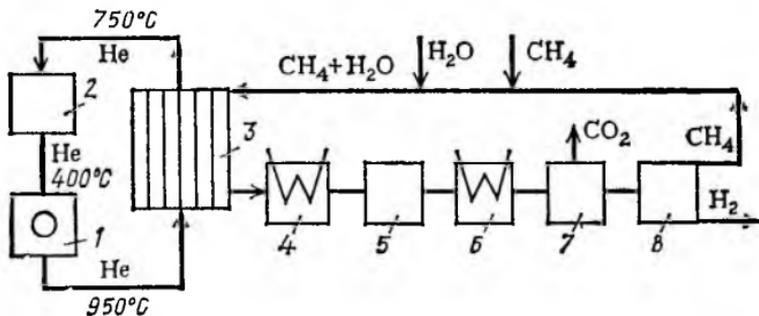
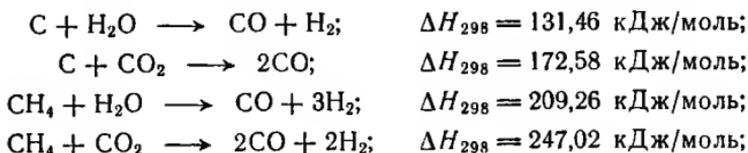


Рис. 8.24. Блок-схема установки конверсии метана для получения водорода: 1 — атомный реактор; 2 — газовая турбина; 3 — трубчатый конвертор CH_4 ; 4, 6 — теплообменники; 5 — конвертор CO ; 7 — скруббер для отмывки от CO_2 ; 8 — сепаратор низкотемпературный, энергетический баланс процесса: $1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 + 28,4 \text{ МДж (тепло атомного реактора)} \rightarrow 4 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 2,01 \text{ МДж (рекуперационное тепло)}$

для процесса конверсии. Теплоноситель при 670 К вновь возвращают в атомный реактор. Как это видно из схемы, далее проводят процесс конверсии оксида углерода, отмывку от диоксида углерода и разделения смеси метан — водород с возвратом метана обратно в цикл конверсии.

В табл. 8.17 [625] представлены технико-экономические показатели конверсии метана водяным паром с использованием тепла атомного реактора термической мощностью 1300 МВт. Тепло атомных реакторов может быть использовано для переработки разных горючих ископаемых в водород или его смесей с оксидом углерода.

Используемое органическое горючее в процессах получения водорода расходуется в трех направлениях: 1) на собственно извлечение водорода и оксида углерода по реакциям:



2) на чисто энергетические цели — покрытие расхода тепла на эндотермические реакции; 3) на физический нагрев реагирующих компонентов до температуры реакции.

Обычно источником энергии для покрытия расхода тепла, связанного с эндотермичностью процессов конверсии и нагревом реагирующих систем до температуры реакции (энергетические цели), является также органическое горючее.

Первым направлением широкого использования тепла атомного реактора в химической технологии является замена сжигания природного газа, жидких углеводородов и твердого горючего для чисто энергетических целей.

8.4.2. Газификация угля и сланцев

Из угля и сланцев, используя тепло атомных реакторов, можно получать многие вторичные энергоносители, прежде всего водород, метан, метанол, аммиак.

Таблица 8.17. Конверсия метана водяным паром с использованием тепла атомного реактора [625]

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Давление, МПа: в атомном реакторе в конверторе метана	4 3	Общая мощность реактора (тепловая), МВт Использование мощности (по теплу) МВт: для конверсии метана тепловая для получения электроэнергии	3000 1300 1700
Температура, К: на входе в конвертор на выходе из конвертора на входе в атомный реактор конверсии метана водяным паром	1220 1020 670 1070	Электрическая мощность, МВт КПД при получении электроэнергии, % Скорость циркуляции гелия, кг/с Стоимость, долл.:	680 40 1056
Соотношение метан : водяной пар Потребление метана в одном агрегате ¹⁾ 1500 т/сут, м ³ /ч	1 : 3 1,67 · 10 ⁵ ; 0,63 · 10 ⁵	электроэнергии (на базе тепла атомного реактора ТАР) за 1 кВт·ч тепла (на базе ТАР) за 42 000 кДж 1 м ³ H ₂ (на базе ТАР) 1 м ³ CH ₄	1,5 0,15 2,47—2,57
Производительность установки по водороду (агрегат 1500 т/NH ₃ в сутки по водороду) ¹⁾ , м ³ /ч Выход водорода ¹⁾ на 1 м ³ CH ₄ (агрегат 1500 т/NH ₃ в сутки, выход по водороду на 1 м ³ CH ₄), м ³	6,7 · 10 ⁵ ; 1,3 · 10 ⁵ ; 4; 2	1 м ³ H ₂ (на базе метана, бензина) 1 м ³ H ₂ (на базе угля)	6,8 4,5—5 6,5

¹⁾ Первые значения показателя соответствуют случаю, когда метан используется только в качестве сырья, второе — когда метан используется в качестве сырья и источника энергии.

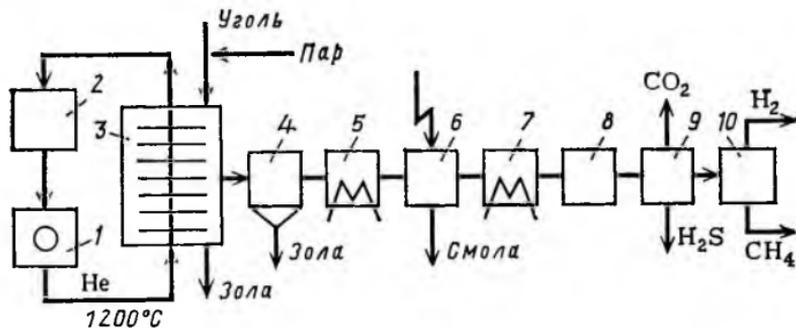


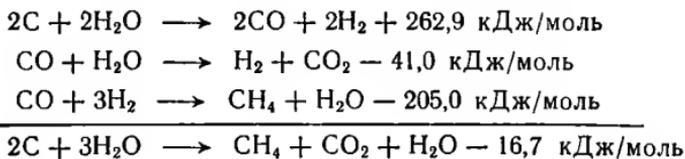
Рис. 8.25. Блок-схема установки газификации угля для получения водорода и метана:

1 — атомный реактор; 2 — газовая турбина; 3 — газогенератор; 4 — циклон для золы; 5, 7 — теплообменники; 6 — электрофильтр для смолы; 8 — конвертор CO; 9 — отмывка CO₂ и H₂S; 10 — низкотемпературный сепаратор; энергетический баланс процесса: 1 кг C + 26,3 МДж (тепло атомного реактора) → 3,6 м³ (H₂ + CO) + 11,7 МДж (рекуперационное тепло)

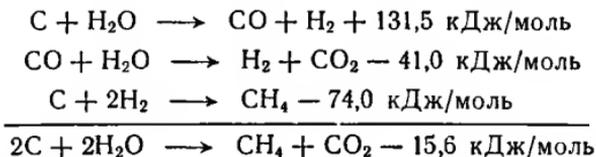
В США ведутся интенсивные научно-исследовательские и опытно-промышленные работы крупного масштаба по получению синтетических углеводородов из твердых горючих. Ставится практическая цель создать к концу столетия промышленность, способную производить 250 млрд. м³ в год синтетического газа — заменителя природного и до 400 млн. т в год синтетической нефти из угля [634].

Основным направлением получения синтетических углеводородов является использование предварительной газификации и гидрогазификации твердого горючего. Рассмотрим основные принципиальные схемы газификации и гидрогазификации угля [633].

1. Паровая газификация — каталитическое метанирование:

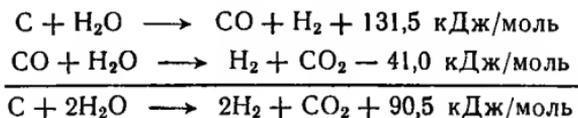


2. Паровая газификация — гидрогазификация:

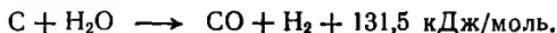


3. Получение восстановительных газов:

а) паровая газификация — конверсия CO:



б) паровая газификация:



Использование в этих процессах тепла атомных реакторов имеет безусловную перспективу. Газификация угля является одним из первых крупнотоннажных химических процессов, которые стали объектом для использования тепла атомного реактора [635, 636]. Газификация угля с естественной влажностью, без сушки и брикетирования, дает возможность обойтись без подвода пара и газифицировать угольные шламы, получаемые при гидравлической добыче. Газификация угля с использованием тепла атомного реактора привлекательна и тем несомненным технологическим преимуществом, что, как видно из рис. 8.25, газогенератор для использования тепла может быть любого типа, причем возможно использование твердого горючего различных видов. Что же касается оборудования для улавливания золы, смолы, конверсии оксида углерода, очистки газа от диоксида углерода, то оно может быть однотипным при использовании различного типа газогенераторов. Как видно из схемы, представленной на рис. 8.25, вся аппаратура и машины, касающиеся конверсии оксида углерода, очистки газа, его разделения и компрессии не требуют никаких технических корректив по сравнению с ныне принятыми в промышленности.

Основным аппаратом, который не имеет промышленных аналогов и должен быть заново разработан, является газогенератор. При мощности атомного реактора в 3000 МВт (терм.) и исходной температуре гелия 1370 К можно создать агрегат газификации, состоящий из нескольких газогенераторов производительностью $525 \cdot 10^6$ м³/год синтетического метана и электрической мощностью 168 МВт [44, 630, 633].

Проделан ряд расчетов экономичности процесса газификации углей с использованием тепла ядерного реактора. Эти расчеты показывают, что только 16,6 % ядерного тепла используется в виде тепла товарного газа [44]. Поэтому долговременной и основной задачей является преобразование возможно большего количества тепла атомного реактора в теплоту сгорания полученного газа. К этому следует добавить, что общий расход тепловой энергии атомного реактора на 1 м³ СН₄ составляет 10 550 кДж по цене 0,58 Drfg за каждые 4200 кДж или 1,38 ДМ/ГДж, что составляет 1,46 рfg в общей стоимости синтетического метана или 9 % стоимости конечного продукта, против 65 % на исходное сырье [44].

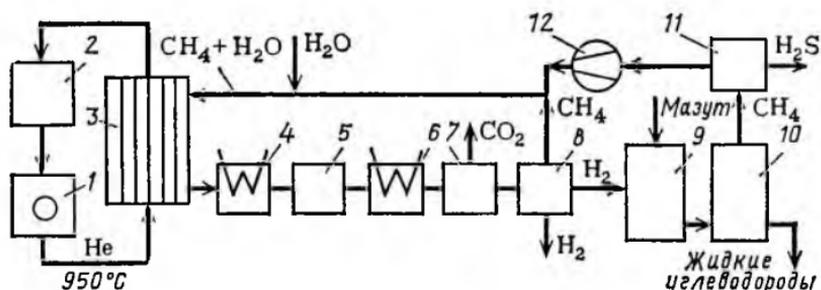


Рис. 8.26. Блок-схема установки гидрокрекинга мазута для получения водорода, метана и жидких углеводородов:

1 — атомный реактор; 2 — газовая турбина; 3 — трубчатый конвертор СН₄; 4, 6 — теплообменники; 5 — конвертор СО; 7 — скруббер для отмывки от СО₂; 8 — низкотемпературный сепаратор; 9 — колонна гидрокрекинга; 10 — колонна дистилляции; 11 — скруббер для отмывки Н₂С; 12 — компрессор; энергетический баланс процесса: 1 кг мазута + 8,38 МДж (тепло атомного реактора) → 0,54 м³ Н₂ + 604 г газоллина + 6,05 МДж (рекуперированное тепло)

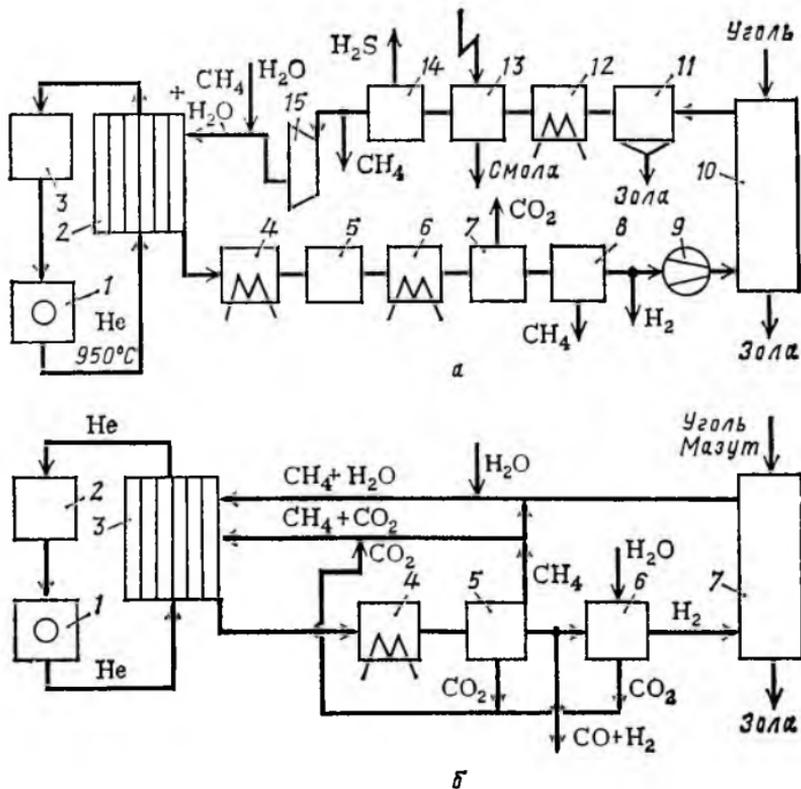


Рис. 8.27. Блок-схема установки гидрогазификации угля:

a — получение водорода и метана: 1 — атомный реактор; 2 — трубчатый конвертор CH_4 ; 3 — газовая турбина; 4, 6 — теплообменники; 5 — конвертор CO ; 7 — скруббер для отмывки от CO_2 ; 8 — низкотемпературный сепаратор; 9 — компрессор; 10 — гидрогазификатор; 11 — циклон для сепарации золы; 12 — теплообменник; 13 — электрофильтр для смолы; 14 — скруббер для отмывки H_2S ; 15 — компрессор; энергетический баланс процесса: $1 \text{ кг C} + 30,2 \text{ МДж (тепло атомного реактора)} \rightarrow 0,81 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 + 0,86 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 21,1 \text{ МДж (рекуперированное тепло)}$; *b* — получение смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$: 1 — атомный реактор; 2 — газовая турбина; 3 — трубчатый конвертор CH_4 ; 4 — теплообменник; 5 — агрегат для выделения CO_2 и CH_4 ; 6 — агрегат для конверсии CO и выделения CO_2 ; 7 — гидрогазификатор

Ряд технических решений по газификации и гидрогазификации углей может быть использован при создании процесса гидрогазификации и гидрокрекинга мазута. На рис. 8.26 [623] представлена схема гидрокрекинга мазута с получением водорода, метана и жидких углеводородов.

Исследования показали, что можно превратить в газообразные углеводороды более 90 % углерода, содержащегося в угле при его гидрировании водородом под давлением 5 МПа. Теоретически 1 кг углерода может дать $1,87 \text{ м}^3$ метана. Полученный при гидрогазификации метан далее конвертируют водяным паром, как это показано на рис. 8.27*a* [623], или диоксидом углерода до оксида углерода и водорода, как это показано на рис. 8.27*b* [637, 624]. Возможно осуществить процесс гидрогазификации угля с процессом ожигения угля (получение жидких углеводородов), как это показано на рис. 8.28.

В табл. 8.18 даются примерные расходные коэффициенты на получение 1000 м^3 водорода или метана при газификации и гидрогазификации угля с использованием тепла атомного реактора [638, 1013].

Таблица 8.18. Расход энергии и материалов на получение из угля H_2 или CH_4 с использованием тепла атомного реактора

Вид энергии, материала	Расход на получение 1000 м ³ газа	
	H_2	CH_4
Тепло атомного реактора, 10^6 кДж	9,50	19,05
Электрическая энергия, 10^3 кВт·ч	0,12	0,36
Вода на охлаждение, 10^3 м ³	0,06	0,14
Вода на питание котлов, м ³	0,60	0,84

Исходя из современных коэффициентов пересчета на условное горючее электрической энергии, воды, бурого угля, общий расход энергии на 1000 м³ водорода составляет 0,97 т у. т., из них 0,6 т у. т. в буром угле и 0,37 т у. т. в виде тепла ядерного реактора (расход на получение электроэнергии, воды, пара, подогрев водорода, сушку угля). Таким образом, примерно 40 % расхода энергии в процессе получения водорода на базе угля заменяется дешевым теплом атомного реактора. Общий термический коэффициент процесса превращения твердого горючего в водород составляет около 40 %. Укажем, что лучшие современные процессы получения водорода из бурого угля на основе парокислородной газификации дают термический КПД процесса, не превышающий 30—35 % (в зависимости от качества горючего и энергозатрат на его подготовку к процессу газификации). Переработку угля с использованием тепла атомного реактора можно проводить по различным схемам. Теоретически газификация угля с последующим метанированием или гидрогазификация протекают с некоторым избытком тепла, а для

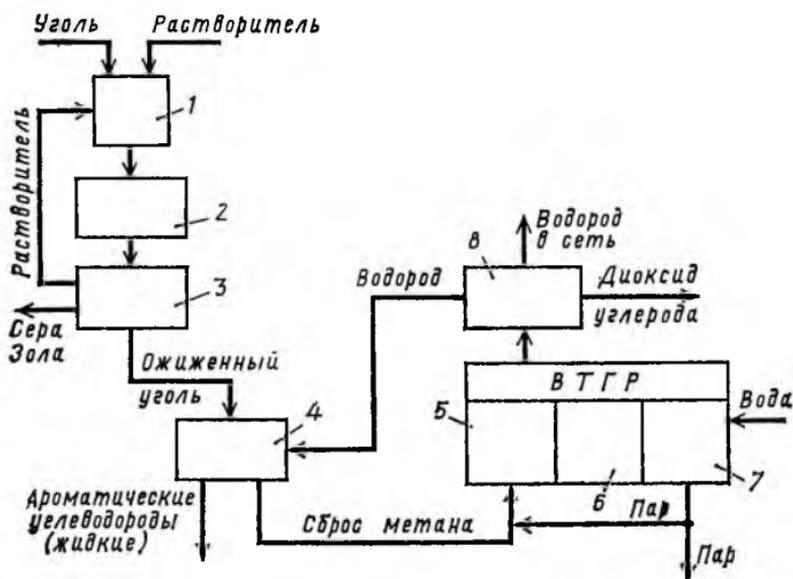


Рис. 8.28. Блок-схема установки ожижения-газификации угля:

1—бункер для угля; 2—агрегат для приготовления пульпы; 3—емкость для растворения угля и выделения серы; 4—агрегат для гидрогазификации; 5—трубчатый конвертер, CH_4 ; 6—атомный реактор (ВТГР); 7—парогенератор; 8—агрегат для конверсии оксида углерода и очистки водорода от диоксида углерода

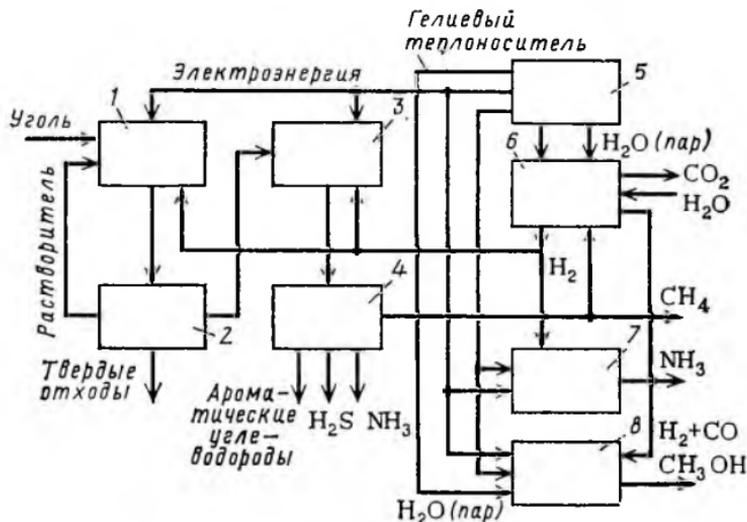


Рис. 8.29. Блок-схема установки для комплексной переработки угля при помощи ядерной энергии:

1 — агрегат для разложения угля; 2 — устройство для извлечения растворителя; 3 — агрегат для гидрогазификации; 4 — разделитель продуктов гидрогазификации угля; 5 — высокотемпературный ядерный реактор; 6 — установка для получения H_2 ; 7 — установка для получения аммиака; 8 — установка для получения CH_3OH

производства водяного газа или синтез-газа требуется расход тепла соответственно 118 и 76 кДж на моль переработанного углерода. Поэтому при сочетании атомной энергетики с газификацией угля предпочтительно получать синтез-газ и водяной газ с дальнейшей их переработкой в аммиак и метанол. Однако возможно проводить и комбинированные процессы с получением гаммы продуктов. Например, газовый завод с ядерным реактором мощностью 3000 МВт (терм.) при температуре гелиевого теплоносителя 1170 К может переработать 11 млн. т угля в год с выдачей 6,4 млрд. м³ метана, но может выдавать в качестве готового продукта наряду с метаном метанол, а наряду с аммиаком водород [633].

Комплексная блок-схема переработки угля с выдачей синтетического метана, аммиака и ряда других продуктов переработки угля приведена на рис. 8.29 [639]. Схема включает стадию разжижения угля растворителем, получаемым также из угля в присутствии водорода. От полученного таким образом продукта отделяют зольную часть угля, а избыток растворителя возвращают в процесс. Разжиженный уголь поступает на гидрогазификацию.

Разжижение угля упрощает систему подачи сырья, позволяет осуществлять процесс с высокими скоростями благодаря значительной реакционной способности идущего на гидрогазификацию угля. После гидрогазификации получают метан, часть которого, как это видно из блок-схемы, поступает на паровую конверсию для получения водорода. Конвертор обогревают гелиевым теплоносителем. Высокотемпературный ядерный реактор служит источником тепла для обогрева гелиевого теплоносителя, получения пара и электроэнергии, необходимых в процессе.

Разработкой конструктивных, инженерных и технологических решений производства газа из угля с использованием тепла атомных реакторов занимаются ряд фирм ФРГ в кооперации с фирмами США [641]. В ФРГ со-

оружаются опытные реакторы на 15 и 30 МВт с температурой гелиевого теплоносителя 1120—1220 К. В Вестфалии (ФРГ) и Колорадо (США) сооружаются высокотемпературные реакторы с термической мощностью 300 и 330 МВт.

Рассчитано, что в процессе гидрогазификации бурого угля атомный реактор с термической мощностью 3000 МВт сможет обеспечить переработку 12 млн. т бурого угля в год и дать 2 млрд. м³ высококалорийного газа, 1,4 млн. т полукокса и 3,5 млрд. кВт·ч электроэнергии [641].

Исследования процессов газификации углей с использованием тепла атомных реакторов идут довольно интенсивно, особенно в ФРГ, где тепло атомных реакторов значительно дешевле тепла от сжигания угля. Это относится и к процессам гидрогазификации и конверсии природного газа. На основании проведенных исследований были проведены расчеты, результаты которых представлены в табл. 8.19 [640].

Исследовано влияние температуры гелия, выходящего из атомного реактора, на распределение мощности реактора (расходуемой на производство электроэнергии и на выработку газа при газификации каменного угля водяным паром) и одновременно на общий энергетический КПД установки. При получении синтетического природного газа (СПГ) тепло атомного реактора расходуется в малой степени на получение водорода и водяного газа. Эти расходы зависят от температуры гелия: примерно 8 % тепла при 1200 К и 18 % при 1300 К и более 30 % при 1400 К. С ростом температуры гелия растет доля мощности атомного реактора, используемой в реакциях газификации и в производстве водяного пара, в то время как вклад суммарной мощности в производство электроэнергии понижается. Так, при 1200, 1300 и 1400 К это соотношение соответственно равно 20 : 80, 50 : 50 и 80 : 20. Чем выше температура гелия, выходящего из атомного реактора, тем больше тепла реактора может быть использовано для процессов газификации угля. При получении водяного газа с ростом температуры исполь-

Таблица 8.19. Показатели установки газификации каменного угля при комбинировании ее с ВТР мощностью 3000 МВт (терм.) [640]

Показатель	Температура гелия, выходящего из ВТР, К			
	1170	1220	1270	1370
Расход тепла, ГДж/ч:				
на газификацию угля	683	1219	1684	2543
на производство водяного газа	1513	2652	3813	5954
на выработку электроэнергии	8698	7022	5397	2397
Производительность по углю ¹⁾ , т/ч	116	208	288	433
Выработка целевого продукта, 10 ³ м ³ /ч:				
водяной газ ($Q_B = 11\,284$ кДж/м ³)	394	707	979	1472
водород	347	622	861	1295
отопительный газ ($Q_B = 19\,483$ кДж/м ³)	205	368	510	766
метанол	171	307	423	633
сжиженный природный газ ($Q_B = 35\,196$ кДж/м ³)	102	182	252	379
Выработка электроэнергии, МВт	922	745	572	254

¹⁾ Уголь выход летучих 37 %, золы 6 %, Н₂О 4 %, $Q_H = 29,3$ ГДж/т.

зуюемого гелиевого теплоносителя растет общий энергетический КПД установки. И если для получения электроэнергии КПД атомной установки составляет 38,5 %, то при использовании тепла атомного реактора, как технологического тепла для химического превращения, в данном случае для процесса газификации, КПД атомной установки повышается до 54 % при 1200 К и до 75 % при 1400 К.

8.4.3. Использование тепла атомного реактора для металлургических целей

Черная металлургия является в настоящее время одной из самых энергоемких отраслей промышленности, занимает значительную долю в топливно-энергетическом балансе развитых стран. Изучаются две схемы использования тепла атомного реактора в металлургии: 1) традиционная — доменная печь и кислородный конвертор для выплавки стали; 2) новая — прямое восстановление руд — электропечь.

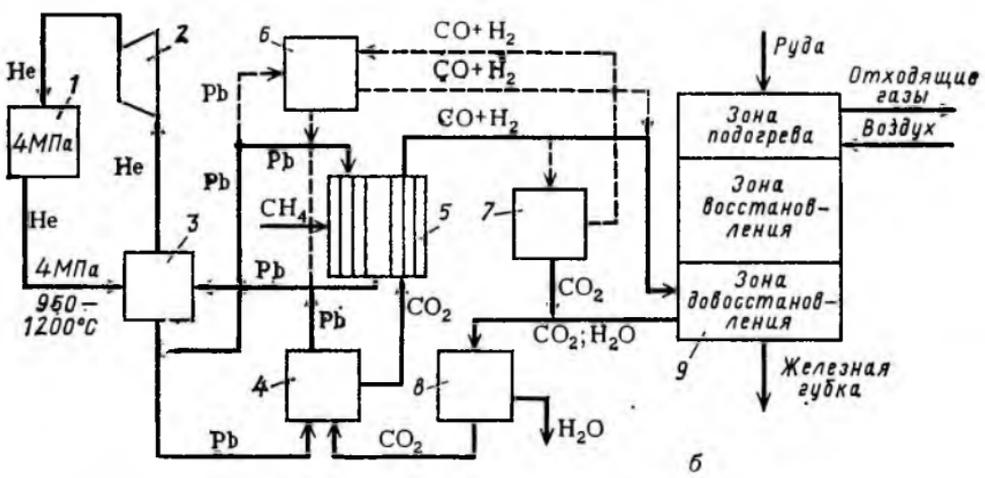
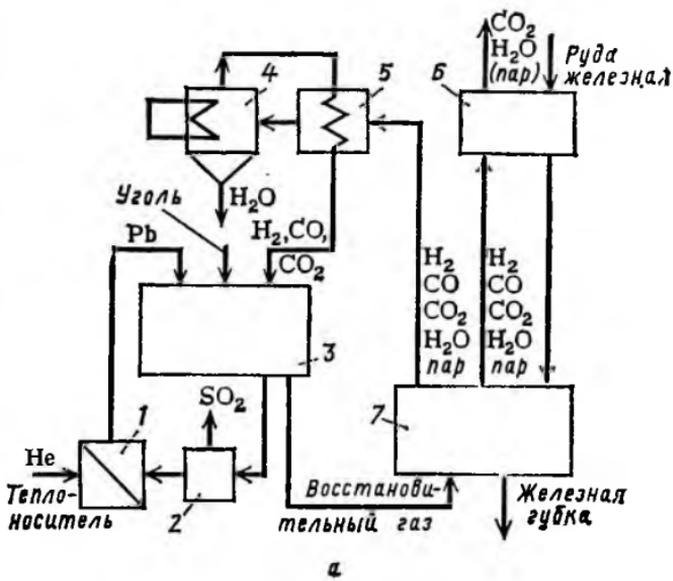
Тепло от высокотемпературного газоохлаждаемого реактора в металлургии может быть использовано в следующих направлениях: 1) получение восстановительных газов из метана (1100 К); 2) получение восстановительных газов из угля (1200 К); 3) использование нагретого теплоносителя для коксования угля (1200—1300 К); 4) выплавка губчатого железа (1200—1450 К); 5) подогрев шихтовых материалов и газов доменного дутья (до 1500 К).

В настоящее время находится в стадии проектирования, эксплуатационной проверки ряд экспериментальных высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов: ВТГР, AVR, UTREX, VHTR, Dragon и др. Исследователи в области реакторостроения полагают [642], что промышленные газоохлаждаемые реакторы, работающие с использованием гелия при его температуре на выходе 1300 К, могут быть построены к 1990 г. Создатели проекта Dragon считают возможным доведение температуры гелиевого теплоносителя на выходе из активной зоны до 1500 К. С учетом многообещающих экспериментов с горючим из частиц нитрида урана представляется возможным доведение температуры теплоносителя на выходе из активной зоны до 1700—1800 К [642]. Основная сложность, вероятно, будет связана не с самим реактором, а с транспортированием и передачей высокотемпературного тепла от активной зоны к воспринимающему агрегату.

Исследовательские работы по использованию тепла высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов в металлургической промышленности ведутся во многих индустриально развитых странах. Упомянем лишь некоторые из фирм и институтов, занимающихся решением этой задачи: США — Научно-исследовательский институт в Los-Alamos, фирмы Gulf General Atomic, National Steel, Pacific Gas and Electric; Италия — Экспериментально-металлургический центр; ФРГ — Высшая техническая школа в Аахене, атомные научные центры в Юлихе и Карлсруэ, фирмы Brown — Boveri, Krupp-Reaktorbau; Англия — British Atomic forum, British Steel Co.; Япония — фирма Kawasaki juko. Европейское Экономическое сообщество (ЕЭС) и Европейское агентство атомной энергии (EUROATOM) организовали специальную группу из специалистов ФРГ, Италии и Франции для изучения технико-экономических проблем использования тепла и электроэнергии атомных энергетических установок в производстве черных металлов [642].

Рис. 8.30 Блок-схема установки для получения губчатого железа на базе использования атомной энергии:

а — двухкамерный процесс; 1 — теплообменник для расплавленного свинца; 2 — устройство для очистки восстановительного газа от серы; 3 — генератор для получения восстановительного газа из угля; 4 — водоотделитель; 5 — теплообменник; 6 — камера предварительного восстановления железной руды; 7 — камера получения железной губки; б — процесс с использованием восстановительных газов; 1 — атомный реактор; 2 — газовая турбина; 3 — графитовый теплообменник; 4 — подогреватель газа; 5 — трубчатый конвертор CH_4 ; 6 — подогреватель газа; 7 — устройство для отмычки газа; 8 — конденсатор; 9 — реактор для восстановления железной руды



Стоимость металлургической продукции может быть существенно снижена путем непосредственного включения ядерного реактора в металлургический цикл в виде многоцелевой установки. Имеются предварительные расчеты для металлургического комбината производительностью 3,6 млн. т стали в год. Для полного удовлетворения потребностей такого комбината в тепле и электроэнергии в его состав включают ядерный реактор с тепловой мощностью 2000 МВт и электрической мощностью 150 МВт [642]. По расчетам итальянских специалистов, выполненным в начале 70-х годов, применение тепла и электроэнергии, вырабатываемых на атомных энергетических установках с высокотемпературным газоохлаждаемым реактором, снижает общую стоимость энергоносителей на 43 % в цикле доменная печь — конвертор и на 30 % в цикле агрегат кипящего слоя для получения губчатого железа — электропечь (получение губчатого железа предполагается прямым восстановлением руды водородом, получаемом, в свою очередь, конверсией природного газа с использованием тепла ядерного реактора), по сравнению с обычными способами выработки тепла и электроэнергии.

На рис. 8.30а [622] представлен процесс использования восстановительных газов (из твердого горючего) для получения губчатого железа. Как видно из рисунка, в газогенераторе 3 из любого вида твердого горючего при помощи тепла атомного реактора, которое вводится в газогенератор посредством тепла расплавленного свинца, получают восстановительный газ, состоящий в основном из смеси водорода и оксида углерода. Полученный газ вместе с частично восстановленной рудой из камеры 6 направляются в камеру 7, где получают железную губку. Газ из камеры 7 разделяют на два потока. Часть его после теплообменника «α» в виде дутья направляют в газогенератор, другой поток — в камеру 6, куда подают свежую железную руду.

При получении восстановительных газов конверсией метана можно представить два варианта получения железной губки в однокамерном процессе. На схеме рис. 8.30, б [624] обозначены их циркуляционные контуры. Сплошной линией представлен контур, в котором теплоноситель имеет температуру выше 1320 К. В этом случае восстановительный газ можно подвести непосредственно в аппарат для восстановления железной руды. Такой короткий технологический цикл является экономически наиболее перспективным. В том случае, когда температура теплоносителя ниже 1320 К, действует контур, обозначенный пунктирными линиями.

В качестве промежуточного теплоносителя в случае однокамерного процесса используют свинец, который подают в трубчатую печь 5 и в подогреватель диоксида углерода 4. Конверсию метана в трубчатой печи проводят диоксидом углерода, который из зоны довосстановления аппарата 9 и из аппарата 7 подают в аппарат 8 для конденсации водяных паров, а затем направляют в подогреватель газа 4. При температуре теплоносителя ниже 1320 К конвертированные газы после трубчатой печи направляют не в аппарат 9, а предварительно пропускают через аппарат 7, затем через подогреватель 6 и лишь после него в подогретом виде подаются в зону довосстановления аппарата 9.

Применение атомной энергии в металлургии обеспечивает большую свободу в выборе места строительства металлургического завода и сокращает транспортные издержки при перевозке горючего (1 кг урана-235 эквивалентен 10 т угля). Особенно перспективно комбинирование производства губчатого железа и стали, когда вырабатываемую газовыми турбинами (работающими на гелии) электроэнергию используют для выплавки из губчатого железа стали в дуговых печах. Такая схема производства стали может обеспечить наиболее полное и эффективное использование ядерной энергии. В этом случае металлургический завод [644] мощностью 3,6 млн. т стали в год с производством губчатого железа и переплавкой его в электропечах может потребить всю энергию (тепловую или электрическую), вырабатываемую атомным реактором мощностью 1800 МВт(терм.). Для того, чтобы использовать такое количество энергии только в виде электроэнергии, на заводе с доменным и конверторным производством потребовалось бы сооружение металлургических агрегатов суммарной мощностью 12—16 млн. т стали в год [645].

Атомный реактор, охлаждаемый гелием с максимальной температурой 1120 К, с конца 60-х годов работает в Юлихе (ФРГ), на этом реакторе тем-

пература повышалась (кратковременно) до 1300 К, а на высокотемпературном реакторе в Los-Alamos (США) гелиевый охладитель эпизодически подогревался до 1500 К [644].

8.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Для получения водорода принципиально пригоден любой вид энергии,рывающий валентную связь Н—О—Н. Эту задачу, как показано выше, практически можно решить различными технологическими методами: газификацией углей; паровой каталитической конверсией углеводородов; парокислородной каталитической конверсией углеводородов; высокотемпературной конверсией углеводородов; металлопаровым процессом разложения воды; электролизом воды; термохимическими и фотокаталитическими методами разложения воды; радиолизом и прямым термическим разложением воды; фотолизом воды в ультрафиолетовой области спектра при энергии фотона в диапазоне 5—12,59 эВ; биоконверсией воды и другими методами.

Энергетический КПД процесса производства водорода η_3 — отношение количества тепла, получаемого при сжигании 1 м³ водорода (по низшей теплоте сгорания), к общему количеству энергии (в тепловых единицах), затраченному непосредственно на его производство [646]:

$$\eta_3 = Q_{н2} / (Q_{г} + Q_{эл} + Q_{об} + Q_{пр}), \quad (8.24)$$

где $Q_{н2}$ — низшая теплота сгорания 1 м³ водорода; $Q_{г}$ — теплота сгорания горючего, вводимого в процесс; $Q_{эл}$ — энергия, учитывающая затраты на выработку электроэнергии (1 кВт·ч электроэнергии эквивалентен 340 г условного топлива), получаемой со стороны; $Q_{об}$ — энергия, расходуемая на перекачку оборотной воды (перекачка 1 м³ оборотной воды эквивалентна расходу 0,27 кВт·ч); $Q_{пр}$ — энергия, потребляемая на получение других продуктов со стороны (кислород и др.).

Величина $Q_{н2}$ не зависит от метода получения целевого продукта. Знаменатель формулы (8.24) — функция конкретных решений метода производства водорода. Так, $Q_{г}$ необходимо представлять дифференцированно, поскольку, например, в случае природного газа или другого углеводородного горючего, часть его используют в качестве исходного сырья в процессе конверсии водорода, а часть в виде горючего. Теплота сгорания горючего должна приниматься по низшей теплоте сгорания $Q_{н}$ без учета (из-за невозможности практического использования) теплоты конденсации водяных паров, образующихся при сжигании горючего, теплота же горючего, расходуемого на конверсию — по его высшей теплоте сгорания $Q_{в}$. Таким образом, теплоту сгорания вводимого горючего можно рассчитать по формулам:

$$Q_{г} = Q_{в} (aB_{г} + B_{к}) \quad \text{или} \quad Q_{г} = Q_{н} (B_{г} + 1/2 B_{к}), \quad (8.25)$$

где $B_{г}$ и $B_{к}$ — количества горючего, расходуемые соответственно на горение и конверсию; $a = Q_{н}/Q_{в}$.

В табл. 8.20 собраны современные данные по основным энергоматериальным затратам получения 1 т водорода и на 1 т у. т. в виде водорода в зависимости от исходного сырья, энергоносителя и метода получения,

Процесс	Исходное сырье	Источники первичной энергии	Расход электрической энергии в % от суммарного расхода энергетических средств	Суммарный расход энергетических средств		Общий энергетический КПД процесса, %
				т у. т. на 1 т газообразного водорода	т у. т. на 1 т у. т. в виде газообразного водорода	
Парокислородная газификация: бурого угля в кипящем слое: при нормальном давлении под давлением 2 МПа пылевидного угля:	Бурый уголь, пар, кислород	Бурый уголь	12 15	13,5	3,3	30,3
				11,9	2,9	34,2
при нормальном давлении жидкого горючего под давлением мазута:	Все типы углей, пар, кислород	Все типы углей	12 15	13,7	3,4	30,1
				12,0	2,9	34,5
при нормальном давлении природного газа в кипящем слое катализатора под давлением 2 МПа	Все типы углей, пар, кислород	Все типы углей	12	11,5	2,8	36,0
				12,7	3,1	32,4
Металлопаровая конверсия твердого горючего (под давлением) в энерготехнологической схеме с газовой турбиной	Природный газ, пар, кислород	Природный газ	15 12	10,9	2,7	38,0
				9,6	2,4	42,0
Паровая конверсия природного газа:	Все типы углей	Все типы углей	—	10,3	2,5	40,0
Паровая конверсия природного газа:	Природный газ	Природный газ	—	—	—	65

Современная технология

в трубочатых печах:

при нормальном давлении под давлением 2 МПа в кипящем слое катализатора с циркулирующим теплоносителем под давлением 2 МПа	10 10 10	9,3 6,5 6,6	2,3 1,6 1,6	44,0 62,0 61,0	50 65 65
Термическое разложение метана в аппаратах периодического действия при нормальном давлении	15	7,4	1,8	55	60
Электролиз воды: электроэнергия от ТЭС, работающей на угле: по современной технологии ¹⁾ по улучшенной технологии ²⁾ электроэнергия от атомной АЭС: по современной технологии ³⁾ по улучшенной технологии ⁴⁾	100 100	20,5 14,8	5,1 3,6	19,5 28	22 —
Вода	100	19,5	4,8	21	—
Вода	100	11,5	2,8	36	—

Технология будущего

Паровая конверсия природного газа в трубчатых печах под давлением (с использованием тепла атомного реактора)	10	6,7	1,6	—	60
Газификация бурого угля под давлением (с использованием тепла атомного реактора)	15	10,0	2,7	—	40
Термохимическое разложение воды по системе ВГР ⁵⁾	15	9,8	2,4	—	42
Термохимическое разложение воды ⁶⁾	15	12,3	3,0	—	33
Термоэлектрохимический цикл на основе атомной энергии (гибридный процесс)	50	10,0	2,7	—	40
Плазмохимический цикл на основе атомной энергии ⁷⁾	50	10,0	2,7	—	40
Электролиз воды ⁸⁾	100	37,4	9,1	—	11
Электролиз воды ⁸⁾	100	18,0	4,5	—	21
Электролиз воды ⁹⁾	100	18,9	4,6	—	21

Процесс	Исходное сырье	Источники первичной энергии	Расход электрической энергии в % от суммарного расхода энергетических средств	Суммарный расход энергетических средств		Общий энергетический КПД процесса, %
				Т У. Т. на образного водорода	Т У. Т. на Т У. Т. в виде газообразного водорода	
Комбинированный фотохимический процесс разложения воды	Вода	Солнечная энергия	—	11,7	2,9	30
Фотокаталитическое разложение воды	Вода	Солнечная энергия	—	13,65	3,3	30
Электрохимический фотолит	Вода	Солнечная энергия	—	14,65	3,6	28
Фотохимическое разложение воды при высоких температурах	Вода	Солнечная энергия	—	13,65	3,3	30
Термамагнитное разложение воды	Вода	Уран	—	10,25	2,5	40
Радиолиз воды ¹⁰⁾	Вода	Уран	—	60,8	16,7	6
Использование излучения ядерного реактора	Вода	Дейтерий—тритий	—	11,7	2,9	35
Биоконверсия ¹¹⁾	Вода	Солнечная	—	24,0	5,9	15

1) КПД получения электроэнергии 32,5 %, КПД электролиза 60 %, общий КПД системы 0,195. 2) Электроэнергия от ТЭС, работающей на угле; КПД получения электроэнергии 35 %, КПД электролиза 80 %, общий КПД 0,28. 3) КПД получения электроэнергии 35 %, КПД электролиза 60 %, общий КПД системы 0,21. 4) Электроэнергия от АЭС, КПД получения электроэнергии 45 %, КПД электролиза 80 %, общий КПД системы 0,36. 5) КПД теплового цикла получения теплоносителя 60 %, КПД термохимического цикла 70 %, общий КПД системы 0,42. 6) Тепло от парового цикла с коллектором-концентратором солнечной энергии, КПД коллектора-концентратора 70 %, КПД парового цикла, совмещенного с термохимическим, 47 %, общий КПД системы 0,329. 7) Электроэнергия от тепловой солнечной станции в парогазовом цикле, КПД электролиза 75 %, общий КПД системы 0,11. 8) Электроэнергия от парового цикла, совмещенного с термохимическим, 47 %, общий КПД системы 0,11. 9) Электроэнергия от парового цикла с коллектором-концентратором солнечной энергии, КПД коллектора-концентратора 70 %, КПД парового цикла 41,2 %, КПД электролиза 75 %, общий КПД системы 0,214. 10) Расчет только на использование излучения в активной зоне ядерного реактора без учета использования тепла атомного реактора. 11) Максимально достижимый КПД фотосинтеза, т. е. преобразование солнечной энергии в потенциальную химическую энергию достигает 30 %. Остальные 70 % в конечном счете преобразуются в тепло. Но лишь половина энергии солнечного излучения представляет собой фотосинтетически активную радиацию. Поэтому следует полагать, что максимально возможное использование солнечной энергии при фотосинтезе составляет не более 15 % [57].

Таблица 8.21. Коэффициент полезного действия некоторых энергетических установок, энерготехнологических систем и получения горючих [589, 631, 651, 652, 653]

Энергетические установки, энерготехнологические системы, горючие	КПД, %
Электростанции	
Гидравлическая (гидротурбина)	85
Геотермальная (органический теплоноситель — цикл Rankin — турбина)	84
С МГД генератором (будущая)	60
Тепловая с газификацией твердого горючего и водородо-кислородным топливным элементом	45—50
Электростанция будущего (2000 г.)	40—50
Современная на базе газификации твердого горючего с использованием газогенераторов паровоздушной газификации под давлением, паровой и газовой турбины (внутрицикловая газификация)	42—45
Современная на базе сжигания:	
нефти (паровая турбина)	39—41
природного газа (паровая турбина)	39—41
Ветровая на базе использования энергии ветра	40
Атомная 90-х годов	33—38,5
Современная на базе сжигания:	
органического горючего	32—38
угля (паровая турбина)	37
Атомная 1) на базе легководного реактора [654]	30—33—35
Современная атомная (паровая турбина)	31—33
Приливная электростанция	8—25
Солнечная на полупроводниковых солнечных батареях (непосредственное преобразование световой энергии солнечных лучей в электрическую энергию)	20—24
Солнечная (тепловая); параболическая чаша—пар—турбина	17
Геотермальная	10—15
Станция, использующая перепад температур между глубинными и поверхностными слоями воды морей и океанов	3—7
	(средняя 5)
Энергетические установки	
Водородно-кислородный топливный элемент	50—80
Паровая турбина + генератор	30—42
Высокотемпературный атомный реактор с гелиевым охлаждением	40
Ветродвижитель (с выдачей в сеть электроэнергии)	30—37
Двигатель внутреннего сгорания + генератор	20—25
Газовая турбина + генератор	15—25
Паровая турбина на базе сжигания твердых отходов	25
Солнечный двигатель по Stirling	23
Солнечная батарея (фотоэлектрическое генерирование электроэнергии)	5—18
Термоэлектрический генератор	6—10
Энерготехнологические системы	
Парокислородная каталитическая конверсия природного газа:	
давление 2,0 МПа	87—92
давление нормальное	85—90

Энергетические установки, энерготехнологические системы, горючие	КПД, %
Высокотемпературная кислородная конверсия природного газа при нормальном давлении	79—82
Металлопаровой процесс	70—75
Парокислородная газификация:	
угля с получением синтез-газа:	
по процессу Hugas	70—74
по процессу Lurgi (2,0 МПа)	65—70
по процессу Coppens — Totzek (пылевидный уголь):	
давление 2,0 МПа	63—65
давление нормальное	58—60
угля в кипящем слое:	
давление 2,0 МПа	65—70
давление нормальное	56—58
мазута:	
давление 2,0 МПа	68—70
давление нормальное	63—68
Термическое растворение угля с гидрированием экстракта	60—70
Ожижение угля по процессу:	
CRC — I	68
H — Coal	67
Copsol	65
COED	64
Полукоксование	55—65
Ожижение угля (нефть)	65—67
Ожижение угля (легкие фракции)	55
Гидроенизация угля по процессу Bergiusa	50—55
Солнечная энергия в биомассу	35

Природные и синтетические горючие

Высококалорийный газ из нефти	96—98
Бензин из нефти	90—95
Низкокалорийный газ из угля	85
Жидкое горючее из сланцев	67—78
Высококалорийный газ из угля	От 60—65 до 70—75
Среднекалорийный газ из угля	От 57—60 до 66
Метанол:	
из природного газа	55—65
из угля	50—60
Аммиак:	
из природного газа	55—65
из угля ²⁾	50—55
Бензин из угля (через метанол: Mobil-process)	43—55

1) Уран-235 в атомном реакторе при своем делении выделяет $5,28 \cdot 10^6$ кДж/г. 2) Производство аммиака и метанола из угольного сырья сопровождается понижением энергетического КПД на 10—15 %.

Таблица 8.22. Расходы энергии в различных методах современного производства¹⁾ водорода (1979 г.) [773]

Метод производства	Общее потребление энергии, кДж/м ³ Н ₂	Примечание
Паровой риформинг углеводородов	18 630	Сырье и горючее — нефть, природный газ
Электролиз	59 450	Расход 4,7 кВт·ч/м ³ Н ₂
Высокотемпературная конверсия	23 700	Сырье и горючее — мазут
Получение жидкого водорода	29 435	Паровой риформинг природного газа + энергия на сжижение

¹⁾ При получении водорода из отходящих газов ($P = 1,4$ МПа) производств хлора и этилена общее потребление энергии составляет 10 215 кДж/м³ Н₂.

Как следует из табл. 8.21, энергетический КПД получения водорода на современном этапе по использованию первичных источников энергии не уступает КПД современных теплоэлектростанций. В этой связи представляет значительный интерес сравнить энергетический КПД получения водорода на основе различных первичных источников энергии с энергетическим КПД получения таких вторичных энергоносителей как электроэнергия, синтетические углеводородные горючие, аммиак, метанол, высококалорийный газ из нефти или угля, и др. (табл. 8.21, 8.22).

Ниже приведены примерные расходы каменного угля (в кг) на получение 1 ГДж тепла в конечном продукте (энергосодержание каменного угля 29 ГДж/т): среднекалорийный газ — 57; синтетический метанол — 67; бензин синтетический (методом гидрирования) — 68; электроэнергия — 83; метанол — 93; бензин синтетический (методом Fisher-Tropsh) — 103.

Графическое сравнение КПД различных энергетических систем в зависимости от выходных мощностей этих систем представлено на рис. 8.31. В табл. 8.23 даются энергетические КПД ряда современных процессов производства водорода, а также энергетические КПД и расход электроэнергии на процессы получения водорода по технологии будущего. Эти КПД и показатели рассчитаны по литературным источникам и носят ориентировочный характер. В зависимости от успехов экспериментальной технологии, решения ряда физических, химических, биологических проблем, они безусловно будут меняться в ту или иную сторону. Но, как можно предполагать, общий прогресс технологии,

Рис. 8.31. Зависимость коэффициента полезного действия η от выходной мощности W для различных энергетических систем:

1 — система с топливными элементами (КПД дан с учетом КПД паровой конверсии CH_4 до H_2); 2 — дизельные электрогенераторы; 3 — бензиновые электрогенераторы; 4 — системы с паровыми и газовыми турбинами

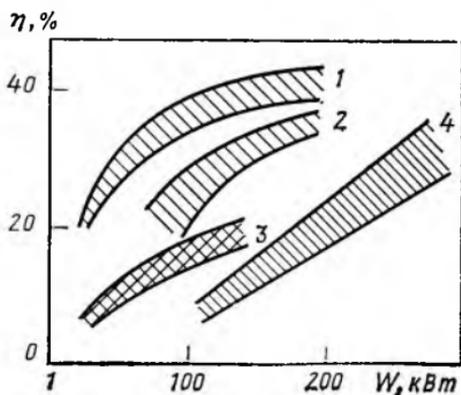


Таблица 8.23. Энергетические КПД промышленных установок, аппаратов, машин (70-е годы)

Объект	КПД, %
Паровые котлы для получения пара высоких параметров	76—90
Варочные котлы для получения целлюлозы	70—75
Магнетогидродинамические установки	50—60
Комбинированные тепловые циклы с несколькими теплоносителями	50—55
Доменные печи	45—55
Установки для сушки древесных материалов	48—50
Парогазовые высокотемпературные установки	45—50
Топливные высокотемпературные элементы	45—50
Туннельные печи для керамических и огнеупорных материалов	45—48
Мартеновские печи	38—40
Топливные низкотемпературные элементы	36—39
Печи для спекания магнезита	36—38
Дизельные двигатели	35—38
Дуговые электрические сталеплавильные печи	35—37
Индукционные электрические печи для переплавки чугуна	33—35
Нефтеперерабатывающие заводы	30—33
Шахтные печи для выплавки чугуна	30—32
Автомобильные бензиновые двигатели	25—27
Кузнечные печи	19—22
Стекловаренные печи	8—12

рост масштабов производства будут изменять эти КПД в сторону их повышения. Для сравнения в табл. 8.23 приведены энергетические КПД некоторых широко освоенных промышленных процессов по состоянию на 70-е годы.

Глава 9

СРЕДСТВА И УСЛОВИЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Организация технически и экономически эффективного хранения и транспортирования водорода является одной из задач, успешное решение которой во многом определяет дальнейший прогресс в развитии водородной технологии. Водород можно хранить и транспортировать как газ, жидкость, в твердом виде (связанный водород в форме гидридов) или в форме химических соединений, которые при разложении дают водород (аммиак, метанол).

Различают крупномасштабные и мелкомасштабные системы хранения и транспортирования водорода на далекие и близкие расстояния. Каждая из этих систем имеет свою технологию, экономику, свои методы. Важнейшим параметром, определяющим эффективность хранения и транспортирования энергии различных видов, является ее плотность.

Принципиально существует пять промышленных методов хранения водорода: 1) хранение газообразного водорода при обычном давлении (в газ-

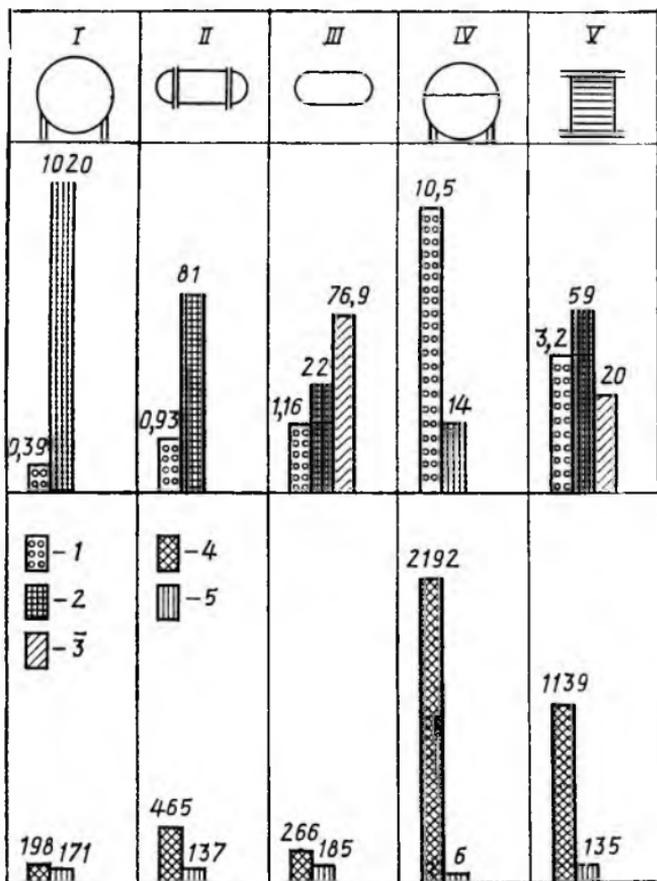


Рис. 9.1. Удельные показатели пяти способов хранения водорода:

I—газообразный водород при низком давлении; *II*—газообразный водород под высоким давлением; *III*—водород в гидридах металлов; *IV*—жидкий водород; *V*—криогенная адсорбция; 1—удельное потребление энергии, кВт·ч/кг H₂; 2—удельный объем хранения, дм³/кг H₂; 3—удельная масса хранения, кг/кг H₂; 4—годовые расходы на хранение, связанные с энергией (с энергетическим оборудованием установки хранения), МФРГ/год на кг H₂/ч; 5—годовые расходы на хранение, связанные с емкостью (с емкостным оборудованием установки хранения), МФРГ/год на кг H₂/ч

гольдерах, подземное хранение); 2) хранение сжатого газообразного водорода в резервуарах высокого давления (в баллонах и крупномасштабных хранилищах, энергетическая емкость которых достигает 200 МВт); 3) хранение в виде гидридов металлов; 4) криогенное хранение в виде адсорбирующих водород материалов; 5) хранение жидкого водорода. На рис. 9.1 и 9.2 [28] представлены основные затраты, связанные с хранением водорода по пяти указанным методам.

9.1. ХРАНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

Хранение газообразного водорода не является более сложной проблемой, чем хранение природного газа. На практике для этого применяют газгольдеры, естественные подземные резервуары (водоносные породы, выработанные месторождения нефти и газа), хранилища, созданные подземными

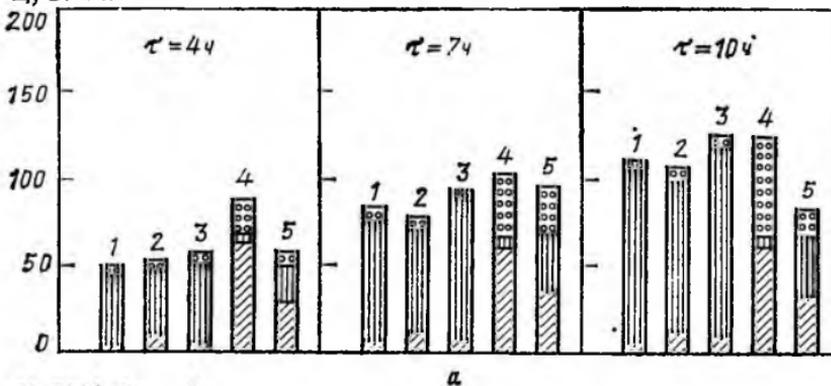
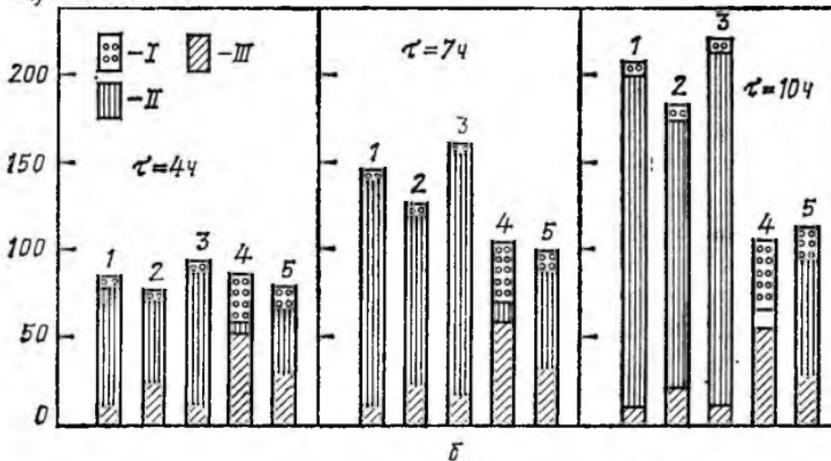
$\zeta, \text{DM/кВт}\cdot\text{год}$  $\zeta, \text{DM/кВт}\cdot\text{год}$ 

Рис. 9.2. Состав удельных годовых расходов ζ в М. ФРГ/год при крупномасштабном хранении водорода для трех значений продолжительности зарядки τ при количестве процедур заполнения в год $N = 280$:

отношение максимально возможного хранения H_2 в данной системе к среднему хранимому количеству $R=2$ (а) и $R=4$ (б); I—энергетические расходы, связанные с хранением; II—расходы, связанные с емкостями; III—расходы, связанные с потреблением электроэнергии; IV—газообразный водород при низком давлении; V—газообразный водород под высоким давлением; 3—водород в гидридах металлов; 4—жидкий водород; 5—криогенная адсорбция

атомными взрывами. Доказана принципиальная возможность хранения газообразного водорода в соляных кавернах, создаваемых путем растворения соли водой через буровые скважины [62, 112, 655].

Для хранения газообразного водорода при давлении до 100 МПа используют сварные сосуды с двух- или многослойными стенками. Внутренняя стенка такого сосуда выполнена из аустенитной нержавеющей стали или другого материала, совместимого с водородом в условиях высокого давления, внешние слои — из высокопрочных сталей. Для этих целей применяют и бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, рассчитанные на давление до 40—70 МПа.

Ниже приводятся краткие сведения о наиболее совершенных и перспективных методах хранения водорода.

Широкое распространение получило хранение газообразного водорода в газгольдерах с водяным бассейном (мокрые газгольдеры), поршневых

газгольдерах постоянного давления (сухие газгольдеры), газгольдерах постоянного объема (емкости высокого давления). Для хранения малых количеств водорода используют баллоны.

Газгольдеры с водяным бассейном сооружают емкостью от 100 до 3000 м³. Они состоят из надземного резервуара, расположенного на фундаменте, и подвижных звеньев — колокола и телескопа. Поршневые газгольдеры постоянного давления сооружают обычно емкостью от 10 000 м³ и более. Максимальное избыточное давление газа в газгольдере не превышает $\approx 0,004$ МПа. Газгольдеры постоянного объема используются для хранения водорода под повышенным или высоким давлением (до 5 МПа и более); их объем обычно не превышает 2500 м³. Газгольдеры постоянного объема бывают цилиндрические (горизонтальные или вертикальные) и шаровые, наибольшее рабочее давление газа в них (по ГОСТ 5172—63) находится в пределах 0,4—1,8 МПа.

Следует иметь в виду, что мокрые, а также сухие (поршневые) газгольдеры сварной конструкции не обладают достаточной герметичностью. Согласно техническим условиям допускается утечка водорода при нормальной эксплуатации мокрых газгольдеров вместимостью до 3000 м³ — около 1,65 %, а вместимостью от 3000 м³ и более — около 1,1 % в сутки (считая на номинальный объем газгольдера).

Одним из наиболее перспективных способов хранения больших количеств водорода является хранение его в водоносных горизонтах. Годовые потери составляют при таком способе хранения 1—3 %. Эту величину потерь подтверждает опыт хранения природного газа [657].

Газообразный водород возможно хранить и перевозить в стальных сосудах под давлением до 20 МПа. Такие емкости можно подвозить к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах, как в стандартной таре, так и в специально сконструированных контейнерах. Обычно объем таких контейнеров не превышает 4200 м³.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода при температурах от -50 до $+60$ °С используют стальные бесшовные баллоны малой емкости до 12 дм³ и средней емкости 20—50 дм³ с рабочим давлением до 20 МПа. Корпус вентиля изготавливают из латуни. Баллоны окрашивают в темно-зеленый цвет, они имеют красного цвета надпись «Водород». По соображениям техники безопасности сосуды с водородом под давлением свыше 21 МПа для перевозок газообразного водорода не используют [92].

Баллоны для хранения водорода достаточно просты и компактны. Однако для хранения 1 кг Н₂ требуются баллоны массой 33 кг. Прогресс в материаловедении (применение армированного пластика, баллонов, окранных стальными обручами, и др.) дает возможность снизить массу материала баллона до 20 кг на 1 кг водорода [63], а в дальнейшем возможно снижение до 8—10 кг/кг [658]. Пока масса водорода при хранении его в баллонах составляет примерно 2—3 % от массы самого баллона.

Разрабатывается технология производства сосудов, состоящих из металлической гильзы с толщиной стенки 1 мм, покрытой снаружи слоем композиционного пластика, основой которого являются намотанные вокруг гильзы высокопрочные волокна углерода. Такие сосуды предназначаются для хранения и транспортирования газообразного водорода под давлением

30—40 МПа. Транспортные расходы для баллонов, наполненных водородом под таким давлением, снижаются соответственно на 8—22 % [659].

Большие количества водорода можно хранить в крупных газгольдерах под давлением. Газгольдеры обычно изготавливают из углеродистой стали. Рабочее давление в них обычно не превышает 10 МПа. Вследствие малой плотности газообразного водорода хранить его в таких емкостях выгодно лишь в сравнительно небольших количествах. Повышение же давления сверх указанного, например, до сотен мегапаскаль, во-первых, вызывает трудности, связанные с водородной коррозией углеродистых сталей, и, во-вторых, приводит к существенному удорожанию подобных емкостей.

Для хранения очень больших количеств водорода экономически эффективным является способ хранения в истощенных газовых и водоносных пластах. В США насчитывается более 300 подземных хранилищ газа. Около Парижа в течение 10 лет использовали систему подземных хранилищ для хранения городского газа, содержащего до 56 % водорода (в объеме $364 \cdot 10^6$ м³). В США в выработанном газовом месторождении (Amegillo/Texas) хранится $340 \cdot 10^6$ м³ гелия [44].

Газообразный водород в очень больших количествах хранится в соляных кавернах глубиной 365 м при давлении водорода 5 МПа, в пористых водонаполненных структурах, вмещающих до $20 \cdot 10^6$ м³ водорода. Пещеры для хранения водорода в соляных куполах могут достигать объемов хранения в 10^8 м³, а, например, подземное хранилище в Гронингеме (Голландия) может хранить такое количество водорода, которое достаточно для удовлетворения всех энергетических нужд Западной Европы в течение нескольких лет. На основе практики хранения природного газа в европейских условиях можно полагать, что стоимость хранения водорода составляет 0,015—0,025 марок/м³ [82].

В Англии для хранения водорода создано хранилище в соляных кавернах, состоящее из трех резервуаров вместимостью по $2,2 \cdot 10^6$ м³ водорода под давлением 5 МПа. Капиталовложения в газохранилища в соляных месторождениях составляют [660] 60—120 руб. на 1000 м³ хранимого при-

Таблица 9.1. Среднее значение стоимости кратковременного и долговременного хранения газа ¹⁾ [44]

Метод хранения	Средний объем хранимого газа, 10 ⁶ м ³	Средняя стоимость хранения, пфен/м ³ СН ₄
Кратковременное хранение:		
хранилище низкого давления	0,10—0,6	1,7
хранилище высокого давления (3—4 МПа)	0,15—0,5	1,3—1,6
Долговременное хранение:		
в кавернах	50—100	3,0—5,0
в пористых структурах	200—400	5,8
Хранение в виде сжиженного газа	15—30	14—17

¹⁾ В соответствии с тепловым эквивалентом для водорода, который в 2,94 раза меньше, чем для метана, объем водородных газохранилищ должен быть больше, чем для метана и, например, для водородохранилищ под давлением объем должен быть примерно в 3,15 раза больше, чем для метана при одинаковом тепловом эквиваленте хранимого газа.

родного газа, а эксплуатационные расходы 4—7 руб. на 1000 м³. Потери водорода при хранении его под давлением в подземных хранилищах — в осадочных пористых породах (в водоносных горизонтах, выработанных нефтяных и газовых месторождениях) за год составляют примерно до 5 % полного объема хранилищ [661].

Опыт продолжительного хранения (более 10 лет) в подземных газо-хранилищах газа с содержанием 50 % водорода [6, 623] показал полную возможность его хранения без заметных утечек. Слои глины, пропитанные водой, могут обеспечивать герметичное хранение ввиду слабого растворения водорода в воде.

Многие полагают, что утечки при хранении водорода будут велики вследствие большей летучести водорода по сравнению с летучестью метана. Однако при этом следует иметь в виду, что молекула водорода в три раза менее «энергоемка». В первом приближении, очевидно, потери будут эквивалентны.

В табл. 9.1 [44] приведены средние значения стоимости хранения горючего газа в газохранилищах различного объема при различной длительности хранения и при разном целевом назначении продукта. Цены даются для условий ФРГ.

9.2. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

9.2.1. Автомобильный, железнодорожный и водный транспорт

В настоящее время для транспортирования сжиженных газов в больших количествах используют специально оборудованные авто- и железнодорожные цистерны, танкеры и криогенные трубопроводы.

Автомобильный транспорт. Техника перевозки водорода при помощи автотранспорта достаточно разработана, включая все необходимые меры безопасности [662, 663].

В СССР для транспортирования жидкого водорода созданы автомобильные емкости на 20 и 24 м³ (ТРЖВ-20, ТРЖВ-24) и отработана технология транспортирования на большие расстояния. Стоимость одной автоцистерны на 20 м³ 150 тыс. руб. При транспортировании водорода в автоцистернах неизбежны его потери, связанные как с конструктивным оформлением емкостей и арматуры, так и с выполнением технологических операций. При одноразовом захолаживании емкости автоцистерны следует ожидать [662] до 15 % потерь от объема емкости, причем захолаживание емкости требуется производить не реже 2 раз в год. Второй вид потерь водорода связан с несовершенством теплоизоляции криогенной емкости. Эти потери в сутки составляют 0,5 % от объема бака при вакуумной изоляции. Учитывая, что испарение водорода происходит непрерывно (цистерна не возвращается совершенно пустой, некоторое количество жидкого водорода остается для охлаждения), то для бака емкостью 4500 кг эти потери в год составят около 8200 кг. При каждой заправке автоцистерны будут потери, связанные с испарением первой порции водорода. Этот вид потерь

оценивается в 4 %, что при емкости 4500 кг составит около 180 кг. Кроме того, имеются потери, обусловленные необходимостью создания перепада давления между ожижителем и емкостью. Эти потери оцениваются в 1,5 %.

Данные, приведенные в разделе 10.3, показывают, что перевод наземного транспорта, в частности автомобильного, на водородное горючее уже в настоящее время технически возможен и целесообразен, особенно в больших городах. Масштабы использования водорода на наземном транспорте будут расти по мере уменьшения разницы в стоимости водорода и традиционных углеводородных топлив.

Железнодорожный транспорт. В настоящее время железнодорожный транспорт для перевозки жидкого водорода применяют довольно ограниченно. Потери при транспортировании составляют ту же величину, что и при автомобильных перевозках, так как железнодорожные цистерны отличаются от автоцистерн лишь емкостью. Для перевозки жидкого водорода отечественная промышленность выпускает железнодорожные цистерны ЖВЦ-100, рассчитанные на 7 т жидкого водорода; стоимость цистерны 250 тыс. руб. Технология транспортирования жидкого водорода на большие расстояния в настоящее время отработана.

Водный транспорт. До последнего времени жидкий водород на большие расстояния водным путем в танкерах не перевозили, но в США и других странах имеется достаточно большой опыт перевозки в танкерах сжиженного природного газа. В США созданы резервуары объемом до 1020 м³ под жидкий водород для транспортирования его водным транспортом. При этом возникает, как правило, необходимость в перевалочных базах в портах для передачи водорода с водного на наземный транспорт.

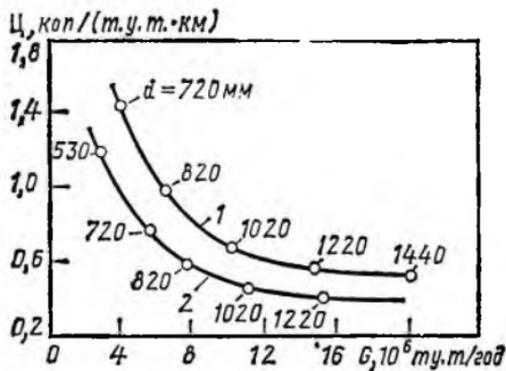
9.2.2. Трубопроводный транспорт

Этот вид транспортирования водорода в последнее время привлекает особое внимание.

Создание трубопроводных систем для водорода проблема не новая. Городские газопроводы начали эксплуатироваться с 1830 г., причем содержание водорода в транспортируемом газе доходило до 55 %, но это не вызывало каких-либо особых проблем. Наоборот, водород очень летуч и легок, поэтому незначительные утечки его через вентили не представляют серьезной опасности на линии. Водородная коррозия трубопроводов при обычных температурах и давлениях до 10 МПа, по имеющимся данным, незначительна [664]. В связи с этим трубопроводы для водорода, как правило, не требуют постоянного наблюдения и ревизии. Как показала ревизия старых водородных сетей, эксплуатируемых в течение 30 лет, в них не оказалось значительных коррозионных повреждений [44]. Однако газопроводный транспорт водорода имеет смысл лишь в том случае, когда потребление водорода настолько велико и регулярно, что оно в один-два года окупает строительство газопровода.

Для ряда целей в настоящее время находятся в эксплуатации газопроводы для водорода, работающие под давлением 0,5—3 МПа, а в некоторых случаях и выше. В США, ФРГ, Англии имеются промышленные водородопроводы (длиной до 300 км — ФРГ) для перекачки 100 %-ного водорода; некоторые из них эксплуатируются без аварий вот уже в течение

Рис. 9.3. Зависимость удельной стоимости C дальнего магистрального трубопроводного транспортирования газообразного водорода (1) и природного газа (2) от объема передаваемого газа G при начальном давлении 7,5 МПа и оптимальном диаметре трубопровода d [876]



более 30 лет [664—667]. Имеется широкий опыт создания распределительных сетей для водорода и его смесей с другими газами [565].

В Рурской области (ФРГ) протяженность трубопроводов для водорода в 1984 г. составляла 875 км (давление 2,5—3 МПа). В США в 1984 г. эксплуатировались трубопроводы для водорода длиной 200 км (давление 5 МПа) [668]. В ФРГ газопроводы, предназначенные для транспортирования природного газа, уже используются для передачи водорода на расстояние свыше 200 км. Стоимость транспортирования водорода по трубопроводу во много раз ниже стоимости подземной передачи электроэнергии, в несколько раз ниже стоимости передачи энергии по высоковольтным ЛЭП [29].

Хорошие перспективы использования и развития трубопроводного транспортирования определяют два твердо установленных факта: 1) транспортирование водорода по трубопроводу (в соответствующих энергетических эквивалентах) дешевле, чем электричества [449, 565, 669]; 2) пропускная способность водородопровода очень велика.

Типичный трубопровод диаметром 910 мм (избыточное давление в трубопроводе поддерживают в пределах 4,2—5,6 МПа, но иногда поднимают до 7 МПа) позволяет перекачивать в час такое количество природного газа, которое соответствует 1350 т у. т. Эквивалентное количество электроэнергии составит 11 000 МВт. Для сравнения можно указать, что энергетическая мощность такого трубопровода в 10 раз превышает мощность однопроводной воздушной электрической линии напряжением 500 кВ [538]. Стоимость доставки водорода по трубопроводу примерно на 30—50 % дороже, чем стоимость доставки природного газа (рис. 9.3) [538]. При этом предполагается, что для транспортирования водорода применяется оборудование того же типа, что и для транспортирования природного газа, а шаг компрессии составляет около 100 км. Стоимость распределения газообразного водорода крупным потребителям по локальным отводам от магистрали по длине отводов более 100 км и диаметрах отводных труб от 220 до 430 мм составляет от 2 до 7 коп (т у. т. км).

Трубопроводная сеть для водорода химического комбината в Хьюльсе (ФРГ) длиной 200 км работает под давлением 1,5 МПа, и по ней передают 50 000 м³ H₂/ч. Это соответствует по энергетическому эквиваленту примерно 100 000 т/год каменного угля [111].

Исследования возможности использования для распределения газообразного водорода систем, созданных для распределения природного газа,

показали [670]: 1) потери водорода из системы в 3—3,5 раза больше по объему потерь природного газа, но зато по теплоте сгорания водород превосходит его примерно в 3 раза, следовательно, энергетические потери в обоих случаях практически одинаковы, передача энергии сокращается всего на 10—20 %; 2) случаев самовоспламенения водорода при его просачивании через вентили, уплотнения за 6 месяцев эксперимента не обнаружено; 3) металлические материалы трубопроводов, уплотнений, используемые в системе пластмассы, резиновые материалы за 6 мес эксплуатации никаких изменений или повреждений не претерпели.

Исходя из физико-химических свойств водорода, оптимальное давление для его трубопроводного транспортирования составляет 14 МПа. Однако полагают [92], что для крупномасштабного трубопроводного транспорта более приемлемо давление 7—7,5 МПа.

В газопроводах низкого давления (0,1 МПа и ниже) скорость газа составляет 10 м/с, в газопроводах дальнего газоснабжения (давление до 7 МПа) она вдвое выше [44].

Удельная стоимость транспортирования газообразного водорода уменьшается с увеличением дальности. Так, при увеличении расстояния с 8 до 100 км удельная стоимость транспортирования водорода снижается со 100 до 9,1—11,6 коп./(т у. т. · км), т. е. на порядок (табл. 9.2). На рис. 9.4 [44] представлены соотношения между диаметрами трубопроводов, их пропускной способностью и дальностью транспортирования водорода. Скорость потока водорода при одинаковом диаметре трубопровода и одинаковом перепаде давления в 2,68 раза больше, чем у метана.

В таблице 9.3 приведены сравнительные данные по характеристикам транспортирования водорода и метана по трубопроводу. Стоимость трубопроводного транспортирования газообразного водорода в 1,5—2 раза превосходит стоимость такого же транспортирования природного газа (метана).

Мощность компрессора на трубопроводе определяется объемом сжатого газа, который по нему перекачивается. Поэтому компрессоры для водорода должны будут сжимать примерно в 3,8 раза больший объем газа и соответственно в 5,5 раза увеличится расход энергии на их привод [672].

Таблица 9.2. Стоимость трубопроводного транспортирования газообразного водорода при давлении 7 МПа [92, 671]

Показатель	Расстояние, км			
	8	16	100	800
Объем передаваемого водорода, 10^8 м ³ /год	0,11	0,11	13,5	29,0
Передаваемая мощность, 10^4 т у. т./год	0,39	0,39	49,0	104,0
Стоимость транспортирования (США, 1979 г.), долл/ГДж (руб/т у. т.)	0,42 (8,00)	0,77 (14,66)	0,48—0,61 (9,13—11,61)	1,06 (20,19)
Удельная стоимость транспортирования, коп/(т у. т. · км)	100	91	9,1—11,6	2,5

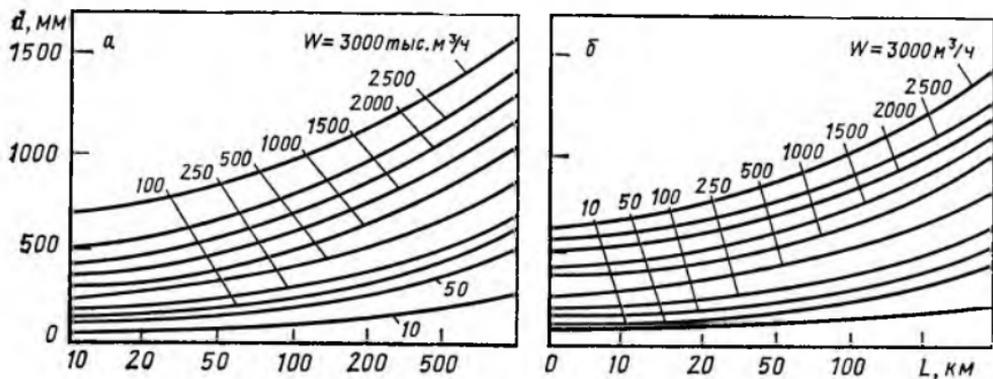


Рис. 9.4. Соотношения между диаметром трубопроводов d , их производительностью W и дальностью транспортирования водорода L при двух соотношениях давлений:

$a - P_1/P_2 = 1,35$ ($P_1 = 6,75$, $P_2 = 5,0$ МПа); $b - P_1/P_2 = 2,67$ ($P_1 = 6,75$, $P_2 = 2,5$ МПа)

В табл. 9.4 дано сравнение мощности компрессорных установок и стоимость компрессии водорода и метана (для условий ФРГ).

Стоимость криогенного трубопровода диаметром около 0,5 м с экранно-вакуумной изоляцией оценивается примерно в 520 руб/м. Эксплуатационные же расходы на транспортирование 1 т жидкого водорода по трубопроводу длиной 10 км составляют ≈ 216 руб.

Для транспортирования жидкого водорода могут быть использованы три типа трубопроводов: 1) неизолированные трубопроводы, укладываемые непосредственно в грунт; 2) трубопроводы, изолированные от внешней среды различными теплоизолирующими материалами; 3) трубопроводы с вакуумной изоляцией (с засыпкой порошкообразными изолирующими материалами). Для первой группы трубопроводов нужно будет решать проблемы, связанные с тепловым расширением вследствие замораживания грунта. Наиболее распространенными являются трубопроводы с вакуумной изоляцией.

При эксплуатации криогенных трубопроводов следует учитывать уменьшение их длины при охлаждении до эксплуатационной температуры. Так,

Таблица 9.3. Сравнительная характеристика трубопроводного транспортирования водорода и метана при одинаковых давлении и диаметре трубопроводов¹⁾

Показатель	H ₂	CH ₄
Скорость течения газа, м/с	25,6	10,0
Годовой расход:		
объемный, млрд. м ³	82,0	31,4
массовый, млн. т	6,9	21,0
энергетический, 10 ¹² кДж	837	1055

¹⁾ Сравнение дано для условий: длина трубопровода 1420 м; рабочее давление 7,5 МПа; расчетная температура 293 К; степень повышения давления в компрессорной станции 1,42; среднее расстояние между компрессорными станциями 150 км.

при охлаждении трубопровода до минус 235^С К (в момент пуска) длина его на каждые 100 м уменьшается: при использовании в качестве конструкционного материала никелевой стали — на 210 мм, хромоникелевой стали — на 330 мм и алюминия — на 460 мм. В связи с этим криогенный трубопровод обязательно должен иметь тепловые компенсаторы.

Для теплоизоляции трубопроводов применяют жесткий пенополиуретан, пеностекло, минеральную вату и защитные металлические кожухи с вакуумированием пространства между кожухом и трубопроводом. Наибольшее распространение при прокладке трубопроводов сжиженного газа получил жесткий пенополиуретан. Толщина изоляции, например, для трубопроводов сжиженных природных газов большого диаметра находится в пределах 150—250 мм.

Газораспределительная сеть газоснабжения водородом [44]. Транспортные системы для газоснабжения разделяются на сети дальнего и ближнего газоснабжения. Их протяженности для условий Европы относятся как 1 : 7 [44]. Местные сети газоснабжения работают на низких давлениях, при которых справедлива линейная зависимость между падением давления и расстоянием. Расчеты для метана и водорода показали, что при низких давлениях и небольших диаметрах трубопроводов транспортируемые объемы соответствуют плотностям газов. Поскольку при низких давлениях сжимаемостью газов можно пренебречь, то при одинаковом падении давления в трубопроводе переносится одинаковое количество тепла для обоих видов газов. В табл. 9.5 [44] дается сравнение в условиях транспортирования CH_4 и H_2 при низком давлении.

Очень важно подчеркнуть малые потери газа при транспортировании водорода по сравнению с потерями электроэнергии. Для электроэнергии эти потери составляют примерно 6,8 % от транспортируемого количества энергии. При этом наибольшая часть этих потерь падает на распределительные сети со средним и низким напряжением [44]. Обусловленные энергетической системой потери для электроэнергетики примерно в 5 до 13 раз выше по сравнению с потерями системы, основанной на природном газе или водороде.

При современных темпах развития энергетики примерно через каждые 10 лет происходит удвоение потребления электроэнергии, а потребление газа утраивается [44]. Следовательно, должна быть обеспечена достаточная гибкость сетей для обеспечения работы в условиях повышенной на-

Таблица 9.4. Сравнение мощности компрессорных установок и стоимости компрессии водорода и метана [44]

Показатель	H_2	CH_4
Соотношение удельной мощности компрессора к одинаковым показателям:		
объемной производительности, $\text{м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3 \text{CH}_4$	1,07	1
тепловому эквиваленту, ГДж $\text{H}_2/\text{ГДж CH}_4$	3,31	1
Соотношение стоимости компрессии:		
$\text{м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3 \text{CH}_4$	1,10	1
ГДж $\text{H}_2/\text{ГДж CH}_4$	3,24	1

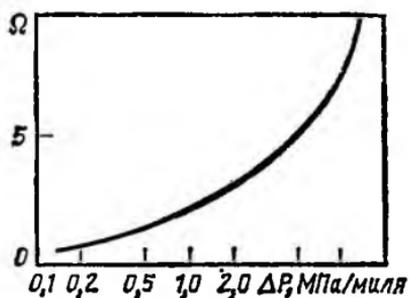


Рис. 9.5. Зависимость фактора повышения пропускной способности газопровода Ω от допустимого перепада давления ΔP при гарантированном давлении отбора 0,05 МПа

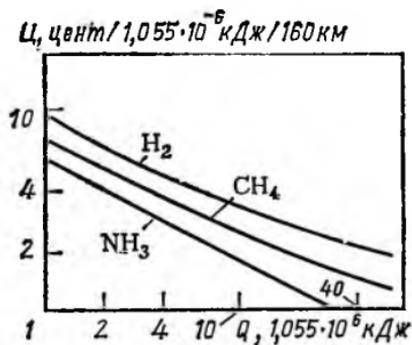


Рис. 9.6. Зависимость расходов ζ на транспортирование водорода, метана и аммиака от пропускной способности трубопровода Q

грузки. Однако такая гибкость электросетей невозможна, при таких изменениях нагрузки ее приходится менять. Наоборот, изменение нагрузок в газовых сетях не вызывает серьезных осложнений в их работе. Нагрузка газовой распределительной сети может быть без больших затрат увеличена в несколько раз. На рис. 9.5 [44] представлен график, показывающий рост пропускной способности сети с повышением давления в пределах области низкого давления. Как видно из графика, пропускная способность сети может вырасти в 5 и даже в 10 раз. Наряду с этим следует отметить более простое и легкое управление сетями газоснабжения по сравнению с сетями электроснабжения.

Сравнительная стоимость передачи энергии. Ряд расчетов показывает, что стоимость передачи водорода в расчете на единицу энергии будет примерно на 30—50 % выше (а иногда и еще больше), чем стоимость передачи эквивалентного количества природного газа [6, 111, 629, 667, 673]. Это относится к давлению 5—6 МПа. С ростом давления до 14 МПа и выше эта цифра снижается для водорода в более благоприятную сторону. На рис. 9.6 представлено сравнение удельных транспортных расходов на трубопроводный транспорт водорода, аммиака и природного газа [204]. Данные по сравнительной эффективности транспортирования водорода в условиях Советского Союза представлены в табл. 9.6.

Расчеты показали, что в то время как полезная мощность компрессорных станций при переходе с транспортирования природного газа на

Таблица 9.5. Сравнение транспортирования водорода и метана по сетям при низком давлении [44]

Показатель	CH ₄	H ₂
Транспортируемые объемы	1	2,82
Соответствующие значения транспортируемой энергии	0,35	1
	1	0,96
	1,04	1

Таблица 9.6. Удельные приведенные затраты (в руб/т у. т.) на транспортирование водорода и других энергоресурсов на различные расстояния [674]

Энергоресурс и условия транспортировки	Энергетическая мощность потока, млн. т у. т./год	Расстояние, км			
		1000	2000	3000	4000
Водород по трубопроводу $d = 2000$ мм	64	2,9	6,1	10,1	13,7
Природный газ по трубопроводу $d = 2000$ мм	66	1,9	4,0	6,5	8,9
Нефть по трубопроводу $d = 1020$ мм	67	0,4	0,8	1,2	1,6
Уголь по железной дороге при низшей теплоте сгорания кДж/кг:					
25 120	86	1,9	4,0	5,6	7,0
18 840	64	2,5	5,3	7,5	9,4
14 655	50	3,2	6,8	9,6	12,0
Электроэнергия:					
переменный ток	30	2,7	4,0	—	—
постоянный ток 1100 кВ	30	—	—	5,2	6,2

транспортирование водорода увеличивается примерно в 2,5 раза, удельные затраты на транспортирование водорода превышают соответствующие затраты на природный газ примерно на 50 % [674]. Это подтверждают приведенные ранее зарубежные литературные данные. И хотя зарубежные данные довольно разноречивы, все же они позволяют сделать вывод, что капиталовложения в трубопроводы и общая стоимость транспортирования водорода превышают подобные показатели по метану примерно на 30—50 %. Это видно и из табл. 9.7 [80] и ряда других расчетов [6, 8, 451, 673, 1015].

Сравнение эффективности передачи энергии. Сравняется транспортирование электроэнергии по высоковольтным линиям и газообразного водорода по трубопроводам. При определении сравнительной эффективности передачи энергии в форме водорода необходимо иметь в виду, что передача и распределение электричества составляет примерно 45 % его общей стоимости. Эта доля будет повышаться по мере того, как в связи с экологическими требованиями потребуется увеличивать протяженность подземных линий. Передача водорода в этом случае становится много дешевле уже на расстоянии около 20 км и еще дешевле на большие расстояния [675]. Развитие высоковольтных линий передач приводит к ряду экологических и экономических трудностей, связанных в первую очередь со значительными затратами земельных ресурсов на полосы отчуждения. Особенно велики эти трудности на плотно населенных территориях.

Кроме того, стоимость прокладки подземных кабелей обходится в 9—20 раз дороже, чем воздушных [538].

Как видно из табл. 9.8, трубопроводный транспорт газа имеет безусловное преимущество перед передачей электроэнергии. Связь между стоимостью вторичных источников энергии (электричество, водород) и дальностью их транспортирования представлена на рис. 9.7 [603]. График показывает, что при передаче на большие расстояния экономичнее первичные формы

Таблица 9.7. Затраты на транспортирование водорода и метана ¹⁾ [80]

Энергия, ГДж/с	Транспортируемый газ	Оптимальное расстояние между станциями км	Капитальные вложения		Транспортные расходы, долл./ГДж на 1000 км	H ₂ /CH ₄	
			в трубопровод, 10 ⁶ долл.	в компрессорные станции, ГДж/с		капитальные вложения	транспортные расходы
4,2	H ₂	500	242	42	5,15	1,44	1,36
	CH ₄	150	166	42	3,77	—	—
8,4	H ₂	500	190	42	4,10	1,43	1,40
	CH ₄	150	131	34	2,93	—	—
12,6	H ₂	500	163	42	3,56	1,42	1,39
	CH ₄	150	114	34	2,55	—	—
16,8	H ₂	500	145	42	3,22	1,39	1,38
	CH ₄	200	104	34	2,34	—	—

¹⁾ Длина трубопровода 1000 км, максимальное давление 6,5 МПа.

энергии преобразовывать не в электроэнергию, а в водород, который и передавать по трубопроводу [677]. Это подтверждается и другими расчетами. По данным журнала Nitrogen [673] стоимость передачи электроэнергии почти на порядок выше стоимости передачи природного газа и водорода [629, 678].

Если стоимость транспортирования водорода будет составлять даже 150—250 % от стоимости транспортирования по трубопроводам природного газа, то и в этом случае она будет в 4—5 раз дешевле передачи электричества. К тому же трубопроводный транспорт более надежен.

На рис. 9.8 [111] приведена стоимость транспортирования водорода и природного газа по сравнению со стоимостью передачи эквивалентных по энергосодержанию количеств электроэнергии по открытым электрическим

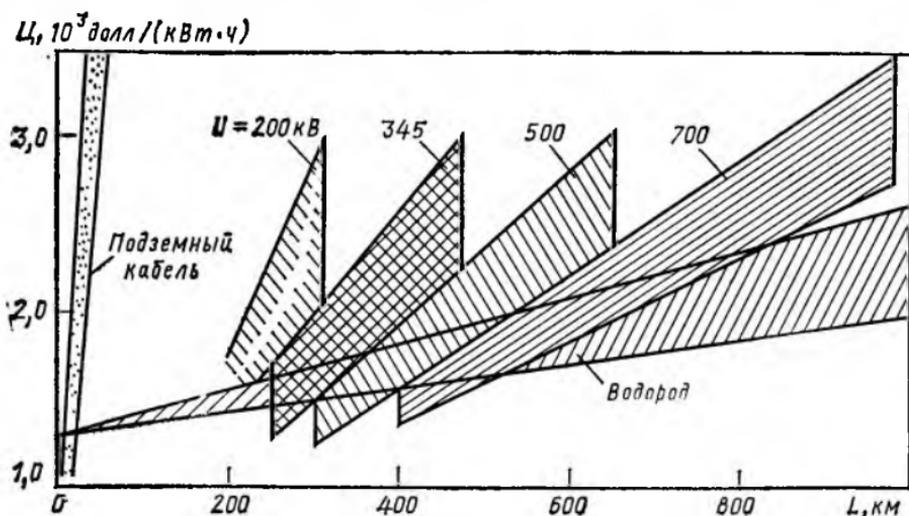


Рис. 9.7. Зависимость стоимости передачи энергии C по электрическим кабелям при заданном напряжении тока U и по водородопроводу от расстояния L

$C, \text{DM}/(\text{ГДж}\cdot 100\text{км})$

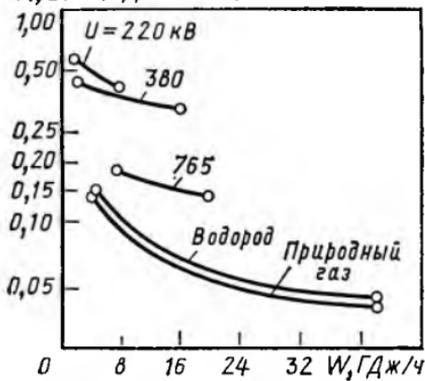


Рис. 9.8. Зависимость стоимости открытого способа передачи электроэнергии, водорода и природного газа (в одинаковых энергетических эквивалентах) C от передаваемой мощности W (U — напряжение тока)

сетям. В этом расчете не приняты во внимание капитальные вложения в щиты управления, трансформаторы промежуточных подстанций, так как они могут быть определены лишь при конкретном задании расстояния для передачи энергии [44].

В настоящее время действует следующее соотношение: эквивалентное по энергосодержанию транспортирование водорода для расстояний более 400 км экономичнее, чем наземная передача электроэнергии. По сравнению с подземной передачей электроэнергии транспортирование водорода экономичнее уже при расстояниях, превышающих 32 км [111]. В расчетах учтены и условия безопасности. Упомянем также и о потерях энергии. Передача водорода на расстояние 3000—4000 км по трубопроводам осуществляется с потерями энергии в пределах 4—5 %. Такие показатели существенно ниже достигнутых на самых современных ЛЭП [679].

В табл. 9.9 [680] и на рис. 9.9 показаны издержки на дальний транспорт различных видов энергии к местной подстанции, включая капитальные вложения, эксплуатационные и ремонтные затраты. Издержки даны в центрах/(т у. т. · км).

При всех обстоятельствах, как показывают данные различных исследователей, передача энергии по газопроводу в виде метана и водорода на большие расстояния (2—3 тыс. км) в 2—4 раза экономичнее передачи электроэнергии по линиям электропередач, не учитывая даже косвенной выгоды от сохранения для сельского хозяйства земель, входящих в зону отчуждения линий электропередач.

По данным [681] (цены 1973 г.), транспортирование водорода на расстояние примерно 500 км обошлось бы в 8 раз дешевле, чем передача электроэнергии на такое же расстояние по линиям высоковольтной передачи. Сопоставление данных США и ФРГ, которые довольно хорошо согласуются между собой, показывает, что при 5,25 МПа стоимость транспорти-

Таблица 9.8. Расходы на транспортирование различных форм энергии [676]

Вид транспорта	Мощность, $1,055 \cdot 10^{12}$ кДж/сут	Стоимость транспортирования, центы ($1,055 \cdot 10^6$ кДж/160 км)
Трубопроводный:		
природный газ	1,5	1,5—2,0
сжиженный природный газ	0,5	1,5—3,0
Танкеры (нефть)	—	0,5
Железнодорожный (уголь)	0,2	4,0—6,0
Электричество	0,1	7,0—14,0

Таблица 9.9. Издержки при транспортировании различных видов энергии [680]

Энергоноситель	Издержки
Издержки при дальнем транспортировании, центы (т. у. т. км)	
Метан по трубопроводу	1,34
Водород по трубопроводу	1,48
Электроэнергия по высоковольтным линиям электропередач	9,46
Бензин в танкерах	4,50
Издержки на местной подстанции, ¹⁾ центы (т. у. т. км)	
Метан по трубопроводу	1670
Водород по трубопроводу	1840
Электроэнергия по воздушной ЛЭП	7100
Бензин автоцистерной	1950
Издержки при ближнем транспортировании (100 км) [109], %	
Природный газ	100
Бензин в железнодорожных цистернах	327
Электроэнергия по линии высокого напряжения	711
Водород по трубопроводу	112

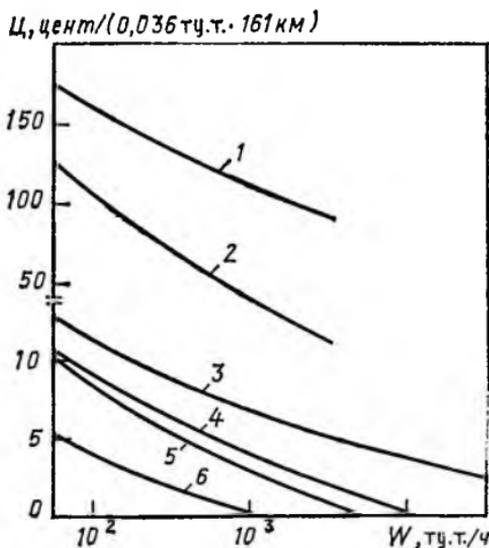
¹⁾ Включены капиталовложения, эксплуатационные расходы и расход на ремонт.

рования водорода лежит в пределах 7,4—12,3 цента при передаче $4,2 \cdot 10^6$ кДж на расстояние 100 км [682]. Передача эквивалентного количества электроэнергии на это расстояние при помощи воздушных ЛЭП переменного тока обойдется в 91,5 цента, а для ЛЭП постоянного тока эта цифра гораздо выше.

Из-за больших изменений в потребности на электрическую энергию и невозможности хранения больших ее количеств энергетические возможности электростанций часто используются не более чем на 50 % установленной мощности [8]. Поскольку хранение водорода возможно в любых количествах и в любое время, то

Рис. 9.9. Зависимость стоимости транспортирования энергии C от передаваемой мощности W :

1—электроэнергия (по подземному кабелю); 2—электроэнергия (по наземному кабелю); 3—водород; 4—метан; 5—аммиак; 6—нефть



энергетические возможности системы, базирующейся на водороде, могут использоваться практически на 100 %. Указывается [675], что при соответствующем распределении хранилищ водорода передаточная система может быть создана на мощности примерно в 3—4 раза большей, чем это позволяют современные линии электропередач. Имея в виду топливные элементы, работающие на водороде, выдвигают проекты замены городских электрических сетей топливными элементами в каждом доме.

Это важно и с точки зрения защиты окружающей среды. Комбинация электролизера, системы хранения водорода и водородо-кислородного топливного элемента является наиболее перспективным методом хранения энергии. Если считать, что современные электролизеры имеют КПД примерно 85 %, а водородно-кислородные топливные элементы 60 %, тогда КПД общей системы составит 51 %. Такой же КПД обеспечивают водородно-кислородные газовые турбины. Но если КПД электролизеров будет близок к 100 %, а КПД топливных элементов в будущем может достигнуть 70 %, то общий КПД такой системы хранения энергии может достигнуть 70 % [683].

Выдвигается идея использования существующих газопроводов природного газа для транспортирования водорода. При этом отмечается, что потребуется лишь увеличение мощности компрессорных станций. Использование действующей сети газопроводов является существенной составляющей в новой «водородной экономике». Сеть газопроводов только в США имела в 1974 г. общую протяженность 400 тыс. км. Проявляется тенденция к росту оптимальных диаметров водородопроводов по сравнению с трубопроводами для природного газа (в расчете на транспортирование одинакового количества энергии), а для насосных станций характерна возможность располагать их на более отдаленных дистанциях, чем в случае природного газа. Трубопроводный транспорт водорода необходим в промышленности для обеспечения бесперебойной работы нефтеперерабатывающих заводов, заводов синтеза аммиака и метанола. Химический завод в Хьюльсе (ФРГ) начиная с 1954 г. успешно эксплуатирует водородный трубопровод диаметром до 300 мм [626, 664]. Имеются такие трубопроводные системы в штате Техас (США).

Фирмой Air Products Ltd. построена установка для получения водорода суммарной мощностью 710 тыс. м³/сут. Эта установка по трубопроводному транспорту (диаметр трубопроводов 100—300 мм) бесперебойно снабжает водородом и оксидом углерода 8 потребителей. Общая протяженность трубопровода 80 км, сеть в 1974 г. увеличилась до 200 км, рабочее давление в сети 0,35—5,6 МПа [202, 684, 685] в зависимости от требований потребителя. Предполагается создание таких систем во Франции. В Англии такая сеть существует у реки Тис.

Повышение до 37 и даже до 50 % содержания водорода в природном газе не требует серьезной реконструкции газопроводов. Трубы прокладывают в земле, причем трассы прокладки имеют наземную маркировку.

В настоящее время газовая промышленность подготовлена к приему водорода и его смесей с другими горючими газами. Она располагает сетью газопроводов со значительно большей энергопередающей мощностью, чем в случае электрических сетей [43]. Трубопроводный транспорт водорода обладает еще и тем преимуществом перед передачей электроэнергии, что во-

дород легко накапливать и хранить в подземных и наземных хранилищах под давлением и передавать по газопроводам потребителям по их требованию в определенное, заданное время и в дозированных количествах.

Благодаря тому что газопроводы природного газа фактически могут служить неограниченное время и могут быть в любое время использованы для транспортирования водорода и его смесей, большинство условий, которые понадобятся в будущем для распределения водорода, к настоящему времени уже созданы. Водород может стать самым дешевым способом передачи значительных количеств энергии на далекие расстояния (3—5 тыс. км).

9.3. ХРАНЕНИЕ ЖИДКОГО ВОДОРОДА

Такая система хранения представляет значительный интерес в силу высокой объемной концентрации водорода. Жидкий водород эквивалентен газообразному сжатою до 170 МПа, его хранят в специальных резервуарах и емкостях.

Среди многих уникальных свойств водорода, которые важно учитывать при его хранении и транспортировании в жидком виде, одно является особенно важным. Водород в жидком состоянии находится в узком интервале температур: от точки кипения 20 К до точки замерзания 17 К, когда он переходит в твердое состояние. Если температура поднимается выше точки кипения, водород мгновенно переходит из жидкого состояния в газообразное.

Чтобы не допустить местных перегревов, сосуды, которые заполняют жидким водородом, следует предварительно охладить до температуры, близкой к точке кипения водорода, только после этого можно заполнять их жидким водородом. Для этого через систему пропускают охлаждающий газ, что связано с большими расходами водорода на захлаживание емкости.

Переход водорода из жидкого состояния в газообразное связан с неизбежными потерями от испарения. Стоимость и энергосодержание испаряющегося газа значительны. Поэтому организация использования этого газа с точки зрения экономики и техники безопасности необходима [201]. По условиям безопасной эксплуатации криогенного сосуда необходимо, чтобы после достижения максимального рабочего давления в емкости газовое пространство составляло не менее 5 %. Данные табл. 9.10 показывают, что степень наполнения емкости с ростом давления существенно снижается.

К резервуарам для хранения жидкого водорода предъявляют ряд требований: 1) конструкция резервуара должна обеспечивать прочность и надежность в работе, длительную безопасную эксплуатацию; 2) расход жидкого водорода на предварительное охлаждение хранилища перед его заполнением жидким водородом должен быть минимальным; 3) резервуар для хранения должен быть снабжен средствами для быстрого заполнения жидким водородом и быстрой выдачи хранимого продукта.

В США для хранения значительных количеств жидкого водорода используют сферические резервуары емкостью 340 и 900 м³ с вакуумно-порошковой изоляцией [35]. При хранении жидкого водорода в резервуаре емкостью 340 м³ (толщина изоляции 75 см) потери продукта от испарения составляют 0,13 % в сутки [35]. Общий объем хранилищ для жидкого водорода эквивалентен двухсуточной потребности в жидком водороде.

Таблица 9.10. Плотность жидкого водорода и степень наполнения емкости при различном (абсолютном) давлении [686]

Давление, МПа	Температура кипения, К	Плотность жидкого водорода, кг/м ³		Степень наполнения сосуда, %	Давление, МПа	Температура кипения, К	Плотность жидкого водорода, кг/м ³		Степень наполнения сосуда, %
		истинная	с учетом газового пространства				истинная	с учетом газового пространства	
0,10	20,1	71,2	—	100	0,70	28,8	57,0	54,1	75,9
0,15	21,5	69,4	65,9	92,5	0,80	29,6	55,0	52,2	73,3
0,20	22,6	67,9	64,5	90,6	0,90	30,4	52,8	50,1	70,3
0,25	23,6	66,5	63,2	88,8	1,00	31,1	50,4	47,9	67,2
0,30	24,4	65,3	62,0	87,0	1,10	31,8	44,1	42,0	59,1
0,40	25,8	63,0	59,8	84,0	1,20	32,7	38,2	36,2	50,8
0,50	27,0	61,0	57,9	81,3	1,32	33,0	29,9	28,4	39,9
0,60	27,9	59,0	56,0	78,7					

Емкости хранилищ могут достигать 3800—5300 м³. Агрегаты для сжижения водорода могут иметь мощность порядка 227 т/сут [201]. Для хранения небольших количеств жидкого водорода применяют резервуары емкостью 0,15 м³, потери жидкого водорода в них составляют 3 % в сутки [687, 708].

Главная часть криогенной системы хранения водорода — теплоизолированные сосуды, масса которых примерно в 4—5 раз меньше на 1 кг хранимого водорода, чем при баллонном хранении под высоким давлением. В криогенных системах хранения жидкого водорода на 1 кг водорода приходится 6—8 кг массы криогенного сосуда, а по объемным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 МПа [658].

Жидкий водород в больших количествах хранят в специальных хранилищах объемом до 5000 м³ [567]. Однако нет принципиальных технических трудностей для хранения еще больших объемов жидкого водорода вплоть до 50 000 м³ [205]. Крупное шарообразное хранилище для жидкого водорода объемом 2850 м³ имеет внутренний диаметр алюминиевой сферы 17,4 м [203]. В США разработаны и эксплуатируются стационарные емкости для жидкого водорода вместимостью до 5000 м³; транспортные емкости для перевозки на баржах — до 1000 м³, для перевозки по железной дороге — до 150 м³, для перевозки автомобильным транспортом — до 90 м³. Суточные потери жидкого водорода в крупных стационарных емкостях не превышают 0,03 %, в транспортных (с объемом около 60 м³) — 0,3 % и емкостях объемом — 5—6 м³ — 1,5 % [203].

Жидкий водород является ракетным горючим, поэтому в космонавтике накоплен опыт хранения жидкого водорода в очень крупных масштабах. Например, на мысе Кеннеди сооружен танк для хранения жидкого водорода, имеющий емкость 3500 м³ жидкого водорода, что эквивалентно 11 млн. кВт·ч электроэнергии [43]. При ракетном центре в Неваде (США) построены вакуумированные и изолированные перлитом дьюары для хранения жидкого водорода емкостью до 2000 м³. Потери водорода за счет испарения из этих сосудов составляют 0,05 % в сутки. Построены емкости

для хранения жидкого водорода объемом до 3500 м³ с испаряемостью 0,03 % в сутки. В таких сосудах водород может храниться до 5 лет. Стоимость сооружения таких установок составляет 2 долл. за 3,8 дм³ [688]. Для хранения жидкого водорода могут быть построены сосуды емкостью 20 000—40 000 м³ и даже более.

На рис. 9.10 приведена зависимость стоимости оборудования стационарного хранилища для жидкого водорода от объема хранимого водорода в пересчете на т. у. т. [92] в долларах США (цены 1976 г.); анализ выполнен институтом электроэнергетики США. Полные затраты на содержание хранилища составляют 130—160 % стоимости оборудования, а затраты на обслуживание — около 1—5 % полной стоимости хранилища в год.

При использовании многослойной изоляции обеспечивается хранение жидкого водорода с потерями не более 10 % в год [689]. Хранилища жидкого водорода для сокращения потерь продукта снабжаются системой обратной конденсации или устройствами, позволяющими использовать образующийся при хранении газообразный водород, например, газонаполнительными станциями.

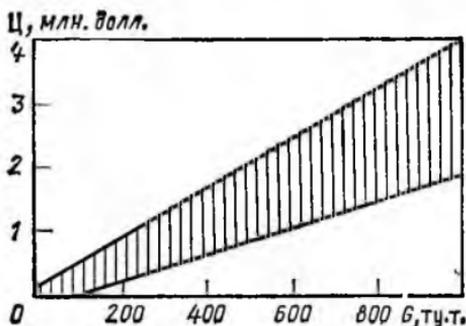
Наиболее распространенный метод слива жидкого водорода из хранилищ — передавливание его газообразным гелием, парами водорода, получаемыми в испарителе [700]. Трубопроводы и арматура на стационарных хранилищах жидкого водорода снабжены теплоизоляцией.

Обычно система длительного хранения жидкого водорода состоит из собственно хранилища и холодильной машины, которая компенсирует теплоприток в хранилище. Такая система может быть как стационарной, так и транспортируемой [162, 691—694, 701—704, 706]. При хранении жидкого водорода вместо газообразного следует иметь в виду, что энергия на ожигение, составляет 22 % от энергии, расходуемой на его получение электролизом воды [705].

При хранении жидкого водорода необходимо учитывать, что при ожигении водорода образуются две модификации: орто- и пара-водород в соотношении примерно 3 : 1. При сжижении водорода до низкой температуры (20 К) необходимо проводить каталитическую конверсию орто-водорода в его более стабильную пара-форму до состояния равновесия (99,8 % пара-формы), чтобы избежать спонтанного установления равновесия в самом жидком водороде, сопровождающегося выделением тепла (1675 кДж/моль) и сильным испарением сжиженного водорода. Транспортные танки или хранилища наполняют высокообогащенным (95 %) пара-водородом.

В настоящее время для хранения жидкого водорода в больших количествах применяют стационарные резервуары четырех основных типов: 1) металлические с вакуумной изоляцией различных модификаций; 2) металлические с газонаполненной изоляцией; 3) железобетонные; 4) льдогрунтовые.

Рис. 9.10. Зависимость стоимости оборудования стационарного хранилища для жидкого водорода C от его емкости G (в пересчете на т. у. т., емкость по водороду)



Металлические резервуары с вакуумной изоляцией. Резервуары такого типа размером от 1 до 3200 м³ нашли наиболее широкое применение для хранения водорода. Теплоизоляция обеспечивается использованием порошкового материала, помещенного в отвакуумированную до 10⁻²—10⁻³ Па рубашку. Если используется экранно-вакуумная изоляция, то в изоляционной полости создается разрежение до 10⁻²—10⁻³ Па.

Для резервуаров с вакуумной изоляцией характерны: малые теплопритоки извне; высокая надежность; относительно высокое рабочее давление во внутреннем сосуде. Эти резервуары сложны конструктивно и дороги в изготовлении (≈ 1000 руб/м³) [707].

Металлические резервуары с газонаполненной изоляцией. Наземные резервуары такого типа нашли достаточно широкое применение в зарубежной практике. Это объясняется тем, что они опробованы при хранении сжиженных природных газов (СПГ), обладают высокой степенью надежности, обеспечивают высокую герметичность и имеют хорошие технико-экономические показатели.

За рубежом находятся в эксплуатации резервуары объемом от 10 000 до 48 000 м³ (Гаврская база, Бирмингам — США). В Советском Союзе разработаны проекты металлических резервуаров объемом от 10 000 до 100 000 м³. Техничко-экономические расчеты показали, что удельная стоимость таких резервуаров находится в пределах 100—70 руб./м³.

Железобетонные резервуары. В настоящее время они еще не получили широкого распространения. В СССР разрабатываются проекты подземных железобетонных резервуаров для криогенных жидкостей. Наземное железобетонное хранилище объемом 51 000 м³ эксплуатируется в Феликстоу (Англия).

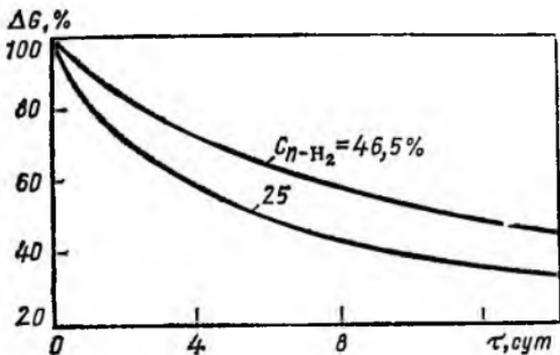
Льдогрунтовые резервуары. Также резервуары для хранения криогенных жидкостей стали применять с 1960 г. Такое хранилище для метана объемом 38 000 м³ с 1965 г. эксплуатируется в порту Арзев (Алжир); на острове Канви (Англия) сооружается хранилище из 4 резервуаров по 21 000 м³ каждый. Несколько хранилищ для СПГ предполагалось построить в США в 1965—75 гг.

Таблица 9.11. Влияние типа теплоизоляции металлического резервуара на потери жидкого водорода¹⁾ [662]

Показатель	Тип изоляции ²⁾			
	А	В	С	Д
Толщина теплоизоляции, см	21,6	21,6	144,5	91,5
Потери холода, кДж/ч	755 000	755 000	757 000	8650
Испарение Н ₂ за сутки, %	0,95	0,95	0,97	0,015
Стоимость, млн. дол.:				
испарившегося Н ₂ за год	2,42	2,42	2,47	0,039
хранилища	2,75	3,00	3,54	7,20

¹⁾ Емкость 3266 т, стоимость жидкого водорода 220 дол./т, в ценах 1968 г. ²⁾ А — одинарная стенка с наружной пенополиуретановой изоляцией; В — одинарная стенка с внутренней пенополиуретановой изоляцией; С — двойные стенки с порошкообразной засыпкой и продувкой; Д — двойные стенки с порошкообразной засыпкой и вакуумированием.

Рис. 9.11. Зависимость потерь водорода $\Delta G = (G_0 - G)/G_0$ от продолжительности хранения τ при двух значениях содержания пароводорода C_{n-H_2} .



В табл. 9.11 приведены данные о влиянии типа теплоизоляции на потери жидкого водорода [662]. Из приведенных данных следует, что резервуар для хранения жидкого водорода каждого типа имеет свои преимущества и недостатки. Наименьшую стоимость имеют металлические резервуары с газонаполненной изоляцией и железобетонные резервуары большого объема (от 150 до 50 руб./м³). Резервуары этих двух типов в настоящее время являются наиболее перспективными для хранения жидкого водорода.

Для металлических резервуаров большое значение имеет тип изоляции. Как показали сравнительные расчеты, результаты которых приведены в табл. 9.11, использование более совершенной теплоизоляции позволит уменьшить потери водорода от испарения с 0,95 до 0,015 %.

За год потери водорода из резервуара емкостью 3266 т в стоимостном выражении могут сократиться с 2,42 до 0,039 млн. долл. Следует отметить, что, если в первом случае стоимость хранилища составляет 2,75 млн. долл., то во втором — она достигает 7,2 млн. долл. Однако эти повышенные затраты примерно за два года эксплуатации будут компенсированы за счет уменьшения потерь водорода от испарения.

Исследования испаряемости нормального жидкого водорода, содержащего по объему 25 % $n-H_2$ и жидкого водорода, содержащего 92 % $n-H_2$, показали, что после суток хранения потери от испарения у нормального водорода составили 20 %, после 4 суток — 42 %, а после 7 суток — 50 %. Для водорода, содержащего 92 % $n-H_2$, эти потери через 4 и 7 сут соответственно составили 5 и 8 % (об.). На рис. 9.11 приведены также данные о потерях водорода при хранении при двух начальных содержаниях $n-H_2$.

9.4. СРЕДСТВА И УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ЖИДКОГО ВОДОРОДА

Исходя из опыта космонавтики, могут быть созданы транспортные системы для жидкого водорода с высокими показателями по относительной массе жидкого водорода. При применении легких и высокопрочных сплавов на основе алюминия и титана величина этого показателя может достигать 14—18 %, а специальные ракетные криогенные баки для жидкого водорода с многослойной изоляцией толщиной 10 мм имеют удельную массу 100—150 г/дм³, что соответствует примерно 0,4—0,7 массовых долей. Многослойная суперизоляция в сочетании с тепловыми экранами и вакуумированием изолирующего объема сосудов для жидкого водорода позволяют снизить потери водорода при транспортировании и хранении до 1,0—0,8 % в сутки [686, 708].

В США разработаны и находятся в эксплуатации линии передачи жидкого водорода по трубопроводам. Такие сварные трубопроводы из нержавеющей стали имеют вакуумную изоляцию [201]. Их проходное сечение диаметром 0,05—0,5 м обеспечивает производительность до 180 м³ водорода в минуту. Расстояния для передачи жидкого водорода составляют несколько километров.

Los-Alamos Scientific Laboratories (США) в пределах ракетной программы провела значительные эксперименты по транспортированию как малых, так и больших количеств жидкого водорода [688]. Был накоплен значительный опыт по перекачке жидкого водорода по линиям диаметром до 500 мм и длиной до километра. Давления на этих линиях достигали 15 МПа. Для потоков до 10 дм³/мин используют поршневые насосы (до 15 МПа), для более мощных потоков при более низких давлениях — центробежные насосы. При транспортировании жидкого водорода по трубопроводам следует учитывать возможность их использования для прокладки линии электропередачи с помощью криогенных сверхпроводящих кабелей [547]. Здесь возможно будет получен новый экономический эффект. Имеются сведения о проекте передачи жидкого водорода по криогенному трубопроводу на расстояния до 100 км. В настоящее время изучается возможность создания водородных криогенных линий из труб диаметром 50 мм с внешним кожухом, по которому будет течь жидкий азот, производительностью по жидкому водороду 60 т/сут. [675]. В качестве материала для сверхпроводящего кабеля (омываемого водородом) используют сплавы из ниобия и олова 80 % Nb + 20 % Sn, которые при 18,5 К (температура кипения водорода 20,3 К) имеют удельное сопротивление 10^{-12} Ом/см.

Таблица 9.12. Стоимость транспортирования жидкого водорода [92]

Вид транспорта	Расстояние, км	Объем единичной перевозки, м ³ Н ₂	Стоимость перевозки, руб/т у. т.	Удельная стоимость перевозки, руб/(т у. т · км)
Автомобильный	16	59	2,38	0,15
	40	59	3,99	0,10
	50	42	6,72	0,13
	80	59	6,65	0,08
	160	59	11,83	0,07
	240	59	17,08	0,07
	320	59	22,33	0,07
	500	42	33,60	0,07
Железнодорожный	50	107	6,72	0,13
	80	190	6,62	0,08
	160	190	7,52	0,05
	240	190	8,03	0,03
	320	190	8,39	0,03
	500	107	16,80	0,04
Речной и каботажные морские перевозки	1 600	190	14,55	0,01
	500	4 400	8,82	0,02
Дальний морской	8 900	130 000	33,60	0,004
	19 500	130 000	159,60	0,008

Для транспортирования жидкого водорода на большие расстояния созданы и работают автотранспортные и железнодорожные цистерны полезным объемом 40—125 м³ жидкого водорода с многослойной изоляцией толщиной не менее 2,5 см. Потери жидкого водорода в таких цистернах составляют 0,26—0,5 % в сутки.

Водным путем жидкий водород, как и сжиженный природный газ, можно транспортировать в криогенных танкерах. В США разработаны специальные баржи емкостью 900 м³, в которых поддерживают температуру 19,16 К [709, 688]. Жидкий водород из резервуаров сливают самотеком, перекачиванием или при помощи центробежных насосов погружного или выносного типа с изолированными подшипниками [710]. Железнодорожные цистерны оборудуют трубами большого диаметра для быстрого слива и налива жидкого водорода. Скорость перекачивания водорода из цистерны составляет 1100 дм³/мин, причем потери водорода для цистерны емкостью 107 м³ составляют 2,6 %. В такой цистерне водород перевозят с открытым вентилем сброса газа. За 9 дней транспортирования давление в цистерне увеличивается незначительно [709]. Транспортирование водорода в жидком виде составляет 1/10 стоимости передачи электроэнергии [688]. В табл. 9.12 [92] представлена, ориентировочно, стоимость транспортирования жидкого водорода различными видами транспорта.

9.5. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА В ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ

Преимущества хранения и транспортирования водорода в форме аммиака, метанола, этанола на дальние расстояния состоят в высокой плотности объемного содержания водорода. Например, в жидком аммиаке 1 : 1328. Однако в этих формах хранения водорода среда хранения используется однократно. Температура сжижения аммиака 239,76 К, критическая температура 405 К, так что при нормальной температуре аммиак сжижается при давлении 1,0 МПа и его можно транспортировать по трубам и хранить в жидком виде. Основные соотношения приведены ниже:

$$1 \text{ м}^3 \text{ H}_2 (\text{г}) \approx 0,66 \text{ м}^3 \text{ NH}_3 \approx 0,75 \text{ дм}^3 \text{ H}_2 (\text{ж});$$

$$1 \text{ т NH}_3 \approx 1975 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 658 \text{ м}^3 \text{ N}_2 - 3263 \text{ МДж};$$



В диссоциаторах для разложения аммиака (крекерах), которое протекает при температурах примерно порядка 1173—1073 К и атмосферном давлении, используется отработанный железный катализатор для синтеза аммиака. Для получения 1 кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака. Что касается затрат тепла на диссоциацию аммиака при использовании этого тепла со стороны, то теплота сгорания полученного водорода может до 20 % превосходить теплоту сгорания использованного в процессе разложения аммиака. Если же для процесса диссоциации используется водород, полученный в процессе, то КПД такого процесса (отношение теплоты полученного газа к теплоте сгорания затраченного аммиака) не превышает 60—70 %. Общая технологическая схема разложения аммиака с получением водорода представлена на рис. 9.12 [44].

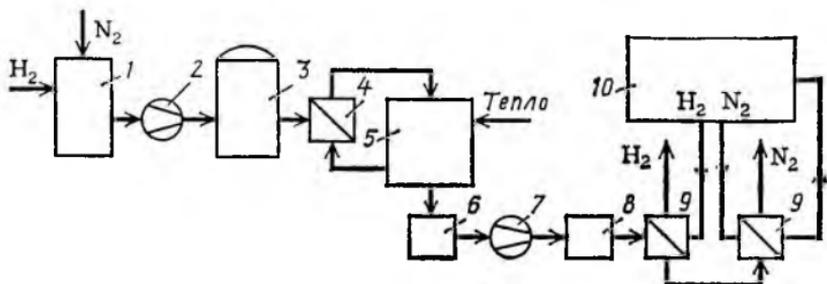


Рис. 9.12. Схема установки разложения аммиака для получения водорода (на схеме условно показан комплекс получения и транспортирования аммиака на большие расстояния):

1—установка синтеза NH_3 ; 2—компрессор для дальнего транспортирования NH_3 ; 3—хранилище для NH_3 ; 4—испаритель жидкого NH_3 ; 5—реактор для крекинга NH_3 (940—1020 К) на железном катализаторе; 6—предварительный холодильник; 7—компрессор; 8—емкость сжатой азотно-водородной смеси; 9—теплообменник; 10—ожижитель (отделение H_2 от N_2)

Расчеты по транспортированию $100\,000\text{ м}^3\text{ H}_2/\text{ч}$ (эквивалентно $75,3\text{ м}^3/\text{ч}$ жидкого аммиака) на расстояние 100 км показали, что для этого достаточно трубопровод диаметром 260 мм при давлении в том и другом случае 6,75 МПа (для аммиака 150 мм). Но экономия достигается не столько на стоимости трубопровода (примерно в два раза), сколько на энергетических затратах, связанных с передачей молекулярного водорода и водорода в форме аммиака. При КПД компрессора 75 % (для обоих случаев), компрессор для сжатия указанного количества водорода требует установочной мощности 1313 кВт, в то время как компрессор для аммиака (для эквивалентного количества водорода) лишь 53,7 кВт [44]. Как показано на рис. 9.13 [44] выигрыш в стоимости передачи аммиака появляется только при транспортировании на дальние расстояния, свыше 1600 км, так как при этом приходится учитывать расходы на синтез аммиака и его разложение, которые вместе составляют примерно около 4 пфен/ $\text{м}^3\text{ H}_2$.

Но экономичность передачи аммиака вместо молекулярного водорода меняется, если учитывать стоимость хранения водорода, например в жидком виде. Аммиак в жидком виде при нормальном давлении можно хранить при 240 К. Для хранения жидкого аммиака при температуре 300 К необходимо давление в хранилище порядка 1 МПа, но хранилище большого объема экономично сооружать для давления порядка 0,05 МПа.

Представление о соотношении капитальных вложений в строительство хранилищ для

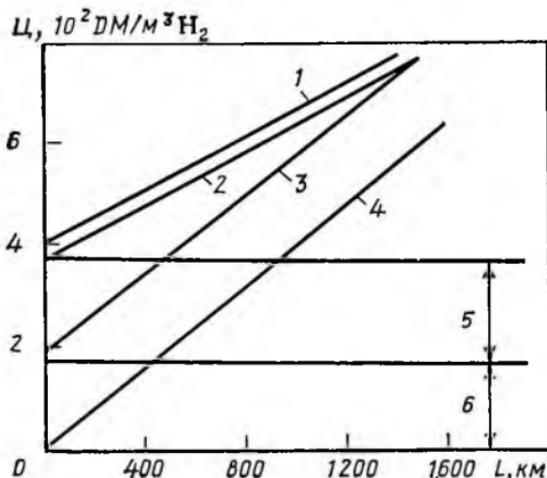
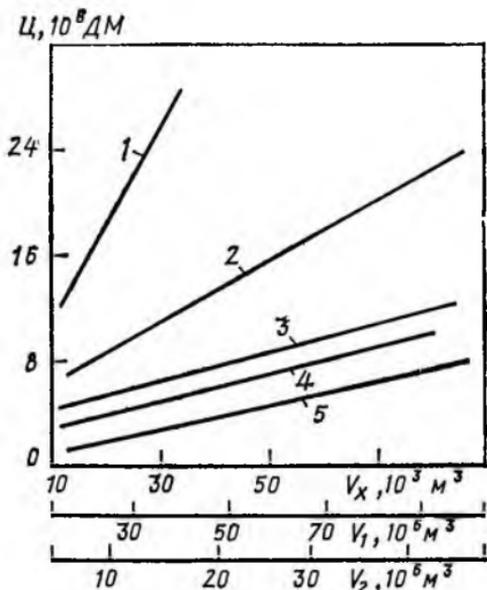


Рис. 9.13. Зависимость стоимости транспортирования водорода и аммиака C от расстояния L :

1—передача NH_3 с десятью промежуточными станциями; 2—передача NH_3 ; 3—передача H_2 с пятнадцатью промежуточными станциями; 4—передача H_2 ; 5—стоимость синтеза NH_3 (на $1\text{ м}^3\text{ H}_2$); 6—стоимость разложения NH_3 на $1\text{ м}^3\text{ H}_2$)

Рис. 9.14. Зависимость стоимости хранилищ для водорода и метана C от объема хранилища V_x :

1—хранилище для жидкого H_2 ; 2—наземное хранилище для жидкого CH_4 ; 3—подземное хранилище для жидкого CH_4 ; 4—наземное хранилище для хранения водорода в форме жидкого NH_3 ; 5—подземное хранилище для хранения водорода в форме жидкого NH_3 (V_1 —содержание H_2 в форме NH_3 ; V_2 —содержание CH_4)

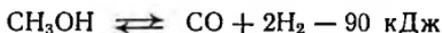


различных жидких горючих в зависимости от объема хранилища можно получить из данных, приведенных на рис. 9.14 [44]. Экономия при сооружении хранилищ для жидкого аммиака составляет примерно 35 % по сравнению с хранилищем для жидкого метана. Для хранения $120 \cdot 10^6 \text{ м}^3$

H_2 требуется объем хранилища для аммиака примерно $9 \cdot 10^4 \text{ м}^3$ [44]. Хранение 1 м^3 водорода в форме аммиака на 50 % дешевле его хранения в форме жидкого водорода.

Использование метанола в качестве сырья для получения водорода и восстановительных газов позволяет сократить расходы на транспортирование и хранение водорода. Затраты на получение водорода из метанола на 20 % ниже, чем из сжиженного природного газа [711].

Водород из метанола ($1 \text{ кг } H_2$ из $5,33 \text{ кг } CH_3OH$) может быть получен по двум схемам: либо методом каталитического разложения:



с последующей каталитической конверсией CO , либо каталитической паровой конверсии в одну стадию:



Обычно для процесса используют цинк-хромовый катализатор синтеза метанола. Процесс протекает при $573\text{—}673 \text{ К}$. Метанол можно использовать как горючее для процессов конверсии. В этом случае КПД процесса получения водорода составляет $65\text{—}70 \%$ (отношение теплоты полученного водорода к теплоте сгорания затраченного метанола); если теплота для процесса получения водорода подводится извне, теплота сгорания водорода, полученного методом каталитического разложения, на 22 %, а водорода, полученного методом паровой конверсии, на 15 % превосходят теплоту сгорания затраченного метанола.

К сказанному следует добавить, что при создании энерго-технологической схемы с использованием отходящего тепла и применения водорода, полученного из метанола, аммиака или этанола, можно получить КПД процесса более высокий, чем при использовании указанных продуктов как синтетических жидких горючих. Так, при прямом сжигании метанола и газотурбинной установке КПД составляет 35 %, при проведении же за счет тепла отходящих газов испарения и каталитической конверсии метанола и

сжигания в ГТУ смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ КПД возрастает до 41,30 %, а при проведении паровой конверсии и сжигания полученного водорода — до 41,9 % [92]. Подобные соотношения характерны и для использования этих аккумуляторов водорода в автотранспорте вместо их прямого сжигания.

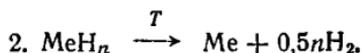
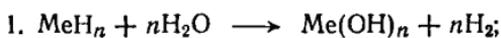
9.6. ГИДРИДНАЯ СИСТЕМА ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

9.6.1. Общая характеристика гидридной системы хранения

Обычно принятые методы хранения и транспортировки водорода в газообразном состоянии и жидком виде для многих областей его использования не могут считаться безупречными. Альтернативой обычным методам хранения водорода является его хранение в форме гидридов металлов, интерметаллических соединений, органических гидридов [680].

В случае хранения водорода в гидридной форме отпадает необходимость в громоздких и тяжелых баллонах, требуемых при хранении газообразного водорода в сжатом виде, или сложных в изготовлении и дорогих сосудов для хранения жидкого водорода. При хранении водорода в виде гидридов объем системы уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с объемом хранения в баллонах [245]. Упрощается транспортирование водорода. Отпадают расходы на конверсию и сжижение водорода.

Водород из гидридов металлов (MeH_n) можно получить по двум реакциям: гидролиза (1) и диссоциации (2):



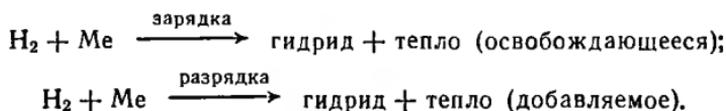
Методом гидролиза можно получать вдвое больше водорода, чем его находится в гидриде. Однако этот процесс практически необратим. Метод получения водорода термической диссоциацией гидрида дает возможность создать аккумуляторы водорода, для которых незначительное изменение температуры и давления в системе вызывает существенное изменение равновесия реакции образования гидрида (сорбция водорода металлом — диссоциация гидрида).

Стационарные устройства для хранения водорода в форме гидридов не имеют строгих ограничений по массе и объему, поэтому лимитирующим фактором выбора того или иного гидрида будет, по всей вероятности, его стоимость. Для некоторых направлений использования может оказаться полезным гидрид ванадия, поскольку он хорошо диссоциирует при температуре, близкой к 270 К. Гидрид магния является относительно недорогим, но имеет сравнительно высокую температуру диссоциации 560—570 К и высокую теплоту образования. Железо-титановый сплав сравнительно недорог, а гидрид его диссоциирует при температурах 320—370 К с низкой теплотой образования. Использование гидридов имеет значительные преимущества в отношении техники безопасности. Поврежденный сосуд с гидридом водорода представляет значительно меньшую опасность, чем поврежденный жидководородный танк или сосуд высокого давления, заполненный водородом. Хранение и транспортирование водорода в значительных количе-

ствах, как с точки зрения материалов, так и с точки зрения инженерных конструктивных решений могут рассматриваться как практически разрешенные.

Важным является тот факт, что при одинаковых объемах в металлическом гидриде находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода, хранящегося в криогенном сосуде, т. е. плотность водорода в твердой гидридной матрице может превышать плотность жидкого водорода. Этот факт обуславливается тем, что в металлическом гидриде атомный водород имеет металлическую связь, при которой он отдает свой электрон и при этом сжимается до размера, близкого к размеру своего ядра. Кроме того, в металлической решетке гидрида водород занимает самые малые промежутки и упакован в два и три раза более плотно, чем при хранении в жидком виде [111]. Гидриды из газовых смесей сорбируют в основном водород, в связи с этим в выделяемом из них газе водорода обычно содержится больше, чем в исходной смеси [712]. Поэтому получение гидридов может использоваться как промежуточная стадия процесса получения чистого водорода.

Существенно, что связывание водорода с металлом протекает с выделением тепла. Экзотермический процесс образования гидрида из водорода и металла (зарядка) и эндотермический процесс освобождения водорода из гидрида (разрядка) можно представить в виде следующей схемы:



Для технического использования гидридов особый интерес представляют температуры, при которых давление диссоциации водорода в гидридах достигает значение выше 0,1 МПа. Гидриды, у которых давление диссоциации выше 0,1 МПа достигается при температуре ниже точки замерзания воды, называют низкотемпературными. Если же это давление достигается при температуре выше точки кипения воды, то гидриды считают высокотемпературными.

Необходимое условие освобождения водорода из гидрида:

$$Q_{0, \tau} \geq \Delta H,$$

где $Q_{0, \tau}$ — тепло отходящих газов, используемых для освобождения водорода; ΔH — теплота образования гидрида.

Для практики удобно, что водород можно добавлять к металлическим сплавам или удалять из них при температурах, которые находятся в пределах десятков градусов по отношению к температуре окружающей среды. Кроме того, для обеспечения функционирования гидридной системы хранения водорода можно использовать тепло низкого температурного потенциала, например отходящее тепло топок или топливных элементов. Количество энергии, необходимой для работы металлгидридной системы хранения, мало по сравнению с количеством энергии, которое требуется для сжижения или хранения газа при высоком давлении.

Основной проблемой, которая возникает при конструировании гидридной системы хранения водорода в системе железо-титан — водород, является проблема отвода тепла в процессе взаимодействия водорода со

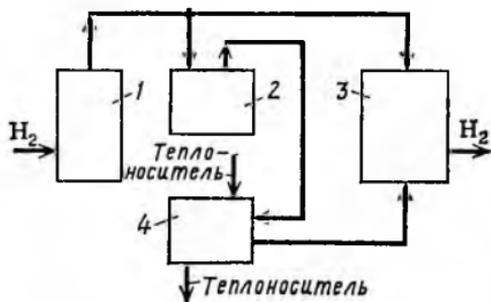


Рис. 9.15. Система хранения водорода в фиксированном слое гидрида:

1—осушитель; 2—циркуляционный компрессор; 3—емкость для хранения гидрида; 4—теплообменник

сплавом и добавлением тепла в процессе высвобождения водорода. Могут быть рассмотрены три способа теплопереноса [194]:

1. Функционирование системы в режиме псевдооживленного слоя, в которой водород является оживляющим газом, используемым для перемещения гранулированного железо-титана из крупных хранилищ к небольшим внешним аппаратам гидрирования или дегидрирования. Мощность системы определяется размером хранилища и скоростью выделения водорода (кинетикой), определяемой скоростью подвода тепла. Предварительные исследования таких псевдооживленных систем показали, что они мало пригодны для использования при стационарном хранении водорода.

2. Другая система хранения основана на таком расположении гидрида, когда хранение водорода и теплообменные процессы совмещены в одном сосуде. Это система внутреннего теплообмена с фиксированным слоем гидрида. Основной модуль хранения включает сосуд и трубчатый теплообменник. Тепло подводится и отводится по пористым трубам, проходящим через слой гранулированного сплава. Такая система позволяет подводить и отводить водород без движения слоя материала. Скорости гидрирования — дегидрирования определяются скоростью теплопереноса от слоя и в слой соответственно. Такой метод хранения водорода хорошо подходит для крупномасштабных систем; однако его осуществление связано с решением сложных технологических проблем по изготовлению самих хранилищ и трубчатых теплообменников.

3. Компромиссным вариантом является использование фиксированного слоя, в котором емкость для хранения и теплообменник отделены друг от друга. В такой системе (рис. 9.15) фиксированный слой гранулированного сплава железо-титан помещают в сосуде хранения. Водород принудительно (с помощью компрессора) циркулирует в системе хранилище — теплообменник.

Для нужд автомобильного транспорта создаются гидриды, которые теоретически могут содержать до 130—140 кг водорода на 1 м³ металлического гидрида. Однако реализуемая емкость гидрида вряд ли будет превышать 80 кг/м³. Но и такое содержание водорода в баке емкостью 130 дм³ достаточно на 400 км пробега автомобиля. Это реальные для применения показатели, но следует учитывать увеличение массы бака, заполненного гидридом. Например, масса лантан-никелевого гидрида достигает 1 т, а гидрида магния — 400 кг [109].

Для безопасного транспортирования водорода можно использовать переносные контейнеры, заполняемые гранулированными гидридными сплавами. Такие контейнеры можно использовать в ряде случаев вместо баллонов с водородом. Рабочая характеристика такого контейнера представлена в табл. 9.13.

Таблица 9.13. Рабочая характеристика контейнера с гидридом [109]

Показатель	Значение показателя
Максимальный объем аккумулированного водорода, м ³	1,0—1,5
Рабочее давление при 300 К, МПа	0,5—3,0
Состав аккумулирующего материала гранул FeTi ₂	50 % Fe+50 % Ti
Масса сплава, кг	4,67—7,01
Общая масса контейнера, кг	7,0—10,5
Минимальное выделение водорода (от исходного), %	90
Время зарядки, мин	20
Чистота исходного водорода (зарядка), %	99,9
Чистота выделяющегося водорода (разрядка), %	99,9999

Таблица 9.14. Плотность энергии в различных средствах хранения [193]

Показатель	Гидрид			Водород (г) ¹⁾ при 21 МПа	n-Октан
	магния, никеля (93,1 % Mg, 6,2 % Ni)	ванадия	ниобия		
Отношение Н/М (атомное)	0,10—1,85	0,83—1,87	1,15—1,95	—	—
Давление, МПа	0,3	0,4—0,9	0,3—0,9	—	—
Температура, К	600	310	330	—	—
Содержание доступного водорода ²⁾ :					
атом Н/г	0,070	0,021	0,008	0,990	—
атом Н/см ³	0,125	0,103 ³⁾	0,071	0,017	—
Теплота сгорания:					
кДж/дм ³	17 880	14 740 ³⁾	10 175	2 380	33 495
кДж/кг	10 050	2 950	1 190	141 930	47 730

¹⁾ Массовое отношение приведено на 1 г водородсодержащего вещества. ²⁾ Числа относятся к чистому водороду без учета массы и объема тары. ³⁾ Плотность для водородсодержащего твердого тела равна 5.

Таблица 9.15. Различные системы хранения водорода (в каждом случае хранится 21 кг H₂) [83, 602]

Система хранения	Масса контейнера с горючим, кг	Объем контейнера с горючим, м ³
Газ при давлении 14 МПа	1020	1,869
Жидкость при 20 К (температура хранения водорода)	160	0,285
Гидрид магния ¹⁾	314	0,311
Гидрид ванадия ¹⁾	1080	0,312

¹⁾ Гранулированный гидрид 40 %-ной пористости.

Таблица 9.16. Способы хранения водорода [589]

Показатель	Баллон	Контейнер с порошком LaNi_5
Масса хранимого водорода, кг	0,53	0,53
Давление в емкости, МПа	15,0	0,2—0,3
Объем, дм^3 :		
хранимого продукта	39,0	14,5
емкости	55,0	1—3 цилиндра
Масса, кг:		
LaNi_5	—	46,4
емкости	51,0	4,0
общая	51,53	50,93

В табл. 9.14 сравниваются гидриды с другими источниками энергии по хранимой концентрации энергии на единицу массы или объема. В табл. 9.15 и 9.16 показаны преимущества хранения водорода в виде гидридов по сравнению с другими методами его хранения [690, 695—697].

К настоящему времени синтезированы и изучены гидриды металлов с широким интервалом свойств. Данные о свойствах некоторых гидридов, которые представляют наибольший потенциальный интерес для промышленного использования, приведены в табл. 9.17 и 9.18. Как видно из табл. 9.18, например, гидрид магния дает возможность хранить 77 г H_2 на 1 кг массы гидрида, в то время как в баллоне под давлением 20 МПа приходится лишь 14 г на 1 кг емкости. В случае же жидкого водорода можно хранить 500 г на 1 кг емкости. Энергетическое содержание гидрида лития соответствует половине энергетического содержания бензина (по объему).

При рассмотрении бинарных гидридов в качестве аккумуляторов водорода необходимо учитывать следующие обстоятельства: некоторые гидриды, например гидриды бериллия и алюминия, не могут быть получены простым взаимодействием водорода с металлом. Их получение в промышленном масштабе сложно и неэкономично. Некоторые бинарные гидриды, например гидрид магния, трудно регенерировать; взаимодействие водорода с маг-

Таблица 9.17. Свойства некоторых гидридов [713]

Гидрид	Содержание H_2 , % (масс.)	Равновесная температура при 0,1 МПа, К	Стоимость металла, дол за 0,454 кг H_2
$\text{Li} \leftrightarrow \text{LiH}$	12,7	1070	8,18
$\text{Mg} \leftrightarrow \text{MgH}_2$	7,7	560	0,38
$\text{Ca} \leftrightarrow \text{CaH}_2$	4,8	1190	2,20 ¹⁾
$\text{Na} \leftrightarrow \text{NaH}$	4,2	800	0,30
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3} \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_4$	3,2	520	1,00
$\text{K} \leftrightarrow \text{KH}$	2,5	990	0,35
$\text{VH}_{0,95} \leftrightarrow \text{VH}_2$	2,0	285	4,00
$\text{FeTiH}_{0,1} \leftrightarrow \text{FeTiH}$	0,9	273	1,92

1) Стоимость CaH_2 .

Таблица 9.18. Содержание водорода в гидридах, имеющих наибольший потенциальный интерес для промышленного использования [451]

Система	Молекулярная масса	Содержание в 1 кг гидрида, г	Система	Молекулярная масса	Содержание в 1 кг гидрида, г
LaNi ₅ ·3H ₂	440	13,4	VH ₂	53	37,8
CuH	65	15,4	CrH ₃	55	54,5
CbH	60	16,7	MgH ₂	26	77,0
FeTiH ₂	106	18,9	LiH	8	125,0
NbH ₂	95	26,2			

нием начинается лишь при температуре выше 700 К. Некоторые гидриды, например BeH₂, очень токсичны; ПДК для этого гидрида составляет $\approx 0,00001$ мг/м³. В последнее время на гидриды интерметаллических соединений и сплавов как на аккумуляторы водорода обратимого действия обращено особое внимание, поскольку по эксплуатационным свойствам они являются наиболее подходящими для использования на наземном транспорте, в частности на автомобильном.

9.6.2. Гидриды металлов и интерметаллидов

Гидриды магния. Среди гидридов металлов гидрид магния по крайней мере до 1960 г. был, вероятно, наиболее многообещающим для целей хранения водорода. Он содержит 7,65 % (масс.) водорода, разлагается при относительно низких температуре и давлении (0,1 МПа при 560 К), причем давление остается постоянным практически для всей области (от MgH₂ до MgH_{0,1}). Но этот гидрид труден в изготовлении прямым соединением элементов. Зависимость давления водорода от температуры для этого гидрида такова, что его можно практически использовать при температуре отходящего тепла около 670 К. Отработанного тепла двигателя внутреннего сгорания едва хватает для разложения гидрида. Кинетика образования гидрида магния улучшается при содержании в магнии 5 % никеля или меди.

При образовании гидрида магния очень важно получить магний в виде тонкого порошка (большая поверхность). Следует избегать окисления магния, так как восстановить окисленный магний очень трудно. Гидриды магния сравнительно дешевы [451]. Гидрид магния очень стабилен при нормальной температуре (тогда как, например, гидрид ванадия необходимо хранить в герметичном сосуде, а гидриды лантана и никеля разлагаются при 293 К; двойной гидрид титана — железа разлагается при 273 К).

Гидриды интерметаллидов. Интерметаллиды — соединения металлов, представляющие собой гомогенные фазы. По своей структуре интерметаллиды (интерметаллические соединения ИМС) отличаются от исходных металлов и, как правило, имеют характер химического соединения с постоянным составом в широком интервале температур.

Возможность смещения равновесия реакции интерметаллида с водородом при небольшом изменении температуры и давления делает гидриды интерметаллических соединений наиболее удобным материалом для создания

обратно действующих аккумуляторов водорода. Особенность их взаимодействия с водородом заключается в том, что при сравнительно низких температурах (298—373 К) и давлениях (0,01 до 10 МПа) поглощение водорода ИМС, в зависимости от его природы и чистоты поверхности, достигает равновесного значения за несколько минут, т. е. практически за то время, которое необходимо, например, для заполнения бака автомобиля. Достоинством гидридов интерметаллических соединений является также то, что для их разложения требуются более низкие температуры, а при регенерации более низкие давления, чем для гидридов металлов.

Особенность взаимодействия интерметаллидов с водородом состоит в том, что они способны образовывать гидриды с металлами, которые в обычных условиях водород не поглощают. Например, Mg, Ni, Fe при давлении водорода 0,1 МПа и низких температурах гидридов не образуют (MgH_2 , например, можно получить при давлении водорода ~ 20 МПа, а температура полного разложения гидрида достигает 570—670 К).

Интерметаллиды способны адсорбировать водород в значительных количествах при температурах близких к комнатной и относительно небольших давлениях водорода. Например, гидрид $LaNiH_8$ образуется при комнатной температуре и давлении водорода 0,25 МПа. Плотность атомов водорода в этом гидриде при указанных условиях составляет $6,2 \cdot 10^{22}$ атомов H в 1 см^3 , т. е. почти в полтора раза выше, чем в жидком водороде. Сплавы на основе Ti, Fe, Mg могут сорбировать до 400 см^3 водорода на 1 г гидрида и легко выделять значительные количества водорода при сравнительно низких температурах. Известны и другие интерметаллические соединения (табл. 9.19). Например, RNi , $FeTi_2$, $MgCu$ (R — редкоземельный металл).

В 1967 г. был разработан способ аккумулялирования водорода магний-никелевым сплавом [Пат. США № 337567, 2.04.1968 г., пат. США № 3315479, 2.04.1967 г.], а в 1968 г. получен медно-магниевый сплав, сорбирующий до 6,85 % (масс.) водорода. Сплав Mg_2Cu оказывает каталитическое действие на образование гидрида магния, снижая температуру и давление образования гидрида. Разложение гидрида MgH_2 в присутствии Mg_2Cu ускоряется [714].

Аккумулялирование водорода возможно в магний-никелевых сплавах, состоящих из 40—80 % никеля и 60—20 % магния. Предпочтительным оказался сплав из 53 % никеля и 47 % магния. Водородная емкость сплава примерно 5 % (к общей массе). Ниже 520 К соединение стабильно. Разложение гидрида начинается при температуре выше 520 К. Водород выделяется с постоянной скоростью, пока в соединении остается более 1 % H_2 . При 520 К равновесное давление водорода над соединением, содержащим 1—5 % H_2 , постоянно и составляет 0,12 МПа [188].

Как было указано, присутствие никеля (Mg_2Ni) в магниевом сплаве катализирует реакцию между магнием и водородом до такой степени, которая позволяет рассматривать гидрид магния как средство хранения водорода. Примерно 5 % никеля в магниевом сплаве достаточно для того, чтобы эффективно катализировать реакцию. Если содержание никеля повышалось до 10 % (значение, рекомендованное для практического использования), содержание водорода в твердом теле было бы 6,94 %, что только незначительно ниже, чем в чистом гидриде магния [194].

Таблица 9.19. Основные эксплуатационные характеристики различных интерметаллидов как хранилищ водорода [92, 715]

Соединение (сплав)	Температура, К	Давление, МПа		Реакционная способность, $\text{дм}^3 \text{H}_2/\text{кг}$	Продолжительность, ч	
		активации	равновесное		поглощения	разже
LaNi ₅	293	5—6	0,20	160	0,5—0,4	0
	323	5—6	0,75	150		-
	343	5—6	1,20	130		0
	353	5—6	1,70	120		-
LaNi ₇	293	1,0—1,2	0,25	140	0,5—1,0	0,4—
LaNi ₉	293	1,0—1,2	—	45	4	-
La _{0,9} Zr _{0,1} Ni ₅	293	5,6	0,50	165	—	0,1—
La ₂ Ni ₉ Cu	293	5,6	1,00	160	4	0,1—
La _{0,9} Ce _{0,1} Ni ₅	293	5,6	0,35	175	4	0,2—
La _{0,6} Ce _{0,4} Ni ₅	293	5,6	0,90	182	4	0,1—
FeTi	273	3—4	0,10	150—220	—	0,3—
	308	3—4	0,50		—	0,2—
	373	3—4	1,00		—	0,2—
MgNi	410—570	1,0—1,4	0,10—0,15	450—500	1—4	0,4—
	293	1,0—1,4	0,10		—	-
Mg ₂ Cu	410—570	1,0—1,4	0,10—0,15	670—700	1—4	0,4—
	293	1,0—1,4	0,10		—	-

Железо-титановые гидриды. Такие гидриды могут образовываться и лагаться при температуре окружающей среды. Интерметаллическое соединение FeTi (46,4 % Ti и 53,6 % Fe) обратимо взаимодействует с водородом, образуя железо-титановый ангидрид, который является твердым металлом, подобным веществом, имеющим такой же вид, что и исходный сплав, очень хрупок и легко распыляется. Термодинамические данные по железотитановым гидридам по сравнению с магниевыми гидридами представлены в табл. 9.20 [194].

Железо-титановые сплавы также относятся к типу интерметаллических соединений быстросорбирующих водород. Так как реакция гидрирования таких соединений экзотермична и при достижении определенной температуры равновесие реакции может сместиться в сторону разложения гидрида, то для достижения высокой скорости гидрирования таких соединений требуется отводить выделяющееся тепло [716]. Интерметаллическое соединение FeTi реагирует с водородом, образуя гидриды [717].

Таблица 9.20. Теплоты (ΔH , в кДж/моль H_2) образования и свободные энергии ΔF железо-титановых и магниевых гидридов [194]

Гидрид	ΔH	ΔF	Гидрид	ΔH	ΔF
FeTiH	-14,07	+17,58	MgH ₂	-77,46	-36,4
FeTiH ₂	-30,56	+4,19	Ni ₅ H ₆	-62,38	+23,4
Mg ₂ NiH ₄	-128,95	-56,10			

Дигидриды ванадия, ниобия и их сплавов. Ванадий и ниобий образуют относительно стабильные гидриды и легко разлагаемые дигидриды. Давление водорода при комнатной температуре для этих гидридов выше 0,1 МПа. Если сосуд, содержащий дигидрид ванадия, соединить с атмосферой при комнатной температуре, начнется самопроизвольное выделение водорода за счет теплосодержания самой системы, причем материал гидрида будет охлаждаться. Если тепло поступает из окружающего пространства, то его, как правило, достаточно для быстрого разложения всей системы. Мольная теплота разложения дигидрида ванадия мала и составляет 40,2 кДж/моль водорода.

Недостатком этих гидридов является высокая цена ванадия и низкое по сравнению с магнием содержание водорода в гидриде — около 2 % [549, 193].

Гидриды сплавов типа AB_5H_x . Интересный класс гидридов был открыт в начале 70-х годов Ван-Вахтом в лаборатории компании «Filips» [193]. Редкоземельные интерметаллические соединения способны поглощать большие количества водорода, образуют гидриды типа AB_5H_x , где А — РЗЭ (редкоземельный элемент); В — железо, медь, никель или кобальт; Н — водород; x — изменяется в широких пределах.

Такие вещества можно использовать для безопасного хранения водорода, причем отбор водорода производить при неизменном давлении, соответствующем заданной температуре. Многие из них имеют высокие давления диссоциации при комнатной температуре. Установлено, что 46,4 кг порошкообразного лантана никеля, занимающего объем 14,5 дм³, способно поглотить 5850 дм³ газообразного водорода, это соответствует количеству водорода, содержащегося в обычном стальном баллоне гидравлической емкости 39 л под давлением 15 МПа, масса которого равна 51 кг [718, 719]. В соединении $LaNi_5$ при давлении 0,4 МПа плотность водорода составляет такую же величину, как при избыточном давлении 100 МПа и при хранении в обычном стальном баллоне. Этот способ хранения к тому же и безопасен, так как при выделении водорода из гидридного соединения температура понижается [720].

В Brookhaven National Laboratories (США) [193] было, в частности, найдено, что соединение типа $MmNi$ (где Mm — промышленная смесь редкоземельных металлов примерного состава: 50 % церия, 27 % лантана, 16 % неодима, 5 % празеодима, 2 % других редкоземельных элементов) дают гидриды, имеющие следующие показатели давления диссоциации: 5 МПа при 330 К; 1 МПа при 280 К и 0,2 МПа при 240 К.

Особенностью этой системы является высокое равновесное давление диссоциации, превышающее 0,1 МПа при температурах существенно ниже 270 К. Эта система может «работать» как источник водорода, даже при температурах до 240 К и при этой температуре тепло, необходимое для диссоциации гидрида, будет подводиться из окружающего пространства.

Важным и интересным во многих отношениях свойством этих сплавов является их избирательная способность к поглощению водорода из газовых смесей, содержащих кислород, диоксид углерода, водяной пар, оксид углерода, т. е. из газов паровой конверсии углеводородов или газификации твердых горючих. Такие смеси водородсодержащих газов являются потенциально удобным источником водорода, в особенности в тех случаях, где

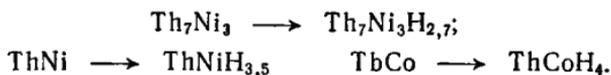
для разделения этих газов и выделения из них водорода используют палладий-серебряные мембраны. Использование металлов, образующих гидриды вместо диффузионной мембраны, позволит не только сэкономить палладий, но и упростить процесс выделения водорода из его смесей [193].

В этой области опубликован ряд патентов. Приведем описание одного из них, наиболее характерного [Пат. США № 3793435 от 10.05.1972 г.]. Извлечение H_2 из газовых смесей, содержащих CO_2 , путем адсорбции H_2 сплавами Ni с элементами редкоземельной группы, например лантаном ($LaNi_5$), празеодимом или цезием. Слиток сплава $LaNi_5$ дегазируют нагреванием в герметическом вакуумированном сосуде и затем контактируют с газом, содержащим H_2 . Эффективное поглощение водорода этим сплавом происходит практически при любом содержании CO_2 в газовой смеси. Если в газовой смеси содержится $\geq 0,05\%$ CO , то используют сплав, в котором некоторое количество Ni заменено, например, на сплав типа $LaNi_yCu_{5-y}$ и процесс поглощения водорода ведут при повышенных температурах и давлениях [Пат. США № 3793435, 10.05.1972 г.]. Возможным сплавом для получения гидридов является интерметаллическое соединение железо-титан, следует изучать также гидриды алюминия.

Для интерметаллических соединений (ИМС) кобальта и никеля отмечено образование $LaCo_5H_4$ и $LaNi_5H_6$. Показано [721], что равновесное давление H_2 зависит от состава ИМС и может составлять 0,001 — 10 МПа (избыточн.). Плотность H_2 в $LaNi_5H_6$ составляет 90 кг/м³, что больше плотности жидкого H_2 (71 кг/м³). Отмечено, что диффузия водорода в кристаллическую решетку ИМС очень большая, и адсорбированный водород внедряется в межузлия атомной решетки. Установлено, что чем стабильнее ИМС, тем нестабильнее соответствующий ему гидрид, и тем выше равновесное давление водорода. Отметим попутно, что гидриды интерметаллических соединений Co и Ni являются активными катализаторами гидрирования, которое проводится при температуре от 220 до 420 К и давлении от 0,05 до 20 МПа [721].

Наиболее приемлемым для поглощения водорода, вероятно, окажется гидрид $LaNi_5$, который обладает наибольшей сорбционной способностью (количество водорода, аккумулируемого $LaNi_5$, соответствует гидриду $LaNi_5H_{6,7}$) при умеренном давлении и температуре перехода (примерно 0,25 МПа и 300 К) [722].

В качестве гидридов с высоким содержанием H_2 укажем на такие, как:



Парциальная плотность водорода в $TbCoH_4$ составляет 150 кг/м³, что вдвое превышает плотность жидкого водорода. При наложении давления отношение H :металл может повышаться. Как показали исследования, при давлении 125 МПа содержание водорода в соединении $LaCo$ может быть повышено до $LaCoH_9$.

Преимущество гидридов соединений $LaNi_5$ и $FeTi$ состоит еще и в том, что насыщение их водородом и отдача ими водорода могут быть достигнуты снижением давления без изменения температуры. Если, например, поместить $LaNi_5 \cdot nH_2$ под давление 5,5 МПа [111], то водород из этого соединения удаляется вплоть до содержания $LaNi_5H_6$, а при дальнейшем

A_H , атом H/моль $LaNi_5$

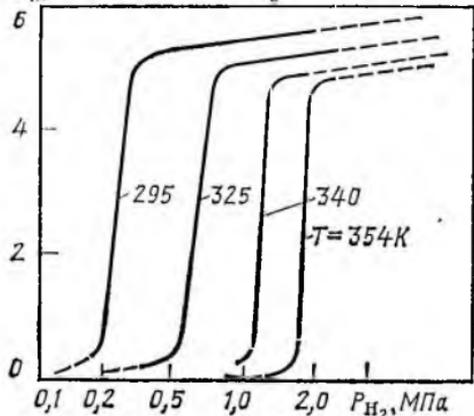


Рис. 9.16. Диаграмма равновесия $LaNi_5-H$ как функция давления P_{H_2} для нескольких температур T

снижении давления до 0,1 МПа практически полностью (97 %), что видно из рис. 9.16.

В водородной энергетике гидридные системы типа $LaNi_5$ или La_2Mg_{17} являются, вероятно, наиболее полно изученными. Материалом для синтеза этих гидридов служат исходные металлы чистотой 99,96—99,99 %. Емкость этих гидридов по водороду представлена в табл. 9.21

[723, 724—726]. В табл. 9.22 представлены сравнительные характеристики традиционного (компримированного и криогенного) и связанного (на основе интерметаллидов) способов хранения водорода. Из данных таблицы видно, что наибольшую емкость по водороду (811 dm^3/kg) имеет интерметаллид Mg (5 % Ni). Но десорбция водорода из этого соединения связана с повышенными затратами тепла. Применение $FeTi$ ограничивается трудностями его активации и высокой чистоты используемого водорода. Наиболее перспективен $LaNi_5$. Он легко активируется, достаточно стабилен и гидрируется при низких давлениях.

Хранение связанного водорода по массовым и объемным характеристикам более выгодно чем хранение компримированного водорода, оно и более безопасно. Даже в случае нарушения целостности контейнера, в котором хранится гидрид на основе интерметаллида, утечка газа автоматически прекращается без вмешательства извне, так как в процессе выделения водорода понижается температура гидрида, а при этом снижается и скорость выделения водорода.

Ряд авторов полагают [732], что магниевые гидриды, модифицированные другими элементами с целью снижения температуры диссоциации, смо-

Таблица 9.21. Сравнительная характеристика баллонного и гидридного хранения водородов

Показатель	Баллонная система	Гидридная система	
		$LaNi_5H$	$LaMg_{17}H$
Объем, dm^3 : водорода хранилища	6000 39	6000 13	6000 34
Масса, кг: водорода хранилища	0,49 51	0,49 49 ¹⁾	0,49 43 ²⁾
Давление в хранилище, МПа	15	0,25	0,5

1), 2) Включая массу сосуда — соответственно 10 и 15 кг.

Таблица 9.22. Сравнительная характеристика способов хранения водорода ¹⁾ [128]

Форма хранения	Молекулярная масса	Плотность, кг/дм ³	Содержание водорода, % (масс.)	Тепловой эффект реакции, ΔH, кДж/моль	Режим активации, МПа (К)
H ₂ (г)	2,02	0,00009	1,04	—	—
H ₂ (ж)	2,02	0,07	100	—	—
LaNi ₅ H _{6,5}	439,01	2,50	1,38	30,14	6 (293)
LaNi ₅ H _{6,7}	439,21	6,74	1,54	30,14	6 (293)
Mg (5 % Ni) H ₂	29,26	1,50	7,30	33,74	—
FeTiH ₂	105,76	5,47	1,75	64,48	6,5 (720)

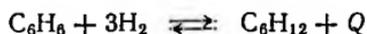
Форма хранения	Равновесное состояние, МПа (нчб.) (К)	Масса водорода на единицу объема или массы системы хранения		Объем водорода на единицу объема или массы системы хранения	
		кг/дм ³	кг/кг	дм ³ /дм ³	дм ³ /кг
H ₂ (г)	—	0,014	0,010	150	115
H ₂ (ж)	—	0,070	1,000	780	1100
LaNi ₅ H _{6,5}	0,25 (293)	0,035	0,014	400	153
LaNi ₅ H _{6,7}	0,25 (293)	0,104	0,015	1153	171
Mg (5 % Ni) H ₂	0,6 (600)	0,110	0,073	1217	811
FeTiH ₂	1,0 (300)	0,093	0,018	1060	194

¹⁾ Значения для газообразного водорода приведены для давления 15 МПа, для жидкого — без учета массы объема контейнера. При получении LaNi₅H_{6,7} — гидрированный порошок NaNi₅ подпрессован до уменьшения объема на 25 %.

гут конкурировать с лантан-никелевыми и железо-титановыми гидридами.

Когда к системе хранения водорода предъявляются ограничения по массе, выигрыш гидридной системы незначителен (150 дм³ H₂/кг и 115 дм³/кг для LaNi₅ и баллонной системы соответственно). В случае, когда к системе хранения предъявляются ограничения по объему, то явные преимущества оказываются на стороне гидридной системы хранения (400 и 150 дм³ H₂/кг для LaNi₅ и баллонной системы соответственно).

Органические гидриды. Из органических жидких гидридов [92], которые можно использовать в качестве аккумуляторов водорода, следует назвать бензол — циклогексан:



и толуол — метилциклогексан



Теоретически для проведения процесса дегидрирования циклогексана и метилциклогексана необходимо подвести извне тепло соответственно 206,2 и 204,9 кДж/моль, при этом в обоих случаях освобождаются по три моля водорода с теплотой сгорания 725,9 кДж/моль. Таким образом, теоретическая энергоемкость циклогексана и метилциклогексана (по хранимому водороду) составляет 518,3 кДж/моль. КПД хранения составляет 72 %.

Таблица 9.23. Органические гидриды как аккумуляторы водорода [92]

Реакция	Плотность H_2 в среде хранения, г H_2 /дм ³	Теоретическое содержание водорода в гидриде, % (масс.)	Массовый показатель среды хранения, кг/кг H_2
$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	56,0	7,19	12,9
$C_7H_8 + 3H_2 \rightleftharpoons C_7H_{14}$	47,4	6,16	15,2
$C_8H_{16} + H_2 \rightleftharpoons C_8H_{18}$	12,4	1,76	55,7
$C_{10}H_8 + 5H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{18}$	65,3	7,29	12,7

Однако возможен и такой случай хранения водорода в виде жидких гидридов, когда в качестве теплового источника для процесса дегидрирования используется отбросное низкотемпературное тепло отходящих газов различных тепловых энергоустановок. В этом случае энергоемкость хранения для жидких гидридов можно считать равной теплоте сгорания выделившегося в процессе дегидрирования газообразного водорода. В табл. 9.23 даны показатели некоторых органических гидридов, как возможных аккумуляторов водорода.

Основной проблемой использования жидких гидридов является подбор катализаторов для реакций гидрирования и дегидрирования. Например, реакции гидрирования бензола и толуола протекают при температурах 473—673 К и давлениях 1—10 МПа и выше в зависимости от используемых катализаторов. Реакции дегидрирования протекают при атмосферном давлении и температурах 673—873 К на катализаторах, в качестве которых используются Pt, Pd, Mo_2O_3 , MoO_3 — NiO.

Технико-экономические оценки крупномасштабного хранения водорода, например как системы бензол — циклогексан, дают затраты $2,24 \cdot 10^{-3}$ долл./ (кВт·ч) (эффективность аккумулирования 79 %). Если же осуществлять регенерацию теплоты гидрирования (эффективность аккумулирования 98—99 %), эти затраты увеличиваются на $1,15 \cdot 10^{-3}$ долл./ (кВт·ч) (хранение сезонное).

9.7. КРИОАДСОРБЦИОННОЕ ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА

Преимущество хранения водорода в криогенно охлаждаемых емкостях, содержащих адсорбирующий водород материал [727], по сравнению с хранением водорода в виде гидридов заключается в том, что количество хранимого водорода на единицу массы адсорбента в случае криоадсорбции больше, чем в случае гидридного хранения. К тому же и стоимость единицы массы материала адсорбента ниже, чем стоимость единицы массы металлических сплавов, используемых для гидридного хранения водорода.

Чем ниже температура криоадсорбции, тем выше емкость адсорбента, что покрывает более высокие расходы на охлаждение водорода. Реальные температуры работы криоадсорбера находятся между 65 и 78 К. Избыточное давление при адсорбции порядка 4,2 МПа, при десорбции 0,2 МПа.

Наилучший адсорбент — активный уголь низкой плотности с наибольшей эффективной пористостью. Емкость хранения криогенно охлажденного

активированного угля достигает 68 г/кг адсорбента при температуре 78 К и возрастает до 82 г/кг (8,2 % от массы угля) при температуре 65 К. В обоих случаях применяют избыточное давление 4,2 МПа. Снижение давления в криоадсорбере до 0,2 МПа приводит к выделению водорода в первом случае до 42 и во втором до 52 г/кг. Таким образом, чистая эффективная изотермическая емкость криогенного хранения на активном угле составляет соответственно 4,2 и 5,2 % от массы адсорбента. Энергозатраты на криоадсорбцию водорода составляют 3,19 кВт·ч/кг H₂ (на получение жидкого водорода 11—12 кВт·ч/кг H₂). По массовым характеристикам эта система хранения превосходит системы хранения водорода под давлением в баллонах и металлгидридах, но уступает металлгидридным и жидководородным системам по объемным характеристикам.

9.8. ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОКАПСУЛИРОВАННОМ И ИНКАПСУЛИРОВАННОМ ВИДЕ

Имея в виду широкую гамму потребителей водорода, разномасштабность их потребностей и разнообразие средств хранения и перевозок можно ожидать появления новых методов его хранения и транспортирования.

Полагают, например [92], что, опираясь на способность водорода диффундировать при высоких давлениях и повышенных температурах через ряд твердых материалов, возможно для хранения водорода использовать полые стеклянные сферы диаметром 5—200 мкм. Технология их изготовления разработана при изготовлении мишеней для лазерного термоядерного синтеза [92]. Эти микросферы заполняются под давлением водорода и при температуре 473—673 К. После охлаждения микросфер водород в них хранится под давлением. Массовое содержание водорода в них достигает 11—12 %, а плотность хранимой энергии может достигать 2—5 кВт·ч/дм³ (для жидкого водорода 2,39 кВт·ч/дм³). Выделение водорода из таких микросфер происходит при их нагревании до 473—623 К. Указывается, что микросферы можно заполнить, например, под давлением водорода 35 МПа и при 573—623 К в течение одного часа. Потери водорода в результате диффузии при хранении микросфер в нормальных условиях в течение 100—110 сут составляют 50 % от исходного количества.

Возможно хранение водорода в инкапсулированном виде в цеолитах и в ряде других микропористых материалах.

9.9. ХЕМОТЕРМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПОМОЩИ ВОДОРОДА

Всевозможные хемотермические системы (ХТС) основаны на самых различных химических процессах, способных в одном месте использовать тепло (например, тепло атомного реактора) с тем, чтобы в другом, отдаленном от первого, это тепло отдать потребителю энергии. Этот принцип получил общее название процесса Adam и Eva и был предложен Р. Шультемом [31, 730]. Примером такого процесса является каталитическая конверсия и синтез метана с использованием тепла высокотемпературного атомного реактора с гелиевым охлаждением.

Процессы Adam и Eva дают возможность работать по замкнутому циклу, не требующему подпитки горючим, и являются своеобразным

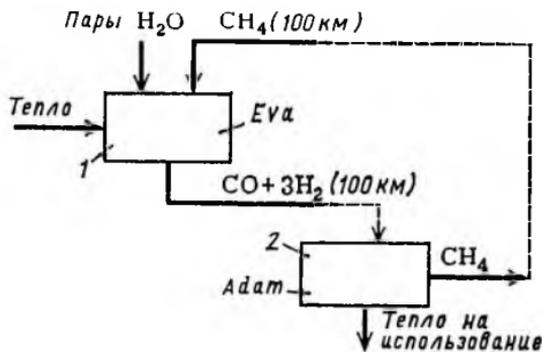


Рис. 9.17. Схема процесса Adam — Eva:

1—установка конверсии CH₄ на никелевом катализаторе; 2—установка синтеза метана на ванадиевом катализаторе

средством транспортирования на значительные расстояния тепла атомного реактора. Эта система не загрязняет окружающую среду, так же как и

система, построенная на использовании водорода [31]. При использовании указанной выше системы на месте потребления тепла атомного реактора по процессу Adam (экзотермический процесс), т. е. где работают метанаторы оксида углерода в условиях температур порядка 900—950 К может быть получен пар высоких параметров ($P = 13\text{—}17$ МПа, $T \approx 800$ К). Хемотер-

Таблица 9.24. Возможные хемотермические системы для аккумуляции и передачи тепла ВТГР [730]

Замкнутые хемотермические системы	Диапазоны температур, К	Расчетные ΔH_{900} , кДж/моль (ГВт·с/т)	Замкнутые хемотермические системы	Диапазоны температур, К	Расчетные ΔH_{900} , кДж/моль (ГВт·с/т)
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	700—1200	250 (7,3)	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$	80—1000	113 (1,2)
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	700—1200	248 (4,1)	$\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	700—900	270 (0,2)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	700—900	207 (6,9)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400—450	6,0 (0,4)
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{18}$	700—900	314 (2,3)	$\text{Li}(\tau) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\tau) \rightleftharpoons \text{LiH}(\tau)$	500—1200	91 (11,4)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	700—1000	56 (0,9)			

Таблица 9.25. Характеристики процесса Adam—Eva

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Мощность высокотемпературного атомного реактора, МВ (терм.)	3000	Производительность по водороду, м ³ /ч	1,34 · 10 ⁶
Температура процесса, К:		Расход:	
высшая (конверсия CH ₄)	970—1220	метана, м ³ /ч	3,5 · 10 ⁵
низшая (синтез CH ₄)	970—520	технологической воды, т/ч	2060
Число аппаратов:		Параметры риформинга:	
трубчатых реакторов	8	температура, К	1100
парогенераторов	4	давление, МПа	4,0
		отношение пар : газ	3 : 1
		степень конверсии метана, %	65

мические процессы могут быть построены и на других системах. Некоторые из них представлены в табл. 9.24 [728—730].

Укажем на наиболее важные преимущества такого метода передачи энергии ВТГР: 1) высокая удельная энергоёмкость и высокая скорость прямой и обратной химической реакции; 2) отсутствие в необходимости разделения компонентов прямой и обратной реакций; 3) отсутствие нежелательных побочных реакций; 4) низкая коррозионная активность компонентов системы; 5) небольшие потери в системе и незначительные затраты на подпитку системы. Схема процесса Adam и Eva представлена на рис. 9.17, а показатели процесса — в табл. 9.25 [728—730].

9.10. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Оценка хранения водорода в том или ином виде, например в виде жидкого водорода или водорода газообразного, в виде гидрида или в другой форме, это не только чисто техническая, но и сложная экономическая задача. Особенно это относится к крупномасштабному хранению водорода, когда

$C, \text{долл}/(\text{кВт}\cdot\text{год})$

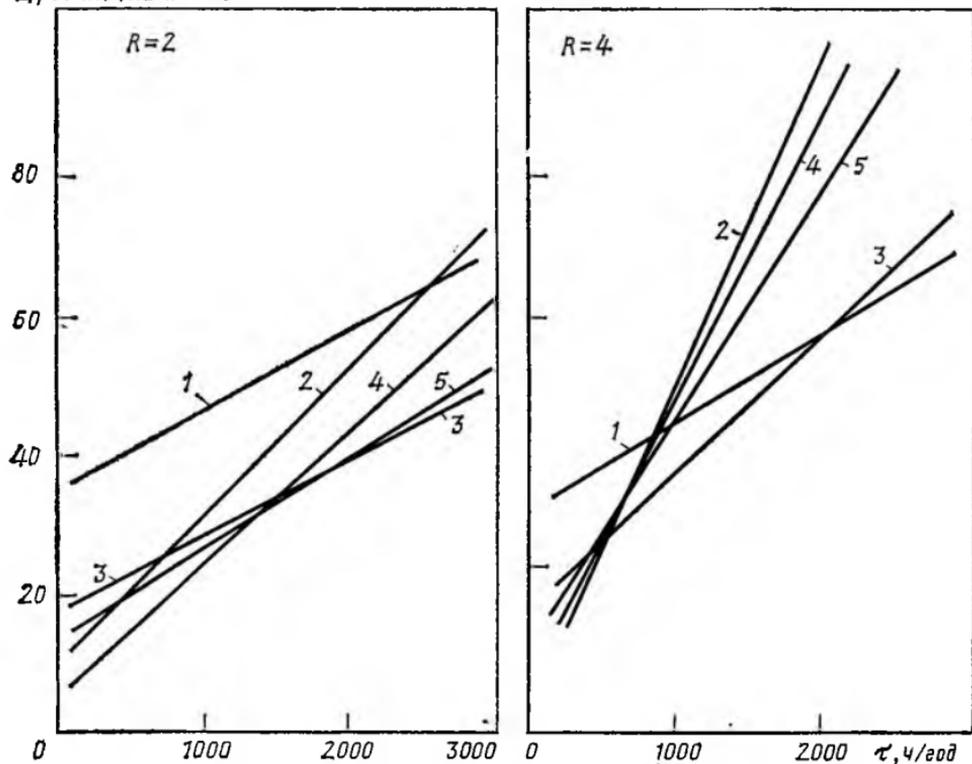


Рис. 9.18. Удельная годовая стоимость различных методов хранения водорода C как функция степени использования хранилища τ при числе процедур заправки в год $N = 280$ и энергетическом эквиваленте хранимого водорода $L = 200 \text{ МВт}$:

1—хранение жидкого водорода; 2—хранение на основе гидрида металла (FeTi); 3—хранение в криоадсорбенте; 4, 5—хранение при низком (1,2 МПа) и высоком (15 МПа) давлении (R —отношение максимально возможного хранения H_2 в данной системе к среднему хранимому количеству)

Таблица 9.26. Сравнительная характеристика методов хранения водорода [727]

Показатель	Методы хранения			
	криoadсорбционный	в виде гидрида металла	в виде сжатого водорода	в виде жидкого водорода
Поглотитель водорода	Активный уголь (380 кг/м ³)	Сплав FeTi	—	—
Давление (изб.), МПа	—	—	1,1	—
Стоимость 1 м ³ хранилища Н ₂ , М. ФРГ	—	—	460	650
Емкость хранения, г Н ₂ на 1 кг угля	51 (при 65 К и 4,2 МПа)	17	—	—
Объем резервуара (общ.), м ³	—	—	1,04 · 10 ⁵	1,36 · 10 ³
Емкость хранения удельная:				
кВт·ч/кг	1,7	0,57	—	—
кВт·ч/дм ³	0,645	2	0,03	2,36
Потребление энергии, кВт·ч/кг Н ₂	3,19	1,74	0,36	10,4
		(электрической энергии) 4,12 (низкопотенциальное тепло)		
Энергетический КПД ¹⁾ $H_0/(H_0+W)$	0,91—0,97	0,95 (только по затратам электроэнергии)	0,98—0,99	0,75—0,76
Удельные капитальные вложения, М. ФРГ/кВт	355	418	414	354
Годовые затраты, М. ФРГ/кВт·ч:				
постоянные	83,2	92,0	100,6	85,5
на энергию	12,0	9,7	1,4	39,3
общие	95,2	101,7	102,0	124,8
на хранение	0,037	0,040	0,040	0,049

¹⁾ H_0 — тепловой эквивалент хранящегося водорода, кВт·ч/кг Н₂; W — потребление электроэнергии системой хранения (электроэнергия для двигателей).

производящие водород установки работают с постоянной нагрузкой и высоким коэффициентом использования. Такая система хранения подключается к крупной системе распределения водорода.

Экономичность системы хранения водорода определяется рядом параметров, в первую очередь степенью использования данной системы, т. е. соотношением между максимальной возможностью хранения водорода в данной системе к среднему фактическому количеству. Обозначим эту величину через R . Следует учитывать, что R может изменяться в очень широких пределах, например от 2 и до 80. И в зависимости от изменения R будет меняться стоимость различных методов хранения, что показано на рис. 9.18. На этом рисунке N означает число процедур заполнения в год. Предел

Таблица 9.27. Характеристика различных методов хранения водорода (на борту автомобиля) [92]

Метод хранения	Показатели среды хранения				Показатели системы хранения		Рабочие параметры хранения		Затраты первичной энергии на хранение		Полная коэффициент использования газа	Испаряемость горючего	Время заправки, мин
	объемный показатель, % H ₂	массовый показатель, г H ₂ /дм ³	энергоемкость		массовый показатель, кг/кг H ₂	объемный показатель, дм ³ /кг H ₂	температура, К	давление, МПа	до использования, кВт·ч/кг H ₂	при использовании, кВт·ч/кг H ₂			
			кВт·ч/кг	кВт·ч/дм ³									
Жидкий водород в криогенном баке ¹⁾	100	71	33,3	2,36	6—7,5	14—16	20,4	0,1—0,4	31,5—35	2	0,3—0,6	0,4	10 — при холодном баке, 30 — при теплом
Газообразный водород в баллонах: стальных	100	9—18	33,3	0,15—0,3	75—120	80—115	210—330	10—20	10	20	0,8—0,95	—	15—30
	100	9—18	33,3	0,15—0,3	45—60	80—100	210—330	10—20	10	10	0,8—0,95	—	15—30
армированных алюминиевых из композитных материалов	100	18	33,3	0,3	16—20	50—55	210—330	20	10	4—8	0,8—0,95	—	15—30
Гидриды интерметаллоидов: низкотемпературные (FeTi) высокие температурные (Mg, MgNi)	1,75	96	0,58	3,2	70—90	10—12	>260	0,1—3	2—3	~23—25	0,8—0,9	0,14	15—30
	7—	101—	2,3—	3,4—	23—50	10—12	>500—600	0,1—3	3—5	~10	0,8—0,9	0,32—0,27	15—30
	3,2	81	1,05	2,7	60—80	11—12	260—600	0,1—3	2,5—4	~15	0,8—0,9	0,25	15—30
композиция (FeTi, MgNi)	2,5—4,0	100	~1	~3	10—15	10	>273	0,1	3—4	3—4	≥0,9	0,06	8—7
Метанол	12,5	99	5,6	4,4	10—15	10	>273	0,1	3—4	3—4	≥0,9	0,06	8—7

¹⁾ Потери водорода на борту автомобиля составляют 10 дм³ в сутки

$C, \text{долл./кВт}\cdot\text{ч Н}_2$

0,08

0,06

0,04

0,02

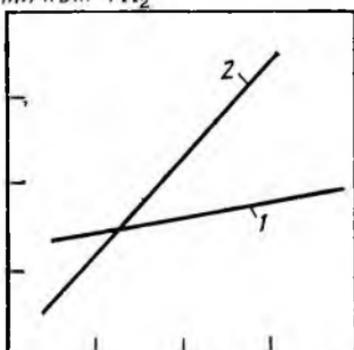
0 2 4 $\tau_v, \text{кВт}\cdot\text{ч/кВт}$ 

Рис. 9.19. Зависимость стоимости хранения единицы водорода C при крупномасштабном хранении от отношения емкости бака (в кВт·ч) к номинальной мощности двигателя (в кВт) τ_v (объем хранения в единицах мощности 200 МВт; использование двигателя 2000 ч/год):

1 — хранение жидкого водорода; 2 — хранение водорода в виде гидрида металла

применения указанных на рисунке методов хранения должен решаться для каждого случая отдельно. Системная оценка различных вариантов

крупномасштабных стационарных устройств для хранения водорода в энергетических системах изложена подробно в работе [731].

Обычно стоимость хранения (по американским данным) составляет 15—20 тысячных долл./кВт·ч, для $R = 4$ стоимость хранения колеблется от 25 до 35 тысячных долл./кВт·ч. Стоимость хранения жидкого водорода при $R = 80$ может доходить до 70 тыс. долл./кВт·ч [698, 731].

Стоимость хранения энергии, во-первых, зависит от продолжительности [727] использования хранилища H_2 , которое может колебаться от нескольких

Таблица 9.28. Показатели различных методов хранения водорода по сравнению с показателями хранения эталонных углеводородных горючих¹⁾ (Базис 1 т у. т.)

Наименование горючего	Чистое горючее		Горючее + контейнер	
	кг	м ³	кг	м ³
Бензин (1 т = 1,640 т у. т.)	610	0,85	690	0,91
Нефть (1 т = 1,429 т у. т.)	705	0,79	790	0,85
Мазут (1 т = 1,391 т у. т.)	720	0,75	800	0,81
Метанол (1 т = 0,780 т у. т., жидкость, 0,1 МПа)	1 280	1,61	1 360	1,67
Аммиак (1 т = 0,830 т у. т., жидкость, 300 К)	1 210	1,77	1 930	3,30
Метан газообразный (1 т = 1,71 т у. т., 15 МПа, 300 К)	585	5,50	6 400	7,80
Метан жидкий (0,1 МПа)	585	1,40	750	5,60
Водород газообразный (1 т = 4,1 т у. т., 15 МПа, 300 К)	244	18,10	23 800	25,60
Водород жидкий (0,1 МПа, 20 К)	244	3,50	1 860	12,20
Гидриды:				
MgH ₂	3 160	2,25	3 640	3,80
MgNiH ₂	6 600	4,60	7 150	6,30
VH ₂	11 750	2,20	12 600	3,80
LaNiH ₆	21 500	4,00	23 350	6,70

¹⁾ При хранении водорода в гидридах во всех случаях хранится 244 кг. Газообразный водород хранится в баллонах (15 МПа), при этом масса контейнера на 1 кг водорода составляет 98 кг. Жидкий водород хранится в дьюарах по 6,5 кг. Масса контейнера на 1 кг газообразного метана в баллонах при 15 МПа составляет 11 кг. Масса дьюара на 1 кг жидкого метана составляет 1,3 кг.

Таблица 9.29. Характеристика различных способов хранения водорода ¹⁾ [733]

Способ хранения	кг/м ³	ГДж/м ³	Способ хранения	кг/м ³	ГДж/м ³
Газообразный Н ₂ : 300 К, 10 МПа (изб.)	7,7	1,09	Гидриды: LaNi ₅ H _{6,7}	85	12,00
стеклянные микросферы, давление заполнения 24 МПа (изб.)	12	1,70	FeTiH _{1,95}	96	13,50
Жидкий Н ₂ (20 К)	71	9,98	Mg ₂ NiH ₄	81	11,40
Твердый Н ₂ [13 К, 0,007 МПа (изб.)]	86	12,20	Активный уголь [криогенно-адсорбционное хранение при 78 К и 4,2 МПа (изб.)]	26	3,70

¹⁾ Отношение массы тары к массе хранимого водорода: хранение в стальных баллонах (при 20 МПа) $\approx 124-70$; хранение водорода в жидком виде $\approx 3,3-2$; хранение водорода в виде гидрида $\approx 3,1-15$.

часов до 24 ч/сут, во-вторых, от количества хранимой энергии и от емкости хранения.

При вычислении стоимости хранения водорода различными методами, представленными в табл. 9.26, использовали следующие исходные данные: 1) стоимость активного угля 36 марок/кг; 2) стоимость металлического сплава (FeTi) для хранения при помощи гидридов 8 ДМ/кг. Сопоставление методов хранения водорода представлено в табл. 9.26 и 2.27. Преимущества того или иного способа хранения водорода зависят главным образом от степени использования водорода потребителями и коэффициента емкости хранения.

Сравнение стоимости хранения водорода в стандартных условиях и для случая хранения в баках автомобиля дано на рис. 9.19. В стоимость включены капитальные вложения на зарядное оборудование (например, аппаратура для ожижения водорода, компрессоры и т. д.), резервуары, затраты

Таблица 9.30. Общая масса вещества (водород+тара) на единицу получаемой в электрохимическом генераторе энергии (г/кВт·ч) при различных методах хранения энергии ¹⁾ [734]

Способ хранения	Масса, г/(кВт·ч)	Способ хранения	Масса, г/(кВт·ч)
В стальных баллонах под давлением 15 МПа	5000	Водород в виде гидридов ²⁾ :	
В облегченных баллонах	1400	лития	175
Криогенное хранение	185	гидрида бора	120
		Масса водорода без учета тары	44

¹⁾ $U_p = 0,85$ В, $\eta_F = 1,0$, где U_p — реальное напряжение топливного элемента; η_F — фарадеевский КПД — отношение количества электричества, полученного на моль вещества, к теоретическому количеству электричества, определяемому законом Фарадея.

²⁾ Не учитывается расход воды на получение водорода.

Таблица 9.31. Сравнение различных горючих¹⁾ в расчете на равное энергосодержание (эквивалент хранения водорода)

Горючее	Масса горючего, кг		Объем горючего с контейнером, дм ³
	чистого	контейнером	
Бензин (изооктан C ₈ H ₁₈)	53,1	68	76
Водород:			
сжатый газ (15,0 МПа)	19,5	2090	1820
жидкий	19,5	136	275
гидрид магния (Mg ₂ Ni—H)	233,0	284	132
Метан жидкий	48,9	342	689
Метанол	120,0	154	171
Аммиак	131,0	200	186

1) 53,1 кг (71,9 дм³) бензина по теплоте сгорания соответствуют 19,5 кг жидкого водорода; 1 кг жидкого водорода занимает объем 16 дм³, 1 м³ жидкого водорода имеет массу 62,5 кг. Сравнение ведется по низкой теплоте сгорания. Газообразный водород хранят в баллонах под давлением 15 МПа

на обслуживание и косвенные расходы, а также стоимость энергии для зарядки и разгрузки резервуаров (стоимость самого водорода не включена).

Показателем различных методов хранения водорода является плотность энергии в различных видах транспортируемой энергии. Ряд величин, связанных с этими критериями хранения и транспортировки вторичных энергоносителей, представлены в табл. 9.28—9.31 и на рис. 9.20 [32, 92, 732].

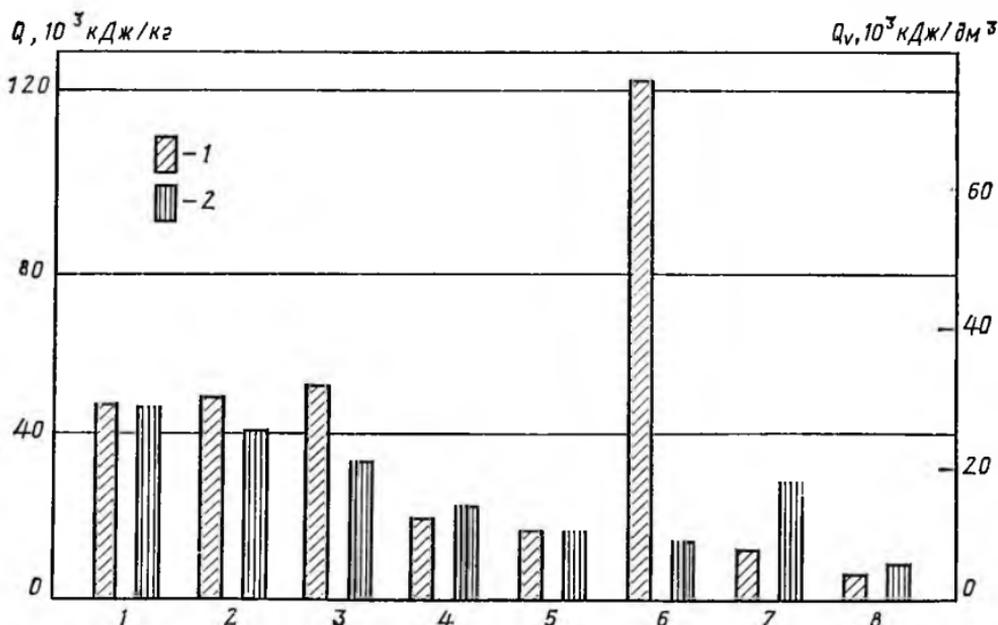


Рис. 9.20. Массовая Q (1) и объемная Q_v (2) плотность энергии в различных видах транспортируемой энергии:

1 — бензин (изооктан); 2 — пропан; 3 — метан; 4 — метанол; 5 — аммиак; 6 — водород; 7 — гидрид металла (MgNiH_x); 8 — аккумуляторные батареи (усовершенствованные)

9.11. СОВМЕСТИМОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ И УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДОРОДОМ

Проблема совместимости материалов с водородом имеет важное практическое значение, прежде всего с позиций техники безопасности. Возможность применения того или иного материала для конструирования оборудования, предназначенного для получения, хранения и транспортирования жидкого водорода, определяется в первую очередь температурой перехода его из пластического состояния в хрупкое, величинами пределов прочности и текучести, ударной вязкости. Наряду с механическими свойствами, конструкционные материалы, используемые для изготовления криогенного оборудования, должны характеризоваться определенной теплопроводностью, теплоемкостью, термическим сжатием и расширением, проницаемостью газовой средой и газопоглощением, отражательной способностью и многими другими свойствами. Объектом особого внимания и тщательного изучения являются коррозионные свойства водорода, его воздействие на металлы.

В 1978 г. в США произошла одна из крупнейших в истории авиации катастроф. Тяжелый пассажирский самолет ДС-10 с пассажирами на борту (300 человек) через несколько секунд после взлета потерял шасси и, утратив равновесие, упал на взлетную полосу аэропорта Чикаго. Погибли все. Причиной катастрофы оказалась водородная коррозия. Дело в том, что болты крепления шасси покрывали кадмием для защиты от коррозии. Покрытие кадмием проводили электрохимическим путем в цианистом электролите. Сталь болтов насытилась водородом и потеряла прочность. Болты при взлете самолета не выдержали нагрузки и в результате авария самолета.

Особенно опасны случаи наводороживания и взрыва паровых котлов высокого давления. В таких случаях идут прямые химические реакции металлов с водородсодержащими соединениями, в данном случае, с водяным паром. При такой реакции образуется водород, поглощаемый металлом.

Наводороживание стали и опасность взрыва аппаратуры существует и в случае работы с водородом в условиях высокой температуры. Синтез аммиака, синтез метанола, процессы гидрирования в нефтехимических и других гидрогенизационных процессах, получение газов, богатых водородом, например методами газификации, конверсии и др. В этих случаях наблюдается частичная термическая диссоциация молекул водорода с образованием атомного водорода, который поглощается металлом и может затем вступать в соединение с карбидами — в стали, оксидами — в меди и с другими соединениями.

Из неметаллических конструкционных материалов наибольшую ценность имеют пластмассы, обладающие малой плотностью и низкой теплотой сгорания. Из многих видов пластмасс политетрафторэтилен имеет наибольшую пластичность при низких температурах, вплоть до температуры жидкого гелия. Особенно хорошими свойствами при низких температурах характеризуются пластмассы, армированные стекловолокном.

Наиболее распространенными конструкционными материалами, сохраняющими ударную вязкость при низкой температуре, являются нержавеющие стали, медь и ее сплавы. Предел текучести и временное сопротивление сжатию в этих металлах с понижением температуры возрастают. Вообще

следует указать, что механические свойства ряда цветных металлов, например меди, алюминия, никеля, свинца, с понижением температуры улучшаются. Медь для криогенного оборудования поставляют в виде листов и труб (рекомендуемые параметры применения: 4 — 520 К и до 4 МПа). Для ряда узлов и деталей применяют латунь, бронзу. Широко используют алюминий и его сплавы с марганцем, магнием. Алюминий и его сплавы являются пластичными при низких температурах, хорошо поддаются обработке. Опыт эксплуатации криогенного оборудования свидетельствует о полной надежности алюминиевых сплавов в работе при низких температурах [103].

При хранении жидкого водорода прочностные характеристики металлов и сплавов (пределы прочности, текучести и упругости), а также твердость и модуль упругости, как правило, увеличиваются, а ударная вязкость и удлинение уменьшаются. Ударная вязкость является одним из основных показателей, определяющих пригодность материала при изготовлении оборудования для производства, хранения и транспортирования жидкого водорода. При температуре ниже 223 К ударная вязкость углеродистой стали резко снижается. Для аустенитной стали и меди этот показатель при охлаждении до 23 К меняется мало, а для алюминия несколько возрастает.

Для большинства сплавов алюминия механические свойства с понижением температуры улучшаются. Наиболее интенсивно при понижении температуры возрастают прочность и твердость сплавов, несколько слабее повышаются пределы текучести и относительное удлинение. Поэтому алюминиевые сплавы широко используют при изготовлении емкостей для хранения жидкого водорода, тем более, что алюминиевые сплавы (как и медные) при 20 К имеют более низкий коэффициент теплопроводности, чем чистый металл. При пайке деталей оборудования для жидкого водорода применяют мягкие (оловянно-свинцовые) припои. При понижении температуры прочность этих припосов возрастает, однако значительно уменьшается их пластичность.

В условиях глубокого холода механические свойства сварных швов изменяются аналогично свойствам основных металлов. Сварные швы легированной стали при низких температурах сохраняют достаточную вязкость, причем лучшие результаты получаются при использовании в качестве наплавляемого материала хромо-никелевой стали. Для сохранения высокого качества сварных швов при низких температурах их нужно подвергать термообработке. Механические свойства сварных швов на основе сплавов меди при низких температурах улучшаются по сравнению со свойствами основного металла.

Неметаллические материалы для оборудования, работающего в условиях температур жидкого водорода: стекло, стеклопластики и пластические массы типа политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена. Эти пластические массы обладают наибольшей пластичностью при температуре жидкого водорода. Хорошими механическими свойствами при низких температурах обладают пластические массы, армированные стекловолокном. Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен используют при изготовлении уплотнительных прокладок, клея и манжет, работающих в широком диапазоне температур.

Углеродистые стали совершенно непригодны для работы с жидким водородом, так как они разрушаются. Пайка чистым оловом недопустима,

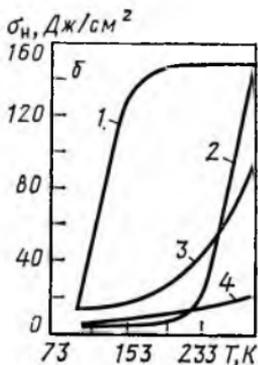
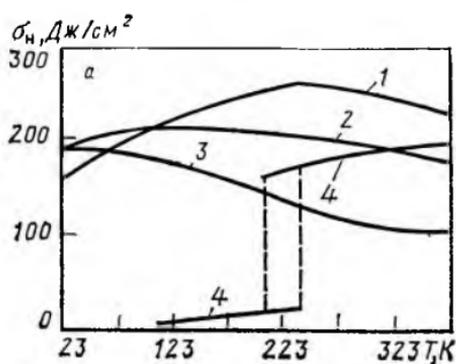
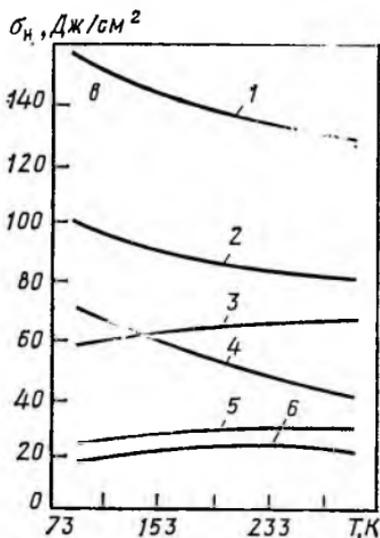


Рис 9.21. Зависимость ударной вязкости металлов σ_n от температуры T [739, 656]:

a — стали и цветные металлы: 1 — аустенитная сталь; 2 — отожженная медь; 3 — деформируемый алюминий; 4 — углеродистая сталь; *б* — стали: 1 — улучшенная никелевая сталь; 2 — прокатанная сталь $A(g_c = 0,11\%)$; 3 — прокатанная никелевая сталь; 4 — отожженная сталь A ; *в* — цветные металлы: 1 — медь (образец Менаж); 2 — медь (образец Шаргу); 3 — бронза; 4 — отожженный алюминий; 5 — латунь; 6 — дюралюминий



так как при низких температурах она переходит в хрупкую модификацию. Медь и медные сплавы при взаимодействии с водородом при большом содержании кислородных соединений становятся более хрупкими, появляется так называемая «водородная болезнь» (рис. 9.21).

Водород обладает чрезвычайно высокой проникаемостью (диаметр молекулы $2,47 \cdot 10^{-8}$ см); он диффундирует через многие металлы: никель, медь, железо, палладий, платину, а при температуре выше 1300 К проникает через любые металлы и даже через кварц. Из-за высокой проникаемости водорода предъявляются жесткие требования к сварным швам и герметичности соединений. Способность водорода проникать через нагретый металл создает трудности и опасности в работе с ним при высоких температурах и давлениях.

Водород хорошо растворяется в металлах (титане, никеле, платине), особенно при нагревании. Например, в 1 объеме палладия растворяется 850 объемов водорода. Процесс поглощения водорода металлами сопровождается тепловыделением. После насыщения кристаллической решетки металла водородом, последний начинает накапливаться в имеющихся в металле микротрещинах, пустотах, порах, где может создавать очень высокие давления, достигающие иногда 100 МПа. Это является причиной повышения

хрупкости металлов. Некоторые металлы вступают в химическую реакцию с водородом, образуя, например, гидриды металлов.

Известно также явление «водородной коррозии», приводящей к обезуглероживанию сталей и образованию в металле метана. Следствием «водородной коррозии» является газовая пористость, снижение прочности стали и значительное повышение хрупкости. Все это требует тщательно относиться к подбору материалов для емкостей, аппаратуры, трубопроводов, узлов силовых установок, а отобранные материалы тщательно проверять на прочность, стойкость и другие показатели. Наиболее предпочтительными материалами для изготовления криогенного оборудования являются аустенитные нержавеющие стали и алюминиевые сплавы.

Более полные данные о взаимодействии конструкционных материалов с водородом и их характеристиках при криогенных температурах, а также рекомендации по применению материалов можно найти в специальной справочной литературе [112, 687, 736—738] и монографических работах по криогенной технике [162, 739—741, 321].

При выборе материалов для изготовления емкостей, трубопроводов и оборудования под водород следует руководствоваться рекомендациями, изложенными в нормативных документах [742]. При эксплуатации сосудов, работающих под давлением, следует руководствоваться рекомендациями, приведенными в [743], а при эксплуатации трубопроводов для горючих и сжиженных газов — рекомендациями, приведенными в работе [744].

Растворимость водорода в металлах. Больше всего водорода растворяется в палладии — 850 объемов H_2 в 1 объеме палладия ($6 \cdot 10^{-3}$ по массе). В железе заметная растворимость водорода наблюдается при температуре около 673 К; при 973 К в 1 объеме железа растворяется 0,14 объема водорода. Данные о растворимости водорода в железе приведены ниже [745]:

T, К	773	973	1173	1373	1473	1623	1723	1826
Растворимость, м ³ /м ³	0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,05

Для сравнения приводим значения растворимости водорода в воде. Растворимость водорода в воде при 273 К составляет 0,215, а при 291 К — лишь 0,0185 объема водорода на 1 объем воды при 273 К [746].

Металл, находясь в среде водорода, приводит к его частичной диссоциации на атомы. Атомный водород в определенных условиях в толще металла рекомбинирует в молекулярный, что приводит к повышению давления и возможному разрушению металла. При низких температурах происходит адсорбция водорода на металлах; образуются связи между водородом и металлом. Теплоты адсорбции водорода на металлах убывают в следующей последовательности: Ta > W > Cr > Fe > Ni > Rh > Cu > Au. При хемосорбции наибольшую активность имеют переходные металлы, а в пределах одного ряда активность переходного металла уменьшается с увеличением порядкового номера элемента.

Водородная коррозия металлов [735, 1017—1019]. Водород при контактировании с рядом металлов вызывает их коррозию, т. е. в определенных условиях металл при контакте с водородом или после такого контакта становится менее пластичным, хрупким и под нагрузкой подвергается рас-

Таблица 9.32. Коррозия металлов в водородной среде

Показатель	Коррозия в газообразном водороде	Электрохимическая коррозия	Химическое взаимодействие с металлом
Условия (коррозия зависит от чистоты газа и напряжения металла) Объект разрушения	$P = 10^{-6} - 10^{-8}$ Па; $T = 170-970$ К; влияет чистота металла	$C(H_2) = (0,1 - 10) \cdot 10^{-4} \%$; $T = 170-370$ К	Термообработка; при эксплуатации изделия в атмосфере H_2 при высокой температуре
Стадия, определяющая скорость разрушения	Поверхность или внутренние полости Адсорбция — стадия переноса — стадия разрушения	Внутренние полости Диффузия внутрь металла	Внутренние полости Реакция образования гидридов

слаиванию и разрушению. Виды водородной коррозии металлов представлены в табл. 9.32. Особенно активен и коррозионно-опасен ион водорода, который почти в 100 000 раз меньше ионов других элементов, а отсутствие в нем электронов упрощает его взаимодействие с другими молекулами, это же относится и к атомному водороду.

Механизм водородной коррозии можно представить в следующем виде. В структуре металлов имеются полости, раковины, трещины и другие дефекты. Протоны водорода в таких дефектных структурах могут приобретать электроны и образовывать атомы, а затем молекулы водорода. Это приводит к росту размеров водородных включений и они с огромной силой распирают, а затем и разрушают металл, начиная с места дефекта в его структуре. Механизм разрушения можно представить и таким образом: в результате диссоциации молекулярного водорода, которая происходит в силу ряда причин, связанных с обработкой или условиями работы металла в тех или иных водородсодержащих или водородвыделяющих средах, образуется атомный водород. Попадая на поверхность металла, он начинает диффундировать во внутрь, в его полости. Здесь образуется газовая фаза водорода, давление которой может достигать нескольких тысяч мегапаскалей. Это давление внутри полостей металла создает напряжение, превышающее предел текучести металла. При этом мелкие полости в металле увеличиваются и соединяются друг с другом. Крупные полости ослабляют структуру металла, что может привести к разрушению металла, находящегося под нагрузкой.

Растворимость водорода в металле пропорциональна корню квадратному из внешнего давления. Поэтому избыточное давление водорода, наличие пор и микротрещин в металле места сварки, шероховатость металла, периодические изменения давления в сосуде или трубе, изменение температуры и другие неблагоприятные условия способствуют росту водородной коррозии.

В содержащих водород средах и в чистом водороде детали машин, аппаратов, особенно трущиеся их части, служат значительно меньше, чем в других средах. Поэтому при подборе материалов, работающих в средах,

где имеется водород, или он в этих средах может в силу тех или иных причин образоваться, следует проявлять особую осторожность.

Небольшие добавки хрома и молибдена уменьшают действие водорода на стали. Так, сплав, содержащий 2,25 % хрома и 1 % молибдена, весьма устойчив к водородной коррозии. Лучшими являются никелевые и легированные никелем стали, а также стали, содержащие медь, алюминий. Известно, что если водород содержит небольшие примеси кислорода (например, $2 \cdot 10^{-2} \%$), то разрушение металла не происходит. Образующаяся оксидная пленка, вероятно, препятствует сорбции водорода на поверхности металла.

Водородная хрупкость металлов [699, 1016]. Чистый газообразный водород, особенно под давлением, приводит к повышению хрупкости некоторых материалов, вследствие интенсивной диффузии в металлы, что может быстро приводить к его разрушению (быстрый выход манометров из строя — типичный пример такого явления). Только весьма тщательный выбор материалов может обеспечить длительную работу оборудования.

Полагают, что при поглощении водорода металлами атомный водород в некоторой степени восполняет дефицит электронов на внутренних электронных оболочках атомов переходных металлов. Именно благодаря обобщению электронов внутренних атомных уровней водород не вступает в химические соединения с рядом металлов (т. е. не взаимодействует с электронами наружных оболочек, а растворяется в металле). В таких случаях речь идет о явлениях окклюзии (внедрения) водорода в металлы.

Для ряда металлов окклюзия водорода сопровождается тепловыделением. Такие металлы называют экзотермическими окклюдерами. Основные из них: палладий, ванадий, титан, ниобий, тантал, цирконий, торий, редкоземельные элементы. В этом случае наводороживание с ростом температуры понижается. Для таких металлов как никель, железо, кобальт, медь, алюминий, платина, серебро, олово, магний поглощение водорода сопровождается поглощением тепла и для них с ростом температуры наводороживание растет. Такие металлы — эндотермические окклюдеры. Они менее склонны к образованию гидридов, чем экзотермические окклюдеры.

Не поглощают водород: золото, вольфрам, ртуть. Наиболее опасно внедрение водорода в сталь — основной современный конструкционный материал, чугун, железо. При высокотемпературном наводороживании водород разрушает карбиды железа, которые упрочняют сталь. При этом структура стали меняется, а ее прочность резко падает. Титановые, ванадиевые, молибденовые стали являются надежным средством против водородной коррозии. Карбиды этих металлов не реагируют с атомами водорода. Роль этих металлов при получении качественных сталей заключается в том, что они связывают весь углерод и тем самым предотвращают образование нестойких к водороду карбидов железа.

Небольшое загрязнение водорода, например, кислородом, концентрацией 0,02 %, что соответствует водороду с чистотой 99,98 %, в ряде случаев предотвращает появление повышенной хрупкости материалов. Используя это явление, водород модифицируют, подмешивая к нему соответствующее количество кислорода, что дает возможность резко снижать коррозионную активность водорода. Это особенно важно при переходе к широкой водородной технологии, поскольку в данном случае не потребуются полной за-

мены всех существующих газохранилищ и распределительных систем, что значительно снизит капитальные вложения.

Увлажнение водорода также может оказаться полезным в ряде случаев. Такое улучшение антикоррозионных характеристик водорода может быть широко использовано для снижения риска водородной коррозии материалов, так как этот метод не требует значительных затрат.

Диффузия и растворимость водорода в металлах. Диффузия, как известно, возрастает при повышении температуры и давления. При атмосферном давлении диффузия водорода в железо начинается при 670 К и резко возрастает при 1700—1800 К, когда в одном объеме железа растворяется до двух объемов водорода. Подчеркнем, что палладий не только адсорбирует, но и растворяет водород. Для сравнения укажем, что 1 см³ активного угля при 273 К адсорбирует 1,5 см³ водорода. Диффузия водорода в металлы ухудшает их твердость, термическую стойкость, текучесть, электропроводность, магнитные и другие свойства. При растворении водорода в углеродистой стали в ней появляются пузырьки и трещины вследствие газовой водородной коррозии, которая возникает в процессе декарбонизации:



Диффузия водорода в мягкое железо при 670 К и 4—5 МПа значительна. Поглощение водорода многими металлами (Fe, Co, Ni и др.) растет с повышением температуры и давления. При охлаждении металла и снижении давления большая часть поглощенного водорода выделяется. При сверхвысоких давлениях сталь заметно поглощает водород даже при комнатной температуре. Количество адсорбируемого водорода зависит от структуры поверхности металла. Металлический порошок поглощает водорода больше, чем сплавленный, вальцованный или кованный массивный металл.

9.12. МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ КРИОГЕННЫХ РЕЗЕРВУАРОВ И ТРУБОПРОВОДОВ

Для тепловой изоляции трубопроводов, баков и другого криогенного оборудования используют материалы с низкой теплопроводностью — коэффициент теплопроводности при 320—370 К меньше 0,233 Вт/(м·К) [103].

Для защиты криогенных резервуаров (баков), трубопроводов от теплообмена с внешней средой применяют некоторые виды вакуумной изоляции в сочетании с экранами, обеспечивающими высокое тепловое сопротивление лучистому переносу тепла. Прямые тепловые мосты, соединяющие горячую и холодную стенки, в максимальной степени уменьшают. Низкотемпературная тепловая изоляция разделяется на: высоковакуумную, вакуумно-порошковую и экранно-вакуумную.

Высоковакуумная изоляция не требует никаких дополнительных теплоизоляционных материалов. Однако при ее использовании необходим толстостенный герметичный кожух, который должен выдерживать атмосферное давление. При такой изоляции трудно создавать и длительно поддерживать высокий вакуум. Кроме того, требуется тщательная полировка стенок, ограничивающих вакуумное пространство, и применение металлов с малой степенью черноты для снижения лучистого теплообмена.

Высоковакуумную изоляцию наиболее целесообразно использовать в трубопроводах и для изготовления лабораторных сосудов под жидкий водород.

Вакуумно-порошковая изоляция не требует создания высокого вакуума, она отличается простотой монтажа. В случае применения теплоизолирующего порошка теплопередача остаточным газом резко сокращается уже в вакууме 0,133—1,33 Па, который легко достигается обычным механическим вакуум-насосом. В качестве теплоизолирующих порошков используют аэрогель кремневой кислоты, перлит, силикат кальция и др. Для повышения эффективности порошков к ним в качестве экранирующих компонентов добавляют алюминиевую, медную или бронзовую пудру. Эти добавки в 3—4 раза снижают теплопроводность порошковой изоляции. Эффективность изоляции повышается также введением порошков, поглощающих излучение, например — газовой сажи.

К недостаткам вакуумно-порошковой изоляции относятся трудности, связанные с вакуумированием, из-за большого сопротивления слоя порошка и десорбции из него газа. Большие трудности возникают и в процессе охлаждения изоляции вследствие ее высокой теплоемкости.

Вакуумно-порошковую изоляцию следует применять на небольших установках получения жидкого водорода, в трубопроводах и резервуарах емкостью до 100 м³. Современные крупные стационарные емкости и большинство транспортных емкостей имеют мелкодисперсную низковакуумную изоляцию. Толщина изоляции у крупных емкостей достигает 760 мм, у транспортных — 200 мм.

Экранно-вакуумная изоляция состоит из чередующихся слоев изолирующих и экранирующих материалов в высоковакуумной среде. Этот тип изоляции дает возможность при малом расходе изолирующих материалов достигать коэффициента теплопроводности примерно на порядок ниже, чем у лучших образцов вакуумно-порошковой изоляции. Теоретически многослойная экранно-вакуумная изоляция позволяет снижать тепловой поток до уровня 0,01 Вт/м² и менее. Однако реальный уровень теплопритоков, достигнутый в промышленных условиях, значительно выше.

Несмотря на ряд недостатков такой изоляции, связанных со сложностью монтажа, трудностями достижения глубокого вакуума (до 1,33 мПа), большим периодом охлаждения изоляции и др., экранно-вакуумная изоляция остается наиболее реальным средством для обеспечения требуемого низкого уровня тепловых потерь.

Созданы разновидности экранно-вакуумной изоляции в виде спиральной, винтовой, диагональной намотки, в виде пакетов или послойной укладки экранов.

В качестве материалов, комплектующих экранно-вакуумную изоляцию для промышленного криогенного оборудования применяют полиэфирную пленку, алюминированную с двух сторон, или алюминиевую фольгу, стеклохолсты, стеклобумагу, используют фольгу из латуни, из легированной стали. Слоистая изоляция из алюминиевой фольги и стекловолокна проводит примерно в 35 раз меньше тепла, чем лучшие порошковые изоляции. При давлении 13,3 МПа такая изоляция практически не пропускает тепло. Скорость испарения сжиженных газов в резервуарах с такой изоляцией в 20 раз меньше, чем с порошковой изоляцией.

В условиях эксплуатации промышленного оборудования с экранно-вакуумной изоляцией на базе алюминиевой фольги со стеклохолстом [548] теплоприток не превышает $1,0\text{--}2,0 \text{ Вт/м}^2$ при вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па. При этом следует иметь в виду, что чем больше объем хранилища водорода, тем меньше его потери. Например, при хранении жидкого водорода в сосуде Дьюара емкостью 50 м^3 потери составляют $0,25\%$ хранимого водорода в сутки, в хранилище же объемом 3000 м^3 эти потери во много раз ниже ($0,03\%$ /сут) [589]. При хранении жидкого водорода в транспортной цистерне емкостью 100 м^3 , оборудованной многослойной изоляцией (толщина изоляции $28,57 \text{ мм}$), потери в результате испарения не превышают $0,25\%$ /сут [747], а при хранении жидкого водорода в стационарном резервуаре емкостью 96 м^3 — 10% в год [748].

Экранно-вакуумная изоляция анизотропна: при использовании, например, алюминиевой фольги проводимость тепла вдоль экрана на 3 порядка выше проводимости по нормали к экрану. Это обстоятельство приводит к резкому снижению ее эффективности в зонах, где нарушена непрерывность изоляции (стыки в пакетах, ввод труб, опор и т. п.).

Испарение как следствие теплообмена через оболочку изоляции может быть сведено до нескольких тысячных долей процента в день. Это позволяет при существующей технологии строить мощные танкеры для перевозки жидкого водорода.

На резервуарах, имеющих вакуумную изоляцию, для поглощения остаточных газов и сохранения глубокого вакуума применяют адсорбенты, которые размещают в теплоизоляционной вакуумной полости, в месте с наименьшей температурой. В качестве адсорбентов используют активный уголь, силикагель и др., адсорбционная способность которых при низкой температуре возрастает. Для поддержания высокого вакуума применяют и химические реагенты — геттеры, связывающие остаточные газы. В качестве геттеров используют щелочноземельные металлы, а также цирконий и титан, в которых газы растворяются без химического взаимодействия [700].

Резервуары с вакуумно-порошковой многослойной изоляцией вакуумируют до остаточного давления $20\text{--}133$ и $0,133\text{--}0,013$ Па в течение $50\text{--}100$ ч [103].

Многослойная экранно-вакуумная изоляция рекомендуется для стационарных и транспортных резервуаров любой емкости, для трубопроводов и

Таблица 9.33. Толщина изоляции и потери в современных хранилищах жидкого водорода [44]

Тип изоляции	Толщина изоляции, см	Тепловой поток, Вт/м ²	Потери, %/сут	Тип изоляции	Толщина изоляции, см	Тепловой поток, Вт/м ²	Потери, %/сут
Уретан: сверху снизу	21 21	28 28	0,95 0,95	Двойные стенки: перлит перлит под вакуумом	142 180	7 1	0,24 0,03

ожижительных установок. В табл. 9.33 [44] представлены данные о толщинах обычно используемых видов изоляции для хранилищ жидкого водорода.

Изоляция каждого типа имеет не только свои преимущества, но и специфические недостатки. Например, при высоковакуумной изоляции создаются трудности с поддержанием в течение длительного времени высокого вакуума; при вакуумно-порошковой изоляции возникают значительные трудности при вакуумировании слоя порошка, а также в заполнении изолирующего пространства порошком, появляется возможность образования пустот в этом пространстве при эксплуатации оборудования. При многослойной экранно-вакуумной изоляции также имеются трудности, связанные с необходимостью создавать и поддерживать высокий вакуум в межстенном пространстве (понижение давления до 1 мПа, сложностью монтажа). Поэтому изоляцию следует выбирать, исходя из конструктивных особенностей и специфических задач, решаемых в каждом конкретном случае. Во многих случаях эффективными могут оказаться комбинированные изоляции [103], например вакуумно-порошковая с экраном, охлаждаемым азотом, многослойно-порошковая и т. д.

9.13. ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

В газообразном водороде в зависимости от способа его получения могут присутствовать кислород, азот, метан и другие углеводороды, оксид и диоксид углерода, аргон, масло, вода. Эти вещества при ожигении водорода затвердевают и могут вызывать засорение аппаратуры. Допустимое содержание примесей в водороде регламентирует ГОСТ 3022—61 (табл. 9.34), которым предусмотрен выпуск трех марок газообразного водорода — А, Б (высшая категория качества) и В (высший сорт/первый сорт).

Газообразный водород очищают химическим способом, глубоким охлаждением, фильтрованием и адсорбционными методами. Химический способ применяют для очистки водорода от кислорода, который каталитически восстанавливают до воды на платине, никеле, палладии и других катализаторах. Образующуюся воду удаляют вымораживанием, поглощением адсорбентами (оксид алюминия, силикагель, твердые щелочи).

Таблица 9.34. Содержание примесей в водороде по ГОСТ 3022—80

Показатель	Марка		
	А	Б	В
Содержание водорода, % (об.), не менее	99,99	99,95	98,5/97,5
Общее содержание газов (O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂), не более	0,01	0,05	1,5/2,5
в том числе:			
кислорода	0,005	0,05	0,3/0,4
оксида углерода	—	—	0,2/0,3
диоксида углерода	—	—	0,2/0,5
Содержание водяных паров, г/м ³ , не более:			
в трубопроводах и газгольдерах	0,5	0,5	25,0/25,0
в баллонах под давлением	0,2	0,2	1,0/1,0

Глубокое охлаждение применяют для удаления значительных количеств примесей — до 2,5 %.

Фильтрованием также можно очистить водород от механических примесей. Для этого применяют фильтрующие материалы с размером отверстий 7—12 мкм. Технический водород под давлением 0,3—0,4 МПа охлаждают и направляют в конденсатор, где он переходит в жидкость; примеси при этом переходят в твердое состояние, их отделяют на фильтре и периодически удаляют.

Адсорбционные методы применяют для очистки от масла, азота, кислорода, аргона, оксида углерода, воды. В качестве адсорбентов используют активный уголь, силикагель и т. д. Адсорбцию ведут обычно при 80 К. Килограмм активного угля поглощает около 0,2 м³ азота, кислорода, аргона или оксида углерода. Адсорбционные свойства адсорбентов зависят от температуры и давления. Активность адсорбентов восстанавливают подогревом до 370—470 К, продувкой чистым водородом или вакуумированием с одновременным подогревом.

Для производства полупроводниковых материалов применяют газообразный водород с содержанием примесей не более 10⁻⁶—10⁻⁸ % (об.) [749]. Существующие методы очистки и получения чистого водорода позволяют удовлетворить указанные требования. Например, методом каталитического восстановления водород можно очистить от кислорода до его содержания 10⁻¹⁰ объемных долей, а методом адсорбции можно очистить от азота и кислорода до содержания их не более 2·10⁻¹⁰ объемных долей [103, 750].

Водород высокой степени чистоты получают пропусканием водородсодержащего газа через мембраны из сплавов палладия, из меди, серебра и металлов VIII группы периодической системы. На поверхности мембраны молекулярный водород диссоциирует на атомы, которые проходят через мембрану и на ее обратной стороне вновь превращаются в молекулярный водород. Пропускная способность мембраны 2,3—55 см³/(см²·мин) при толщине 0,15 мм, температуре 700 К и перепаде давления 300 кПа. Наиболее прочные мембраны содержат: 65—68 % Ра, 30 % Аg и 2—5 % Рt или Ru. В процессе диффузии примеси (H₂S, СО, СО₂, N₂, О₂, газообразные углеводороды) адсорбируются на паллади, концентрация водорода может быть повышена с 50—80 % до 99,999 %.

Глава 10

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДОРОДА

С тех пор, как водород стали получать в крупнопромышленном масштабе прошло лишь 65 лет. Но за это время водородная технология прошла значительный путь развития. Это относится и к масштабам производства, технике его получения, использованию сырьевой и энергетической базы, к структуре потребления.

Таблица 10.1. Производство водорода в капиталистических странах в целом и в США

Год	Капиталистические страны		США	
	G, 10 ⁶ т	V, 10 ⁹ м ³	G, 10 ⁶ т	V, 10 ⁹ м ³
1915	0,00315	0,035	—	—
1920	0,028	0,3	—	—
1930	0,39	4,3	—	—
1940	0,89	9,8	0,11	1,2
1950	1,15	12,7	0,37	4,1
1960	4,00	43,6	1,35	14,9
1970	13,7	150,7 ¹⁾	7—8 ²⁾	78—88
1980	35,4	389,0 ³⁾	16,0	176,0
1985	57,0	627,0	25,6	282
Прогноз				
1990	91	1000	40,90	450
1995	146	1600	65,50	720
2000	до 233	до 2500	105 до 140	1200 до 1500

¹⁾ В странах Западной Европы 39,0·10⁹ м³. ²⁾ По различным источникам имеются колебания в пределах 10—15 %. ³⁾ В странах Западной Европы 98,6·10⁹ м³.

Общий объем производства водорода можно оценить лишь по косвенным показателям, связанным с выпуском таких продуктов как аммиак, метанол, продуктов нефтехимии и нефтепереработки и т. д.

Начиная с 60-х годов, структура потребления водорода начинает быстро меняться, падает и точность статистических данных, довольно значительные расхождения наблюдаются и при рассмотрении прогнозов роста потребления водорода. Это видно из сопоставления данных табл. 10.1 и 10.2 по развитию производства водорода в США до 2000 г. Табл. 10.1 является итогом критического анализа и сопоставления ряда литературных данных

Таблица 10.2. Структура потребления водорода в промышленности США [752]

Продукты	1973 г.		1983 г.		2000 г.	
	млрд. м ³	%	млрд. м ³	%	млрд. м ³	%
Аммиак	28,3	37	43	34	102	28
Продукты гидрокрекинга и гидроочистки	22,6	30	37	29	108	28
Метанол	14,2	19	17	13	56	15
Продукты металлургии	5,7	7	14	11	40	11
Синтетическое горючее и продукты нефтепереработки	5,7	7	17	13	62	17
Всего:	76,5	100	128	100	368	100

Таблица 10.3. Сравнение структуры потребления водорода в капиталистических странах Европы и в США [757, 764]

Потребитель водорода, его производство	Западная Европа, %		США, %	
	1970 г.	1980 г.	1970 г.	1980 г.
Синтез аммиака	61	52	45	34
Гидрогенизация и гидроочистка	15	13	24	21
Гидрокрекинг	12	24	11	16
Синтез метанола	10	6	5	8
Нефтехимический синтез	—	—	6	7
Различные химические производства, металлургия, жидкий водород и др.	2	5	8	14
Производство водорода, млрд. м ³	39	99	88	176

[179, 565, 751, 752, 753, 754, 755—762], а также расчетов, основанных на предположении, что рост производства водорода в США и капиталистических странах в целом в 70-х годах и вплоть до 2000 г. составит в среднем 10 % в год [757, 764].

Из сопоставления видно, например, что доля потребления водорода на синтез аммиака в общем балансе потребления водорода в капиталистических странах Европы и в США постоянно падает, хотя по абсолютному значению его потребление неизменно возрастает, растут расходы водорода на нефтехимические и иные цели (табл. 10.2 и 10.3).

Темпы прироста производства водорода в мире до конца текущего столетия по некоторым данным составят от 6,5 до 10,8 % в год. Как отмечается в работе [763], производство водорода в 2000 г. может достигнуть $66,5 \cdot 10^6$ — $136 \cdot 10^6$ т/год ($731 \cdot 10^9$ — $1510 \cdot 10^9$ м³/год) [763].

В 1983 г. в Западной Европе производство водорода составляло $61 \cdot 10^9$ м³/год, в том числе в ФРГ— $17 \cdot 10^9$ м³/год, в Великобритании— $11,5 \cdot 10^9$ м³/год [764]. Предполагается, что к 2025 г. производство водорода вырастет по сравнению с 1978 г. в 20 раз, при этом ожидается следующее распределение водорода по потребителям [765]: на производство синтетического горючего— 65 %; на производство аммиака, метанола и других химических продуктов— 15 %; в качестве топлива для авиации— 11 %; для нужд нефтехимии— 4 %; для нужд электроэнергетики— 3 %; для других нужд— 2 %.

Исходя из имеющихся прогнозов распределения первичных источников энергии для покрытия различного типа энергетических расходов в первой половине 2000 г. в качестве основы для расчетов принимают следующую структуру таких расходов: промышленность— 30 %, транспорт— 25 %, быт и торговля— 15 %, получение электроэнергии— 30 % [766, 807].

В связи с истощением запасов натурального природного газа и нефти, ростом цен на них, синтетическое производство этих продуктов станет основным потребителем водорода, получаемого на основе газификации углей. Значительно возрастет потребление водорода в металлургии, автомобильном и авиационном транспорте.

Наиболее перспективные направления в водородной технологии в новом веке— синтез аммиака и метанола, синтез газообразных и жидких

Таблица 10.4. Прогноз структуры потребления (в %) водорода в США и капиталистических странах в целом [763—765]

Потребитель	США ¹⁾ (первая половина 2000 г.)	Капиталистические страны в целом (более отдаленная перспектива)	Потребитель	США ¹⁾ (первая половина 2000 г.)	Капиталистические страны в целом (более отдаленная перспектива)
Получение синтетических углеводов	58	20—25	Нефтехимия (гидроочистка, гидрокрекинг, нефтехимический синтез) Металлургия Промышленные топки и печи Быт и торговля (энергетика)	8	1—2
Химическая технология (синтез аммиака, метанола и др. нужды)	22	8—10		3	3—5
Автомобильный и авиационный транспорт	9	20—26		—	20—28
				—	10—16

¹⁾ Предполагаемое потребление водорода в США в первой половине 2000 г. — $1,5 \cdot 10^{12}$ м³.

углеводородов, гидрогазификация твердых горючих, гидропереработка и очистка жидких горючих, прямое восстановление руд черных и цветных металлов, получение чистых и сверхчистых металлов, спекание металлических порошков, производство авиационного, автомобильного и ракетного горючего, горючего для газовых турбин и МГД-генераторов.

В долгосрочной перспективе (30—50 лет) следует ожидать дальнейших структурных изменений среди потребителей водорода (табл. 10.4). Эти изменения, вероятно, будут связаны с получением водорода из воды на базе использования термохимических циклов. Использование таких энергетических источников, как атомная и солнечная энергия, откроет новые возможности для широкого использования водорода в качестве энергетического и бытового горючего, минуя процессы гидрирования твердого горючего. Данные прогноза представлены в табл. 10.5 и 10.6 [767]. Можно сделать следующие основные выводы из этого прогноза:

между 1985 и 2025 гг. общая потребность в водороде может вырасти в 12—17 раз;

общий ежегодный рост производства водорода составит примерно 7 %, а рост непосредственного использования в энергетике $\approx 8,4$ —10 %, косвенного энергетического использования $\approx 8,4$ —9,2 %, не энергетического использования (производство аммиака и др.) 3,0—3,6 %. В зависимости от структуры энергетического баланса каждой страны эти цифры конечно будут меняться;

в конце обозреваемого периода (2025 г.) 85 % всего производимого водорода в указанных в таблице странах будет использоваться в энергетических целях, из них: 69 % в секторе «косвенного» энергетического использования (гидрирование, синтез жидких и газообразных углеводов, переработка нефти) и 16 % на непосредственное (прямое) энергетическое

Таблица 10.5. Потребности США в водороде до 2025 г. [767]

Потребитель	1978 г.		1985 г.		2005 г.		2025 г.	
	10 ¹⁵ кДж	10 ⁹ м ³	10 ¹⁵ кДж	10 ⁹ м ³	10 ¹⁵ кДж	10 ⁹ м ³	10 ¹⁵ кДж	10 ⁹ м ³
Химия, металлургия и другие отрасли (неэнергетические цели)	0,68	53,2	0,73	57,2	1,8—2,0	141—157	3,0—4,0	235—313
Косвенное энергетическое использование в том числе:	0,37	29,0	0,47	36,8	4,6—5,2	360—408	14,6—20,0	1100—1500
рафинирование нефти	0,37	29,0	0,47	36,8	0,6	47	0,7	55
получение синтетических углеводородов	—	—	—	—	4,0—4,4	313—345	13,4—18,7	1050—1456
топливные элементы (электричество)	—	—	—	—	0,0—0,2	0,0—16	0,5—0,7	39—55
Прямое энергетическое использование в том числе:	—	—	—	—	0,9—1,5	70—117	2,4—4,2	188—328
на нагрев	—	—	—	—	0,0—0,5	0,0—39	0,0—0,3	0,23
на транспортные нужды	—	—	—	—	0,9—1,0	70—78	2,4—3,9	188—305
Всего:	1,05	82,2	1,20	94,0	7,3—8,7	571—682	20,0—28,2	1570—2200

Таблица 10.6. Доля энергетического водородного потенциала в общей потребности в первичных источниках энергии для некоторых капиталистических стран [767]

Страна	1978 г.			1985 г.			2005 г.			2025 г.		
	первичная энергия	водород	%	первичная энергия	водород	%	первичная энергия	водород	%	первичная энергия	водород	%
США	85 000	1050	1,23	99 000—108 000	1200	1,2—1,1	110 000—150 000	7300—8700	6,6—5,8	—	20 000—28 000	—
Япония	16 300	100	0,61	23 000	100—110	0,44	—	130—260	—	—	190—1300	—
ФРГ	11 300	217	1,92	14 100	279	1,97	18 000	1400	7,80	20 000	2500	12,5
Канада	9 450	151	1,60	11 500	202	1,75	18 000	340	1,88	22 000—28 000	920	4,2—3,3
Бельгия	2 900	20	0,69	3 300	20	0,61	4 200	60	1,43	4 600	90—120	2,0—2,6
Нидерланды	2 800	75	2,68	3 400	90	2,64	4 500	260	5,76	—	—	—
Швеция	1 400	29	2,06	1 510	41—45	2,7—3,0	1 800	50—170	2,8—9,4	2 100	40—280	1,9—13,3
Швейцария	768	1,8	0,23	959	1,8	0,19	1 400	16	1,14	1 900	60	3,1

Таблица 1-7. Возможное изменение потребления водорода¹⁾ до 2025 г. (прогноз) для ряда развитых капиталистических стран [767]

Статьи потребления водорода	Потребление водорода по странам								
	США	ФРГ	Канада	Япония	Нидерланды	Бельгия	Швеция	Швейцария	Всего
1978 г.									
Химия, металлургия и другие отрасли (неэнергетические цели)	4 760 (680)	623 (89)	581 (83)	700 (100)	455 (65)	140 (20)	24,5 (3,5)	12,6 (1,8)	7 294 (1 042)
Косвенное энергетическое использование	2 590 (370)	301 (43)	476 (68)	—	70 (10)	—	10,5 (1,5)	—	3 451 (493)
Прямое энергетическое использование	—	595 (85)	—	—	—	—	168 (24)	—	763 (109)
Всего:	7 350 (1 050)	1 519 (217)	1 057 (151)	700 (100)	525 (75)	140 (20)	203 (29)	12,6 (1,8)	11 508 (1 644)
1985 г.									
Химия, металлургия и другие отрасли (неэнергетические цели)	5 110 (730)	952 (136)	749 (107)	700—710 (100—110)	455 (65)	140 (20)	35 (5)	12,6 (1,8)	8 190 (1 170)
Косвенное энергетическое использование	3 290 (470)	406 (58)	665 (95)	—	105 (15)	—	21—49 (3—7)	—	4 480 (640)
Прямое энергетическое использование	—	595	—	—	70 (10)	—	231 (33)	—	910 (130)
Всего:	8 400 (1 200)	1 953 (279)	1 414 (202)	700—710 (100—110)	630 (90)	140 (20)	287—315 (41—45)	12,6 (1,8)	13 580 (1 940)
2005 г.									
Химия, металлургия и другие отрасли (неэнергетические цели)	12 600—14 000 (1 800—2 000)	1 540 (220)	980 (140)	910—1190 (130—170)	455 (65)	140 (20)	56—98 (8—14)	12,6 (1,8)	16 800—18 200 (2 400—2 600)
Косвенное энергетическое использование	32 200—36 400 (4 600—5 200)	6 580 (940)	1 400 (200)	—	1260 (180)	280 (40)	28—154 (4—22)	—	42 000—46 200 (6 000—6 600)

Статьи потребления водорода	Потребление водорода по странам									
	США	ФРГ	Канада	Япония	Нидерланды	Бельгия	Швеция	Швейцария	Всего	
Прямое энергетическое использование	6 300—	1 820	28 (4)	0—630	140 (20)	—	287—896	98 (14)	8 400—	
	10 500— (900— 1 500)	(260)		(0—90)			(41—128)		14 000 (1 200— 2 000)	
Всего.	51 100—	9 800	2380	910—1820	1855	420 (60)	371—1155	110,6	67 200—	
	60 900 (7 300— 8 700)	(1 400)	(340)	(130—260)	(260)		(53—165)	(16)	77 000 (9 600— 11 000)	
Химия, металлургия и другие отрасли (неэнергетические цели)	21 000—	1 820	1260	1330—1890	—	140—280	126—175	12,6 (1,8)	25 900—	
	28 000 (3 000— 4 000)	(260)	(180)	(190—270)		(20—40)	(18—25)		33 600 (3 700— 4 800)	
Косвенное энергетическое использование	105 000—	12 600	2380	—	—	280—350	21—147	—	119 000—	
	140 000 (15 000— 20 000)	(1 800)	(340)			(40—50)	(3—21)		140 000 (17 000— 20 000)	
Прямое энергетическое использование	16 800—	2 800	49 (7)	0—7700	—	210 (30)	476—1610	406 (58)	21 000—	
	29 400 (2 400— 4 200)	(400)		(0—1100)			(68—230)		42 000 (3 000— 6 000)	
Всего (округленно):	140 000—	17 220	3689	1330—9590		630—840	623—1960	420 (60)	168 000—	
	196 000 (20 000— 28 000)	(2 500)	(520)	(190— 1300)		(90—120)	(89—280)		231 000 (24 000— 33 000)	

1) Потребности представлены в тыс. т водорода (1 т H₂ = 11 143 м³): в скобках даны значения в РДж = 10¹⁰ Дж (1 РДж = 7000 т H₂ = 78 · 10⁶ м³ H₂).

Таблица 10.8. Структура целевого потребления энергетических ресурсов в США (1976 г.) [29]

Направление использования	Доля в общем потреблении, %	Направление использования	Доля в общем потреблении, %
Транспорт	25,1	Кондиционирование воздуха	5,3
Отопление	17,9	Производство холода	
Производство технологического пара	16,7	Горячее водоснабжение	4,0
Прямой нагрев	11,5	Освещение	1,5
Электропривод	7,9	Приготовление пищи	1,3
		Электролитические процессы	1,2
		Нетопливные и прочие нужды	7,6

использование (сжигание в энергетических установках, в топливных элементах и др.). Направление прямого энергетического использования водорода может составить 5 % от общей потребности страны в первичной энергии; косвенное энергетическое использование водорода будет особенно быстро развиваться в странах, богатых углем.

Следует учитывать как негативные, так и позитивные факторы, которые будут влиять на эту общую картину: цена углеводородного горючего на мировом рынке, успехи в области технологии получения водорода, энергетическая политика той или иной страны и ряд других факторов. Однако общая оценка развития производства водорода для развитых капиталистических стран, представленная в табл. 10.7, вероятно в целом верна.

Более детально этот вопрос изложен в работе [768], где структура энергобаланса мира на начало 80-х годов выглядит следующим образом: потребление в промышленности — 30 % (высокопотенциальное тепло, температурный уровень 800—1800 К); на отопление и технологические процессы (450 К и ниже) — 30 %; на получение электроэнергии — 20 %; на обеспечение горючим транспорта и тракторного парка — 20 % (структура целевого потребления энергетических ресурсов США за 1976 г. представлена в табл. 10.8).

Прогнозируемая энергетическая годовая потребность мира на первую половину нового столетия составляет 36 млрд. т у. т., или $1,047 \cdot 10^{15}$ кДж [769] (1 т у. т. = $2712 \text{ м}^3 \text{ H}_2$). Представление о масштабах водородной технологии будущего дает следующий элементарный расчет. Предположим, что в первой половине нового столетия половину энергетических потребностей промышленности, транспорта, быта, торговли будут покрывать таким энергоносителем как водород. Потребности электроэнергетики полностью и вторая половина энергетических потребностей промышленности, транспорта и быта будут покрываться за счет использования атомной энергии и энергии, получаемой от угля, нефти и газа, а также других видов энергоносителей. Таким образом, на долю получения водорода для нужд промышленных топков и печей, транспорта, быта и торговли приходится 35 % всех первичных энергоресурсов, это составляет $36,6 \cdot 10^{16}$ кДж. Если к 2000 г. общий энергетический КПД получения водорода различными методами составит не менее 60 %, то, используя эту энергию, можно получить примерно $20,4 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ водорода, что эквивалентно $21,98 \cdot 10^{16}$ кДж. Тогда общее

Отход - H_2O

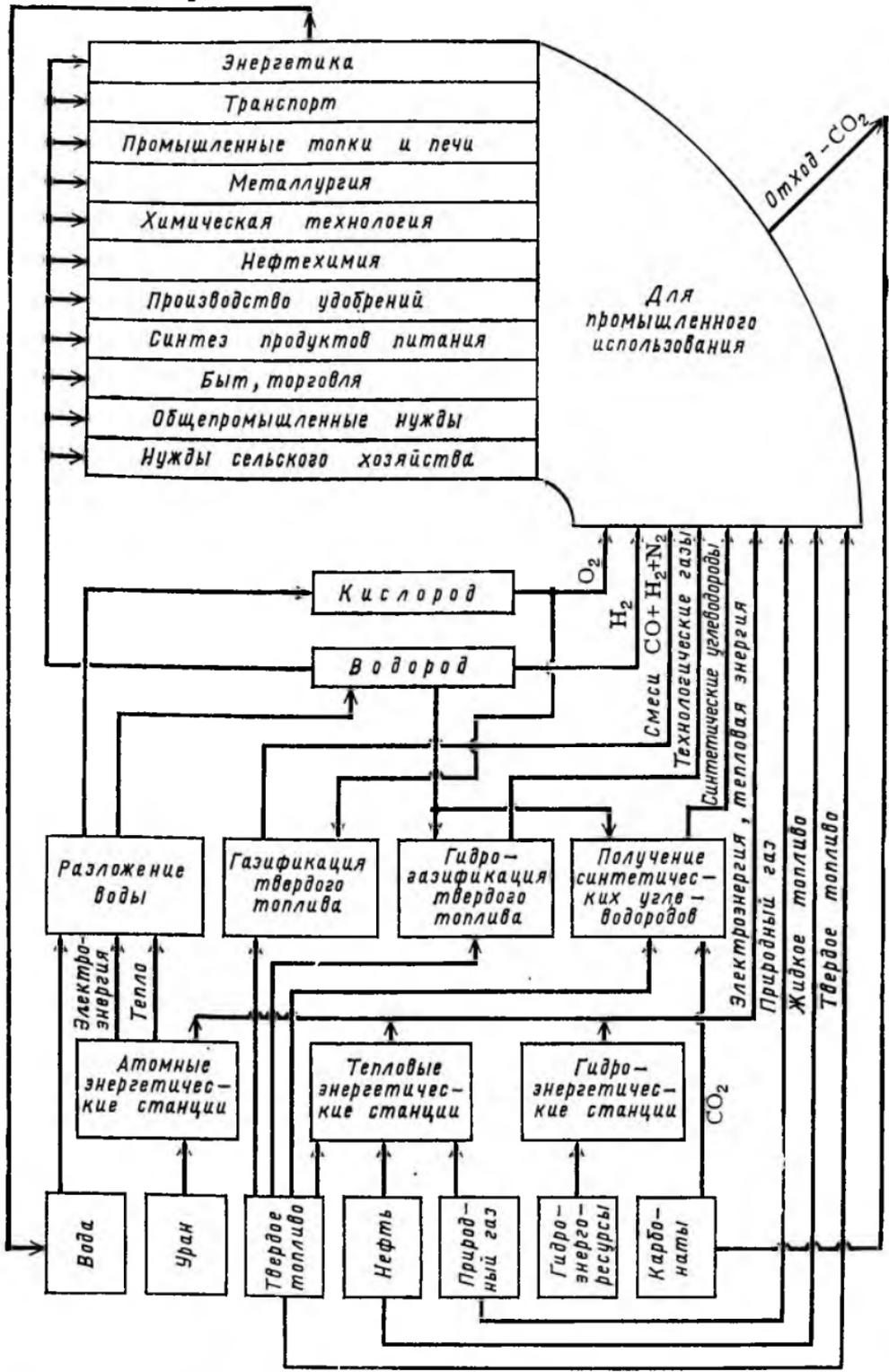


Рис. 101. Безотходная замкнутая электроводородная энерготехнологическая система

Таблица 10.9. Прогноз потребности в водороде на первую половину 21 века [751]

Потребитель	Необходимое количество	
	млрд. т	млрд. м ³
Промышленные топки и печи	0,74—0,81	8200—8900
Транспортные нужды	0,60—0,64	6700—7100
Получение синтетических углеводородов	0,55	6100
Быт и торговля	0,37—0,41	4100—4500
Химическая технология	0,32	3600
Металлургия	0,09	1000
Всего:	2,67—2,82	29 700—31 100

количество необходимого водорода, включая нужды химической технологии, металлургии, получение синтетических горючих в начале нового века будет выражаться цифрами, приведенными в табл. 10.9 [751].

Общая энерготехнологическая схема использования энергетических ресурсов планеты, в которой водород выступает в качестве энергоносителя, представлена на рис. 10.1.

Создание крупной водородной технологии выдвигает ряд задач, которые еще требуют решения; к ним относятся: 1) крупномасштабная реализация дешевого метода получения водорода со стоимостью единицы энергии в водороде, сравнимой со стоимостью энергии в ископаемом горючем; 2) создание оптимальной системы дешевого транспорта водорода к потребителю; 3) обеспечение безопасности при переходе к водородной энергетике; 4) выбор надежных источников первичной энергии для их трансформации в химическую энергию водорода с наилучшим коэффициентом полезного действия.

В табл. 10.10 приведены данные, характеризующие современные источники сырья для производства водорода, а в табл. 10.11 — потребление водорода в химической и нефтехимической промышленности СССР [92].

Таблица 10.10. Источники сырья (в %) для производства водорода [92]

Страна	Газы				Мазуты и нефть	Электрoлиз воды	Прочие
	природный и попутный	нефтепереработки	коксовый	водяной (газификация твердого горючего)			
Бельгия	—	14	59	5	22	—	—
Голландия	12	—	55	23	10	—	—
Италия	61	17	15	3	2	2	—
Норвегия	—	—	—	—	—	100	—
США	77	8	2	8	2	—	3
ФРГ	19	2	55	13	11	—	—
Франция	30	12	48	6	4	—	—
Япония	15	7	32	—	10	11	25

Таблица 10.11. Потребление водорода в химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР (млн. т в пересчете на условное топливо) [92]

Потребитель	1975 г.	1980 г.
Производство:		
аммиака	12,0	17
метанола	1,2	1,8
Нефтепереработка	3	4
Прочие химические производства	0,3	0,4
Всего:	16,5	23,2

10.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В ХИМИЧЕСКОЙ, НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Потребление водорода в химической и нефтехимической отраслях промышленности приобрело современную структуру в начале 70-х годов. Мировое потребление водорода в 1970 г. в указанных отраслях имело структуру, представленную в табл. 10.12. Из таблицы видно, что примерно 50 % водорода использовалось на синтез аммиака, на нефтеперерабатывающих заводах потреблялось примерно 30 %, на синтез метанола приходилось 8—12 %.

Следует подчеркнуть необычайное многообразие и широкий диапазон использования водорода в химической промышленности: крупномасштабные производства аммиака, метанола, производство ряда альдегидов, спиртов, кетонов, соляной кислоты, нафталина, пластмасс и особенно значительного количества продуктов нефтехимии и многообразных продуктов фармацевтической и микробиологической промышленности.

В 1980 г. доля химической и нефтехимической промышленности в общем потреблении водорода составляла 94 % [92]. Если считать, что струк-

Таблица 10.12. Структура потребления водорода для химических целей (во всем мире; начало 70-х годов) [753, 567]

Потребитель	Потребление водорода	
	млрд. м ³	%
Синтез аммиака	104,3—100,0	54,0—49,5
Гидроочистка	31,0—30,0	16,2—14,5
Гидрокрекинг	16,7—30,0	8,6—14,5
Синтез метанола	15,5—25,0	8,0—12,0
Прочие химикаты и продукты	15,5—10,0	8,0—4,9
Рафинирование нефти на нефтеперерабатывающих заводах	10,0—10,0	5,2—4,9
Всего:	193,0—205,0	100

тура потребления водорода в указанных отраслях промышленности не изменится до конца столетия (не учитывая нужд металлургии, процессов получения синтетических углеводов, синтетических белков) и принять для 2000 г. мировое производство синтетического аммиака 200 млн. т в год [770, 1021], то только для этой отрасли промышленности потребуется 50 млн. т водорода в год. Тогда общая потребность в водороде для химических и нефтехимических целей к 2000 г. составит около 250—330 млн. т, или $3,6 \cdot 10^{12}$ м³. Такого же порядка величина получается, если исходить из среднегодового темпа роста производства водорода 10 %.

При рассмотрении вопроса использования водорода в нефтяной промышленности следует различать три стратегических периода: кратковременный, средневременный и долговременный. Первые два периода будут продолжаться до тех пор, пока в энергетическом балансе страны жидкие углеводороды будут занимать значительное место. В этом случае водород найдет свое место в качестве реагента для обессеривания нефти и переработки тяжелых фракций нефти (мазатов) до легких ее компонентов. Долговременный период связан с сокращением использования нефти в виде энергоносителя. В качестве замыкающего горючего будут использоваться уголь и атомная энергия. Тогда сфера использования водорода резко расширится. Водород потребуется для более полной переработки тяжелых фракций природной нефти до бензина и фракций C₁—C₃, как составная часть синтез-газа (CO + H₂) для получения метанола, в качестве горючего для автотранспорта, основного компонента для гидрирования угля и синтеза углеводородов по Фишеру—Тропшу.

10.2.1. Синтез аммиака, метанола, углеводов. Оксисинтез. Гидрирование жиров

Синтез аммиака. Основной сырьевой базой производства аммиака в настоящее время являются: природный газ, нефтяной мазут. Однако, по мере роста на мировом рынке цен на углеводородное сырье, основной сырьевой и энергетической базой азотной промышленности станет твердое горючее. Масштабы производства аммиака в значительной степени будут зависеть от стоимости водорода. Зависимость стоимости аммиака от стоимости используемого водорода представлена на рис. 10.2 [44]. Производство аммиака во всем мире в 1985 г. составляло 85—90 млн. т; годовые темпы прироста в 70-х — начале 80-х гг. колебались от 3,4 до 6 % [771—773].

Синтез метанола. В последние годы области использования метанола необычайно расширились. Его используют как химическое сырье и

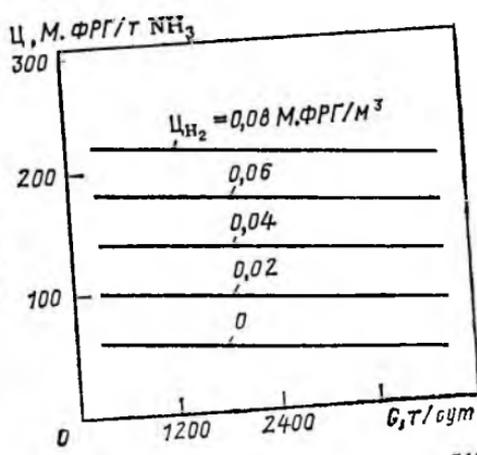


Рис. 10.2. Зависимость стоимости получения аммиака C от суточной мощности производства G и стоимости водорода C_{H_2} .

сырье для микробиологического синтеза, в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания. В 1978 г. производство метанола в капиталистических странах составляло 14,5—15,5 млн. т. Прогнозные расчеты показывают, что к концу 80-х годов его производство может достигнуть 30 млн. т в год [1014].

Синтез углеводов. Синтез осуществляется из смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ и дает возможность получать моторное горючее (бензин, дизельное горючее и др.) и ряд ценных индивидуальных органических соединений (твердые парафины, кислородсодержащие соединения).

Оксосинтез. Процесс оксосинтеза связан с расходом водорода и состоит в окислении алкенов синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) и в гидрировании полученных альдегидов в соответствующий спирт.

Гидрирование жиров. Для пищевой промышленности и производства кормов для животноводства — это процесс получения твердых жировых продуктов из жидких растительных жиров, рыбьего жира. Продукты гидрирования пищевых жиров перерабатывают в маргарин. Гидрированием непивших жиров получают сырье для мыловарения и производства кормов для животноводства. Процесс заключается в насыщении водородом глицеридов непредельных кислот (олеиновой, линолевой и др.), входящих в состав жидких жиров или растительных масел.

10.2.2. Нефтепереработка. Гидрогенизационная очистка нефтепродуктов. Производство изоцианатов

Нефтепереработка. Потенциальные возможности применения и использования водорода в нефтепереработке и нефтехимии очень велики. Водород в процессах современной нефтепереработки используется для следующих целей: 1) гидроочистки от серы, кислорода, азота; 2) стабилизации нефтепродуктов путем гидрирования олефинов (стабилизации бензинов и дизельных горючих вторичного происхождения); 3) гидрогенизации ароматических углеводородов в нафтеновые; 4) процессов гидродеалкилирования алкилзамещенных ароматических углеводородов; 5) в процессах гидрокрекинга, при получении смазочных масел процессами гидрогенизации гидрокрекинга.

При помощи водорода в современных нефтехимических процессах достигаются следующие результаты: 1) улучшается качество нефтехимических продуктов; 2) увеличивается выход наиболее ценных продуктов нефтехимии; 3) уменьшается образование тяжелых нефтяных остатков, смол, понижается коксуемость; 4) увеличивается эксплуатационная гибкость нефтеперерабатывающих заводов; 5) из отходов нефтепереработки становится возможным получать ряд ценных нефтехимических продуктов; 6) достигается очистка ряда продуктов от вредных примесей.

Водород наиболее универсальный реагент очистки продуктов современной нефтеперерабатывающей промышленности; повышает мощность существующих крекинг-установок; снижает содержание серы в горючих. Без водорода значительная часть серы (в виде ее химических соединений), вырабатываемой в настоящее время как побочный продукт нефтяной промышленности, выбрасывалась бы в атмосферу, загрязняя воздушный бассейн.

Получение малосернистого ($\text{S} < 1\%$) котельного горючего сопровождается значительным ростом общего расхода водорода. При этом без ши-

рокого применения гидрогенизационных процессов получение малосернистого котельного горючего практически невозможно.

Основной путь развития нефтепереработки связан с ростом потребления водорода. Он включает развитие процессов гидрооблагораживания нефтепродуктов и гидрокрекинга для получения моторных горючих и малосернистого котельного горючего. Весь автобензин должен иметь октановое число 90—93 по исследовательскому методу и содержание серы не более 0,05—0,10 % (масс.). Содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 0,2 % (масс.).

Гидрогенизационные процессы должны получить широкое распространение в производстве масел, сырья для производства сажи и бензола, гидродеалкилировании толуола, ксилолов, пироконденсата.

Затраты водорода в различных методах рафинирования нефти (гидрокрекинг, каталитический крекинг и др.) зависят от глубины переработки нефти. Среднее количество водорода, необходимого для улучшения соотношения Н/С в продуктах переработки нефти, колеблется от 212 до 432 м³ H₂ на 1 т у.т. в виде исходного сырья [44]. Для обессеривания фракций легких дистиллятов затраты водорода на 1 м³ нефтяного сырья колеблются в среднем от 2 до 3,5 м³/м³; на обессеривание более тяжелых дистиллятов 18—36 м³/м³; на обессеривание газойля 50—54 м³/м³; на гидрокрекинг 500—534 м³/м³ [773].

Гидрогенизационная очистка нефтепродуктов. Такой очистке могут подвергаться самые разнообразные жидкие углеводороды независимо от их происхождения.

Наряду с обессериванием и повышением стабильности конечных продуктов гидрогенизационной очистки, улучшается их цвет, запах, происходит удаление смол, улучшаются характеристики воспламенения, антикоррозионные свойства продуктов, уменьшается их способность отравлять катализаторы при дальнейшей переработке, изменяются в благоприятную сторону и другие физико-химические свойства. Например, при гидроочистке смазочных масел снижается кислородное число и коксуемость, повышается стойкость против образования эмульсий и приемистость к отдельным присадкам.

Гидроочистка легких и тяжелых бензинов позволяет снизить в них содержание примесей с 0,18 до 0,002 % (масс.), при этом удаляются сера, мышьяк, азот и другие примеси. Металлы (ванадий, никель, железо и др.) в виде металлоорганических соединений являются наиболее вредными примесями, например в сырье для каталитического крекинга. Гидроочистка позволяет удалить из этого сырья 60—90 % металлов.

Гидрогенолиз. При обработке нефтей и нефтепродуктов водородом в широком диапазоне температур (500—800 К) и давлений (0,35—20 МПа) наряду с процессами гидрирования протекают процессы гидрогенолиза сероорганических соединений нефти, сопровождающиеся их разрушением с образованием сероводорода и соответствующих предельных или ароматических соединений углеводородов.

Глубина гидрогенизации зависит от вида сернистых соединений и от условий проведения процесса, она может достигать 98—100 %. Затраты водорода на обессеривание мазута колеблются от 50 до 100 м³ на 1 т у.т. и могут достигать 150 м³ на 1 т мазута при содержании в нем 3 % серы (на рабочую массу горючего).

Деструктивная гидрогенизация. Этот процесс используют для получения моторных горючих (бензина, дизельного горючего) из угля, горючих сланцев, тяжелых нефтяных остатков (мазут и др.), тяжелых фракций смол полукоксования или смесей этих исходных продуктов. Гидрирование проводят под давлением 25—30 МПа.

Водород в технологии деструктивной гидрогенизации расходуется на протекание следующих процессов: 1) присоединение водорода к продуктам расщепления высокомолекулярных продуктов при разрыве связи углерод—углерод; 2) гидрирование циклических соединений и непредельных углеводов с присоединением водорода по месту двойной связи; 3) конверсия сероорганических соединений водородом в сероводород и углеводороды; 4) гидрирование кислородсодержащих соединений с образованием воды и углеводородов; 5) гидрирование азотистых соединений с образованием аммиака и углеводородов. Кроме того, водород расходуется на образование легких газообразных углеводородов, остается в растворенном виде в гидрогенизате, теряется через неплотности аппаратуры.

Расход водорода зависит от состава исходного сырья, давления, при котором протекает процесс, и глубины гидрирования. Для гидрирования угля требуется значительное количество водорода, которое колеблется от 1620 до 2070 м³ H₂ на 1 т получаемого продукта (бензин + среднее масло) в зависимости от типа гидрируемого угля (бурый уголь, каменный уголь) и определяет конечную стоимость товарного продукта. Так, по современным данным [44], для получения 1 т бензина требуется 1,95 т угля (в пересчете на органическую массу угля) и 1730 м³ H₂.

К 2000 г., а возможно и раньше, ожидается создание новой крупной отрасли индустрии — производства синтетических углеводородов на базе гидрирования твердого горючего. Уже в настоящее время в США и других странах развернуты значительные работы по получению синтетических углеводородов. К концу столетия предполагается создание серии заводов общей мощностью по газообразному метану 250 млрд. м³/год и 400 млн. т в год синтетической нефти [634]. Для получения такого количества метана потребуется примерно $1,2 \cdot 10^{12}$ м³ водорода, а для получения предполагаемого количества синтетической нефти — $4,8 \cdot 10^{12}$ м³ водорода в год. Общее количество водорода для синтеза углеводородов на базе твердого горючего может составить $6 \cdot 10^{12}$ м³ в год.

Производство изоцианатов. Значительным потребителем водорода является производство пластмасс. В качестве наиболее яркого примера можно привести производство изоцианатов. Изоцианаты в сочетании с полиэфирами являются исходными продуктами для производства полиуретанов. Одним из основных изоцианатов является дифенилметандиизоцианат, который используют для производства твердых пенопластов, применяемых для теплоизоляции зданий, промышленных аппаратов; область его использования непрерывно расширяется. Другим важнейшим изоцианатом является толуиленидиизоцианат. Оба изоцианата получают нитрованием — первый толуола, а второй — бензола, а затем полученная смесь нитросоединений взаимодействует с оксидом углерода и водородом. Расход водорода на производство изоцианатов (включая эквивалентное количество оксида углерода в пересчете на водород), который использовали в США в 1976 г., составил примерно 1,5 млн. м³ [773].

10.2.3. Использование водорода в металлургии и плазмохимии

Водород как энергоноситель и восстановитель широко используют в металлургической промышленности. С помощью водорода можно получить вольфрам из его оксида, кобальт из его оксидов или из водных растворов под давлением, молибден из оксида или аммониймолибдата, медь из кислых растворов, никель и германий из их оксидов.

Водород используют при производстве жаростойких металлов и сплавов, что обеспечивает высокое качество получаемого продукта. Прокатка молибдена облегчается в атмосфере чистого водорода, в такой атмосфере происходит светлый отжиг нержавеющей стали. Для предупреждения окислительных процессов термообработку стали проводят в атмосфере водорода. Он необходим для получения металлического вольфрама, молибдена, осмия, тантала, кремния, малоуглеродистых черных металлов, в порошковой металлургии. Порошки железа, никеля, меди, титана, кобальта могут быть получены восстановлением соответствующих оксидов, а при плазменных температурах водород восстанавливает и алюминий из его руд [438].

Основная идея использования водорода для получения ряда металлов электронной техники заключается в том, что этим методом можно получать металлы высокой чистоты при сравнительно низких температурах. Так в случае получения чистого марганца диссоциацией по реакции $MnO \rightarrow Mn + \frac{1}{2}O_2$, требуется температура выше 1800 К; применяя водород, можно провести восстановление при температуре ниже 1300 К. Таким же путем проводится получение чистого никеля ($NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$), чистой меди для вакуумных трубок ($Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + 2H_2O$). Этим же путем получают железо для изготовления магнитных материалов, германий для транзисторной техники, молибден, хром, вольфрам.

Использование водорода в качестве восстановителя в цветной металлургии может в будущем коренным образом преобразовать металлургическое производство и сделать его более эффективным. В особенно широких масштабах водород и его смеси с оксидом углерода могут быть применены в черной металлургии для прямого восстановления железных руд.

Современные процессы прямого восстановления железа: Agtso, Ну1, Purifer, Midrez различаются в основном конструктивным решением восстановительных шахт. В качестве чистого восстановителя потребность в водороде составляет 700 м³ H₂ на 1 т железной губки. Для получения тепла сжиганием водорода необходимо затратить еще 370 м³ H₂ на 1 т железной губки. При непрерывном росте цен на кокс прямое восстановление железа имеет при низкой цене на водород уже в настоящее время преимущество перед доменным производством [44]. На рис. 10.3 представлена зависимость стоимости железной губки от стоимости железной руды и водорода [44].

Наиболее распространенным направлением в области бескоксовой металлургии в настоящее время является восстановление железнорудного сырья (металлизация) при температурах ниже точки размягчения материала (1000—1300 К) с использованием газообразного горючего — восстановителя. Идеальным восстановителем является смесь из H₂ и СО. Если исходить из предположения, что мировое производство чугуна составляет 510 млн. т, то при расходе 510 кг кокса на 1 т чугуна для этой цели

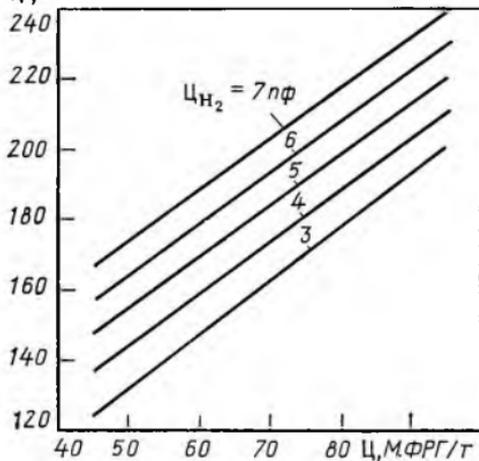
$\zeta^*, \text{М. ФРГ/т}$ 

Рис. 10.3. Зависимость стоимости железной губки ζ^* от цен на руду ζ и водород ζ_{H_2} .

потребуется 260 млн. т кокса или 380 млн. т коксующегося угля [774]. Имея в виду дефицитность коксующихся углей и их возрастающую стоимость, возникает настоятельная потребность в полной или хотя бы частичной замене кокса восстановительными газами. Если же использовать кокс только для восстановительных процессов, то на 1 т чугуна требуется затратить всего 200 кг кокса, следовательно таким образом

можно заменить 310 кг кокса восстановительными газами при получении каждой тонны чугуна. Производство чугуна в 2000 г., вероятно, удвоится (по сравнению с 1980 г.) и достигнет 1 млрд. т/год. Для компенсации сэкономленного кокса металлургам в этом случае потребуется примерно $8 \cdot 10^{11}$ м³ эквивалентного водорода (смесей оксида углерода и водорода).

Восстановление железной руды газовым восстановителем идет по следующим суммарным реакциям:



Имея в своем распоряжении водород и CO_2 , можно получить оксид углерода по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Смесь CO и H_2 используется для создания автотермичного процесса получения железа.

Разработаны процессы с использованием чистого водорода. Например Н-айрон процесс [644] — восстановление тонкоизмельченного железорудного концентрата (0,04—0,8 мм) водородом в кипящем слое руды при 720—810 К под давлением до 3,5 МПа. Восстановительный газ имеет следующий состав: $\text{H}_2 = 95\text{—}97\%$, $\text{N}_2 \approx 3\%$. Степень металлизации губчатого железа достигает 95—98%. Расходные коэффициенты на 1 т восстановленного железа: водорода — 630—685 м³, кислорода — 175 м³, электроэнергии — 120 кВт·ч. Общий расход тепла $20 \cdot 10^6$ Дж/т.

Чтобы выработать 1 т стали из шихты, содержащей 875 кг первично-восстановленного железа и 125 кг металлического лома, достаточно затратить примерно 700 м³ водорода; в случае шахтной печи — примерно 1000 м³ на 1 т железной губки. Тогда общая годовая потребность металлургии в водороде составит $1 \cdot 10^{12}$ м³. Таковы ориентировочные масштабы возможного потребления водорода металлургическим производством.

Промышленный атомный реактор мощностью в 2500 кВт (терм.) и связанная с ним установка термохимического разложения воды может обеспечить водородом металлургический завод с годовым производством губчатого железа 3,5 млн. т [567]. Такая связь производства железа с ядерной энергетикой может сильно повлиять и на географию расположения металлургических предприятий.

Таблица 10.13. Удельные расходы водорода в некоторых областях его использования

Область применения	Целевой продукт	Расход H_2 (или смеси $CO + H_2$), m^3/t
Процессы синтеза: по Фишеру—Тропшу	Смесь углеводородов и оксосоединений	6000—6800 и до 8500
изобутанола	Изобутанол	6000—6800
аммиака	Аммиак	1940—2200
метанола	Метанол	1625—2400
оксосинтез	Оксоспирты	1200—1500
изооктана	Изооктан	2000
циклогексана	Циклогексан	880—800
хлорида водорода	Хлорид водорода	375
тетралина	Тетралин	373
стеариновой кислоты	Стеариновая кислота	81
Процессы гидрирования:		
каменный уголь	Автобензин	2600—2900
бурый уголь	»	2200—2500
коксовая смола — среднее масло	»	1050
буроугольная смола (включая легкое масло)	»	950—1000
возвратная нефть	»	800
гидрокрекинг ¹⁾	»	240—700
нефть — среднее масло	»	280—350
жиры	Твердые жиры	50—80
сырой бензин	Автобензин	20—25
Процессы гидрообессеривания нефтяных продуктов:		
гидроочистка тяжелых дистиллятов (в m^3 с m^3 сырья на каждый % удаленной серы)	Дистилляты	100
гидроочистка легких фракций газойля (на каждый % удаляемой серы с m^3 сырья)	Фракции газойля	9—18
общий гидрокрекинг	Фракция 486—558 К	360—450
общие процессы гидроочистки ($m^3 H_2$ с m^3 сырья):		
обессеривание мазута	Мазуты	106,9—213,7
обессеривание газойля	Газойль	71,2—178,1
гидроочистка средних дистиллятов	Дистилляты	17,8—53,4
гидроочистка бензина	Бензин	1,8—8,9
Получение искусственного жидкого горючего:		
из угля	СЖГ	1070—1250
из нефтяных сланцев	СЖГ	230—300
Процессы прямого восстановления руд:		
железа	Губчатое железо (98 %-ное)	675—750
молибдена	Молибден	670—700
вольфрама	Вольфрам	350—370

¹⁾ В циркуляционном процессе этот расход может быть значительно снижен.

В плазмохимических процессах водород может быть использован как горючее в водородно-кислородных горелках. Особенно важна его роль в плазменно-химических процессах, в процессах получения восстановительных атмосфер в металлургических процессах.

В табл. 10.13 даны значения удельных расходов водорода в некоторых областях его использования.

10.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА НА НАЗЕМНОМ ТРАНСПОРТЕ

Расход энергоресурсов на транспортные цели весьма велик. Например, в США в середине 80-х годов они достигали 30 % от общего количества энергии, использованной в стране (в 1967 г. — 24 % [775]). В 1973 г. транспортный сектор экономики США использовал 55 % всей потребляемой в стране нефти [776].

Современный автотранспорт на жидком углеводородном горючем в наибольшей степени загрязняет окружающую среду. В качестве вредных продуктов наряду с оксидом углерода, оксидами азота, серы, неразлагающимися углеводородами выделяются канцерогенные полиароматические соединения, сажа, соединения свинца и другие химические соединения. В среднем в год автомобиль выбрасывает в атмосферу 250 кг CO, 27 кг NO_x и 93 кг углеводородов.

На начало 80-х годов ежегодно более 300 млн. автомобилей, самолетов и других транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания (ДВС)

Таблица 10.14. Сравнительная характеристика водорода, ряда углеводородных и перспективных синтетических горючих для автомобильного транспорта [92]

Характеристика	Водород	Метан	Пропан	Изооктан	Бензол	Метанол	Этанол	Аммиак
Химическая формула	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₈ H ₁₈	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	NH ₃
Температура, К:								
плавления	13	91	36,5	165	267,6	175,4	156,2	195,6
кипения	20	111	231	372,5	353,6	338	351,3	240
Плотность при нормальных условиях, кг/м ³	70,6	423	582	639	880	790	790	710
Теплота сгорания (низшая):								
ГДж/кг	120,2	50,0	46,5	44,2	40,1	20,0	27,0	18,6
кДж/м ³	8,54	21,2	27,2	30,6	35,0	15,8	19,4	13,1
Стехиометрический расход воздуха, кг/кг	34,5	17,2	15,6	15,1	13,2	9,0	6,1	2,45
Удельный выброс, 10 ⁵ кг/кДж:								
оксидов азота	2,88	3,49	3,06	3,01	4,30	3,06	2,88	3,22
оксида углерода	0	92,2	77,9	88,4	106,0	74,3	81,2	0
углеводородов	0	2,3	1,7	4,3	—	—	—	—

выбрасывали в воздух нашей планеты примерно 300 млн. т оксида углерода, 60 млн. т углеводов, 30 млн. т оксидов азота [777, 795]. Если считать, что к 2000 г. на дорогах мира будут двигаться 500 млн. автомобилей (в 1977 г. 200 млн.), то легко представить то огромное количество выбросов от работы автотранспорта, которое ожидается в недалеком будущем.

Современная химическая технология может предложить автомобильному транспорту альтернативные горючие, чтобы исключить вредные выбросы в окружающую среду: 1) водород (в виде сжатого газа или в жидком виде) в баллонах или криогенных сосудах; 2) синтетические жидкие горючие на основе водорода (метанол, аммиак, этанол, синтетический метан); 3) гидриды металлов. В табл. 10.14 представлена сравнительная характеристика водорода, ряда углеводородных и синтетических горючих для автомобильного транспорта.

10.3.1. Автомобильный транспорт на газообразном и жидком водороде

Попытки использовать водород в качестве горючего для двигателей известны еще с первой половины XIX в. (работы F. Seseel, 1820 г., K. Barsant и C. Matteusch, 1854 г.) [676, 780]. В 1841 г. в Англии был выдан патент [676, 780] на двигатель, работающий на смеси водорода и кислорода. Известно, что первый двигатель внутреннего сгорания Etien Lenoir (1859 г.) работал не на бензине, а на коксовом газе (до 60 % H_2) и лишь позднее этот двигатель был приспособлен для сжигания бензина. Уже в 1927 г. компания Zepellin имела в своем распоряжении двигатели, работающие на водороде. Эти двигатели были опробованы в 1928 г. при перелете дирижабля через Средиземное море [778, 779]. Рудольф Эррен в 1930—1938 гг. сконструировал и построил несколько двигателей, которые могли работать на водороде или его смесях с жидкими и газообразными углеводородами [780, 676, 781]. В 1938 г. в Германии работало много автомашин на трассах между Берлином и Руром, переходя в пути с водородного горючего на углеводородное, на их смеси в зависимости от доступности того или иного вида горючего. Вторая мировая война остановила дальнейшее развитие этого крупного эксперимента.

В 30-х годах в Советском Союзе начинаются исследования по созданию двигателей внутреннего сгорания, работающих с использованием водорода [138]. Следует упомянуть, что в осажденном Ленинграде во время блокады воентехник службы ПВО Б. И. Шелищ предложил использовать как горючее для автомобилей водород из аэростатов воздушного заграждения. Легковые машины на водороде работали в годы войны в Ленинграде [782, А. с. № 64209 от 21.9.1941].

Несмотря на многочисленные попытки использовать водород в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания, он долгое время не находил широкого применения из-за отсутствия массового потребителя.

В связи с проблемой горючего для подводных лодок интерес к водороду как горючему вновь возрос. После второй мировой войны были опубликованы работы Р. King и его сотрудников по вопросам использования водорода в качестве горючего для дизелей. Однако он не полностью решил

вопросы, связанные с детонацией [783]. В 1941 г. в МВТУ им. Баумана К. К. Корси исследовал работу двигателей на водороде, а в 1948—1949 гг. такие исследования в Академии наук СССР провели академик Е. А. Чудаков и И. Л. Варшавский [784].

В 60-х годах в США начались широкие исследования по возрождению водородного двигателя. Эти исследования проводятся широким фронтом рядом фирм и университетов, действующих в рамках космической программы «NASA» и по заданиям автомобильных фирм [780, Пат. США № 3572297, март 1971 г.].

В 1965—1968 гг., на несколько лет раньше, чем начал свое исследование Р. Шоппель (1969 г.) под руководством академика В. В. Струминского в Институте теоретической и прикладной механики Сибирского отделения АН СССР были проведены сравнительные испытания работы автомобильного двигателя ГАЗ-652 на бензине и водороде. Эти испытания показали, что обычные двигатели прекрасно работают на водороде, причем коэффициент их полезного действия повышается, а нагрев заметно уменьшается [785]. Значительные экспериментальные исследования рабочего процесса двигателей на водороде, а также с добавлением водорода к бензовоздушной горючей смеси проведены, начиная с 1974 г., Институтом проблем машиностроения АН УССР совместно с Харьковским автомобильно-дорожным институтом [786, 109]. В настоящее время в США автомобили более чем 20 типов в качестве горючего используют водород [1022]. Как показали результаты испытаний, двигатели этих автомобилей работают нормально [629].

В настоящее время водород для некрупных потребителей хранят и транспортируют в стальных стандартных баллонах емкостью 55 дм³ под давлением 10—15 МПа. Масса такого баллона 56 кг, а масса заключенного в нем сжатого водорода $\approx 0,5—0,6$ кг, т. е. примерно 1 % массы контейнера. Такой вариант хранения горючего для автотранспорта не приемлем. Отношение массы тары к массе хранимого водорода (массовый показатель), который составляет в этом случае 110—115, слишком велико. Даже использование баллонов, изготовленных из композитных материалов, для которых массовый показатель составляет 16 кг на 1 кг хранимого водорода, проблему не решает. Дело коренным образом меняется при использовании в качестве горючего жидкого водорода, гидридов (аммиак, метанол, этанол, метан).

Водород как горючее для двигателей внутреннего сгорания. На энергетической конференции в Бостоне [787] сообщалось об успешной реконструкции четырех бензиновых двигателей для работы на водороде. Широкие пределы воспламенения водорода 4—75 % (об.) против 1,5—7,6 % (об.) для бензина делают его идеальным горючим для двигателей. Скорость сгорания водородно-воздушных смесей в двигателе в 3 раза больше, чем изооктан-воздушных смесей, при значительно более высоком термическом КПД. Двигатель на водороде может быть сконструирован с очень большой выходной мощностью без радикальных изменений известных инженерных решений и в отношении конструкции, и в отношении системы зажигания. Двигатель внутреннего сгорания на водородном горючем позволяет использовать зажигание посредством накала вместо дорогостоящего искрового зажигания [780]. Водородное горючее имеет еще то преимущество, что оно не дает в двигателе углеродных или свинцовых

отложений, продукты сгорания химически не агрессивны, поэтому износ двигателя и расход масла в процессе эксплуатации заметно снижаются

Водородный двигатель легче запускается, летучесть водорода в сочетании с его воспламеняемостью делают его незаменимым горючим в условиях полярного холода. Термический КПД при работе двигателя внутреннего сгорания на водороде возрастает при увеличении степени сжатия, и на 50 % превосходит КПД при работе двигателей на бензине [788]. Вполне работоспособный и безопасный в эксплуатации автомобиль на водородном горючем может быть сконструирован в ближайшие годы — таков вывод исследователей [789]. Реализация любой схемы использования водорода в двигателях внутреннего сгорания зависит от создания экономичной, гибкой в использовании системы хранения водорода.

Бак современного легкового автомобиля вмещает 55,3 кг бензина (500 км пробега), что по энергетическому эквиваленту соответствует 21 кг жидкого водорода, который можно разместить в два дююара емкостью по 150 дм³ жидкого водорода с общей массой тары 150 кг и внешним ее объемом 608 дм³ [705, 1023]. При разработке конструкции криогенного бака важнейшим условием является требование по допустимому испарению жидкого водорода, которое может быть принято равным 1 % в сутки от массы загруженного в бак горючего. Эти потери создают дополнительные проблемы безопасности автомобиля. Они будут существенно понижать общую эффективность использования горючего в автомобиле, особенно учитывая его работу в прерывистом режиме (легковой автомобиль в США в среднем используется лишь на 10 % от календарного времени [713]). Для

Таблица 10.15. Характеристика экспериментальных криогенных баков для автотранспорта [92]

Показатель	Изготовитель		
	DFVLR (ФРГ)	DFVLR (ФРГ)	DFVLR (ФРГ) и LASL (США)
Вместимость бака жидкого водорода:			
кг	7,8	8,5	11,0
дм ³	110	120	155
Основные показатели конструкции бака:			
внутренний объем, дм ³	≈140	≈150	178
внешний объем, дм ³	≈300	≈300	385
сухая масса, кг	84	95	156
масса с горючим, кг	92	103	167
максимальное давление, кПа	450	450	450
Операции при закрытом баке:			
темп роста давления, кПа/ч	21—45	20—45	4,3—4,6
время хранения, ч	10—21	10—22	45—48
Скорость испарения водорода, %/сут	10	8	4
Среднее потребление воды, кг/кг Н ₂	1,6	1,6	1,6
Минимальное время заправки при холодном баке, мин	9	8	10
Потери водорода при открытом баке, дм ³ /сут	11	9,6	6,2
Потери водорода при полной заправке, %:			
холодный бак	8—12	—	9
теплый бак	20	—	21

Таблица 10.16. Характеристики экспериментальных гибридных баков для автомобилей [92]

Страна, организация	Автомобиль	Сплав	Рабочее давление, МПа	Масса, кг			Масса водорода			Скорость десорбции H ₂ , дм ³ /мин	Время перезарядки, мин (% заполнения)	
				Сплава	Контейнера	Системы хранения	Кг	Доля от массы сплава, %	Доля от массы системы хранения, %			
ИП Машиностроения АН УССР (СССР)	«Жигули» «Москвич» «Волга»	FeTi	1,0	80	20	100	1,5	1,87	1,50	148	120 (75 %)	
		LaNi ₃										
Daimler—Benz (ФРГ)	Mercedes—Benz То же Д—Б «Комбо» М—Б 230Т М—Б 230Е	FeTi	5,0	200	—	—	4,0	2,0	—	500	10 (75 %)	
		Mg ₂ Ni	5,1	50	51	106	1,7	3,0	1,70	—	45 (100 %)	
		Mg ₂ Ni + FeTi	—	246	154	400	5,5	2,2	1,38	—	—	—
		Ti _{0,9} Zr _{0,1} CrMn	—	280	120	360	5,4	2,1	1,50	—	—	—
		—	—	—	500	11,0	—	2,20	—	—	—	—
Beelings Energy Co. (США)	ОМНИ Автопогрузчик Автобус Трактор Понтряк gV Автобус Почтовый джип	—	—	200	60	260	2,4	1,2	0,92	—	—	—
		FeTi	3,5	156	26	182	2,5	1,6	1,40	—	20 (80 %)	
		FeTi	7,0	91	100	191	1,5	1,3	0,80	—	—	
		FeMnTi	5,2	90	23	113	1,57	1,7	1,39	—	120 (75 %)	
		FeMnTi	4,2	48	18	66	0,77	1,6	1,17	—	—	
		FeTi	3,5	198	135	333	1,8	0,91	0,54	—	—	
		FeTi	3,5	508	200	708	6,3	1,24	0,89	—	600	10 (80 %)
FeMnTi	4,55	65	25	90	0,7	1,05	0,76	—	—	120 (75 %)		
Hydruy Energy Specialist	Автопогрузчик «Долж» Д-50	LaNi ₆	1,05	270	180	450	3,4	1,26	1,15	—	—	
		FeMnTi	3,5	318	115	533	5,0	1,57	1,38	—	1100	30 (90 %)

грузовых автомобилей и автобусов эти тепловые утечки не вызывают серьезных осложнений. Поэтому именно для легкового транспорта выдвигается концепция снабжения водородом посредством использования гидридов.

Контейнер с гидридом LaNi_5H_2 , содержащим 0,5 кг H_2 , имеет массу 40—45 кг (в том числе 35 кг гидрида), т. е. массовое число составляет 80—90 кг на 1 кг H_2 , и, следовательно, для хранения тех же 45,3 кг H_2 требуется «тара» (контейнер + масса гидрида) массой 3620 кг. Однако есть и более перспективные гидриды для использования в автомобильном транспорте, например на основе FeMgTi , $\text{MgNi} + \text{FeTi}$, $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{CrMg}$ и другие более легкие и высокотемпературные гидриды или комбинация высоко- и низкотемпературных гидридов. Характеристики экспериментальных криогенных и гидридных баков для автомобилей приведены в табл. 10.15, 10.16 [92] и 10.17 [188]. Приведенные данные указывают, что, несмотря на всю экологическую привлекательность водородного горючего для автотранспорта, в этой проблеме есть ряд задач, которые еще предстоит решить исследователям, в первую очередь, проблемы безопасности (криогенные баки), эксплуатации, снижения массы систем хранения и др.

При использовании аммиака в качестве горючего для ДВС часть его должна быть разложена термически (перед всасыванием), чтобы обеспечить зажигание смеси аммиака с воздухом электрической искрой в цилиндрах ДВС. При комнатной температуре аммиак сжижается подобно пропано-бутановой фракции при давлении 0,7—0,8 МПа. Однако теплота сгорания аммиака составляет примерно 42 % ниже теплоты сгорания бензина, что снижает радиус действия автомобиля при баках одинаковой емкости. При использовании в качестве горючего метанола на борту автомобиля необходим реактор для термического разложения метанола по схеме $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Q} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ (523—623 К и 0,1—0,15 МПа) или парового риформинга метанола по схеме $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (473 К и 0,1 МПа) с последующей очисткой полученного водорода от CO_2 . Такое использование метанола более эффективно, чем его прямое сжигание в качестве жидкого горючего.

Таблица 10.17. Сравнительная характеристика автомобиля ВАЗ-2101 с различными системами хранения водорода (по данным [188])

Характеристика	Работа на бензине с 10 % (об.) добавкой водорода			Работа на бензине
	жидкий H_2	гидридный H_2	баллонный H_2	
Сухая масса, кг	945	945	945	945
Запас горючего, кг:				
бензин	20	20	20	28
водород	1,5	1,5	1,5	—
гидрид	—	80	—	—
Масса системы хранения водорода, кг	40	30	200	—
Общая масса автомобиля, кг	1005	1065	1165	973
Пробег автомобиля, км	400	400	400	450
Увеличение массы автомобиля, %	—	10	12,5	—

Таблица 10.18. Сравнительная характеристика горючих [790—793]

Горючее	Требуемые		Примечание
	масса, кг	объем, дм ³	
Бензин (изооктан)	55,3	80	Емкость без давления, пары не ядовиты (до 21 К 0,05 %) Жидкий при 21 К, очень небольшая масса, мало NO _x при сжигании
Водород (жидкий)	21,0	300	

Горючее, синтезированное на основе H₂

Метанол	124,9	158	Жидкий при нормальной температуре, бак без давления, мало NO _x при сжигании
Аммиак	136,7	167	Жидкий при 240 К, пары ядовиты при 0,01 %, образование NO _x при сжигании
Гидразин	152,2	151	Пары ядовиты при 0,001 %
Жидкий метан	50,7	122	Жидкий при 98 К, не ядовит

Гидриды (водород гидридов)¹⁾

Гидрид палладия PdH ₂	4458	413	Очень дорог и очень тяжел
Гидрид лантанникель LaNi ₅ H ₆	1522	201	Дорог, работает при T ≈ 300 К и P = 0,1—1,0 МПа
Гидрид железотитан FeTiH ₂	1110	190	Дешев, работает при T ≈ 300 К и P = 0,2—2,0 МПа
Гидрид ванадия VH ₂	556	110	Работает при P = 0,5—5,0 МПа
Гидрид магния MgH ₂	275	190	Легко работает при T = 470—670 К и P = 0,01—10 МПа

¹⁾ Объемы должны быть больше еще на 30—50 %, так как гидрид для отдачи своего водорода должен быть снабжен теплоподводящими каналами.

В качестве «жидких гидридов» кроме аммиака и метанола могут быть использованы этанол или комбинация бензол — циклогексан, гидразин, жидкий метан.

Использование гидридных систем для ДВС позволяет существенно улучшить использование тепла отходящих газов и охлаждающей воды и тем самым повысить экономичность работы таких систем. В табл. 10.18 представлены данные о массовых и объемных соотношениях различного рода горючих для автотранспорта. Создаются проекты автомобилей, автобусов, тракторных двигателей, локомотивов, работающих на водороде [790—793] во всех его формах.

Эмиссия автомобильных двигателей. По стандартам США, в выхлопных газах автомобилей выпуска 1973 г. в расчете на 1 км пути должно содержаться не более 2,1 г углеводов, 25 г оксида углерода и 2,22 г оксидов азота. В дальнейшем предполагалось ввести новые стандарты, по которым содержание в выхлопных газах автомобилей на каждый километр пути должно понизиться до 0,26 г углеводов, до 2,22 г оксида углерода, до 0,25 г оксидов азота [708]. Такое ужесточение требований к составу

Таблица 10.19. Содержание вредных примесей в выхлопных газах автомобиля [204]

Горючее	Содержание, г/км пути		
	несгоревшие углеводороды	СО	NO _x
Бензин	1,38	20,0	2,00
Метанол	0,20	2,4	0,22
Стандартное (США) ¹⁾	0,26	2,1	0,25

¹⁾ Содержание вредных примесей в выхлопных газах автомобилей (1975—1976 гг.).

выхлопных газов приведет к несомненному росту стоимости автомобилей и автомобильных перевозок. Полагают, что водородные двигатели могут быть единственными, которые будут способны удовлетворять новым стандартам на выхлопные газы [477, 821].

Содержание вредных примесей в выхлопных газах автомашин, работающих на бензине и метаноле [204], приведено в табл. 10.19. Единственным нежелательным выделением от водородного двигателя являются оксиды азота. Прямые экспериментальные определения показывают, что при использовании водорода вместо бензина в двигателе Chevrolet (1973 г.) мощностью 154 МДж содержание NO_x в выхлопных газах снижается до 20 см³/м³ по сравнению с 500 см³/м³ для бензинового двигателя [794, 795], т. е. вредные выбросы уменьшаются в 25 раз.

Механизм эмиссии NO основан на реакциях: $O + N_2 = NO + N$; $N + O_2 = NO + O$; $N + OH = NO + H$. Эмиссия резко возрастает при температуре >2000 К; максимальная эмиссия наблюдалась при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0,80-0,85$, незначительная эмиссия NO — при $0,5-0,6 > \alpha > 1,0-1,1$. Проблемы воспламенения и эмиссии NO решаются оптимизацией режимов работы двигателя и использованием в качестве горючего смесей водорода и углеводородов. В частности, добавка 5% (об.) H₂ к бензину позволяет резко расширить пределы сгорания бензино-водородных смесей, примерно вдвое снижается эмиссия углеводородов, а выброс оксидов азота снижается в десятки раз [784]. Это делает реальным уже в ближайшее время перевод значительной части автотранспорта на сжигание бензино-водородного горючего.

Переход на водородное горючее снимает проблему выхлопных газов. На рис. 10.4 представлено содержание оксидов азота в выхлопных газах двигателя, работающего на бензине и

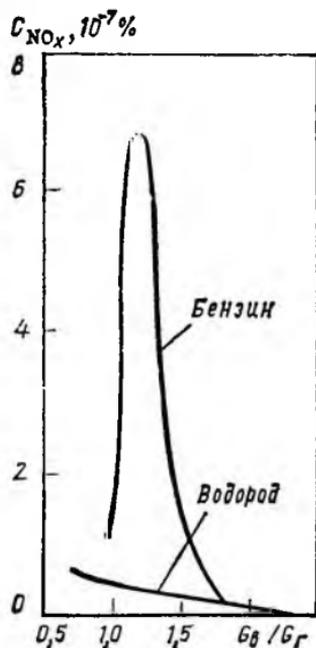


Рис. 10.4. Зависимость содержания оксидов азота в продуктах сгорания одноцилиндровых двигателей, работающих на бензине и водороде, от отношения воздух/горючее G_a/G_f

Таблица 10.20. Характеристики горения водорода и бензина (в смеси с воздухом) [92]

Показатель	Водород	Бензин	Показатель	Водород	Бензин
Энергия воспламенения, мДж	0,02	0,25	Теплота сгорания: низшая, кДж/кг смеси при стехиометрическом рас- ходе воздуха. кДж/м ³ Стехиометрический расход воздуха, кг/кг	120 · 10 ³	44 · 10 ³
Расстояние гашения, см	0,06	>0,25		3180	3710
Температура воспламенения, К	903	724		34,20	14,95
Пределы воспламенения по объему- му содержанию, %	4,7—74,2	0,59—6,00			
Коэффициент диффузии, см ² /с	0,63	0,08			
Скорость распространения пламени, см/с	≈270	≈30			

Таблица 10.21. Относительная оценка¹⁾ горючих при использовании их в двигателях различных типов [82]

Горючее	Тип двигателя						Другие факторы				
	Otto	Форка- мерный	Diesel	Bratton	Fenkin	Stet line	напол- нение	загряз- нение	надеж- ность	возмо- жести улучше- ния	пригод- ность к исполь- зованию
Бензин	4	4	1	3	3	3	4	1	2	4	4
Водород	2	2	2	3	3	3	1	4	1	2	2
Керосин	1	1	2	4	3	3	4	1	3	4	4
Дизельный мазут	1	1	4	3	3	3	4	2	3	4	4
Метан	3	3	1	3	3	3	2	3	2	3	3
Метанол	3	3	2	3	3	3	2	2	1	2	3
Сжиженный природный газ	3	3	1	3	3	3	3	3	2	3	3
Этанол	3	3	2	3	3	3	3	2	2	2	3

¹⁾ Условные оценки: 1 — неблагоприятно; 2 — удовлетворительно; 3 — хорошо; 4 — отлично.

водороде. Добавки водорода существенно снижают суммарные выбросы CO , NO_x , углеводородов, сажи. Добавки водорода (5—10 %) позволят в городских условиях эксплуатации двигателя сократить расход бензина на 20—30 % и повысить топливную экономичность двигателя на 10—15 % [796, 1025]. Выбросы оксида углерода снизятся с 1—4 % до 0,1. Новая система может быть использована для всех современных двигателей внутреннего сгорания и для всех видов горючего [1024].

Выбор водорода как горючего для двигателей внутреннего сгорания, был сделан после детального сравнения его физических и химических свойств с такими же свойствами других наиболее важных видов горючих, в первую очередь бензина (табл. 10.20). При оценке горючего для автотранспорта учитывали не только его физико-химические свойства, но и такие показатели, как достаточность и доступность его запасов, стоимость исходного сырья для его получения, безопасность производства и использования, экономичность транспортирования к местам потребления, минимальные переделки в конструкциях оборудования, потребляющего энергию, минимальные загрязнения окружающей среды при производстве, хранении, транспортировании и потреблении, стабильность при хранении по отношению к кислороду и влаге воздуха, токсичность самого горючего и продуктов его сгорания, инертность по отношению к конструкционным материалам и, наконец, возможность сжигания горючего с достаточно высокой степенью использования получаемого тепла, т. е. с высоким КПД. Во всех этих показателях водород оказывается конкурентоспособным с любым из углеводородных горючих, этиловым и метиловым спиртами, аммиаком, гидразином.

В табл. 10.21 [82] дана сравнительная оценка в баллах использования различных горючих в двигателях различного типа.

10.3.2. Автомобильный транспорт на водородных топливных элементах

Электрохимическое окисление водорода открывает наиболее революционную область его применения, ибо благодаря ей можно, исходя из водородно-распределительной системы, снабжать горючим автономные источники энергии с КПД от 40 до 80 %. Водородные топливные элементы (ВТЭ) в комбинации с хранением водорода в виде гидридов позволяют использовать их для автомобильной тяги. Такие электромобили на водороде не загрязняют окружающее пространство и потребляют энергии в несколько раз меньше соответствующих двигателей внутреннего сгорания, имеют приемлемое соотношение массы, объема и стоимости.

Элементы со щелочной средой не используют драгоценные металлы и дают удельные массовые мощности около 200 Вт·ч/кг, которые сопоставимы с мощностями тепловых машин — на уровне 1000 Вт·ч/кг. С баллонным хранением водорода они достигают 300 Вт·ч/кг, с гидридами — 500 Вт·ч/кг, что в 15 раз превышает мощность обычных батарей.

Из работ французского института нефти известно [797], что, если легковой автомобиль типа Рено-4 снабдить современными водородными топливными элементами, то на нем можно транспортировать 4 человека с багажом со скоростью 90 км/ч на расстояние 200 км. Создание промышленных

электрохимических генераторов для автомобилей — дело самого ближайшего будущего [63]. Топливные элементы обеспечивают высокий КПД (до 80 %), надежность и бесшумность работы, однако они пока дороги и их массовые характеристики на 1 кВт вырабатываемой энергии пока в 2—3 раза хуже, чем для двигателей внутреннего сгорания.

По данным Institute of Gas Technology (Чикаго, США, 1978 г.), затраты в центах на километр пробега составляют: дизельное горючее — 1,2; бензин — 2,1; метанол — 2,5; жидкий водород — 4. Но при современных темпах роста цен на углеводороды и неизбежности их роста в будущем можно полагать, что уже в конце текущего столетия стоимость водорода как горючего приблизится к стоимости современного нефтяного горючего [798].

10.3.3. Автомобильный транспорт на гидридном горючем

Гидриды металлов можно рассматривать как емкость для хранения водорода с высокой плотностью без использования высоких давлений и низких температур. Эта форма хранения водорода особенно пригодна для использования на автотранспорте. При хранении водорода, например в форме гидрида титана, достигается плотность хранения в 1,2 раза больше, чем при хранении в жидком виде [713].

Использование гидридов в качестве источника водорода на транспорте связано со многими особенностями топливной системы. Гидридные хранилища водорода в этих условиях должны и могут выполнять следующие функции: топливного бака, вспомогательного подогревателя, агрегата для использования и хранения тепла отходящих газов двигателя, кондиционера воздуха, конденсатора влаги.

Система снабжения двигателя горючим, использующая гидриды, будет изменяться в зависимости, в первую очередь, от характеристик используемого гидрида. Например, для гидрида магния необходим высокотемпературный источник тепла при получении водорода.

Процессы термического разложения гидридов лития, магния и алюминия при давлениях водорода, близких к атмосферному, как и реакции с водными растворами кислот и щелочей, являются необратимыми. Поэтому использовать такие аккумуляторы можно лишь один раз, что ограничивает их применение. Иначе ведут себя гидриды переходных металлов III—V групп периодической таблицы элементов; они легко выделяют водород при нагревании и хорошо поглощают его при охлаждении. Такие гидриды можно использовать как аккумуляторы водорода многократного действия. Так, гидриды титана и урана с самого момента их открытия начали широко применять в лабораторной практике в качестве удобных в обращении и взрывобезопасных источников чистого водорода. Гидрид титана содержит $\approx 4\%$ (масс.) водорода. Энергетический эквивалент бензобака емкостью 50 дм³ соответствует ≈ 500 кг гидрида титана. Однако, чтобы достичь оптимального для двигателей давления диссоциации гидрида титана, его необходимо нагреть до 770 К и выше, а это неприемлемо при использовании гидридов в автомобильной технике [799].

К началу 60-х годов стало ясно, что ни один простой двухкомпонентный гидрид не удовлетворяет всей совокупности предъявляемых требований для автомобилей на водороде: взрывобезопасность; невысокая температура дис-

Таблица 10.22. Физико-химические свойства некоторых гидридов, водорода и бензина¹⁾ [801]

Вещество	Пределы атомного отношения Н/Ме в области плато	Содержание Н ₂ , % (масс.)	Плотность, г/см ³	Парциальная плотность водорода, г Н ₂ /см ³	Теплота сгорания	
					кДж/кг	кДж/дм ³
LaNi ₅ H ₆	0,3—5,5	1,3	6,2	0,080	1 840	11 300
MgH ₂	0,1—1,8	7,3	1,5	0,110	10 050	15 910
FeTiH _x	0,1—1,1 } 1,3—1,7 }	1,7	5,5	0,095	2 510	13 585
H ₂ (жидкий)	—	100	—	0,070	141 935	10 050
H ₂ (при P = 10 МПа)	—	100	—	0,007	141 935	1 005
Бензин	—	—	—	—	47 730	33 495

¹⁾ По энергетическим возможностям 1 кг бензина эквивалентен 0,25 кг водорода, 5 кг гидрида магния и 20 кг железотитанового гидрида.

социации при оптимальном давлении; многократность использования; быстрая перезарядка; высокое (не ниже 3—4 %) содержание используемого водорода; низкая стоимость гидрида; развитое производство гидрида металла.

В наибольшей степени требования, предъявляемые к гидридам для автомобильного транспорта, удовлетворяют гидриды на основе соединения TiFe и Mg₂Ni. В настоящее время имеется ряд конструктивных решений использования гидридов в автомобильном транспорте [713].

Использовать в качестве автомобильного горючего водород, получаемый из гидридов, вероятно, впервые предложил Р. Л. Мейжер еще в 1970 г. [800]. Некоторые фирмы США и ФРГ создали несколько таких автомобилей. Характеристики предпочтительных гидридов-аккумуляторов водорода и бензина представлены в табл. 10.22 [801].

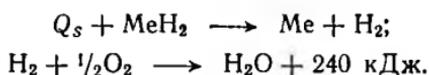
Характеристика автобуса на гидридном топливе представлена в табл. 10.23 [195]. Как видно из таблицы, транспорт на гидридном горючем

Таблица 10.23. Характеристика автобуса, снабженного водородным двигателем [195]

Показатель	Величина показателя
Общая масса, кг:	
с обычным двигателем	5302
с водородным двигателем	6785
Чистая масса гидрида TiFeH _x , кг	1016
Масса водорода, кг:	
аккумулятированного гидридом	12,7
пригодного при движении с $v_{\text{посг}} = 80,5$ км/ч	7,7
Длина пробега при $v = 80,5$ км/ч, км	121
Время заправки горючим, мин:	
на 80 %	15
на 100 %	60

не выдерживает сравнения с транспортом на углеводородном горючем, но лучше по сравнению с электрическими транспортными средствами, снабженными свинцово-кислотными батареями. Энергетическая плотность таких батарей 25 Вт·ч/кг, в то время как энергетическая плотность гидрида $\text{TiFeH}_{1,9}$, содержащего лишь 1,5 % (масс.) доступного водорода, составляет 500 Вт·ч/кг при сжигании водорода до водяного пара. Если это число уменьшить даже вдвое, принимая во внимание массу контейнера, а затем разделить на 4 (при КПД сгорания 25 %), то и тогда результирующая цифра составит 62,5, что в 2 раза превышает энергетическую плотность батареи [195]. Новые автобусы на гидридном горючем при скорости 60 км/ч проходят расстояние 130 км без перезарядки, расходуя на это 48 м³, или 3,96 кг H_2 . Перезарядка на 75 % протекает за 10 мин, для 100 %-ной перезарядки требуется 45 мин [195].

Энергетический баланс автомобильного двигателя по экспериментальным данным показал, что из общей теплоты сгорания водорода на эффективную мощность машины тратится 25—30 %; на подогрев гидрида и охлаждение 20 %; на трение в двигателе и вентиляторе 5 %, на отработанное тепло 50 % [713]. Энергетический баланс системы двигатель внутреннего сгорания — металлгидридный аккумулятор водорода может быть представлен в следующем виде [803]:



Тепло, получаемое в процессе сгорания водорода, расходуется: на полезную работу двигателя (30 %), уходит в систему охлаждения (25 %) и с отходящими газами (45 %):

$$Q_d = Q_{\text{ог}} + Q_{\text{ох}}; \quad Q_d - Q_s > 0;$$

где Q_d — тепло, выносимое из двигателя в систему охлаждения ($Q_{\text{ох}}$) и с отработанными газами ($Q_{\text{ог}}$); Q_s — теплота диссоциации гидрида.

Большинство вопросов зарядки и перезарядки гидридного генератора связано с оптимальным решением задач теплопереноса в слое гидрида. В настоящее время, если даже исходить только из довольно хорошо изученного гидрида магния как емкости для хранения водорода, для автомобиля, снабженного бензобаком емкостью 80 дм³, замена бензина гидридом магния обойдется утяжелением машины примерно на 200 кг и увеличением объема бака для горючего на 240 дм³ [780].

Перспективна работа автомобильного двигателя на комбинированном гидридном горючем. В этом случае комбинируется высокотемпературный гидрид с металлгидридом, который отдает свой водород при относительно низкой температуре. При таком комбинировании могут быть достигнуты следующие показатели: масса гидрида 200 кг, объем 70 дм³, содержание хранимого водорода 10—12 кг, дальность пробега автомобиля до 400 км. При комбинировании гидридов TiFe (две трети) и Mg_2Ni (одна треть) можно достигнуть следующих показателей: масса гидрида 200 кг, объем 50—55 дм³, содержание водорода 6 кг, дальность пробега автомобиля 200 км [111].

Таблица 10.24. Плотность энергии в различных энергетических источниках автомобильных двигателей ¹⁾ [194]

Энергетический источник	Плотность энергии, кДж/кг		Энергетический источник	Плотность энергии, кДж/кг	
	в энергетическом источнике	используемой в двигателе		в энергетическом источнике	используемой в двигателе
Свинцовая батарея	79	56	MgNiH ₄	3 400	865
Li—S — батарея	540	380	MgH ₂ (5 % Ni)	6 500	1430
FeTiH _{1,6}	1700	420	Бензин	44 500	8700
FeTiH _{1,9}	2040	510			

¹⁾ Водород в двигателе используется с эффективностью 30 %, бензин 23 %. Показатели в таблице включают массу контейнера и оценку эффективности использования энергии.

В двигателях целесообразно аккумулировать водород в виде боргидридов натрия, которые содержат 7,2 % (масс.) водорода и легко гидролизуются в присутствии катализатора с регулируемой скоростью



Так как 65 % (масс.) горючего составляет вода, пары воды конденсируются из выхлопных газов для повторного использования [804].

Сравнение удельных значений энергии для некоторых гидридов, бензина, свинцовой и литий-серной батарей, которые предполагаются для использования в двигателе, представлено в табл. 10.24. Так как вопрос о соотношениях между массой горючего, его объемом и заключенной в горючем энергии для средств транспорта играет существенную роль, то в табл. 10.25 приведены данные, показывающие эти соотношения для бензина и водорода [780].

Из табл. 10.25 следует, что гидрид магния будет в 4,6 раза тяжелее и занимать объем в 4 раза больше, чем бензин, используемый в обычном автомобиле. По другим данным [805], расчетная масса автомобильных топливных баков для дальности пробега машины 418 км составляет при

Таблица 10.25. Относительные массы ¹⁾ **и объем водорода в различных формах его хранения по отношению к бензину как единице энергосодержания** [780, 538]

Система хранения	Масса и объем системы по отношению к бензину	
	по массе	по объему
Газ при давлении 15 МПа	15,0	24,5
Гидрид магния	4,6	4,0
Жидкий водород	2,4	3,8

¹⁾ Относительные массы включают и массы контейнеров, то же относится и к объемам.

Таблица 10.26 Показатели хранения водорода в виде низкотемпературных и высокотемпературных гидридов [806]

Гидрид	Объем гидрида, дм ³	Масса, кг		Пробег автомашины (2,4 т, двигатель 44 кВт), км
		гидрида	храняемого водорода	
Постоянный объем:				
TiFe	50	200	4	150
MgNi	50	100	4	150
MgH ₂	50	100	8	300
Постоянная масса:				
TiFe	50	200	4	150
MgNi	100	200	8	300
MgH ₂	100	200	16	600
Постоянная дальность пробега:				
TiFe	50	200	4	150
MgNi	50	100	4	150
MgH ₂	25	50	4	150

использовании бензина, водорода в сжатом и сжиженном состоянии, а также в виде гидридов металлов соответственно: 67,2; 1374 и 227 кг, т. е. применение гидрида приводит к увеличению массы топливного бака по сравнению с бензином в 3,4 раза.

В табл. 10.26 представлены данные, характеризующие пробег автомобиля в зависимости от параметров используемого гидрида [806]. Следует указать, что плотность хранения водорода в гидридах примерно в 3 раза выше, чем плотность хранения водорода в баллонах под давлением 15 МПа. Данные о массовых и объемных соотношениях различного типа горючих для автотранспорта с емкостью баков для горючего, эквивалентных 21 кг H₂ [204, 111], а также характеристики автомобиля ВАЗ-2101 с различными системами хранения водорода представлены ранее (см. табл. 10.17 и 10.18).

10.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В АВИАЦИИ

10.4.1. Требования к авиационному водородному горючему, его преимущества и недостатки

Авиация в транспортной системе хозяйственного организма ряда государств развивается наиболее быстрыми темпами. Если, например в 1970 г. в США, авиационный транспорт потреблял 7,5 % всей энергии, используемой на транспорте, то в 1985 г. доля потребления энергии авиацией возросла примерно до 27 %, а к 2000 г. она увеличится примерно до 32,5 % [807]. Поскольку для авиации требуется углеводородное горючее высокого качества поиск альтернативных источников горючего становится особенно актуальным. Другой фактор, который не способствует долговременной ориентации авиационного транспорта на использование горючего, получаемого из нефти, связан с тем, что при переработке сырой нефти выход авиационного горючего составляет всего 8—12 % (в перспективе возможно до 17 %) на сырую нефть.

Рентабельность гражданского авиатранспорта сильно зависит от стоимости горючего. Стоимость углеводородного горючего непрерывно растет, и проблема создания альтернативного горючего становится все более актуальной. По данным США [808], цикл конструирования и разработки крупного гражданского самолета по новой прогрессивной технологии составляет приблизительно 10 лет, средний цикл производства также 10 лет, предполагаемый нормальный срок службы самолета около 20 лет. Поэтому уже теперь наступает время серьезной подготовки к решению задачи создания нового перспективного горючего для гражданской авиации XXI века.

Перспективное альтернативное авиационное горючее должно удовлетворять ряду серьезных требований: 1) производиться технологически доступным и экономически обоснованным способом из сырья, которое широко распространено в природе и постоянно возобновляется; 2) быть универсальным и способным удовлетворять многие энергетические нужды; 3) его применение должно быть сопряжено с минимальным изменением существующего оборудования и процедур обеспечения эффективным обслуживанием; 4) вызывать минимальное загрязнение окружающей среды при его производстве, в результате утечек при транспортировании и хранении, а также при использовании на самолете; 5) должно получаться простыми технологическими приемами и всегда соответствовать требованиям стандарта.

Горючее должно обладать: 1) минимальной температурой запуска силовой установки и максимальной полнотой сгорания без образования отложений; 2) повышенной теплотой сгорания, 3) стабильностью при хранении в течение 1—2 лет; 4) пониженной пожароопасностью; 5) отсутствием неприятного запаха.

Метан является привлекательным авиационным горючим, особенно для сверхзвукового транспорта [808], однако он обладает меньшей энергоемкостью, чем водород. Спирты и аммиак также не дают достаточного количества энергии на единицу массы.

Водород удовлетворяет многим требованиям, предъявляемым к горючему будущего не только для авиации. Водород дает минимум загрязнения окружающей среды. Высокая массовая теплота сгорания водорода (121 000 кДж/кг), примерно в 2,8 раза превышающая теплоту сгорания углеводородных горючих, его высокая полнота сгорания позволяют значительно повысить эффективность авиационных двигателей, уменьшить удельный расход горючего, уменьшить массу и габариты двигателя.

К достоинствам водорода как авиационного горючего следует добавить следующие его качественные характеристики: 1) жидкий водород легко испаряется и быстро распространяется по объему камеры сгорания, что способствует быстрому запуску двигателя; 2) незначительная энергия и широкие пределы воспламенения водородно-воздушных смесей также способствуют быстрому запуску двигателя при различных температурах окружающей среды и на различных высотах; 3) водород при сгорании дает пламя с низкой излучательной способностью и сгорает без нагарообразования, что позволяет увеличить ресурс и надежность двигателей; 4) водород не содержит в своем составе коррозионно-агрессивных примесей, например сернистых соединений, поэтому его коррозионная активность мала по сравнению с углеводородными горючими. Однако необходимо считаться с повышением хрупкости некоторых металлов в среде жидкого водорода; 5) двигатели,

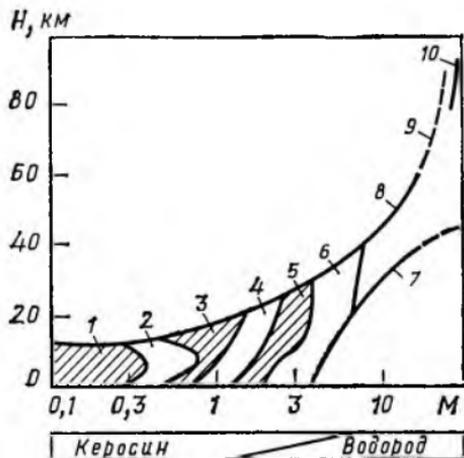


Рис. 10.5. Области применения ВРД по высоте H и скорости полета в числах Маха M :

1—вертолетные газотурбинные двигатели; 2—турбовинтовые двигатели; 3—5—различные турбореактивные двигатели; 6—сверхзвуковой прямоточный и другие комбинированные ВРД; 7—ограничение по аэродинамическому нагреву; 8—гиперзвуковой прямоточный ВРД; 9—ограничение по подъемной силе; 10—первая космическая скорость

работающие на водороде, практически не загрязняют окружающую среду [809]. Но свойства водорода как криогенной жидкости осложняют эксплуатацию самолета. Поэтому следует учитывать, что изменение

в оборудовании и технологии обслуживания самолетов на водородном горючем не будут минимальными; 6) высокая теплопоглощающая способность жидкого водорода, которая в 30 раз выше, чем у керосина, позволяет использовать водород в системах охлаждения элементов двигателя и самолета. Повышение эффективности охлаждения турбины двигателя открывает возможность создания двигателей со значительно более высокой температурой газа перед турбиной и степенью повышения давления в компрессоре [810]. Это может привести к значительному снижению удельного расхода горючего и повышению удельной тяги двигателя; 7) высокие кинетические качества водорода как горючего: быстрое протекание смесеобразовательных процессов, устойчивость процесса горения к высокочастотным колебаниям. Эффективное сгорание на бедных смесях (при больших избытках воздуха) с равномерным полем температур на выходе из камеры сгорания ведут к снижению термических напряжений в элементах конструкции. Процесс сжигания водорода протекает с полным отсутствием в продуктах сгорания твердых частиц [810]; 8) меньшая масса самолета при его работе на жидком водороде позволяет уменьшить удельную нагрузку на крыло и размеры крыла. Применительно к сверхзвуковому самолету это уменьшает интенсивность воздействия звуковой волны на поверхность земли. При сниженной нагрузке на крыло сверхзвуковой самолет, вероятно, может производить взлет с задресселированным двигателем, что должно снизить шум в районе аэропорта [810]; 9) работа на водороде позволяет создавать компактные камеры сгорания с более равномерным температурным полем газа на выходе из них; 10) работа на водороде характеризуется более низкими значениями температуры газа на входе в турбину вследствие более высокой теплоемкости газа, чем при работе газотурбинного двигателя на углеводородном горючем, и др. [802, 811].

Применение горючих различными воздушно-реактивными двигателями (ВРД) в так называемом коридоре полета самолетов по скорости M (M — число Маха) и высоте H представлено на рис. 10.5 [812], из которого следует, что для скоростей полета свыше 5 M единственным приемлемым горючим является жидкий водород. В табл. 10.27 [776, 204] представлены некоторые показатели и дается сравнение расчетных параметров дозвуковых и сверхзвуковых самолетов при их работе на современном углеводородном и

Таблица 10.27. Показатели дозвукового и сверхзвукового самолетов при их работе на углеводородном горючем и водороде [776, 204]

Показатель	Дозвуковой самолет при современной технологии						Сверхзвуковой самолет (технология 1985 г.)		
	Боинг 747			Локхид 1011			углеводородное горючее	водород	изменение, %
	углеводородное горючее	водород	изменение, %	углеводородное горючее	водород	изменение, %			
Полезный груз, т	55,5	55,5	0	25,0	25,0	0	28,0	28,0	0
Дальность полета, км	8000	8000	0	6300	6300	0	8900	8900	0
Крейсерская скорость, M ¹⁾	0,86	0,86	0	0,82	0,82	0	2,70	2,70	0
Масса самолета, т: брутто (с горючим) конструкции	350,0	248,0	-29	193,5	143,1	-26	278,6	190,2	-32
Запас горючего: чистая масса, т	173,0	151,7	-12	106,6	96,9	-10	107,6	111,2	+10
объем, м ³	121,5	40,8	-66	62,2	21,2	-66	143,0	51,0	-64
	166,5	620,0	+372	81,2	309,4	+278	190,6	753,3	+400

¹⁾ M — число Маха (отношение скорости полета к скорости звука).

Таблица 10.28. Сопоставление двигателя и самолетов на углеводородном горючем [776]

Свойство	Эффект
Высокая массовая теплота сгорания	Удельное потребление водорода по сравнению с обычным углеводородным горючим уменьшается в 2,8 раза
Высокая удельная теплоемкость (характеризует эффективность его использования в качестве хладагента)	Улучшается охлаждение горячих частей двигателя, что приводит к уменьшению удельного расхода горючего еще на 15—20 %
Низкая плотность	Требует в 3,78 раза большего объема топливных баков, что приводит к меньшей нагрузке на крыло, общему изменению конфигурации самолета, увеличению высоты полета
Низкая температура жидкого водорода	Требует сложной системы изоляции и герметичности емкостей, сложной процедуры наполнения емкостей, минимизации улетучивания водорода при эксплуатации. Работая с захлажденным горючим, очень важно минимизировать отношение поверхности сосуда к его объему. Это очень существенно как с точки зрения массы, так и эффективности изоляции, чтобы добиться минимальных утечек холода с поверхности сосудов

жидководородном горючем. Для обоих типов самолетов замена углеводородного горючего жидким водородом снижает массу необходимого горючего почти в 3 раза, а общую массу самолета на 1/4. В табл. 10.28 рассмотрены свойства водорода, которые оказывают значительное влияние на конструкцию самолета и технико-экономические показатели его эксплуатации [776, 808].

Высокая удельная теплоемкость жидкого водорода позволяет использовать его для эффективного охлаждения горячих частей двигателя и планера.

10.4.2. Водород как горючее для сверхзвуковой авиации

Преимущества водорода как авиационного горючего могут существенно улучшить характеристики летательных аппаратов различных классов, однако, вероятно, наибольший эффект от его внедрения следует ожидать в авиации гиперзвуковых скоростей. Летные качества самолета на жидком водороде имеют тенденцию к оптимизации при $M \approx 6$ [817]. При таких скоростях полета водородное горючее позволяет решать многие проблемы, которые не решаются при использовании обычных углеводородных горючих. Выведена закономерность: чем выше скорость и больше масса самолета, тем целесообразнее переход на водород. Использование жидкого водорода как горючего может привести к появлению новых типов летательных аппаратов. По данным зарубежных работ [449], в 1990—2000 гг. возможно ожидать создания гиперзвукового пассажирского самолета, обладающего скоростью полета $M = 6—12$ (по различным проектам), способного перевозить 200—500 пассажиров на расстояние 6400—12 000 км. При одинаковой взлетной массе и числе пассажиров дальность полета самолета на жидком водороде увеличивается в 1,5 раза.

Предлагается также использовать жидкий водород в авиации не только в качестве горючего, но и в качестве хладагента. Перед подачей в двигатель жидкий водород можно использовать для охлаждения лопаток турбины и эксплуатировать ее при более высокой температуре с большей эффективностью [449, 780].

Использование водорода в авиации в широких масштабах потребует решения ряда конструкторских задач: создания больших изотермических емкостей для хранения водорода на борту самолета, специальных насосов для его перекачки, новых специальных материалов и т. д.

Характеристика сверхзвуковых, а также дозвуковых (см. ниже) самолетов на водородном горючем вместе с соответствующими данными для эквивалентной конструкции самолета на углеводородном горючем (Джет-А) представлена в табл. 10.29 [807, 808, 813]. Из данных таблицы можно сделать заключение, что конструкция самолета на водородном горючем даст значительные преимущества.

Большинство проблем, связанных с использованием жидкого водорода как авиационного горючего, вытекает из его очень низкой плотности ($70,8 \text{ кг/м}^3$) и из того факта, что он является криогенной жидкостью. Эти характеристики означают, что самолетные баки для водорода должны быть относительно крупными и иметь конфигурацию с минимизированным отношением поверхности к объему для того, чтобы избежать избыточных потерь горючего при выкипании или потерь от избытка массы изоляции.

Таблица 10.29. Сравнение характеристик транспортных самолетов, работающих на жидком водороде и углеводородном авиационном горючем Джет-А

Показатель	Сверхзвуковой самолет ¹⁾			Дозвуковой самолет ²⁾		
	водород (ж)	Джет-А	отношение Джет-А/водород (ж)	водород (ж)	Джет-А	отношение Джет-А/водород (ж)
Скорость самолета, М		2,7			0,85	
Дальность полета, км		7780			10 190	
Число посадочных мест		234			400	
Масса самолета, т:						
взлетная	179,2	345,7	1,93	177,8	237,2	1,34
без горючего	111,2	144,0	1,29	110,0	110,8	1,01
горючего	38,7	150,0	3,88	24,0	75,0	3,13
Объем горючего, м ³	625,0	235,0	0,37	—	—	—
Тяга на двигатель:						
Н	234 940	386 470	1,64	127 700	145 400	1,14
т	21,5	38,8	1,80	13,0	14,8	1,14
Площадь крыла, м ²	739	1031	1,39	313	389,0	1,24
Габариты, м:						
размах крыльев	34,4	40,7	1,18	53,0	59,2	1,12
длина фюзеляжа	103,7	90,5	0,87	66,7	60,0	0,90
высота самолета	13,4	10,7	0,80	18,6	18,3	0,98
Длина разбега при взлете, м	—	—	—	1900	2435	1,28
Отношение подъемной силы к лобовому сопротивлению (в полете)	7,4	8,7	1,17	16,1	17,9	1,12
Удельный расход горючего ¹⁾ (в полете), кг/ч	0,585	1,528	2,61	0,203	0,590	2,92
Удельный расход энергии, кДж/(место·км)	2551	3522	1,38	1,550	1735	1,12
Стоимость самолета, 10 ⁶ долл.	45,4	61,5	1,35	26,9	26,5	0,99
Уровень шума, дБ:						
на рулежной дорожке	104,0	108,0	—	87,2	87,8	—
на взлете	102,2	108,0	—	89,2	94,2	—
Повышение давления при звуковом ударе, Па	63,2	99,1	1,41	—	—	—

¹⁾ В показателе удельного расхода горючего находит выражение энергосодержание горючего и эффективность работы авиационного двигателя по превращению этой энергии в полезное тяговое усилие. Оно измеряется делением часового расхода горючего (кг/ч) на созданное двигателем тяговое усилие в различных условиях эксплуатации. ²⁾ Здесь отношение Джет-А—водород (ж) составляет 2,61 и 2,92. В последнем случае это означает, что двигатели, работающие на углеводородном реактивном горючем, имеют почти в 3 раза больший расход горючего для достижения тех же показателей тягового усилия, по сравнению с двигателем, работающим на жидком водороде.

Следующие два параметра, которые иллюстрирует табл. 10.29, объясняют основную разницу между двумя конструкциями самолета. Удельный расход горючего является мерой содержания энергии в горючем и эффективности авиационного двигателя в превращении энергии горючего в полезное усилие. В табл. 10.29 значения удельного расхода горючего показаны для скорости и высоты полета, представляющих средние значения в течение полета. Водородная конструкция имеет по этому параметру подавляющее преимущество, поскольку самолет рассчитанный на эксплуатацию с горючим Джет-А, должен потреблять в 2,6 раза больше горючего в час для того, чтобы обеспечить заданный уровень усилия. Эта разница в основном связана с различиями в теплотах сгорания горючих.

С другой стороны, ввиду того, что самолет на водородном горючем должен иметь больший фюзеляж для хранения криогенного горючего низкой плотности, то следовательно он будет иметь менее аэродинамически эффективную конфигурацию и более низкое отношение подъемной силы к лобовому сопротивлению. Фактор 1,17 в табл. 10.29 означает, что для эквивалентной массы самолета в случае применения горючего Джет-А лобовое сопротивление будет на 17 % меньше, т. е. потребуются меньшие усилия для поддержания крейсерской скорости, чем в случае применения водородного горючего.

10.4.3. Водород как горючее для дозвуковой авиации

Проведенные исследования [111, 807, 808] выявили и в этом случае ряд преимуществ водородного горючего. Приведенные в табл. 10.29 и 10.30 характеристики позволяют дать сравнительную оценку эквивалентных самолетов на горючем Джет-А и жидком водороде. Самолеты сконструированы по идентичным стандартам. Изготовление обоих самолетов базируется на одинаковой технологии, они удовлетворяют одинаковому набору требо-

Таблица 10.30. Характеристики дозвуковых широкофюзеляжных самолетов на жидком водороде, сжиженном метане и керосине (400 пассажиров, 4 двигателя, дальность полета 10 190 км, $M = 0,85$) [92, 807, 808, 813]

Показатель	Величина показателя		
	водород	метан	керосин
Масса самолета, т:			
взлетная	168,7	22,56	232,1
без горючего	103,3	116,2	107,4
Масса горючего, т	25,6	69,0	84,8
Площадь крыла, м ²	296,7	385,0	370,2
Габариты, м:			
размах крыльев	51,8	58,9	58,5
длина фюзеляжа	65,7	61,4	60,0
диаметр фюзеляжа	6,6	6,1	5,8
Тяга одного двигателя, Н	135 000	177 030	185 030
Удельный расход горючего на крейсерском режиме, кг/ч	0,0206	0,0504	0,0615
Длина разбега при взлете, м	2440	2430	2431
Скорость при взлете, км/ч	256	239	235

ваний. Сравнение почти такое же, как для сверхзвуковых транспортных самолетов. Преимущества жидкого водорода в дозвуковом авиатранспорте менее впечатляющи, чем в случае использования водорода в сверхзвуковой авиации, но все же они довольно значительны и дают для ряда показателей качественно новый эффект.

10.4.4. Экологические аспекты использования водородного горючего в авиации

В дополнение к указанным преимуществам самолет на водородном горючем дает возможность освободиться от большинства вредных продуктов, выделяемых при горении углеводородного горючего. Единственными продуктами сгорания при использовании водорода будут вода и оксиды азота. Самолет на водородном горючем будет давать приблизительно вдвое-втрое больше водяного пара на километр полета, чем эквивалентное количество горючего Джет-А.

Характеристики продуктов сгорания обычного турбореактивного двигателя, работающего на углеводородном и водородном горючих, представлены в табл. 10.31. Содержание в продуктах сгорания оксидов азота, оксида углерода и несгоревших углеводородов даны по испытаниям двигателя на современных углеводородных горючих, моделировавших полет со скоростью 1,6 М на высоте 16,5 км. Данные по образованию водяного пара для обоих горючих были вычислены.

Общая характеристика загрязнения атмосферы продуктами сгорания авиационных двигателей, работающих на водороде и углеводородном авиационном горючем, представлена в табл. 10.32.

Озон составляет одну миллионную часть атмосферы и сосредоточен в основном в стратосфере, т. е. в пределах 15—60 км от поверхности земли. Он образует в атмосфере защитный экран, который предохраняет землю от жестких ультрафиолетовых лучей, поглощая их значительную часть и тем самым спасая от их вредного воздействия живые организмы. Например, большие дозы ультрафиолетовой радиации могут вызвать у людей рак крови. С другой стороны, поглощение озоновым слоем в инфракрасной области спектра, в полосе, лежащей вблизи максимума излучения земли, приводит к тому, что 20 % земного излучения не пропускается озоновым

Таблица 10.31. Сравнение некоторых экологических показателей двух видов авиационных горючих для сверхзвуковых самолетов [807]

Показатель	Жидкий водород	Углеводородное горючее
Эффективно ощущаемый уровень шума, дБ:		
в полосе отчуждения	105,9	108,0
в пути	104,3	108,0
Компоненты продуктов сгорания, г/кг:		
NO _x	Низкий	3,7
CO	Нет	90,0
H ₂ O	40,0	21,0
несгоревшие углеводороды	Нет	0,5
Запах	Нет	Существует

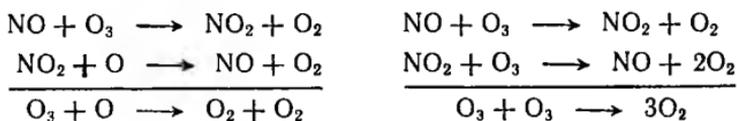
Таблица 10.32. Сравнительная оценка воздействия на окружающую среду продуктов сгорания водородного и углеводородного горючих [776]

Компоненты продуктов	Зона загрязнения	Степень загрязнения	
		водородное горючее	углеводородное горючее
Все продукты сгорания	Нижние слои атмосферы вблизи городов	Незначительное	Значительное ($C_u H_m$, CO , SO_x , NO_x)
Соединения серы	Нижние слои атмосферы	Незначительное	Значительное. В целях борьбы с коррозией требуется дополнительная очистка горючего
NO_x	Озонный слой в стратосфере	Значительное снижение до минимума не потребует больших затрат	Значительное снижение потребует интенсивных усилий и больших затрат
H_2O	Озонный слой в стратосфере, средние слои атмосферы	Незначительное, возможна некоторая угроза нарушения озонного слоя, образование кристаллов льда	Незначительное
CO_2	Атмосфера	Загрязнение отсутствует	Значительное, возможен «тепличный эффект»

слоем, что предотвращает охлаждение земли [814]. Некоторые исследователи считают, что оксид азота может действовать как катализатор при деградации озона в атмосфере.

Заметным антропогенным источником оксидов азота может стать стратосферная авиация, если она будет использовать углеводородное горючее при полетах на высоте более 20 км [815].

Разрушение озона может происходить в двух типах процессов — двух каталитических циклах [815]:



Двигатели, работающие на водороде, будут выбрасывать около 25 % оксидов азота от того количества, которое выделяется при работе систем на углеводородном горючем [817].

10.4.5. Техничко-экономические прогнозы перевода авиационной техники на водородное горючее

В настоящее время (1986 г.) стоимость тепловой единицы водородного горючего почти на порядок выше стоимости такой же единицы авиационного керосина. Однако цена углеводородного горючего все время повышается, а водорода — будет понижаться по мере совершенствования техноло-

гни его получения и увеличения производства. Кроме того, как показывают расчеты, прямые эксплуатационные расходы на пассажирских самолетах сверхзвуковой авиации на водородном горючем будут ниже, чем при работе на углеводородном авиационном горючем. Это видно из данных рис. 10.6 [807].

Оценка стоимости водорода, полученного на промышленных установках из угля, представлена в табл. 10.33 [807]. Производительность таких установок составляет 2500 т/сут.

Исходя из современных цен на углеводородное горючее, эксплуатация сверхзвуковых самолетов без увеличения прямых эксплуатационных расходов позволяет использовать водород по цене на 6 долл. больше за каждые $4,2 \cdot 10^6$ кДж по сравнению с углеводородным горючим. И если стоимость углеводородного горючего повысится до 12,6 долл. за $4,2 \cdot 10^6$ кДж, то при тех же эксплуатационных расходах можно использовать жидкий водород по цене 20 долл. за $4,2 \cdot 10^6$ кДж, что почти в 2 раза больше, чем проектируемые цены на водород из угля (см. табл. 10.33) [807].

На рис. 10.7 показано влияние изменения стоимости горючего на общие эксплуатационные расходы для обычного современного самолета и дизельного автомобиля [808]. Из рисунка следует, что для данной стоимости горючего эксплуатационные расходы на современный транспортный самолет (на каждый пассажиро-километр) значительно выше, чем на дизельный автотранспорт, причем по мере повышения стоимости горючего эксплуатационные расходы на самолет растут заметно быстрее.

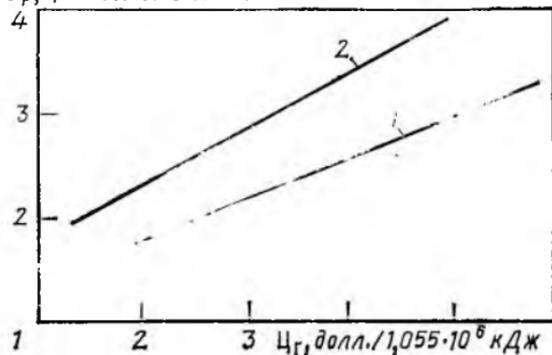
Что касается перспектив замены в широких масштабах обычного углеводородного горючего на водород, то они будут определяться экономическими факторами: 1) себестоимость перевозок на самолете, использующем жидкий водород, должна быть соизмерима с себестоимостью перевозок на самолете, использующем углеводородное горючее; 2) должна быть обеспе-

Таблица 10.33. Предполагаемая стоимость жидкого водорода, получаемого из угля и лигнита (цены в долларах)¹⁾ [807]

Статья расхода	Уголь	Лигнит
Горючая составляющая	0,68	1,60
Производство газообразного водорода	2,90	3,04
Трубопроводный транспорт на расстояние 1600 км	0,60	1,20
Ожижение водорода (в аэропорту)	4,80	5,00
Хранение жидкого водорода	1,00	1,00
Всего:		
за $4,2 \cdot 10^6$ кДж	9,98	11,84
за 1 т жидкого H_2	286	340
за 1 т у. т. жидкого H_2	70	33
за 1 т у. т. газообразного H_2	34	50

¹⁾ Уголь — 4 долл/т, лигнит — 2,5 долл/т. Стоимость жидкого водорода в ценах 1976 г. составляла 890 долл/т (218 долл/т у. т.) при цене газообразного водорода 36⁵ долл/т (89 долл/т у. т.) [201]

\mathcal{E}_p , цент/место·миля



\mathcal{E}_p , цент/место·км

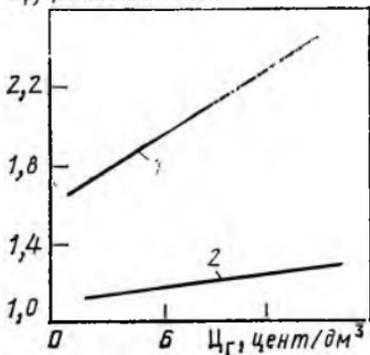


Рис. 10.6. Зависимость прямых эксплуатационных расходов на авиационные перевозки \mathcal{E}_p от стоимости горючего C_r :

1 — углеводородное горючее (сентябрь 1974 г.); 2 — водород (январь 1974 г.)

Рис. 10.7. Зависимость общих эксплуатационных расходов \mathcal{E}_p самолета (1) и междугородного автобуса (2) от стоимости горючего C_r

цена окупаемость капитальных вложений в наземный комплекс аэропортов для переоборудования их под заправку самолетов водородным горючим.

Интересен следующий пример, показывающий практическую осуществимость перевода авиации целой, правда, небольшой, страны на водородное горючее. В 1972 г. в Швейцарии было израсходовано для нужд авиации 669 700 т авиационного горючего. Его энергетический эквивалент соответствует 226 000 т жидкого водорода. Подсчитано, что такое количество водорода можно выработать на наиболее современных системах электролиза воды ($\eta_{эл} = 0,80$), получающих энергию от двух атомных реакторов электрической мощностью примерно 950 МВт (с учетом расхода энергии на ожижение водорода) [204].

Экономические расчеты подтверждают также целесообразность использования водорода в авиации. По современным данным, стоимость различных методов ожижения водорода находится в пределах 36—42 долл. за 1 т у. т. Таким образом, жидкий водород, полученный электролизом воды (метод фирмы General Electric Co. при стоимости 130—143 долл/т у. т., может явиться конкурентоспособным горючим даже для современных углеводородных авиационных горючих, так как их стоимость еще в 1974 г. составляла 142 долл./т у. т. [204, 818].

10.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ РАКЕТНОГО ГОРЮЧЕГО

10.5.1. Водород как горючее в ЖРД

Водород самый легкий газ, что в сочетании с большой теплотой сгорания, небольшой молекулярной массой продуктов сгорания и повышенной массовой теплоскостью обуславливает его исключительную ценность в качестве ракетного горючего [112, 321].

Идею использования водорода в качестве горючего в ЖРД впервые выдвинул еще в 1903 г. К. Э. Циолковский [819, 820]. Продолжатели дела

Цюлковского в нашей стране Ю. В. Кондратюк и Ф. А. Цандер предложили использовать в качестве компонентов ракетных топлив бороводороды и жидкий водород [822, 823]. В. П. Глушко выдвинул идею [819, 1026, 1027] использования трехкомпонентных топлив $H_2 - O_2 - Be$ и $H_2 - F_2 - Li$, которые позволяют получать более высокие удельные тяги по сравнению с топливом $H_2 - O_2$. Эти идеи ныне реализуются в широких масштабах.

Как известно, удельный импульс (удельная тяга) прямо пропорционален скорости истечения продуктов сгорания топлива из сопла двигателя, которая с точностью до 10 % пропорциональна $\sqrt{T/M}$ (где T и M — температура и молекулярная масса продуктов сгорания). Повышение удельного импульса на 1 % приводит [203] к увеличению дальности полета ракеты на активном участке на 6 % или полезной нагрузки — на 9 %. При увеличении удельного импульса с 250 до 400 с, при прочих равных условиях, начальная масса ракеты-носителя уменьшается примерно в 5 раз [824].

Среди ракетных горючих жидкий водород с жидким кислородом или фтором позволяет получать наибольший удельный импульс [1028—1030]. Ниже в качестве примера приведены сравнительные данные по удельному импульсу некоторых жидких ракетных топлив [824]:

Окислитель	Тetraоксид азота	Кислород (ж)	Фтор (ж)
Горючее	Гидразин	Водород (ж)	Водород (ж)
Удельный импульс, с	230	420	435

Как рабочее тело водород можно применять даже в ядерных и плазменных ракетных двигателях, удельный импульс ядерных ракетных двигателей 1800—2000 с [97, 826]. Водород как горючее позволил человеку достичь поверхности Луны [564]. На космических кораблях, снабженных ракетными двигателями, работающими на жидком водороде, совершенно к 1973 г. 9 полетов Земля — Луна [681].

Замена в топливе ($H_2 + O_2$) кислорода другим окислителем открывает новые перспективы. Например, фирма Douglas (США) представила проект топливной системы фтор — водород для верхней ступени ракеты «Сатурн». Выигрыш в полезной нагрузке составляет для этой системы 30 % по сравнению с топливной системой кислород — водород [203, 824]. Для получения более плотной смеси горючего исследуют систему из смеси твердого и жидкого водорода. Наконец, следует упомянуть, что использование жидкого водорода в качестве рабочего тела для ядерной ракеты открывает заманчивые возможности для длительных космических полетов [203].

В условиях космического пространства ракетные двигатели, работающие на жидком водороде и жидком кислороде, в 1,5—4 раза более эффективны, чем ракетные двигатели, использующие керосин и жидкий кислород [709]. Сжигая водород и кислород в топливных элементах, можно обеспечить космический корабль не только электроэнергией, но и водой.

По литературным данным [709], для увеличения дальности и продолжительности полетов орбитальных и межпланетных космических кораблей необходимо улучшить эксплуатационные свойства жидкого водорода [1031—1033]. В первую очередь, это относится к повышению плотности водородного горючего и снижению его испаряемости. С этой целью разрабатывают новое водородное горючее трех типов: шугообразный, гелеобразный и твердый

Таблица 10.34. Данные по некоторым ракетным горючим при $P_K = 2 \text{ МПа}$ и $P_{\text{вых}} = 0,1 \text{ МПа}$ [765]

Окислитель	Горючее	Средняя плотность при температуре кипения, г/см^3	Удельный импульс $I_{\text{уд}}, \text{с}$	Температура в камере сгорания $T_K, \text{К}$	Средняя молекулярная масса	Преимущества системы	Недостатки системы
O_2	H_2	0,43	350	2760	9	Высокий $I_{\text{уд}}$, низкие T и M	Низкая плотность, неустойчивость при хранении
	N_2H_4	1,06	280	3230	18	—	—
	Бензин	0,98	264	3460	22	—	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,99	259	3340	22	—	—
O_3	H_2	0,23	373	2700	9	Высокий $I_{\text{уд}}$, низкие T и M	Неустойчивость O_3
	H_2	0,32	373	3090	9	Высокий $I_{\text{уд}}$	Токсичность, коррозионность
H_2O_2	NH_3	1,16	306	4260	19	—	—
	N_2H_4	1,30	316	4660	19	—	Самая высокая температура
	N_2H_4	1,24	262	2860	19	—	Неустойчивость при хранении
	Бензин	1,28	248	2940	21	—	—
HNO_3	N_2H_4	1,26	255	2880	19	—	—
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2$	1,39	235	3090	21	Самая высокая плотность	Низкий $I_{\text{уд}}$
N_2O_4	Бензин	1,30	240	3120	25	Самая низкая стоимость	Низкий $I_{\text{уд}}$
	N_2H_4	1,20	263	3010	19	Самая устойчивая при хранении	—
	Наилучшее современное твердое топливо	—	≈ 250	—	—	Самое устойчивое при хранении, наименее корродирующее	Низкий $I_{\text{уд}}$

водород [828—830] Как показали расчеты [827], замена жидкого водорода шугообразным позволяет увеличить полезную нагрузку на 40 % и в 10 раз сократить потери водорода в наземных и космических условиях [709, 825, 827].

В настоящее время горючее на основе жидкого водорода и жидкого кислорода является классическим для двигательных установок последних ступеней космических ракет и систем ориентации космических кораблей [109]. В таких двигателях, как ядерно-ракетный (ЯРД), солнечно-термически-ракетный (СТРД) и электротермически-ракетный (ЭТРД), водород используют в качестве рабочего тела. Принцип действия таких двигателей основан на сообщении энергии водороду как рабочему телу за счет соответственно ядерной, солнечной и электрической энергии [109].

По проекту «Аполлон — Луна» при заполнении 2-й и 3-й ступеней ракеты «Сатурн» необходимо было 12 млн. дм^3 жидкого водорода [833]. Только 3-я ступень ракеты «Аполлон» должна была иметь массу 90,7 т, в баках этой ступени находилось 242 260 дм^3 жидкого водорода [39].

Потребность в жидком водороде только для целей ракетной техники в 1965 г. составляла 41 000 т [112, 321]. Из общего потребления водорода в США в 1967 г. 67 900 млн. м^3 в ракетной технике было использовано 300 млн. м^3 . В период с 1957 по 1963 г. в США для нужд ракетной техники создано 9 промышленных установок по производству жидкого водорода производительностью 0,9—40 т/сут [831]. Ракетным горючим может явиться также водород с добавками лития и бериллия в паре с кислородом или другими окислителями [832].

В табл. 10.34 [765] приведены характеристики ракетных топлив (с различными горючими и окислителями) при давлении в камере сгорания 2 МПа и на срезе сопла 0,1 МПа.

10.5.2. Атомный водород как ракетное горючее

В более отдаленной перспективе для аккумулирования энергии с целью получения высокоэффективного ракетного горючего может быть использован атомный водород [834]. При его рекомбинации по уравнению $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + Q$ выделяется энергия $Q = 2,2 \cdot 10^5$ кДж/кг, что в 17 раз больше, чем при сжигании H_2 по уравнению $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,3 \cdot 10^4$ кДж/кг). Это открывает возможность использования атомного водорода в качестве однокомпонентного ракетного горючего, обеспечивающего удельный импульс 2120 с по сравнению с 526 с для системы $\text{H}_2 + \text{O}_2$. По теоретическим расчетам использование атомного водорода в качестве горючего позволило бы довести удельную тягу до 1500 с [203].

Атомный водород — одно из наиболее перспективных свободно-радикальных химических топлив. Скорость его горения очень высока — 800 м/с, что превышает скорость горения взрывчатых веществ [835], к тому же это одно из наиболее энергоемких химических горючих. Наиболее перспективно его использование в двигателях космических летательных аппаратов [109]. На возможность использования энергии рекомбинации атомного водорода в ракетных двигателях указал впервые F. Zwicky [836]. Массовое энерго-содержание этого горючего составляет $2,17 \cdot 10^5$ кДж/кг [837].

Известно, что наибольший удельный импульс (мощность двигателя), больше чем от самой эффективной комбинации окислитель+горючее, можно

получить за счет химической энергии свободных радикалов. Свободные радикалы — это частицы вещества, обладающие свободной валентностью. Диссоциация (распад) молекул на свободные радикалы происходит с поглощением энергии извне; при ассоциации она выделяется. Так, для диссоциации 1 кг молекулярного водорода на атомы ($H_2 \rightarrow H + H$) необходимо затратить 214 780 кДж/кг; при соединении атомов водорода в молекулы ($H + H \rightarrow H_2$) эта энергия идет на нагрев газа (данный процесс применяют в атомно-водородной сварке). Далее водород реагирует с окислителем и в результате при использовании атомного водорода в качестве горючего теплота ассоциации атомов водорода суммируется с теплотой сгорания молекул водорода ($214\,780 + 120\,160 = 334\,950$ кДж/кг), что почти в 2,8 раза больше обычной теплоты сгорания водорода [838].

Атомный водород как горючее и рабочее тело ракетных двигателей обладает положительным свойством и с точки зрения преобразования энергии в реактивном сопле, поскольку удельный импульс $I_{уд}$, характеризующий этот процесс, растет с уменьшением молекулярной массы истекающего газа [835, 839].

Техническое решение этой проблемы находится на начальной стадии. Опытным путем удалось получить и сохранить атомный водород только при низкой температуре в сильном магнитном поле [834]. В этих условиях атомы водорода имеют одинаково направленные спины и, следовательно, не могут рекомбинировать в стабильные молекулы водорода. Могут образовываться молекулы H_2 в нестабильном триплетном состоянии. Поэтому они снова распадаются на атомы [668, 840, 1034].

10.6. НЕКОТОРЫЕ ТРАДИЦИОННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА В ТЕХНИКЕ

10.6.1. Использование водорода для получения пищевых белков

Микробиологическое получение белков в заводских условиях протекает более интенсивно, чем в живом организме. Известно, что в условиях интенсивного животноводства, например, животное массой 500 кг во время откорма прибавляет примерно 450 г/сут. В то же время из 500 кг микроорганизмов можно получить 1800 кг/сут протеинов.

Водород позволяет отказаться от использования солнечной энергии в процессах синтеза биологических систем с участием диоксида углерода биосферы. Микроорганизмы типа *Clostridium aceticum* способны бурно развиваться в неорганическом субстрате, используя водород как источник энергии и восстановитель. Эффективность использования энергии водорода, т. е. отношение энергии органических продуктов и энергии водорода, в этом случае довольно велика и составляет примерно 50 % [567] и, что не менее важно, велика скорость процесса превращения — биомасса удваивается в течение нескольких часов. Водородоокисляющие бактерии для синтеза всех компонентов живой клетки нуждаются в водороде, диоксиде углерода и кислороде, а также в источниках минерального питания: солях азота, фосфора, магния и железа. Для производства 1 т сухих клеток водородных бактерий требуется 5 тыс. м³ водорода, около 2 тыс. м³ кислорода и около 1 тыс. м³ диоксида углерода [841].

Биомасса водородных бактерий содержит 50—75 % белка, имеет хороший аминокислотный состав и обладает высокой питательной ценностью. На базе газификации угля может быть создан комбинат по выпуску азотных удобрений и завод микробиологического синтеза белков, где будет использоваться диоксид углерода, получаемый при газификации угля, и частично получаемые водород, аммиак и карбамид.

Сущность биохимического процесса окисления водорода заключается в использовании его химической энергии для получения пищевых продуктов:



Получается замкнутое безотходное производство. Наличие трубопроводного транспорта водорода позволит осуществить непрерывный микробиологический процесс в любом месте, в любом масштабе.

Средние потребности человека в пище оцениваются в 10 470—12 560 кДж в день, это соответствует мощности 150 Вт. Имея в виду общие потери от источников энергии до готовой продукции, можно ориентировочно считать, что для обеспечения пищей одного человека мощность энергетического источника должна составлять 0,5—1 Вт/ч. Это означает, что, например, ядерный реактор с термической мощностью 2500 МВт может обеспечить пищей примерно миллион человек [567] по следующей схеме. Реактор используется для производства водорода — источника питания водородных бактерий. Полученная биомасса идет на питание домашних животных и птицы. Мясо последних — пища для человека.

Кормовой белок таким способом получают из источника, полностью независимого от сельского хозяйства. Микробиологический синтез привлекает исследователей и потому, что он пригоден как метод получения белков для космонавтов при их длительном пребывании в космосе. Водород в этих условиях может быть получен электролизом воды. Кислород будет использован для дыхания космонавтов, а выдыхаемый диоксид углерода фиксироваться водородными бактериями.

Использование значительных количеств водорода для получения пищевых продуктов снизит «нагрузку» на сельское хозяйство. В будущем такой способ производства пищевых продуктов может стать основным для человечества в целом.

10.6.2. Использование водорода для сварки и резки металлов

При горении водорода в кислороде образуется чистое не коптящее пламя и развивается температура до 3100 К. Такое пламя необходимо, например, в тех случаях, когда при нагревании или сварке налет углерода на изделии недопустим (выполнение кварцевых и других работ).

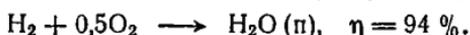
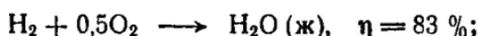
Если струю водорода пропускать через пламя вольтовой дуги, то водород диссоциирует на атомы с поглощением тепла. Образовавшийся атомный водород направляют на твердую свариваемую поверхность, где происходит нагревание и расплавление металла за счет поглощения тепла, которое выделяется при рекомбинации атомов водорода до молекулярного водорода. За счет выделяющегося тепла температура свариваемой поверхности металла повышается до 3300—4300 К. Такая атомно-водородная

сварка позволяет обрабатывать и сваривать самые тугоплавкие металлы, высококачественные стали, коррозионно-устойчивые материалы, цветные металлы.

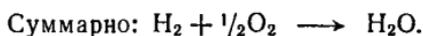
Преимущество атомно-водородной сварки состоит в том, что струя атомного водорода предохраняет место сварки от окисления, на свариваемом месте окалины не образуется.

10.6.3. Использование водорода в автономной энергетике

Окисление водорода в топливных элементах (малая автономная энергетика) является одним из методов энергетического использования водорода [842—844, 734, 845]. Электрохимические генераторы на основе водородно-кислородного топливного элемента известны более чем 50 лет. Его коэффициент полезного действия, т. е. отношение получаемой электроэнергии к тепловому эффекту токообразующей реакции составляет:



Принцип действия такого элемента состоит в следующем. Водород подводят к отрицательному электроду, где он в присутствии катализатора распадается на ионы H^+ . Реагируя с ионами OH^- , которые с положительного электрода мигрируют через электролит к отрицательному электроду, ионы водорода реагируют с образованием воды



Два отрицательных электрона 2e^- с отрицательного электрода через внешнюю цепь подводятся к положительному электроду и дают электроэнергию потребителю [554]. Топливный элемент создает напряжение до 1 В. Это означает, что для получения необходимого напряжения нужно создавать топливный элемент в виде сборной серии. Мощность $\text{H}_2 - \text{O}_2$ -топливных элементов может быть от 50 до 2500 Вт. Время действия до 3000 ч.

Основные качества и преимущества в работе электрохимического генератора: 1) высокий КПД, который не ограничивается циклом Карно. Современные топливные элементы (важно, что в них нет никаких движущихся частей) имеют КПД порядка 60 %, однако уже достигнуты КПД до 83 %; 2) полное отсутствие шума при работе; 3) возможность продолжительной непрерывной работы из-за несложности организации непрерывного водородного питания; 4) способность к значительным и продолжительным перегрузкам без заметного снижения напряжения; 5) умеренные рабочие температуры и давления в процессе; 6) отсутствие каких-либо вредных выделений в окружающую среду; 7) возможность использования в качестве окислителя кислорода воздуха.

Электрохимические генераторы на водороде в 70-х годах изготавливали для самых различных целей: для электромобилей, подводных лодок, авиации, для космических полетов, бытового использования (электроснабжение эланий) и других хозяйственных нужд. Показано [845], что КПД электро-

химических генераторов выше КПД любых других энергетических установок. В настоящее время (в восьмидесятых годах) могут быть построены топливные элементы мощностью до 10 МВт со сроком службы до 10 тыс. ч. Разработаны установки мощностью 40 кВт и выше.

Из приведенного в табл. 10.35 примера видна более высокая эффективность использования электрохимических водородных генераторов в сравнении со свинцовыми и никель-свинцовыми аккумуляторами при их использовании в качестве источника энергии в автомобильном транспорте. В табл. 10.36 [846] даны средние составы газа для ряда современных газогенераторных процессов.

Для кислородной газификации средняя концентрация водорода (после конверсии СО) составляет примерно 50 %, для случая воздушного дутья она снижается до 30 % (масс.) вне зависимости от системы газификации и типа используемого горючего. Снижение концентрации водорода в газе, подаваемом в топливный элемент, влияет на общее напряжение топливного элемента. Для газов, получаемых на основе кислородного дутья, потеря напряжения составляет 25—35 мВ по сравнению с подачей в топливный элемент чистого водорода; для газов на воздушном дутье потеря напряжения составляет 37—45 мВ, т. е. потеря по сравнению с кислородным дутьем составляет всего лишь 12 мВ. Это соответствует ухудшению технической характеристики топливного элемента на 1,8 % [846]. При переходе с газа кислородного дутья на чистый водород общее ухудшение технической характеристики топливного элемента составляет примерно 4 %, а по сравнению с газом воздушного дутья 6 %. Все это означает, что использование газогенераторного газа вместо чистого водорода приводит к тому, что система топливного элемента потребует на 4—6 % больше топливного газа для получения того же самого выхода напряжения по сравнению с чистым водородным питанием.

Использование топлива в топливном элементе обычно не превышает 80 %, что дает выхлопную смесь, содержащую до 16 % (об.) водорода [846]. Эти газы используют в газовой турбине, которая приводит в действие генератор постоянного тока. Возможна успешная работа высокотемпературных топливных элементов при температуре 1000—1300 К [440]. В качестве электролита в таких топливных элементах используют карбонатный расплав или твердый материал на основе диоксида циркония. Применение таких элементов открывает возможность использования продуктов газификации

Таблица 10.35. Характеристики источников энергии при их использовании в автомобильном транспорте

Показатель	Свинцовый аккумулятор	Никель-свинцовый аккумулятор	Электрохимический водородный генератор
Удельная энергия, Вт·ч/кг	30—35	70—80	80—130
Удельная мощность, Вт/кг	30	60—70	40—60
Пробег автомобиля, км	60	160	200
Максимальная скорость, км/ч	80	—	—
Расход водорода на 100 км пути, кг	—	—	0,8

Таблица 10.36. Системы классификации угля и составы получаемого газа для использования их в топливных элементах [846]

Процесс	Теплота сгорания высшая		Состав газа, % (масс.)						Содержание H ₂ в концентрированном газе, % (масс.)	
	Дутье	кДж/м ³	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂ (Ar)		
										ВТИ/SCF
Ф и к с и р о в а н н ы й с л о й										
British Gas Lurgi Slag	O ₂	370 → 380	13 787—14 160	27,8	60,6	7,6	2,6	—	1,0	49,4
Lurgi, dry ash	O ₂	285 → 300	10 620—11 179	39,4	16,9	9,0	31,5	0,8	1,6	46,2
Lurgi, dry ash	Воздух	~150	≈ 5 589	24,0	16,0	4,0	14,0	1,0	41,0	33,1
Wellman-Galusha	Воздух	120 → 168	4 472—6 260	15,0	28,6	2,7	3,4	—	50,3	31,8
Woodal-Duck ham Gas In-	O ₂	~280	≈ 10 433	38,4	37,5	3,5	18,0	0,4	2,2	51,0
grate	Воздух	175 → 205	6 521—7 639	17,0	28,3	2,7	4,5	0,3	47,2	33,1
К н и п я щ и й с л о й										
Battelle agglomerating burner	Воздух	~150	5 589	50 ÷ 66	0 ÷ 39	1 ÷ 6	3 ÷ 28	—	—	33,4
BCR—TRI—gas	Воздух	~150	≈ 5 589	15,8	31,2	—	0,5	0,2	52,3	61,8
CO ₂ -acceptor	O ₂	~3580	≈ 133 400	58,8	15,5	13,7	9,1	0	2,9	63,4
COGAS	O ₂	~335	≈ 12 483	57,9	31,2	4,0	6,6	—	0,3	41,2
Hуgas	O ₂	370	≈ 13 787	30,2	23,8	18,6	24,5	1,2	0,1	41,2
Synthane	O ₂	~355	≈ 13 228	32,3	13,2	15,0	36,2	1,6	—	38,8
U gas	Воздух	~150	≈ 5 589	21,5	10,1	5,6	17,9	0,7	—	27,9
Wastinghouse	O ₂	~154	≈ 11 924	41,4	16,1	35,8	5,9	0,2	0,6	47,6
	O ₂	~285	≈ 10 620	17,5	19,6	3,4	9,9	0,7	43,5	29,6
	O ₂	~350	≈ 13 042	29,8	49,1	3,2	17,2	0,5	0,3	48,2
	Воздух	120—150	4 471—5 559	14,4	19,2	10,2	9,9	1,7	0,5	46,1
	O ₂	260—290	9 688—10 806	53,5	48,2	1,8	9,3	0,1	53,3	26,9
Winkler	Воздух	150	5 589	14,0	22,0	1,0	7,0	—	0,9	51,3
										28,0

Процесс	Дутье	Теплота сгорания высшая		Состав газа, % (масс.)						Содержание Н ₂ в концентрате, % (масс.)
		ВТИ/SCF	кДж/м ³	Н ₂	СО	СН ₄	СО ₂	Н ₂ S	N ₂ (Ar)	
Аэрозольный поток										
Babcock and Wilcox	O ₂	≈300	11 179	27,9	65,3	—	5,0	0,6	1,2	50,4
	Воздух	≈150	5 589	8,4	23,3	—	4,6	0,2	63,5	24,3
Bi-gas	O ₂	≈356	13 265	32,0	29,3	15,7	21,5	0,8	0,7	44,4
Combustion Engineering	Воздух	≈120	≈4 471	10,6	24,7	—	4,0	0,5	60,4	26,7
Foster Wheeler	Воздух	≈160	≈5 962	14,2	29,1	3,4	3,9	0,7	49,3	31,4
	O ₂	≈290	≈10 806	36,0	52,5	—	10,0	0,4	1,1	52,6
Texaco	O ₂	≈250	≈9 316	39,0	37,6	0,5	20,8	1,5	0,6	51,4
		(279)	(10 396)	(35,8)	(44,6)	(1,0)	(18,0)	(0,1)	—	(51,0)
Расплавленный слой										
Rockwell International	Воздух	≈150	≈5 589	13,2	29,7	1,5	3,5	<5 ppm	49,4	31,0
Soorberg/Otto	O ₂	≈250	≈9 316	30,7	53,6	0,5	14,0	0,5	0,7	49,7
Среднее значение состава газа, требуемого потребителем										
Фиксированный слой										
Все	O ₂	315	11 738	40	20	12	28	—	—	47,6
Кипящий слой										
Все	O ₂	275	10 247	42	33	3	20	—	—	52,5
Аэрозольный поток										
Все	O ₂	290	10 806	36	53	0,1	9	—	0,8	52,7
Все	Воздух	100	3 726	12	20	0	7	—	61	25,4

твердых горючих со значительным содержанием СО. Благодаря их использованию в крупномасштабной энергетике имеется возможность КПД тепловых электростанций довести до 45—50 % при их работе на твердом горючем.

В электрохимическом генераторе (ЭХГ) возможно не только высокоэффективное преобразование энергии, но и поглощение избыточного тепла из окружающей среды. Условный КПД получается выше 100 %, что связано с использованием открытого изобарно-изотермического процесса, поскольку

$$\eta = 1 - T\Delta S/Q_p,$$

где Q_p — теплота реакции; ΔS — разность энтропий исходного и конечного состояния.

Поэтому в зависимости от знака ΔS КПД может быть меньше, равен или больше 100 % [847]. Таким образом, в ЭХГ осуществляется не только прямое преобразование химической энергии водорода в электрическую энергию, но и реализуется высокоэффективная энергетическая система, исключая тепловое загрязнение окружающего пространства, что очень важно в экологическом плане.

Фирма Pratt and Whitney (США) еще в начале 60-х годов разработала топливный элемент, работавший на водороде и кислороде, для космических кораблей типа «Аполлон» и «Джемини». Химическая энергия, освобожденная при соединении водорода с кислородом, превращается в топливном элементе в электрический ток, образующуюся воду используют в качестве питьевой для космонавтов, а также для охлаждения аппаратуры [848].

Ожидается [773], что в 1990 г. в США потребность в водороде для топливных элементов составит 93—190 млрд. м³ в год. Это количество превышает общее потребление водорода американской промышленностью в 1975 г. [773].

Особенно перспективно использование электрохимических генераторов на водороде для аккумулирования электроэнергии по системе электролизер — топливный элемент (ТЭ). В часы недогрузки электрических станций такая энергоаккумулирующая система работает на электролизер и получаемые водород и кислород отводят в газгольдеры. В часы «пик» система работает как ТЭ. Газы из газгольдеров подаются к электродам элемента. Если считать КПД электролизера 85 %, то при КПД топливного элемента 65 % суммарный КПД установки будет 55 %. Это несколько ниже КПД гидравлического способа хранения энергии. Однако электрохимический способ хранения энергии может оказаться в ряде случаев более экономичным по сравнению с гидравлическим, так как он не требует значительных площадей и большого расхода воды. Потребность в воде и площадях составляет соответственно 2,5—8 м³/кВт·ч и 10 м²/кВт при гидравлическом способе и 1—4 дц³/кВт·ч и 0,4 м²/кВт при электрохимическом способе на основе системы Н₂ — О₂ [734]. Однако при этом следует учитывать высказывание П. Л. Капицы [849] о том, что газовые элементы имеют ограничения по возможности их использования для энергетики больших мощностей.

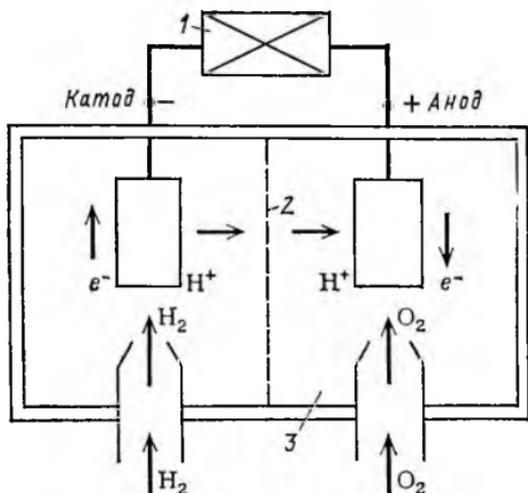
Расчеты показали, что с 1 м² электрода можно получить только 200 Вт, поэтому, чтобы получить, например, мощность 100 МВт, нужна рабочая площадь электродов порядка 1 км². Это потребует непомерных капитальных затрат на сооружение установки соответствующей мощности. Поэтому,

Рис. 10.8. Схема водородно-кислородного топливного элемента:

1—нагреватель энергии; 2—диафрагма; 3—электролит

несмотря на высокий КПД (до 80—70 %) газовых элементов, сооружение мощных электростанций подобного типа маловероятно.

Схема действия водородно-кислородного топливного элемента представлена на рис. 10.8. В закрытый сосуд с электролитом, например с разбавленной серной кислотой, опущены электроды. Один из них контактирует с молекулярным водородом, другой — с кислородом. Газы отделены друг от друга полупроницаемой диафрагмой. На катоде молекула H_2 диссоциирует на два атома, которые, оставляя свои электроны на катоде, переходят в раствор в виде ионов H^+ . Водородные ионы проходят через диафрагму. На аноде ионы водорода соединяются с кислородом, образуя воду. При соединении обоих полюсов топливного элемента проводом свободные электроны движутся от катода к аноду и в цепи протекает электрический ток, который направляют потребителю.



10.6.4. Использование водорода в системе электростанций и в атомной энергетике

Известно, что электроэнергия в течение суток потребляется крайне неравномерно. Задача выравнивания графика нагрузки электростанций может быть решена с помощью водорода.

Во время относительно низкого потребления энергии избыточную часть можно использовать для электролиза воды с получением водорода, который при необходимости направляют в газовые турбины с генераторами для получения электроэнергии. Схема такой газовой турбины, работающей на водороде и воздухе или водороде и кислороде (получаемом при электролизе), приведена на рис. 10.9. В этом газотурбинном цикле достигаются температуры порядка 3000 К, так что турбина должна работать с охлаждаемыми лопатками. Такие газовые турбины могут иметь КПД 60 % и выше [204]. Возможно создать водородно-кислородную турбину, в которой продуктами сгорания будет только вода.

Имеются сообщения [850] о работах по созданию водородно-кислородных турбин сверхвысоких параметров, в которых температура поднимается до 3300 К, а давление до 14 МПа. Технически возможно осуществление комбинированных циклов, включающих газовую и паровую турбины с использованием в качестве горючего жидкого водорода. В этом случае реализуется не только химическое тепло водорода, но и его криогенное тепло (хладоемкость). На последнее приходится 10 % всей энергии, которая превращается в полезную работу [850].

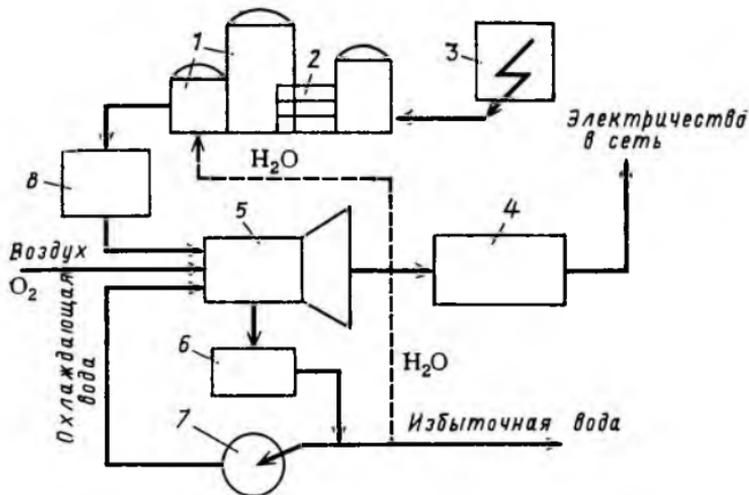


Рис. 10.9 Схема открытой водородно-воздушной турбины, связанной с атомно-силовой установкой для покрытия пиковых нагрузок:

1 — хранилище водорода, 2 — электролизер на внешней электроэнергии; 3 — атомная электростанция; 4 — электрогенератор; 5 — турбина; 6 — конденсатор; 7 — насос; 8 — хранилище H_2

10.6.5. Использование водорода в качестве защитной атмосферы и хладагента

Водород обладает такими физико-химическими свойствами, которые делают его весьма эффективным рабочим телом для использования в качестве охлаждающей и защитной среды. Термическую обработку некоторых металлов и изделий из них в ряде случаев необходимо проводить в условиях, исключающих их окисление, что и достигается в защитной атмосфере водорода. Водородную атмосферу применяют при светлом отжиге изделий из вольфрама и молибдена, малоуглеродистой стали, высококремнистой стали, медно-никелевых сплавов. Эта атмосфера пригодна при пайке медью нержавеющей стали.

Во многих случаях при термической обработке металлов в качестве защитной среды можно применять смесь, содержащую 75 % H_2 и 25 % N_2 , получаемую при диссоциации аммиака. В такой среде можно проводить пайку медью высокохромистых сталей, отжиг и пайку, нормализацию малоуглеродистых сталей.

Трудный процесс прокатки молибдена облегчается в атмосфере сверхчистого водорода, появляется возможность уменьшить толщину металлических пластин.

Высокая теплопроводность водорода позволяет с большой эффективностью отводить тепло при охлаждении обмоток крупных электрогенераторов, что дает возможность существенно повысить их мощность (примерно на 20 %). Водородная атмосфера позволяет также избежать окисления изоляции машины и повысить срок ее службы. При охлаждении обмоток ротора электрогенераторов водородом вместо воздуха снижаются потери на трение ротора и расход энергии на вентиляцию машины. Все это позволяет повысить КПД электрогенератора [851].

Водород играет важную роль в производстве плутония [852] — в атомных реакторах, где уран-238 поглощает медленные нейтроны, освобождаю-

щиеся в результате деления урана-235. Однако при делении урана-235 получаются быстрые нейтроны, которые необходимо замедлить, чтобы эффективно поддерживать цепную реакцию производства плутония. Необходимое замедление лучше всего достигается при столкновении быстрых нейтронов с веществами, имеющими примерно одинаковую с ним массу. Таким веществом является дейтерий и его оксид — тяжелая вода [852], которая стала важнейшим элементом атомной энергетики.

Изотопы водорода также могут найти применение в технике. Например, изотоп водорода — тритий, радиоактивен. В нем или в его химических соединениях идет процесс β -распада. Возникающее при распаде тритиевых ядер β -излучение способно ионизировать или возбуждать атомы и молекулы различных веществ. Такая ионизация воздуха может использоваться в промышленных установках для снятия очень опасных электростатических зарядов.

10.6.6. Использование водорода для передачи энергии

При передаче электроэнергии на дальние расстояния велики затраты на сооружение линий электропередач, которые превышают затраты на сооружение трубопроводов для транспортирования газа. Велики и потери электроэнергии, которые для линии электропередач в 2000 км и выше достигают 15 %. Поэтому представляет интерес сравнить затраты на дальний магистральный транспорт энергии в двух формах: в виде электроэнергии и в виде водорода. Сравнение проводят с учетом КПД преобразования энергии водорода в электроэнергию на приемном конце магистрали. Это сравнение представлено на рис. 10.10 [92], где мощность, передаваемая водородом, определена по низшей теплоте сгорания при КПД преобразования теплоты в электроэнергию $\eta \approx 0,4$ (КПД современных ТЭС). Из рисунка следует, что расчетные затраты на магистральный транспорт водорода на большие расстояния при той же передаваемой мощности, в 3—5 раз меньше, чем затраты на передачу электроэнергии.

Для дальнего транспортирования тепла можно использовать водородсодержащие хемотермические системы (замкнутые или разомкнутые). В таких системах аккумулярование тепла достигается путем проведения эндотермической химической реакции с большим тепловым эффектом, например паровой конверсией метана с использованием высокотемпературного тепла атомного реактора. Далее следует трубопроводное транспортирование полученной смеси $\text{CO} + 3\text{H}_2$ к потребителю, где проводят обратную реакцию

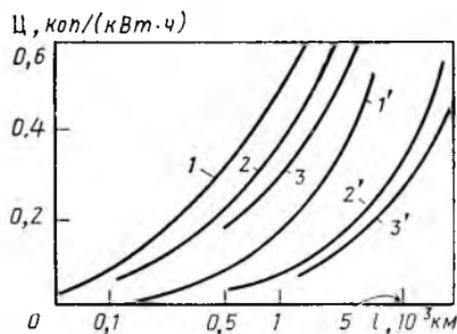


Рис. 10.10. Зависимость затрат на транспорт энергии C по линиям электропередач на переменном токе (1, 2, 3) и по водородопроводу (1', 2', 3') — диаметры соответственно 530, 1020 и 1420 мм от расстояния l при трех значениях передаваемой мощности: 1, 1' — 1 ГВт; 2, 2' — 3 ГВт; 3, 3' — 6 ГВт

(метанирование CO) с выделением поглощенной теплоты. Прямую и обратную реакции проводят в специальных контактных аппаратах — теплообменниках, заполненных высокоэффективными катализаторами, работающими в строго заданных пределах температур и давлений. Полученные при метанировании оксид углерода и метан по трубопроводу вновь возвращают в исходный пункт аккумуляирования тепловой энергии. Так замыкается схема транспортирования и использования водородсодержащего энергоносителя.

Получение водородсодержащей смеси ($\text{CO} + 3\text{H}_2$) на базе газификации угля возможно и по другой схеме. Ее получают на газогенераторной станции (вблизи угольного месторождения), расположенной далеко от потребителя тепла. Газовую смесь можно передавать на дальние расстояния к потребителю тепла. На месте теплоснабжения в метанаторах-теплообменниках происходит процесс метанирования CO с выделением тепла. Тепло используют на месте, а полученный метан направляют потребителю для бытовых и энергетических нужд. Так реализуется разомкнутая схема теплоснабжения с использованием хемотермической системы.

10.6.7. Использование водорода в научных исследованиях

Ядра атомов дейтерия — дейтроны применяют в качестве «атомных снарядов» для бомбардировки тяжелых мишеней при получении радиоактивных изотопов на циклотронах. Дейтерий применяют также в виде дейтерозамещенных химических соединений при спектроскопических исследованиях для расшифровки колебательных спектров молекул. Тритий можно использовать для определения примесей при очень низком их содержании в различных продуктах, например серы в керосине; для измерения толщин очень тонких поверхностных пленок, например хромо-никелевых или других покрытий; для определения проникновения воды в герметически закрытые сосуды. С помощью трития можно получать очень устойчивые связующие составы.

В ядерных исследованиях дейтерий используют для наполнения пузырьковых камер. В качестве меченых атомов дейтерий, особенно тритий, применять более удобно, чем тяжелые изотопы кислорода, при изучении передвижения водных потоков в гидрологии, нефтеразведке, биологии, металлургии, металловедении, химии. Они дешевле и удобнее для биологических и химических исследований, чем радиоактивный изотоп углерода C^{14} . При метке тритием можно работать с гораздо меньшим количеством меченого вещества, чем при метке радиоуглеродом [853].

Из-за низкой температуры кипения водорода открывается возможность использования его в качестве низкотемпературного хладагента. При испарении жидкого водорода под вакуумом достигается температура 14—15 К, которая необходима для ряда научных экспериментов, например в термокамерах для моделирования условий космического полета, в криогенных, конденсационных и адсорбционных вакуум-насосах, позволяющих достигнуть вакуума порядка $133 \cdot 10^{-12}$ Па [741]. Жидкий водород используют для исследований в области химии свободных радикалов, физики твердого тела, в пузырьковых камерах, в которых регистрируют следы заряженных частиц, в биологии клеток. Жидкий водород необходим при глубоком

охлаждении сверхмощных магнитных полей, которые нужны для исследования плазмы, обеспечения работы молекулярных усилителей (лазеров), генераторов электромагнитных волн, в счетно-вычислительной технике (сверхпроводящие элементы) [855], для получения сверхчистого водорода [112] и в других областях исследований.

Водород используется при создании химических лазеров. Например, при взрыве смеси, состоящей из молекулярного водорода либо его изотопа — дейтерия с молекулярным фтором, происходит прямое преобразование химической энергии в когерентный свет с высоким коэффициентом полезного действия [856]. В США [857] закончена серия наземных испытаний опытных образцов лазерного оружия большой мощности с использованием энергии сгорания водорода с фтором.

10.6.8. Использование водорода в сельском хозяйстве

Водород, образующийся при электролизе воды, характеризуется низким содержанием дейтерия, и при его сжигании образуется вода с более низким содержанием тяжелой воды, чем в обычной воде. Установлено [858], что применение воды с пониженным содержанием D_2O ускоряет прорастание семян зерновых культур, рост ряда растений, повышает их урожайность. Таким образом, водород, полученный электролизом, дает возможность получать весьма ценную для сельского хозяйства воду.

10.6.9. Использование водорода в коммунальном хозяйстве

Водородное горючее особенно привлекательно для бытового использования, когда основная масса горючего расходуется для получения тепла. Расчеты [78, 854] показывают, что при многих вариантах использования водорода для бытовых целей покрытие бытовых энергетических нужд достигается с меньшими затратами, чем в случае применения электричества, даже если водород получать электролизом воды. В случае снабжения потребителей водородом, полученным из любого вида горючего даже с КПД 60 %, что уже освоено промышленностью в крупном масштабе, 56 % исходного горючего доводится до потребителя, что в два раза эффективнее, чем при использовании электроэнергии. Применение водорода для бытовых целей в значительной степени технически подготовлено. Водород легко и полностью окисляется при очень низких температурах на поверхности катализаторов. Известны и испытаны различные типы керамических горелок, в которых каталитический элемент состоит из пористой керамической пластины, под которой или внутри которой происходит горение водорода. Регулируя подачу газа на пластину, можно в широких пределах менять температуру, необходимую для приготовления пищи [449]. При этих условиях температура горения настолько низка, что полностью исключает появление оксидов азота. Единственным продуктом сгорания на кухне будет водяной пар.

В качестве катализаторов сжигания водорода можно использовать родий, палладий, платину, оксид кобальта и др. Время активного действия катализатора при его нормальной эксплуатации составляет 30 000—35 000 ч.

В качестве носителей могут быть использованы силикагель, хромоникелевые сплавы

Отопление помещений. Водород — универсальный бытовой газ. Энергия воспламенения водорода всего около 0,02 мДж, что составляет менее 7 % от таковой для природного газа. Это обеспечивает использование водорода в низкотемпературных каталитических горелках для бытового отопления. Он сгорает без образования вредных продуктов, может сжигаться в неветилируемых помещениях. В зимнее и летнее время дополнительная влажность воздуха в помещениях, возникающая при сжигании водорода, может оказаться весьма благоприятным фактором. Считают [538], что эффективность использования газообразного горючего в быту может возрасти примерно на 30 % [538]. Проектируемые «дома на водородном горючем» более экономичны, чем «дома на электричестве». Идея «дома на водороде» подробно разрабатывается в Institute of Gas Technology (Чикаго, США) [844].

Если для отопления зданий использовать каталитические беспламенные горелки, то, поддерживая температуру ниже 370 К, можно практически полностью исключить образование оксидов азота. В области температур 420—470 К процесс сгорания водорода протекает без пламени в порах каталитических пластин. При этом вся пластина разогревается. Нагрев легко регулировать дозировкой водорода. Возможны разнообразные конструкции обогревателей, они, в частности, могут быть вмонтированы в стены квартиры.

Холодильники и кондиционеры в таком доме работают при помощи адсорбционных рефрижераторов с использованием каталитической водородной горелки в качестве источника тепла. К такому дому не нужно подводить электрическую энергию, так как для питания бытовых приборов ее можно экономно вырабатывать водородным топливным элементом. В Фармингтоне (США, штат Коннектикут) построены экспериментальные дома, в которых в качестве источника энергии используется водород; эти дома не подключены к внешней электрической сети. Лондонские энергетики предлагают вообще ликвидировать городскую электросеть, заменив ее водородными топливными элементами в домах [782].

Приготовление пищи. Кухонные плиты по конструкции в принципе не отличаются от систем для обогрева помещений. Они могут быть оборудованы керамическими горелками. Сжигание водорода в таких горелках не вносит дополнительных элементов опасности. Достаточно вспомнить, что, «городской газ», который широко использовали в быту до применения природного газа, содержал от 50 до 80 % водорода.

Освещение. В домах, энергоснабжение которых обеспечивается только водородом, можно использовать осветительные приборы с холодным свечением. В таких светильниках фосфор наносится на внутреннюю поверхность трубки, точно так же как в обычных люминесцентных лампах. Когда небольшие количества водорода в присутствии кислорода воздуха вступают в контакт с фосфором, последний энергично люминесцирует. Лампа при этом не нагревается.

Обработка бытовых сточных вод. Предложен ряд методов обработки сточных вод и мусора в районе их образования с использованием водорода и кислорода [454].

Применение водорода для бытовых целей, вероятно, в будущем составит существенную долю энергетического баланса мира. Существующая сеть

распределения природного и искусственно получаемого бытового газа будет, вероятно, использована для водородного газоснабжения. Жилища будут навсегда освобождены от дыма и копоти.

Что касается утечек водорода через неплотности в существующих системах, то они не представляют большей опасности, чем в случае утечек природного газа. Хотя утечек по объему может быть в 2,5—2,8 раза больше, чем природного газа, но их энергетический эквивалент будет меньше. Расход водорода и его давление в трубопроводах при той же теплоте сгорания, что и для природного газа, будет больше.

10.7. ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРИДНОГО ВОДОРОДА

10.7.1. Использование гидридов в качестве теплового насоса и термосорбционного компрессора

Известно, что свыше 25 % мирового потребления энергии расходуется на нагревание и охлаждение зданий [859]. Использование солнечной энергии для этой цели позволило бы получить значительную экономию ядерного и природного горючего. Но для бесперебойного снабжения энергией при использовании солнечного излучения требуются вспомогательные средства для хранения, воспроизводства и превращения тепловой энергии. Эти функции могут успешно выполнять гидриды металлов при их использовании в качестве теплового насоса.

Рассмотрим системы хранения, воспроизводства и конверсии тепловой энергии, в которых используются гидриды двух металлов: типа M_1H , например $LaNi_5H_6$, и типа M_2H , например $MmNi_5H_6$ (символ Mm обозначает смесь редкоземельных металлов).

Назначение системы — нагревание, охлаждение и производство энергии на основе утилизации солнечного излучения. В период солнечного излучения (днем) тепловая энергия от солнечного коллектора, передаваемая при помощи теплоносителя (410 К), используется для разложения гидрида $LaNi_5H_6$. Освобожденный водород будет храниться в виде гидрида $MmNi_5H_6$, образованного взаимодействием водорода с $MmNi_5$. Температура этого элемента системы устанавливается на уровне 320 К. Теплота реакции $2Mm + H_2 = 2MmH$ используется для обогрева. С точки зрения термодинамики гидридная система является приспособлением, в котором поглощение тепла от солнечного коллектора идет при высокой температуре, а отдается тепло при температуре окружающей среды. Водород из $LaNi_5H_6$ высвобождается при температуре 410 К и давлении примерно 3,9 МПа (дневная операция). Из $MmNi_5H_6$ водород высвобождается при 273 К и давлении примерно 0,76 МПа, а реагирует с $LaNi_5$, образуя $LaNi_5H_6$ при 320 К, когда давление разложения гидрида примерно 0,49 МПа (ночная операция).

В системе с тремя последовательными элементами солнечная энергия может быть непосредственно превращена в электричество. Работа по методу реверсивного теплового насоса позволяет использовать систему для целей кондиционирования. В концентраторе солнечной энергии, обеспечивающем температуру теплоносителя 410 К, можно достигнуть КПД конверсии 16,5 % [859].

Способность гидридов интерметаллических соединений при тепловом воздействии сорбировать водород при низких давлениях и десорбировать его при высоких давлениях позволяет использовать эти соединения в термосорбционных компрессорах для компрессии водорода. Действие таких компрессоров основано на использовании эндотермических и экзотермических процессов сорбции и десорбции водорода гидридами, которые выполняют функции, аналогичные процессам всасывания и нагнетания в механических компрессорах. В качестве сорбентов используют интерметаллиды LaNi_5 и FeTi , образующие гидриды вида LaNi_5H_6 и FeTiH_x [191, 860].

В гидридных машинах одно и то же количество водорода, который многократно адсорбируется и десорбируется, не расходуется в виде горючего. Газ нагревают, затем он расширяется в турбине, на конце которой (там, где давление низкое), водород «конденсируется» путем абсорбции в гидридообразующем металле. Затем гидрид вновь нагревают, чтобы получить газ под высоким давлением. Такой цикл был предложен для использования тепла высокотемпературного атомного реактора [861]. Гидридный резервуар, например с TiFeH_x , в этой схеме заменяет газовый компрессор, т. е. компрессор без движущихся частей. Такой компрессор может быть использован и как газовый циркуляционный компрессор [195, 862, 863].

Появились металлгидридные компрессоры производительностью на уровне $60 \text{ м}^3/\text{ч}$ при давлении $5,0 \text{ МПа}$, не имеющие движущихся частей; они работают бесшумно, не загрязняют водород [864]. Использование гидридных термосорбционных компрессоров (ТСК) является заметным разделом в использовании энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ). Сюда входит использование ТСК в энергетических установках, в комбинированных газотурбинных циклах, для систем компримирования и ожижения водорода, в системах тепловых и атомных электростанций, для разделения водородно-изотопных смесей [188].

10.7.2. Использование гидридов для хранения электроэнергии

При помощи гидридов может быть решена и проблема хранения электроэнергии, вырабатываемой во всплесковые периоды [806, 194]. Brookhaven National Laboratories (США) предложила для этого следующую систему: электрическая энергия \rightarrow электролиз \rightarrow водород \rightarrow гидридное хранение \rightarrow водород \rightarrow топливный элемент \rightarrow электрическая энергия. В такой системе водород будут производить для покрытия пиковых нагрузок и хранить в форме гидрида металла (сплав железо — титан). Когда потребуется электроэнергия, водород будут извлекать из системы хранения (добавлением низкопотенциального тепла в водородный сосуд хранения) и превращать в электричество, например в топливном элементе (с высокой эффективностью) или в газотурбинной системе. Такая система может, в конечном счете, достигнуть общей эффективности свыше 60% , и, таким образом, успешно конкурировать с гидроаккумуляторными системами.

В заключение следует отметить, что исследования гидридной системы хранения водорода в крупных масштабах только начались, и в этом направлении предстоит еще проделать значительную работу. Имеются сообщения, что в результате интенсивных исследований [865] найдена новая

группа смесей твердых компонентов, при взаимодействии которых выделяется водород. Эта группа включает, с одной стороны, соли аммония, а с другой — сложные гидриды. При их взаимодействии, протекающем при 520 К, твердые компоненты позволяют быстро получить газообразный водород чистотой выше 98 %. Из 1 см³ смеси получают 722 см³ H₂, что больше, чем при испарении 1 см³ жидкого водорода (при этом образуется 713 см³ H₂). Вводя добавки и применяя различные комбинации компонентов, можно регулировать температуру процесса и скорость выделения водорода.

10.7.3. Получение дейтерия при помощи гидридов металлов

Известно, что водород, используемый в промышленности, содержит дейтерий в соотношении 1 : 7000. Для работы системы атомного реактора с замедлением нейтронов при помощи тяжелой воды требуется до 200 т чистого D₂O, т. е. 40 т D₂. Таким образом, при получении таких количеств дейтерия можно получить в качестве побочного продукта 3·10⁹ т чистого водорода.

Исследованиями фирм Daimler-Benz и General Electric обнаружено [806], что некоторые гидриды абсорбируют главным образом легкий водород, увеличивая тем самым концентрацию дейтерия в газовой фазе. Это дает возможность разделения H₂ — D₂-смесей при значительно меньшем потреблении энергии, чем в общепринятых методах [806]. Установлено, что дейтериды сплава TiNi значительно менее устойчивы, чем гидриды. При определенных давлении и температуре они абсорбируют исключительно водород, тогда как газовая фаза над TiNi обогащается дейтерием и (или) DH. Сплав Ti₂Ni и смеси сплавов Ti₂Ni — TiNi ведут себя аналогично.

Глава 11

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕХОДА НА ВОДОРОДНУЮ ТЕХНОЛОГИЮ

11.1. СТОИМОСТЬ ПЕРВИЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Стоимость водорода в большинстве случаев его использования имеет определяющее значение для технико-экономических показателей водородной технологии. Но пока водород использовался в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности (производство аммиака, метанола и других химических продуктов), энергетические затраты на его производство играли существенную роль в стоимости конечных продуктов, но не лимитировали и не определяли ни темпов, ни масштабов указанных химических производств. Общехозяйственная экономическая эффективность использования аммиака в сельском хозяйстве, метанола в химической промышленности настолько велика, что перекрывала расходы на получение водорода.

Таблица 11.1 Цены на различные формы первичных энергоносителей на начало 70-х годов [44, 622, 624, 825, 867]

Первичный энергоноситель	Рыночная цена ¹⁾ , долл/т у. т.	Первичный энергоноситель	Рыночная цена ¹⁾ , долл/т у. т.
Тепло ВТГР [3000 МВт (терм.) хладагент — Не при 1220 К]: без учета стоимости установки с учетом стоимости установки	4—5 7	Сухой бурый уголь	15—17—21
		Природный газ ³⁾	18—22—25
		Топочный мазут	20—28
		Каменный уголь ⁴⁾	23—39
		Кокс	28—42
Тепло атомного реактора ²⁾	6—11—14 ⁴⁾	Сжиженный природный газ	42—56
Влажный бурый уголь	11—13—17	Синтетический природный газ (из лигнита)	76—82

¹⁾ 1 доллар = 2,5 немецких марки ФРГ. ²⁾ Можно полагать, что такой разброс цен на тепловую энергию атомного реактора связан с колебаниями капиталовложений на строительство атомных станций, цен на атомное горючее на мировом рынке, особенностями конструкций атомных реакторов и др. причинами. ³⁾ Цена природного газа проявляет тенденцию к постоянному росту, приближаясь к цене сжиженного природного газа. ⁴⁾ Цена каменного угля в ФРГ в 4—5 раз выше, чем в США, где она составляет примерно 8,5—10 долл/т у. т.

При использовании водорода в качестве универсального энергоносителя его стоимость, которая складывается из затрат на исходное сырье и его переработку, на энергию, материалы с учетом капитальных вложений в производство, приобретает решающее значение.

Перспективы расширения водородной технологии во многом зависят от стоимости первичной энергии, затрачиваемой на получение водорода. Чтобы представить общую картину цен на первичную энергию, рассмотрим, как складывается ее рыночная стоимость в двух ведущих в экономическом отношении капиталистических странах: США и ФРГ. В табл. 11.1 и 11.2 [866, 622, 867, 624] представлены цены на различные формы первичных энергоносителей и электрическую энергию на начало 70-х годов. Стоимость тепловой энергии, получаемой от атомного реактора, рассчитана для установок с термической мощностью в 1800—2300 МВт (терм.) и отнесена к единице тепловой энергии на выходе из атомного реактора.

Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы (ВТГР) могут явиться наиболее экономичным и мощным источником высокого потенциального тепла. Экономичность этого тепла, вырабатываемого на относительно небольших энергетических блоках с ВТГР мощностью до 600 МВт (эл.) по оценке на начало 1971 г., была ниже, чем для всех других видов горючего.

Стоимость тепловой энергии атомного реактора 3,47 марок ФРГ за 4,2 ГДж, при этом доля стоимости исходного урана составляет в ней лишь 18%. Удвоение цены на уран, при постоянстве всех других составляющих, приводит к удорожанию тепловой энергии, получаемой в атомном реакторе, всего на 14%, а при росте цен на урановое топливо в 4 раза стоимость тепловой энергии вырастет на 40% [44]. Это указывает на относительную стабильность цен на тепло, получаемое в атомных реакторах, даже при

большом росте цен на урановое горючее. Приведенные данные подтверждаются и другими данными [644, 645], по которым стоимость единицы энергии в природном газе составляет лишь 48 %, каменного угля — 81,5, сырого бурого угля — 41, сухого бурого угля — 67, мазута — 63 от стоимости доменного кокса, принятой за 100 %.

Влияние цены первичных источников энергии на стоимость водорода можно видеть на следующем примере. Если принять стоимость 1000 м³ водорода, получаемого парокислородной конверсией природного газа, за 1, то стоимость такого же количества водорода, получаемого из природного газа паровой конверсией, но с заменой газа, идущего на сжигание, теплом атомного реактора, составит 0,8, а такого же количества водорода, получаемого из воды в термохимическом процессе при помощи только тепла атомного реактора, составит 0,41 [564].

Широкое использование дешевого тепла атомных реакторов сделает водородное горючее в будущем дешевле природного газа и нефти. Что касается капитальных вложений в оборудование на производство собственно водорода, то они по сравнению со стоимостью оборудования атомной станции невелики и падают с ростом мощности по водороду [869].

С развитием реакторостроения и совершенствованием атомной технологии стоимость тепла атомных реакторов будет иметь тенденцию к понижению. В то же время стоимость органического горючего на мировом рынке растет и будет расти далее по мере истощения запасов, по мере перехода

Таблица 11.2. Сравнительная стоимость добычи или производства различных энергоносителей¹⁾ в расчете на 1 м³ нефтяного эквивалента (по курсу доллара 1980 г.) [866]

Энергоисточник	Стоимость, долл/м ³	Энергоисточник	Стоимость, долл/м ³
Нефть, добываемая на Ближнем Востоке	6—19	Синтетические продукты из угля (США):	
Уголь:		природный газ	220—314
добываемый в США	25—50	жидкое горючее	283—503
импортируемый странами Западной Европы		Солнечная энергия (тепловая)	755 и более
добываемый в странах Западной Европы	97—127	Электроэнергия (электростанции):	
Нефть, добываемая в Северном море	31—126	тепловые на угле или атомные электростанции	317—818
Атомная энергия	44—127	ветровые, солнечные, приливные	755 и более
Жидкое горючее из битуминозных песков и горючих сланцев США	94—220		
Сжиженный природный газ, импортируемый в Западную Европу, США, Японию	127—220		

¹⁾ В стоимость энергоносителей не включены затраты на хранение, транспортирование (доставку) энергоносителя до конечного потребителя.

Таблица 11.3. Прогноз стоимости тепла атомного реактора по сравнению с теплом сгорания природного газа [536]

Энергоноситель	Предполагаемая стоимость долл.			
	1977 г.		2000 г.	
	4,2 ГДж	т у. т.	1,2 ГДж	г у. т.
Природный газ	3,2	18,5	8,0	45,0
Тепло, получаемое в реакторе:				
обычном	0,8	4,6	0,8	4,6
реакторе-размножителе	0,4	2,3	0,4	2,3

на добычу с более глубоких горизонтов (т. е. роста расходов на бурение и разведку), на добычу горючего в необжитых районах и в морских глубинах. Это подтверждается и данными, согласно которым стоимость природного газа и нефти в США за 1950—1970 гг. возросла в 2,5—3 раза. До 1990 г. ожидается дальнейший рост цен на природный газ (еще в два раза по сравнению с 1970 г.) [870, 868]. Некоторые прогнозные данные американских исследователей приведены в табл. 11.3 [547].

Вероятно, уже в начале XXI в. водород начнут использовать в качестве универсального вторичного энергоносителя: горючее для авиации, наземного транспорта, бытовых нужд, в качестве восстановителя в черной металлургии, в производстве белков. Различия в объемах использования водорода в качестве химического сырья и в качестве энергоносителя будут определяться соотношением стоимости единицы тепла в органическом горючем и водороде.

Сведения о соотношении стоимости вторичных энергоносителей к стоимости первичных горючих по данным на начало 70-х годов [821] представлены в табл. 11.4. Наиболее дешевым и перспективным источником первичной энергии для получения водорода является энергия атомных реакторов: 5,6 долл/т у. т., из которых 25 % падают на урановое горючее.

Таблица 11.4. Стоимость различных видов вторичных энергоносителей (для крупных агрегатов) [821]

Вторичный энергоноситель	Первичный энергоноситель и сырье	Цена энергии	
		долл 10 ⁶ кДж	долл/т у. т.
Бензин	Сырая нефть (32 долл/т у. т.)	1,00	29,5
Метанол	Природный газ (11,8 долл/т у. т.)	1,49	44,0
	Уголь (7,4 долл/т у. т.)	1,40	41,3
	Лигнит (4,1 долл/т у. т.)	1,18	34,8
	Природный газ в устье скважины	0,14—0,37	3,4—10,9
	Сжиженный природный газ	0,76—0,95	22,5—28,0
Водород (г)	Природный газ	0,92	27,2
	Уголь	1,25	36,8
Водород (ж)	—	2,37	70,0

11.2. ЭКОНОМИКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чтобы сравнить экономику получения водорода и других синтетических горючих в зависимости от цен на первичные источники энергии, необходим анализ данных по экономике современных методов производства водорода из различного углеводородного сырья [649].

Рассмотрим имеющиеся данные для капиталистических стран (табл. 11.5 и 11.6, рис. 11.1). Установка для производства H_2 из природного газа мощностью 34 тыс. т/год в начале 70-х годов стоила 5,8 млн. долл., а из бензина — 6,8 млн. долл.

Удельные капитальные вложения (отнесенные к 1 т годовой мощности в расчете на 100 %-ный газообразный водород) составляли от 144 до 234 долл/т [871]. Примерно 25 % капитальных вложений приходится на трубчатые печи с системой утилизации тепла и производства пара. В расчетах принято, что установка работает 8160 ч в году, давление 98 %-го технического водорода на выходе из установки 1,82 МПа, стоимость природного газа (сырья и горючего) составляет 20 долл/т, электроэнергии — 11 долл/МВт·ч, воды для охлаждения и химически очищенной воды — соответственно 8,4 и 83 долл. за 1000 м³.

Приведем еще данные о производстве 98 %-го водорода из бензина методом двухступенчатой паровой каталитической конверсии с предварительной конверсией бензина в метан (процесс фирмы Lurgi — Recardo). Расчет, результаты которого приведены в табл. 11.6, выполнен исходя из мощности установки 56,7 тыс. т 100 %-го газообразного водорода H_2 в год, сжатого до 12 МПа. Учтены затраты горючего и капитальные вложения в производство электроэнергии и на сжатие водорода [872]. В расчетах приняты следующие стоимости: бензина — 30 долл/т, мазута — 15 долл/т, воды для охлаждения — 11 долл. за 1000 м³.

Стоимость водорода в значительной степени зависит от принятых удельных капитальных вложений, амортизационных отчислений и налогов

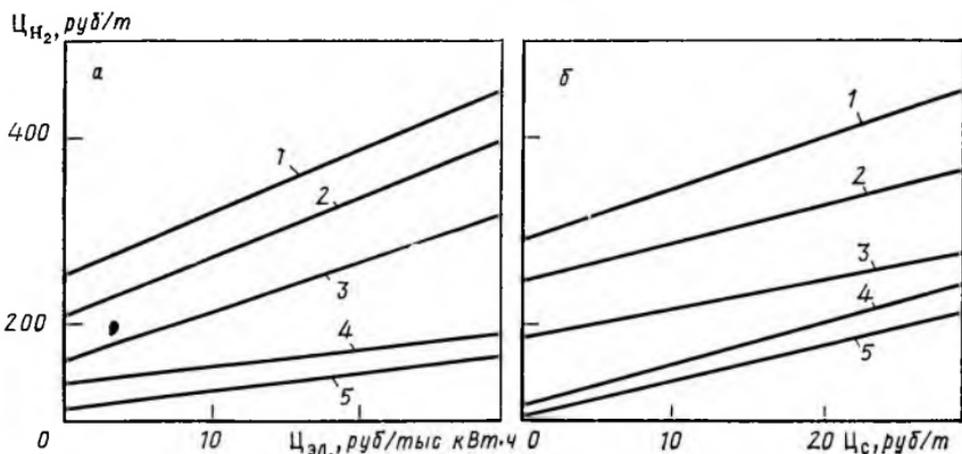


Рис. 11.1. Зависимость себестоимости водорода при паровой и кислородной конверсии C_H от себестоимости электроэнергии $C_{эл}$ (а), сырья и горючего $C_с$ (б); конверсия с кислородом. 1 — кокс, 2 — мазут, 3 — сухой газ, паровая конверсия; 4 — бензин; 5 — сухой газ

Таблица 11.5. Капитальные вложения и себестоимость производства водорода паровой каталитической конверсией природного газа¹⁾ при 2,0—2,2 МПа [871]

Статья расхода	Мощность производства (100 % H ₂), тыс. т/год		
	16,6	33,3	66,6
Капитальные вложения в оборудование, млн. долл.	3,9	5,8	9,8
Удельные капитальные вложения, долл/т	234,0	172,0	144,0
Стоимость, долл/т:			
100 %-го H ₂	115,0	100,0	93,5
природного газа	75,3	75,3	75,3
электроэнергии	4,7	4,7	4,7
охлаждающей воды	1,5	1,5	1,5
воды для котла-утилизатора	1,5	1,5	1,5
энергетические затраты за вычетом возврата от реализации водяного пара (1,32 долл/т)	67,4	67,4	67,4
Оплата эксплуатирующего персонала (4 долл/ч)	3,9	1,9	0,9
Цеховые затраты и текущий ремонт	3,2	1,9	1,5
Технадзор	1,5	0,7	1,6
Накладные расходы	5,0	2,7	1,6
Материалы для эксплуатации и ремонта	2,0	1,6	1,3
Катализатор и реагенты	1,6	1,6	1,6
Налоги и страхование (3 %)	7,0	5,1	4,3
Амортизационные отчисления (10 %)	23,4	17,2	14,7

¹⁾ Гермические КПД установок (вместе с производством пара) везде 80%.

Таблица 11.6. Капитальные вложения и себестоимость производства водорода паровой конверсией бензина и газификацией тяжелых остатков [872]

Статья расхода	Паровая конверсия бензина при 2 МПа	Газификация мазута	
		5,5 МПа	9,0 МПа
Капитальные вложения в оборудование млн. долл.	10,8	17,8	18,4
Удельные капитальные вложения, долл/т	190,0	314,0	324,0
Стоимость, долл/т:			
100 %-го H ₂	197,6	164,9	169,5
бензина-сырья	76,6	—	—
бензина-горючего	66,5	—	—
мазута-сырья	—	68,5	67,4
мазута-горючего (для производства электроэнергии)	—	14,9	16,2
охлаждающей воды	2,2	4,2	3,7
воды для котла-утилизатора	—	6,8	6,7
энергетические затраты за вычетом возврата от реализации серы (по 32 долл/т)	144,3	80,8	80,6
Оплата эксплуатационного персонала (3,5 долл/ч)	2,8	3,7	3,7
Цеховые расходы, текущий ремонт и технадзор	5,7	9,4	12,3
Накладные расходы	8,5	13,1	13,5
Катализаторы, материалы и реагенты	2,9	2,9	2,4
Амортизационные отчисления, налоги и страхование (17,5 %)	33,4	55,0	57,0

Таблица 11.7. Энергетические расходы при паровой конверсии углеводородов¹⁾ на 1 т 100 %-го H₂ (газообразного) [649]

Статья расхода	Сырье		Изменение по сравнению с сухим газом, %
	сухой газ	бензин	
Сырье, т	2,3	2,5	+11
Горючее, т	1,7	2,0	+19
Конверсия сырья	19,1	28,7	—
Выработка пара	-19,1	-28,7	—
Электроэнергия всего, кВт·ч	1560	1440	-8
в том числе на:			
компрессию сырья	364	—	—
компрессию H ₂	495	495	—
очистку от CO ₂	696	805	—
Вода оборотная, м ³	200	212	+6
Суммарный расход сырья и основных энергетических средств в условном горючем ²⁾ , т у. т / т	6,0	6,66	+11
КПД, %	68,5	61,5	—

¹⁾ Конверсия CO — двухступенчатая; сырье — сухой газ НПЗ и бензин прямой перегонки; давление пара 2 МПа; конечное давление H₂ — 5 МПа; содержание H₂ в конечном продукте 96—96,5 %. ²⁾ Пересчетные коэффициенты: т у. т / т сырья и горючее — 1,35; пар — 0,12; электроэнергия — 0,34; вода оборотная — 0,18.

Таблица 11.8. Структура себестоимости (в руб.) производства водорода в процессе конверсии углеводородов [649]

Статья расхода	Сырье				Изменение по сравнению с сухим газом, %
	сухой газ		бензин		
	руб/т	%	руб/т	%	
Сырье и энергозатраты	69,2	50,5	78,1	47,5	+6
в том числе:					
сырье и горючее (10 руб/т)	40,0	29,3	45,7	29,7	+14
электроэнергия (17 руб/МВт·ч)	26,5	19,2	24,5	15,9	-8
вода (3,5 руб/1000 м ³)	2,7	2,0	2,9	1,9	+7
Катализаторы и реагенты	14,9	10,9	19,5	12,7	+31
Амортизация и текущий ремонт	36,9	27,0	43,6	28,4	+18
Зарплата	4,5	3,3	4,5	2,9	—
Цеховые и общезаводские расходы	11,4	8,3	13,0	8,5	+14
Всего:	136,9	100,0	153,7	100,0	+12

Таблица 11.9. Энергетические расходы при конверсии метана с кислородом¹⁾ на 1 т 100 %-го H₂ (газообразного) [649]

Статья расхода	Сырье			Изменение по сравнению с сухим газом, %	
	сухой газ	мазут	кокс		
				мазут	кокс
Сырье, т	3,3	4,0	5,0	+21	+51
Пар, т	4,8	9,0	10,6	+187	+121
в том числе на:					
конверсию сырья	11,1	1,5	2,1	—	—
конверсию CO	—	20,6	25,1	—	—
Выработка пара	-6,3	-15,1	-16,6	—	—
Электроэнергия, кВт·ч	3900	4629	5071	+19	+30
в том числе на:					
компрессию сырья	529	—	—	—	—
компрессию кислорода	445	482	601	—	—
компрессию водорода	495	495	495	—	—
очистку от CO ₂	1050	1562	1718	—	—
разделение воздуха	1376	1528	1905	—	—
Вода оборотная, м ³	1085	1497	1762	+39	+62
Суммарный расход сырья и основных энергетических средств в условном горючем ²⁾ , т	6,6	8,6	9,8	+29	+48
КПД, %	62,5	47,5	42,0		

¹⁾ Давление кислорода 2 МПа, реактор шахтного типа, конечное давление H₂ 5 МПа. Сырье — сухой газ НПЗ, сернистый мазут прямой перегонки нефти, сернистый кокс процессов замедленного коксования. ²⁾ Расход энергетических средств при использовании мазута возрастает в 1,3 раза, а при использовании кокса в 1,5 раза.

Таблица 11.10. Структура себестоимости (в руб.) производства водорода в процессах конверсии природного газа с кислородом [649]

Статья расхода	Сырье						Изменение по сравнению с сухим газом, %	
	сухой газ		мазут		кокс			
	руб/т	%	руб/т	%	руб/т	%	мазут	кокс
Сырье и энергозатраты	131,1	58,4	170,7	60,5	200,4	60,5	131	153
в том числе:								
сырье и горючее (10 руб/т)	32,2	14,7	40,0	14,1	50,3	15,2	120	152
электроэнергия (17 руб/МВт·ч)	66,3	29,6	73,7	28,0	86,2	26,0	119	130
пар (3,6 руб/т)	17,3	7,7	32,4	11,5	40,8	12,3	187	236
вода (13,5 руб/1000 м ³)	14,3	6,4	19,6	7,0	23,1	7,0	137	162
Катализаторы и реагенты	11,9	5,3	21,7	7,7	29,0	8,8	182	244
Амортизация и текущий ремонт	59,5	26,8	65,0	22,9	74,1	22,4	100	125
Зарплата	5,3	2,4	5,8	2,1	5,8	1,8	110	110
Цеховые и общезаводские расходы	16,0	7,1	19,0	6,7	21,6	6,5	119	135
Всего	223,8	100	282,2	100	330,9	100	126	148

накладных и цеховых расходов. Однако основная статья расходов определяется стоимостью сырья и горючего. В начале 70-х годов стоимость водорода, полученного из углеводородного сырья, колебалась на капиталистическом рынке в зависимости от указанных факторов в 1,5 и даже до 2 раз и составляла примерно 100—200 долл/т 100 %-го газообразного H_2 .

При производстве водорода методом парокислородной газификации мазута под давлением 5,5 и 9,0 МПа (процесс фирмы Shell) удельные капитальные вложения достигают 300 долл. на 1 т производимого водорода против 160 долл. при паровой конверсии (за счет высоких капитальных вложений в производство кислорода и электроэнергии). Себестоимость водорода, полученного газификацией мазута, как видно из табл. 11.5 и 11.6, в 1,5 раза выше стоимости водорода, полученного паровой конверсией природного газа. Выбор способа газификации определяется в конечном счете соотношением цен на мазут и природный газ, а также кислород.

В процессах выделения водорода из водородсодержащих газов методом глубокого разделения капитальные вложения в несколько раз ниже, чем в его производствах паровой каталитической конверсией углеводородов. По данным фирмы Linde [873], цена 1 т 95/98 %-го водорода, получаемого из нефтезаводских газов с содержанием 30 и 60 % H_2 , колеблется в зависимости от производительности установки по исходному газу от 283 до 1420 тыс. м³/сут в пределах от 106 до 36 долл/т H_2 при 30 %-ном содержании водорода в исходном газе и от 53 до 18 долл/т H_2 при 60 %-ном.

В процессе криогенного выделения водорода расходуются электрическая энергия, охлаждающая вода, а также водяной пар. Удельные расходы на 1 т газообразного водорода (установка мощностью 10 тыс. т/год) составляют: электроэнергии — 137 МДж, пара — 0,1 т, охлаждающей воды — 22 м³, продувочного азота — 16 м³ [874].

Рассмотрим опубликованные данные на начало 70-х годов для условий Советского Союза. Техничко-экономические показатели методов производства водорода, освоенные в промышленности, представлены в табл. 11.7—11.10. Как следует из данных табл. 11.7, использование бензина приводит к увеличению почти всех энергетических затрат. Данные табл. 11.10 свидетельствуют о возрастающей стоимости водорода при использовании мазута и кокса по сравнению с сухим газом, что обусловлено в основном более высокими затратами на сырье и энергетические средства, и, в меньшей степени, увеличением затрат на катализаторы и реагенты, а также на амортизацию и текущий ремонт. Таким образом, наиболее экономичным процессом получения водорода является процесс конверсии паром сухого газа, далее идет процесс конверсии бензина.

Техничко-экономические данные по методам получения водорода, освоенным в промышленном масштабе, представлены также в табл. 11.11 и 11.12. В табл. 11.13 [875] представлены расчетные данные по приведенным затратам на производство водорода на основе газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна с использованием тепла атомного реактора. В таблице приняты современные приведенные затраты в производстве тепла атомными реакторами, которые составляют 4,1 руб/4,2 ГДж, а перспективные — 3,1 руб/4,2 ГДж.

Данные о суммарной стоимости водорода при газификации угля с использованием тепла ВТР по сравнению с промышленными методами

Таблица 11.11. Ориентировочные технико-экономические показатели неосвоенных в промышленности методов производства водорода конверсией углеводородов (на 1 т 100 %-го газообразного водорода), разработанных в СССР [649]

Показатель	Метод производства		
	термическое разложение сухого газа при низком давлении	конверсия с паром сухого газа в кипящем слое катализатора при 1,5 МПа	металлопаровая конверсия при низком давлении
Расход:			
сырья, т	5,6	2,3	4,1
горючего, т	0,5	3,2	2,3
пара, т	-38,1 ¹⁾	-10,0 ¹⁾	6,9
электроэнергии, МВт·ч/т у. т.	4,3	2,1	4,0
КПД процесса	5,2	6,9	11,1
Капитальные вложения, руб.	78,5	59,5	46,5
Себестоимость, руб.	315	336	264
	85	147	242

¹⁾ Минус означает, что в процессе конверсии получается пар в качестве побочного продукта.

Таблица 11.12. Экономические показатели производства водорода¹⁾ (руб/т) на установке мощностью 1 млн. т/год (сырье — бурый уголь Канско-Ачинского бассейна) [875]

Показатель	Метод производства		
	паровая конверсия природного газа под давлением 2 МПа	парокислородная газификация бурых углей под давлением 2 МПа	термоокислительный метод (ИГИ) получения водорода из бурых углей (лабораторный масштаб)
Капитальные вложения	343,6	641,4	380,0
в том числе:			
в добычу сырья	150,7	207,6	151,5
в производство водорода	192,9	433,3	156,5
Эксплуатационные расходы	105,9	253,5	113,3
в том числе:			
в добыче сырья	17,3	23,5	17,2
в производстве водорода	88,2	230,0	96,1
Приведенные затраты	157,4	349,6	159,5

¹⁾ В таблице представлены расчетные показатели производства водорода в СССР для экономических условий 1990 г. Местоположение водородной установки — район добычи углей.

Таблица 11.13. Приведенные затраты в производстве водорода на основе газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна в различных районах СССР (руб/т) [875]

Статья расхода	Восточная Сибирь			Центр Европейской части СССР		
	пароки- лородная газифи- кация под дав- лением 2 МПа	на основе тепла атомного реактора		пароки- лородная газифи- кация под дав- лением 2 МПа	на основе тепла атомного реактора	
		совре- менный уровень	перспек- тивный уровень		совре- менный уровень	перспек- тивный уровень
Добыча и транспортирование горючего	54,6	32,8	32,8	259,0	179,2	179,2
Производство тепла атомным реактором	—	145,8	110,1	—	145,8	110,1
Производство водорода	295,0	199,0	199,0	295,0	199,0	199,0
Всего: руб/т %	349,6 100,0	377,6 108,0	341,9 97,7	554,8 100,0	524,0 91,4	488,3 88,0

получения водорода на базе автотермичной газификации угля и крекинга бензина в трубчатых печах, по данным ФРГ на конец 60-х годов, приведены в табл. 12.14 [876].

Стоимость водорода, получаемого из газообразных и жидких углеводородов, вычислялась рядом авторов. Минимальные значения этой величины колеблются от 39 до 58 долл/т у. т. в водороде при колебании стоимости углеводорода от 14,6 до 29 долл/т у. т. Оценка стоимости водорода, получаемого из угля, дает следующие показатели. При стоимости угля от 14,5 долл/т у. т. стоимость водорода будет колебаться от 46 до 64 долл/т у. т. Электролиз воды на традиционных видах первичной энергии дает следующие

Таблица 11.14. Стоимость водорода, полученного различными методами (в марках и пфеннигах ФРГ за 4200 кДж низшей теплоты сгорания) [876]

Статья расхода	Метод производства		
	автотер- мическая газифи- кация угля	крекинг бензина в труб- чатых печах	газифи- кация угля с исполь- зованием тепла ВТР
Каменный уголь (52 М. ФРГ/т)	1,21	—	0,60
Бензин (90 М. ФРГ/т)	—	0,87	—
Кислород (6 пфен/м³)	0,90	—	—
Пар (15 М. ФРГ/т)	0,14	—	—
Сжигаемая нефть (0,95 пфен/4200 кДж)	—	0,60	—
Тепло атомного реактора (0,15 пфен/4200 кДж)	—	—	0,08
Суммарная стоимость водорода	3,20	1,81	0,87

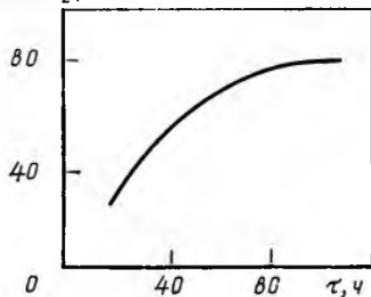
$C_{H_2}, \% (35)$ 

Рис. 11.2. Зависимость оптимального содержания пара-водорода C_{H_2} в жидком водороде от продолжительности его хранения τ

показатели. Если стоимость электроэнергии внепиковой выработки принять 0,009 долл/кВт·ч и допустить, что в технологию электролиза будут внедрены твердополимерные электролитические ячейки, дающие возможность резко снизить затра-

ты электроэнергии на процесс электролиза, то это обеспечит получение водорода стоимостью в 93 долл/т у. т. Современный технический уровень производства водорода электролизом воды дает возможность получать водород по стоимости 131 долл/т у. т. [470].

Таким образом, процессы получения водорода, основанные на газификации твердых горючих (в качестве основного источника получения водорода) в современной ситуации с растущими ценами на жидкие и газообразные углеводороды, становятся все более конкурентоспособными по отношению к ныне принятым методам конверсии углеводородов. Эта ситуация останется, вероятно, ведущей до конца нынешнего столетия. Однако там, где уголь является дефицитным или где экологические проблемы стоят особенно жестко, наиболее приемлемыми могут оказаться ядерные термохимические процессы наряду с процессами электролиза или комбинированные процессы получения водорода из воды.

Приведенные затраты (расчетные) при крупномасштабном производстве водорода различными методами, исходя из различного исходного сырья и энергии, представлены в табл. 11.15 [92].

Как было указано, стоимость газообразного водорода определяется затратами на исходное сырье и энергетику, методом производства. При расчете стоимости жидкого водорода к этому добавляются энергетические и другие затраты, связанные с его охлаждением и хранением. В свою очередь, эти затраты связаны с мощностью установки и капитальными вложениями на ее сооружение. Энергозатраты зависят также от полноты орто-пара-конверсии, а последняя связана с временем хранения жидкого водорода. Для большинства потребителей оказывается наиболее приемлемым состав с содержанием 95—97 % пара-модификации водорода. Хотя всегда имеется зависимость оптимального состава смеси орто- и пара-водорода от продолжительности его хранения (см. рис. 11.2) [877]

Расчетные энергетические затраты на охлаждение водорода в крупномасштабных установках [92] при стоимости электроэнергии 1 коп/кВт·ч с энергозатратами 9,15—11,7 кВт ч/кг H_2 (ж) составят от 22,32 до 28,54 руб/т у. т. в виде жидкого водорода. Капитальные вложения затрат (без учета затрат на хранилище жидкого водорода) составят 60—75 руб/т у. т. в виде жидкого водорода для завода производительностью 300 т/сут жидкого водорода, а для завода производительностью 2500 т/сут—30—40 руб.

Следовательно, для крупного завода-ожижителя минимальные затраты на охлаждение водорода составят около 53—59 руб/т у. т. в виде жидкого

Таблица 11.15. Расчетные и приведенные затраты на крупномасштабное производство товарного водорода различными методами¹⁾ [92]

Процесс производства водорода	Источник энергии и ее стоимость (расчетные затраты)	КПД преобразования первичной энергии, %	Максимальная температура в процессе, К	Сырье	Стоимость (приведенные затраты)	
					товарного водорода, руб/т у. т.	1 т газообразного водорода, руб/т Н ₂
Паровая конверсия	Природный газ, 45 руб/т То же, 90 руб/т	60—75	1 100—1 300	Природный газ	75—85 152—160	300—340 608—640
Парокислородная конверсия при 2—4 МПа	Природный газ, 45 руб/т То же, 90 руб/т	67—70	1 100—1 200	Природный газ Кислород	72—80 140—155	288—320 560—620
Целевое производство на НПЗ	Нефтяные фракции, сухие газы НПЗ и др.	67—70	1 100—1 200	Нефтяные фракции, сухие газы НПЗ	100 и более	400 и более
На основе угля (газификация) под давлением 0,5—10 МПа	Уголь, 10 руб/т	60—80	1 200—1 400	Уголь, пар, кислород	90—100 и более	360—400 и более
Щелочной электролиз	Электроэнергия базисная (АЭС и КЭС), 1 коп/кВт·ч То же, и «провальная» Электроэнергия от солнечных ЭС, ОТЭС, ветровых ЭС	20—30	—	—	130—220	520—880
		20—30 <10	— 350	— Вода	110—200 >300	440—800 >1200

Процесс производства водорода	Источник энергии и ее стоимость (расчетные затраты)	КПД преобразования первичной энергии, %	Максимальная температура в процессе, К	Сырье	Стоимость (приведенные затраты)	
					товарного водорода, руб/т у. т.	1 т газообразного водорода, руб/т Н ₂
То же, с производством тяжелой воды и кислородом как побочных продуктов	Электроэнергия базисная и «провальная» (АЭС и КЭС)	20—30	350	Вода	80—190	320—760
То же, в концентрированных растворах и расплавах	Электроэнергия от АЭС + теплота	35—39	600	Вода	100—150	400—600
Электролиз с ТПЭ	Электроэнергия базисная и «провальная» (АЭС и КЭС)	20—36	450	Вода	110—150	440—600
Высокотемпературный электролиз	Электроэнергия + теплота от ВТЯР	40—42	1 000—13 000	Вода	90—190	360—760
Термоэлектрохимические циклы	Электроэнергия + теплота от ВТЯР	35—45	1 100	Вода	160—290	640—1160
Термохимические циклы	Теплота от ВТЯР	≥50	1 100—1 300	Вода	200—320	800—1280
Биохимические процессы	Солнечная энергия	≤10	310—340	Вода	≥500	2000

1) Стоимость водорода, производимого для нужд НПЗ и потребляемого на НПЗ, колеблется в пределах 30—100 руб/т у. т.

Таблица 11.16. Энергозатраты и стоимость ожигения водорода ¹⁾ [92]

Производительность установки, т/сут	Удельные затраты энергии на ожигение, кВт·ч/кг	Стоимость ожигения		Затраты энергии, % (от полной стоимости ожигения)	Стоимость H ₂ (ж), руб/т у. т.	
		долл/ГДж (1975 г.)	руб/т у. т.		при стоимости H ₂ (г) 70 руб/т у. т.	при стоимости H ₂ (г) 100 руб/т у. т.
2400	9,9	2,2	47,5	78	117,5	147,5
168	11,4	3,2	69,5	62	139,5	169,5
84	11,7	3,5	77,0	58	147,0	177,0
36	12,0	4,0	88,9	51	158,9	188,9
12	13,2	5,3	117,0	43	187,0	217,0

¹⁾ Стоимость электроэнергии 0,022 долл/кВт·ч (цены 1975 г.)

водорода. При современной технологии (энергозатраты 12,5—18 кВт·ч/кг H₂) и на заводе меньшей производительности они составят 90—120 руб/т у. т. Таким образом, при стоимости газообразного водорода, полученного из природного газа, 70—75 руб/т у. т. стоимость жидкого водорода непосредственно на заводе-ожижителе (без учета стоимости его хранения) составит 120—160 руб/т у. т., а для водорода, полученного электролизом воды (100 руб/т у. т.), не ниже 150—200 руб/т у. т. Все эти расчеты, так же, как и данные иностранной печати [878] (табл. 11.16), показывают, что стоимость жидкого водорода в 1,5—2,5 раза выше стоимости газообразного водорода.

11.3. ЭКОНОМИКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА АТОМНО-ВОДОРОДНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Получение дешевого водорода, технологических и восстановительных газов на базе использования тепла атомных реакторов открывает новые возможности и в производстве аммиака, метанола, синтеза жидких горючих. Создаются условия их получения по таким ценам, при которых они могут заменить природный газ и другие виды углеводородов в качестве горючего. Наиболее экономически эффективным путем получения водорода в атомно-водородных комплексах является путь крупномасштабной реализации радиационно-химических процессов — комплексное многоцелевое использование атомных реакторов.

На атомной установке тепловой мощностью 2200 МВт электрической мощностью 1000 МВт и радиационной мощностью 5 МВт можно получать: 1,5·10⁹ м³ водорода в год, что обеспечивает водородом аммиачный завод мощностью 100 тыс. т/год; 7·10⁹ кВт·ч/год электроэнергии и 40·10³ т/год радиационно модифицированных полиэтиленовых труб. При этом экономится для народного хозяйства 2·10⁶ т у. т. и 0,5·10⁶ т металла [879, 880].

Показано, что экономический эффект радиационного производства на основе использования короткоживущих источников гамма-излучения,

регенерируемых в рабочих веществах урановых радиационных контуров, превышает стоимость тепла (электроэнергии), генерируемого атомным реактором [879, 880].

11.3.1. Использование тепла атомного реактора для переработки органического горючего

Этот комплекс предусматривает использование органического сырья (нефть, природный газ, уголь) для технологических целей (сырье) и тепла атомного реактора в качестве энергетической основы технологических процессов. В табл. 11.17 [624] приведена стоимость восстановительных газов, полученных из различного вида сырья, с использованием тепла атомного реактора. Расход тепловой энергии атомного реактора составляет 1300 МВт·ч.

В прогнозировании экономики водорода и технологических газов на базе тепловой энергии атомного реактора следует исходить из предпосылки, что атомные силовые установки необходимо строить мощностью 3000—6000 МВт термических (1000—2000 МВт электрических). Энергия атомных установок такого типа (тепловая и электрическая) может быть использована с достижением наиболее благоприятных технико-экономических показателей [624].

Представляют интерес расчеты, проведенные в ФРГ (1975 г.), по сравнению стоимости водорода, получаемого на основе органического горючего в качестве сырья, в двух вариантах: энергетические затраты в процессе покрываются за счет тепла атомного реактора или за счет использования для этой цели того же органического горючего. В основу расчета положены следующие значения стоимости исходного сырья в марках ФРГ на 1 т водорода: нефти—270, каменного угля—120, мазута—200, а также природного газа—15—20 М/4,2 ГДж. Как видно из табл. 11.18, стоимость водорода при использовании тепла атомного реактора может быть снижена

Таблица 11.17. Стоимость восстановительного газа, получаемого из различных типов органического горючего с использованием тепла атомного реактора ¹⁾ [624]

Процесс	Сырье	Стоимость исходного сырья, марки ФРГ	Производительность, 10 ³ м ³ /ч	Капитальные вложения, 10 ⁶ марок ФРГ	Стоимость полученного газа ²⁾ , марки ФРГ
		4,2 ГДж			4,2 ГДж
Гидрогазификация угля	Сухой бурый уголь	6,5	H ₂ 122 CH ₄ 124	298	10,6
Газификация угля	То же	4,5	H ₂ 320 CO 320	306	8,1
Конверсия метана	Природный газ	6,0 8,0	H ₂ 660	250	8,5 9,5

¹⁾ По наиболее приемлемым ценам дают тепло атомные установки мощностью более 2000 МВт (терм). Кроме выдачи тепла для использования в технологических целях такие установки должны вырабатывать электроэнергию ²⁾ Включена соответствующая часть стоимости атомного реактора.

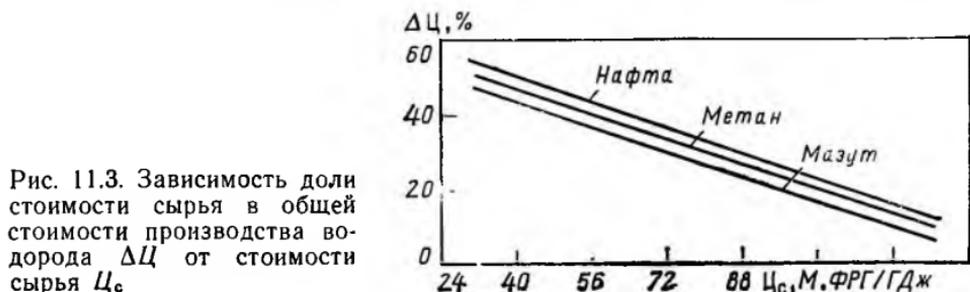
Таблица 11.18. Стоимость ¹⁾ водорода, получаемого на основе органического горючего (сырье) и тепловой энергии атомного реактора ²⁾ [44]

Показатель	Метод производства				
	конверсия		парциальное окисление воздуха	газификация углей	
	метана	нефти		бурых	каменных
Производительность установки, млрд. м ³ Н ₂ /год	7,20	7,65	8,05	10,0	1,6
Стоимость установки, млн. М	220	260	30	683	190
Проценты на капитал (25 % от стоимости установки), млн. М/год	55	65	20	171	47
Фиксированная стоимость, пф/м ³ Н ₂	0,76	0,85	3,10	1,8	3,0
Затраты тепла в процессе, 4,2 МДж/м ³ Н ₂	1,65	1,96	1,01	2,3	2,5
Стоимость тепла:					
атомного реактора,					
5,6 М/4,2 ГДж	0,86	0,95	—	1,3	1,4
ископаемого горючего, пф/м ³ Н ₂	1,98	3,92	2,03	—	4,28
Затраты сырья, кг/м ³ Н ₂	0,25	0,20	0,39	2,0	0,35
Стоимость сырья, пф/м ³ Н ₂	2,28	5,50	7,50	1,7	4,2
Используемые отходы процесса, пф/м ³ Н ₂	0,51	0,60	—	1,7	2,4
Стоимость водорода, пф/м ³ , при использовании:					
тепла атомного реактора	3,39	6,70	—	8,1	6,2
тепла ископаемого горючего	4,51	9,67	12,92	—	9,1
Экономия от использования тепла атомного реактора, %	24,90	31,00	—	—	32,0
Составная часть стоимости, приходящаяся на долю сырья, %	69,30	82,00	60,30	57,2	67,5

¹⁾ Цены в марках (М) или пфеннигах (пф) ФРГ. ²⁾ Термическая мощность атомного реактора 3000 Вт, время действия 8000 ч/год.

на 30—32 %. В то же время доля сырья в общей стоимости водорода при использовании в качестве сырья органического горючего составляет более 60 %, а для нефти эта составляющая превышает 82 %. На рис. 11.3 и 11.4 показана зависимость стоимости водорода от стоимости исходного органического сырья и доля стоимости органического сырья в общей стоимости водорода [44].

Новые перспективы открываются в металлургии. Например, для получения 1 т губчатого железа необходимо затратить 650 м³ восстановительных



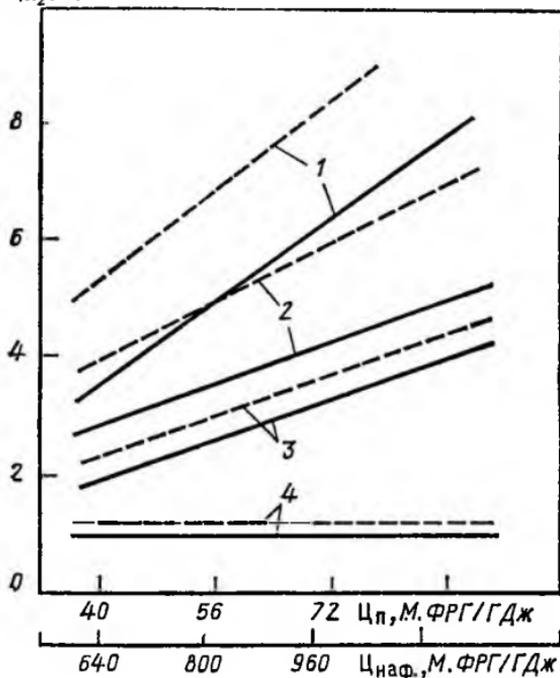
$C_{H_2}, \text{пф ФРГ/нм}^3$ 

Рис. 11.4. Зависимость стоимости водорода C_{H_2} от стоимости природного газа $C_{п}$ и нефти $C_{наф}$:

1 — общая стоимость водорода, получаемого на основе использования тепла от сжигания органического горючего; 2 — общая стоимость водорода, получаемого на основе использования тепла атомного реактора; 3 — стоимость переработки с использованием тепла от сжигания органического горючего; 4 — стоимость переработки с использованием тепла атомного реактора (сплошные линии — конверсия природного газа, штриховые — конверсия нефти)

газов. При получении восстановительных газов с использованием тепла атомного реактора общие затраты на 1 т губчатого железа составят 15 марок ФРГ. Железная губка, полученная каким-либо из известных способов, например во

вращающихся печах, требует затрат 14,6 ГДж (сухой бурый уголь). При стоимости сухого бурого угля в 6,5 М. ФРГ/4,2 ГДж общие затраты составят 22,75 М. ФРГ на 1 т губчатого железа. Следовательно, в случае использования тепла атомного реактора стоимость губчатого железа снижается на 30 % [624].

Использование тепла атомного реактора в химической технологии перестало быть только предметом исследования, оно вступило в период технико-экономических изысканий, проектирования и строительства опытных установок. Сообщается, что в Оклахоме (США) проводятся технико-экономические исследования применительно к заводу газификации угля стоимостью 500 млн. долларов. Газификацию предполагают вести при помощи тепла атомного реактора [881, 882].

Современная оценка новых методов получения водорода может быть сформулирована следующим образом: имеются экономические и технические предпосылки к началу 90-х годов создать процессы получения водорода из органического сырья на базе энергии атомного реактора, которые обеспечат получение больших количеств водорода более экономично, чем традиционные процессы конверсии углеводородов или газификации твердых горючих, а в 90-е годы создать процесс термохимического разложения воды. В отчете европейского центра ядерных исследований [567] указано, что новые методы получения водорода можно реализовать в промышленных масштабах, если водород будет получен по стоимости 13 долл./1000 м³. Водород может вытеснить традиционные источники энергии (нефть, природный газ) при стоимости 5 долл./1000 м³. В данном случае соотношение единицы тепла в природном газе и водороде равно 2,6. Такие колебания в оценках связаны со всевозрастающей стоимостью природного газа на мировом рынке и уменьшением стоимости единицы тепловой энергии атомных реакторов.

11.3.2. Использование тепла атомного реактора для термохимического разложения воды

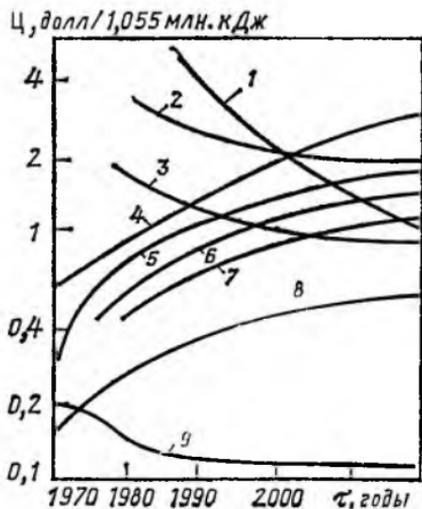
Имеющиеся экономические характеристики процессов получения водорода, так же, как и прогнозные оценки стоимости основных видов горючего, конечно, носят приближенный характер. Однако из всего многообразия оценок можно выделить характерные тенденции, что и сделал в своей обзорной работе Чао [576]. На рис. 11.5 приведены зависимости стоимости производства водорода от стоимости основных видов горючего (уголь, нефть, природный газ, атомная энергия) с 1970 до 2020 г. Этот график составлен на основе ряда литературных источников и передает основную тенденцию, в соответствии с которой водород, получаемый с использованием атомной энергии, после 1990 г. станет более дешевым горючим, чем нефть и газ. А из всех методов получения водорода наиболее экономичным будет термохимический метод разложения воды. Далее указывается, что при капитальных вложениях в ядерные реакторы 60 долл/кВт(терм.) капитальные вложения в установку по производству водорода термохимическим методом составят 80 долл/кВт(терм.) против 40 долл/кВт для установок обычного парового риформинга углеводородов, очень чувствительных к ценам на исходное сырье [883, 884]. Если ВТГР и промышленная установка термохимического разложения воды будут строиться только для нужд аммиачного производства, то для получения 1,5 млн. т/год аммиака потребуется реактор мощностью 800 тыс. кВт(эл.).

Целевым продуктом термохимического разложения воды является водород. Процесс сопровождается выделением больших количеств кислорода. Квалифицированное использование кислорода поможет существенно улучшить экономику процесса (на современных металлургических заводах приведенные затраты на кислород не опускаются ниже 0,7 коп/м³). Кислород можно использовать для очистки сточных вод, выплавки стали и цветных металлов, в химической технологии. Применение кислорода позволит приступить к переработке руд с малым содержанием целевого продукта.

Стоимость водорода, генерируемого методом термохимического разложения с использованием тепла атомного реактора, может быть примерно оценена на основе известных цен на ядерную энергию, ожидаемой тепловой эффективности процесса и примерных оценок капитальных вложений и эксплуатационных затрат на собственно термохимический процесс [470]. Капитальные затраты на газоохлаждаемые

Рис. 11.5. Изменение во времени τ прогнозируемой стоимости водорода и ископаемых горючих C :

1 — водород (термохимический с использованием солнечного тепла); 2 — водород (электролизный); 3 — водород (термохимический с использованием тепла атомного реактора); 4 — нефть; 5 — природный газ; 6 — водород (паровая конверсия углеводородов с использованием тепла атомного реактора); 7 — водород (газификация твердого горючего с использованием тепла атомного реактора); 8 — уголь; 9 — тепло атомного реактора



реакторы (в США) оцениваются для будущего в 120—200 долл/кВт тепловой энергии (не включая генерацию электрического тока и оборудование термохимического процесса) при мощности атомного реактора в 2000—4000 МВт(терм.). Общая стоимость ядерного тепла (на входе в термохимический цикл) составит 26,8—30,2 долл/т у. т.

Наиболее экономичные замкнутые термохимические процессы будут проводиться при значительных отклонениях от термодинамического равновесия. Можно полагать, что термохимические процессы с общей тепловой эффективностью 50 % будут пригодны для практического использования. Тогда стоимость тепла для генерации 1 т у. т. в виде водорода составит 53,6—60,4 долл. Примерный анализ капитальных вложений в такие процессы, как Buena, Agness, Ekaterina, показывают, что добавочные капитальные вложения и эксплуатационные расходы на процессы такого типа составят 29,1 долл/т у. т. в виде водорода. Следовательно, можно ожидать, что водород, получаемый термохимическим разложением воды с использованием для этой цели тепла от атомного реактора термической мощностью 2000—4000 МВт(терм.), будет стоить примерно 83—90 долл/т у. т. при 50—60 %-ном КПД термохимического цикла.

Предполагаемая стоимость водорода атомно-термохимического комплекса к 2000 г. [755], когда он сможет конкурировать с водородом, получаемым из ископаемых горючих, составит 60 долл/1000 м³, или 660 долл/т водорода (168 долл/т у. т.). При современной технологии парового риформинга на каждый Дж тепловой энергии водорода требуется затратить 2 Дж в качестве первичной энергии. Если учесть эксплуатационные расходы и амортизацию оборудования, то стоимость 1 Дж тепловой энергии водорода будет примерно в 3—3,5 раза выше, чем в случае нефти или газа. Авторы [755] оценивают стоимость нефти в 56 долл/т у. т. Таким образом при стоимости тепловой энергии водорода 160—180 долл/т у. т. он сможет конкурировать в энергетике с нефтью и газом. Таков экономический аспект создания водородной экоэнергетики на базе атомной энергии.

Технико-экономические показатели получения водорода с использованием высокотемпературного атомного реактора, комбинированного с термохимическим процессом, по расчетам 1973 г. [204], представлены в табл. 11.19 и 11.20.

Таблица 11.19. Получение водорода в атомно-термохимическом комплексе ¹⁾ [204]

Показатель	Значение показателя
КПД термохимического процесса, %	50—55
Удельные капиталовложения, долл/кВт Н ₂	70—150
Стоимость тепловой энергии атомного реактора, долл/т у. т.	17
Отчисление на капитальные вложения, % (годовых)	15
Нагрузка установки, %	80
Стоимость получаемого Н ₂ (г), долл/т у. т.	45—61

¹⁾ Атомный реактор + термохимическое производство Н₂. Атомный реактор мощностью 3000 МВт, температура гелия на выходе из реактора 1240 К.

Таблица 11.20. Технико-экономические показатели термохимических и комбинированных процессов получения газообразного водорода [92]

Циклы	Реагенты и основные химические реакции	Характерная температура, К		Эффективность процесса η , %	КПД преобразования энергии, %	Расчетные затраты на получение 1 т у. т. в виде H_2 (r)	Число стадий
		цикла	источника тепла				
Группа цинк-селеновых циклов	$ZnO, Se, SO_4, ZnSe, ZnSO_4, ZnSO_4, H_2Se, SO_3, HCl, ZnCl_2, H_2O$	Максимальные 1000—1200	1250	40—42	34—35,5	230—280	5—6
	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	1000—1200	}	}	}	}	}
	$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$	400—750					
$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + 0,5O_2$ $2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$	1100—1300 600—1100						
Сернокислотный комбинированный, Матск-11	$SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2$ (электролиз)	350	1100—1200	40—50	34—42	145—220	2
	$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 0,5O_2$	1000—1100	}	}	}	}	}
Комбинированный, Матск-13	$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$ (электролиз)	320—370					
	$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	380—400					
Комбинированный метантанольный	$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 0,5O_2$	1100—1200	1100—1200	37—45	31—33	170—210	3
	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	1100	}	}	}	}	}
	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	520					
$CH_3OH \rightarrow CH_4 + 0,5O_2$ (электролиз)	470						

1) Эффективность процесса $\eta = \Delta H_{298}^0 / Q$, где ΔH_{298}^0 — высшая теплота сгорания 1 моль водорода в кислороде; Q — теплота энергоисточника, затраченная на разложение 1 моль воды в цикле. 2) КПД преобразования энергии ядерного источника в химическую энергию водорода, рассчитанные по нижней теплоте сгорания водорода.

При средней цене 56 долл/т у. т. водород, получаемый на таком комплексе, становится конкурентоспособным с такими видами энергетического горючего, как сжиженный природный газ, синтетический метан. И это в условиях высокой стоимости тепловой энергии атомного реактора (17 долл/т у. т.). Такой комплекс особенно выгоден в странах с хорошо развитой газопроводной сетью; трубопроводный транспорт для промышленных и бытовых целей может получить дополнительную нагрузку. Бытовое газоснабжение с его значительным удельным весом в национальном теплоснабжении (примерно 50 % энергопотребления падает на бытовое газоснабжение и на подогрев бытовой воды) может быть переведено на потребление водорода.

Исключительный интерес представляет разбор различных ситуаций для комплекса ВТГР — термохимическая установка. Рассмотрим ситуацию, когда цена водорода повышается вследствие повышения цены исходного урана. В крайнем случае, когда уран возрастает в цене в 5 раз, например, с 17,6 до 88,5 долл/кг U_3O_8 , стоимость тепла гелиевого теплоносителя в ВТГР повышается с 16,7 до 21 долл/т у. т., т. е. примерно на 25 %. Следовательно, в комплексе ВТГР — термохимический цикл зависимость стоимости водорода от изменения стоимости первичного источника энергии минимальна. Если оценивать продажную цену водорода для частного потребителя в 167 долл/т у. т. (что соответствует современной цене на газ для бытового газоснабжения), то повышение цен на уран в 5 раз вызовет повышение цены на водород лишь на 3 %. Это конкретная иллюстрация известного общего положения о том, что при использовании атомных реакторов стоимость конечных продуктов (в данном случае H_2) мало зависит от цены на уран (это относится и к получению электроэнергии) вследствие незначительного удельного веса тепла самого горючего (урана) в общей стоимости водорода.

Таблица 11.21. Стоимость водорода ¹⁾ при различных методах его производства на базе использования тепловой энергии атомного реактора [564]

Показатель	Метод производства		
	парокислородная конверсия природного газа	метан + атомная энергия	термохимический процесс + атомная энергия
Метан	2,0	1,6	—
Атомная энергия (тепло)	—	0,2	2,0
Кислород	0,7	—	2,0
Капитальные затраты и текущее обслуживание	(2,5)	(2,5)	(2,5)
Общая стоимость:			
долл/1000 м ³ H ₂	13,0	(10,8)	(6,3)
долл/4,2 ГДж	5,2	(4,3)	(2,5)

¹⁾ Цены даны на начало 70-х годов. Капитальные вложения и затраты на текущее обслуживание взяты как единый эквивалент во всех трех случаях. В скобках представлены расчетные данные. Для первых двух случаев термический КПД принят равным 100 %, а для термохимического процесса — 50 %. Цена кислорода 11 долл/1000 м³, метана — 2 долл/4,2 ГДж, тепловой энергии атомного реактора — 1 долл/4,2 ГДж.

По некоторым оценкам [576] при КПД термохимического цикла 50 % затраты на тепло (при температуре теплоносителя 1100 К) составят 1,85—2,75 долл. на каждый ГДж в водороде (55—81 долл/т.у.т.). Дополнительные затраты составят примерно еще 1 долл/ГДж. Таким образом, в термохимическом процессе можно получить водород по стоимости примерно 84—110 долл/т.у.т. Для условий Западной Европы, по последним зарубежным данным [625, 885], энергия теплоносителя атомного агрегата более чем в 2,5 раза дешевле энергии природного газа. Так, в условиях ФРГ принимают стоимость тепла органического горючего (в марках ФРГ) равной 10 М/4,2 ГДж, а ядерного тепла — 2 М/4,2 ГДж [625, 885].

В настоящее время имеется ряд расчетных данных (табл. 11.21), которые показывают, что даже при современном уровне техники использование ядерной энергии для получения водорода, а следовательно, и аммиака экономически оправдано.

11.3.3. Использование атомной энергии в термохимических и электрохимических процессах

Технико-экономические расчеты [547] показали, что к 2000 г. установка, где электрическую энергию вырабатывают с использованием газовой турбины, работающей на водороде и кислороде, которые получены термохимическим методом от атомно-водородного комплекса, потребует капитальных вложений примерно в два раза меньше, чем такой же мощности установка, работающая на электролитическом водороде и кислороде.

Замена системы паровая турбина — электрогенератор — электролизер, общий КПД которых к 1990 г., вероятно, не превысит 0,30, на атомно-химический процесс с КПД 0,50—0,55, что вполне вероятно к указанному времени, должно привести к значительному снижению термической мощности атомной установки для получения тепла и, следовательно, к снижению капитальных вложений при одинаковой установочной мощности общего энергетического узла. В обеих схемах предусматривается создание газгольдерного хозяйства для хранения водорода (примерно 1 % годового производства водорода (что соответствует 4-дневному его потреблению). Экономические преимущества нового процесса обусловлены низкой стоимостью тепла высокого потенциала (1100—1200 К), вырабатываемого ВТГР.

Экономика термохимического разложения воды на примере системы метан — метанол [593] в пересчете на доллары по курсу 1980 г. для завода производительностью 1 млрд. м³ Н₂ в год (энергетический КПД процесса 45 %) представлена в табл. 11.22—11.24.

В 1974 г. была проведена экономическая оценка производства водорода различными методами, которая показала [1037] что при производстве водорода на основе газификации угля стоимость жидкого водорода составит примерно 0,29 долл/кг, а при использовании энергии АЭС для электролиза воды — 0,55 долл/кг. Сооружение завода, производящего 2500 т жидкого водорода в сутки, включая трубопроводы для перекачки газообразного водорода, установки для сжижения водорода, баржи для перевозок жидкого водорода и емкости для хранения 15-суточной выработки, обойдется в 1118 млн. долл. при газификации угля и 2736 млн. долл. — на базе АЭС в сочетании с процессом электролиза. Затраты на жидкий водород

Таблица 11.22. Капитальные вложения в установки для получения водорода термохимическим разложением воды [593]

Статья расхода	Расход, тыс. долл.	Статья расхода	Расход, тыс. долл.
Паровая конверсия метана при помощи ядерного тепла	348	Разложение серной кислоты и выделение водорода	348
Синтез метанола, включая криогенное выделение водорода	169	Непроизводительные, энергетические и остальные вспомогательные объекты	376
Восстановление метанола до метана диоксидом серы	264	Общие капитальные вложения	1505

Таблица 11.23. Распределение эксплуатационных расходов ¹⁾ [593]

Статья расхода	Вид и доля расходов		Статья расхода	Вид и доля расходов	
	вид расхода	%		вид расхода	%
Сырье Вспомогательные материалы Тепло атомного реактора Амортизация	Вода	—	Текущий ремонт	5 % машин + 1,5 % строительство	20,0
	Катализаторы, возмещение потерь и прочее	3,5	Зарплата	1 % эксплуатационных расходов	1,0
	24 млн. ГДж/год	35,1	Общие накладные расходы	12 % эксплуатационных расходов	11,8
	7 % машин + 3,5 % строительство	28,6			

¹⁾ Суммарные эксплуатационные расходы составляют 246 млн. долл./год.

Таблица 11.24. Сравнение различных методов производства водорода для линии производительностью 1 млрд. м³ H₂/год при давлении 3 МПа [593]

Процесс	Стоимость водорода, долл.		Энергетический КПД процесса, %
	1000 м ³	1 ГДж	
Конверсия углеводородов ¹⁾	113	10,5	56
Электролиз воды ²⁾	264	24,6	28
Термическое разложение воды ³⁾ (метан-метанольный цикл)	244	22,6	45

¹⁾ Цена природного газа 3,4 долл./ГДж (113 долл./1000 м³); доля цены природного газа составляет 60 % расходов на производство водорода. ²⁾ При стоимости электроэнергии 37,8 долл./МВт·ч. ³⁾ Стоимость тепла из высокотемпературного атомного реактора с газовым охлаждением принята 3,56 долл./ГДж.

при его получении газификацией угля складываются из следующих элементов: производство газообразного водорода — 36 %, его транспортирование до установок по снижению — 6 %, сжижение водорода — 48 %; хранение жидкого H_2 и его распределение — 10 %.

11.3.4. Использование атомной энергии для получения жидкого водорода — горючего для авиации

Использование термохимических методов получения водорода за счет тепла атомных реакторов открывает возможности даже в ближайшей перспективе получить для авиации новое высококалорийное горючее. Прогнозная оценка (1990—2000 гг.) возможной стоимости единицы тепла в жидком водороде и в углеводородном реактивном горючем показывает [817], что стоимость единицы энергии в жидком водороде станет сравнимой с ее стоимостью в углеводородном горючем или даже ниже ее. Динамика роста стоимости горючего для самолетов, показанная на рис. 11.6 [629], является конкретным примером, что в области авиации такое время уже наступает и что новое поколение реактивных самолетов вполне можно ориентировать на жидкий водород.

11.3.5. Использование атомной энергии для получения синтетических органических горючих

Использование атомной энергии открывает возможность получения синтетических органических горючих за счет разложения карбонатов с последующим гидрированием CO_2 . И в этом случае водород для гидрирования, как показывают расчеты, наиболее экономично получать термохимическим разложением воды. Рассчитывать на электролиз как на основной путь получения водорода из воды в будущем едва ли целесообразно. Ориентировочные экономические расчеты показывают [886], что даже при получении электроэнергии с использованием дешевой атомной энергии (0,4 цента/кВт·ч) с целью последующего электролиза воды, трудно получить синтетический бензин или метанол по цене хотя бы близкой к той, по которой они получают из нефти, угля или сланца. Как видно из табл. 11.25,

Рис. 11.6. Изменение во времени τ относительной стоимости горючих ΔC для самолетов в США (на единицу энергии):

1 — углеводородное горючее; 2 — жидкий водород; 3 — предполагаемая стоимость жидкого водорода

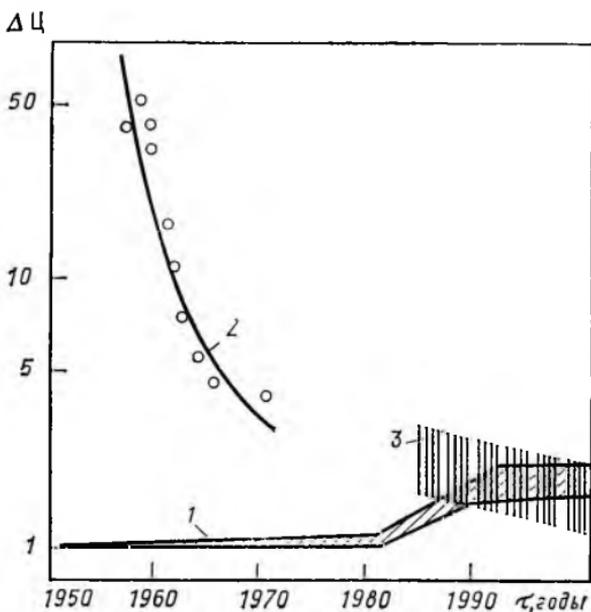


Таблица 11.25. Показатели производства горючего из нефти, угля, сланца и синтетического горючего при использовании атомной энергии

Первичный источник	Способ переработки	Термический КПД, %	Продукт		
			капитальные вложения, долл/т	вид	цена, долл. 4,2 ГДЖ
Нефть	Современная термokatалитическая переработка	94	20—30	Бензин	3,57
Уголь, сланцы	Газификация	65—75	50—75	Газ-заменитель	2,78—3,97
	Получение синтетической нефти	65—75	60—100	Синтетический бензин	2,78—4,77
Атомная энергия	Электролиз воды и разложение CaCO ₃ для получения CO ₂	34 ¹⁾	220 ²⁾	Метанол, бензин	17,85

¹⁾ Без учета показателей атомной электростанции. ²⁾ Применительно к условиям 1970 г.

использование атомной энергии для производства синтетического горючего в этом случае не приводит к снижению его стоимости, как это имеет место в случае использования атомной энергии для термохимических процессов.

11.4. ЭКОНОМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

При наличии избыточной энергии атомных электростанций и экономичного использования кислорода безусловно имеет смысл электроэнергию расходовать для получения водорода, например, при стоимости электроэнергии 0,0016—0,003 долл/кВт·ч и стоимости 1 т побочного кислорода 4 долл. [622, 883].

Фирма General Electric Co. предложила (1985 г.) следующее уравнение для расчета стоимости водорода, получаемого электролизом, в долларах [204]:

$$C_{H_2} = 0,312C_0 + 0,227, \quad (11.1)$$

где C_0 — стоимость электроэнергии (постоянный ток) в цент/кВт·ч с учетом капитальных вложений в электролиз (15 % отчислений ежегодно).

Если исходить из этой формулы, то при стоимости электрической энергии 1 цент/кВт·ч стоимость водорода составит 94 долл/т у. т. Важно подчеркнуть, что для получения доступного по цене водорода электролизом воды можно рассчитывать только на использование мощности обычных тепловых электростанций в период спада потребления электроэнергии.

Стоимость производства водорода методом электролиза [887—890] складывается из стоимости электроэнергии, питающей и охлаждающей воды,

Таблица 11.26. Стоимостные показатели получения водорода электролизом на установке, работающей под давлением [111]

Показатель	Стоимость, в марках ФРГ (М) за 1 м ³ Н ₂
Расходы на материалы и энергию:	
электроэнергия при различной цене ¹⁾ :	
0,04 М/кВт·ч	0,190
0,02 М/кВт·ч	0,095
охлаждающая вода при цене 0,3 М/м ³	0,009
другие материалы (питьевая вода, азот, калийная щелочь)	0,002
Содержание обслуживающего персонала ²⁾	0,001
Амортизационные отчисления (20 % от инвестиционных затрат)	0,036
Техническое обслуживание (2 % от инвестиционных затрат в год)	0,0036
Общая стоимость:	
при 0,04 М/кВт·ч	0,242
при 0,02 М/кВт·ч	0,147

¹⁾ Удельные затраты 4,5 кВт·ч/м³ Н₂; потребность в переменном токе 0,03 кВт·ч/м³ Н₂; полный расход электроэнергии, включая процесс выпрямления тока (95 %) — 4,76 кВт·ч/м³ Н₂. ²⁾ 1 человек на 2·10⁴ м³ Н₂; часовая оплата 8 М в час, включая социальное страхование 40 %, общинные расходы 50 %.

заработной платы персонала, технического обслуживания установки, амортизационных отчислений. Все виды этих составляющих зависят от мощности установки и степени использования ее производственной мощности. Доминирующее влияние на стоимость водорода оказывают амортизационные отчисления и стоимость электроэнергии.

В табл. 11.26 и 11.27 приведены стоимостные показатели получения водорода электролизом на различных типах установок при различной стоимости электроэнергии по сравнению с другими методами его получения. В табл. 11.27 способы 1, 6—8 и 11—12 соответствуют современному уровню техники. Способы 2—5 и 9—10 относятся к технике будущего. И если прогнозы, касающиеся стоимости энергии, вырабатываемой с помощью реакторов-размножителей

Рис. 11.7. Зависимость стоимости газообразного водорода C_{H_2} , полученного на электролизерах различных типов, от стоимости электроэнергии $C_{эл}$:

1—бипольные электролизеры; 2—монополярные; 3—перспективные монополярные; 4—с твердым полимерным электролитом; 5—теоретический предел при нулевых капитальных затратах

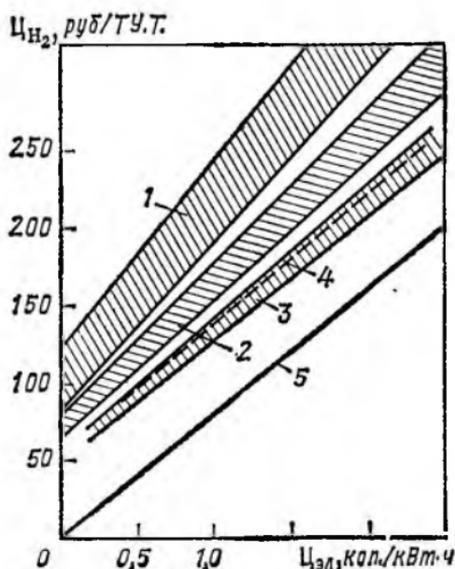


Таблица 11.27. Сравнение стоимости водорода в марках ФРГ (М), получаемого различными способами [887]

Способ	Стоимость, М/1000 м ³ Н ₂
1. Электролиз (электролизер конструкции 1975 г.; $\Pi_{\text{э/э}} = 20$ М/1000 кВт·ч; Π_{O_2} не учтена)	125
2. Электролиз (электролизер тот же; $\Pi_{\text{э/э}} = 10$ М/1000 кВт·ч; $\Pi_{\text{O}_2} = 40$ М/1000 м ³)	58
3. Электролиз (электролизер фирмы Allis-Chalmers; $\Pi_{\text{э/э}} = 8$ М/1000 кВт·ч; Π_{O_2} не учтена)	46
4. Электролиз (парофазный электролизер; $\Pi_{\text{э/э}} = 8$ М/1000 кВт·ч; $\Pi_{\text{O}_2} = 24$ М/1000 м ³)	34
5. Электролиз (электролизер тот же; $\Pi_{\text{э/э}} = 4$ М/1000 кВт·ч; $\Pi_{\text{O}_2} = 24$ М/1000 м ³)	12
6. Газификация бурого угля методом Winkler ($\Pi_{\text{э}} = 5$ М/4,2 ГДж)	60
7. Паровой риформинг природного газа ($\Pi_{\text{э}} = 8$ М/4,2 ГДж)	49
8. То же ($\Pi_{\text{э}} = 4,8$ М/4,2 ГДж)	33
9. Конверсия метана с использованием тепла атомных реакторов ($\Pi_{\text{пр. газа}} = 8$ М/4,2 ГДж)	26
10. Газификация бурого угля с использованием тепла атомных реакторов ($\Pi_{\text{угля}} = 5$ М/4,2 ГДж)	20
11. Конверсия бензина по способу Ай-Си-Ай (установка мощностью 16 500 м ³ Н ₂ /ч; $\Pi_{\text{бенз}} = 83$ М/т)	57
12. Высокотемпературная конверсия мазута по методу фирмы Shell (установка мощностью 16 500 м ³ Н ₂ /ч; $\Pi_{\text{маз}} = 54$ М/т)	64

и высокотемпературных атомных реакторов окажутся реальными, то методы получения водорода с использованием тепла ядерного реактора будут вполне экономичными. Чтобы процессы электролиза оказались конкурентоспособными с современными нефтехимическими процессами, должны также подтвердиться прогнозы исследователей в отношении капитальных вложений и предполагаемые расходы энергии в новых процессах электролиза воды. По данным [82] за 1976 г., оценочная стоимость водорода, получаемого электролизом, колеблется в пределах 120—180 марок ФРГ за 1000 м³ (при стоимости электроэнергии 0,03 М/кВт·ч).

Таблица 11.28. Стоимость водорода, получаемого различными методами (по состоянию на 1979 г.)

Метод получения водорода	Стоимость 1 м ³ Н ₂ , центы
Существующий электролиз ($\Pi_{\text{э/э}} = 20$ долл/1000 кВт·ч)	10,0
Усовершенствованный электролиз ($\Pi_{\text{э/э}} = 20$ долл/1000 кВт·ч)	6,5
Внепиковый электролиз ($\Pi_{\text{э/э}} = 14$ долл/1000 кВт·ч)	5,5
Риформинг метана ($\Pi_{\text{мет}} = 2$ долл/ГДж)	5,0—5,6
Газификация каменного угля ($\Pi_{\text{к. у}} = 1,5$ долл/ГДж)	6,0—6,4

Таблица 11.29. Расчетные затраты на производство 1 т у. т. в виде газообразного электролитического водорода [92]

Вариант использования электроэнергии	Электролизер					
	со щелочным электролитом		General Electric		ФВ-50J	
	коп. кВт·ч	руб. т у. т.	коп. кВт·ч	руб. т у. т.	коп. кВт·ч	руб. т у. т.
«Провальная» электроэнергия от АЭС ($\tau = 1500$ ч/год; $C_{пр} = 0,25$ коп/кВт·ч)	6,1	499	3,2	262	4,1	335
Базисная электроэнергия от АЭС ($\tau = 7000$ ч/год; $C_б = 1$ коп/кВт·ч)	2,3	188	1,7	139	2,4	194

Наиболее просто цену на водород рассчитать, исходя из данных, приведенных в табл. 11.28 [891], 11.29 и на рис. 11.7 [892]. Из этого графика видно, что маловероятно ожидать, даже в перспективе, получения электролитического водорода по стоимости ниже 90—110 руб/т у. т. (в виде газообразного водорода).

Проведено сравнение предполагаемой стоимости водорода, получаемого в термохимическом процессе на основе тепла ядерного реактора, со стоимостью водорода, получаемого электролизом. В этом расчете учитывалось, что для выработки электроэнергии может быть использовано низкопотенциальное тепло (на уровне 570—870 К) по цене, соответствующей энергии этого температурного уровня. Предполагалось, что для получения с м³ H₂ термохимическим методом расходуется 23 500 кДж тепловой энергии атомного реактора; тепло для процесса подают по стоимости до 4,3 пфеннига (пф) за 4,2 ГДж с учетом использования отходящего низкотемпературного

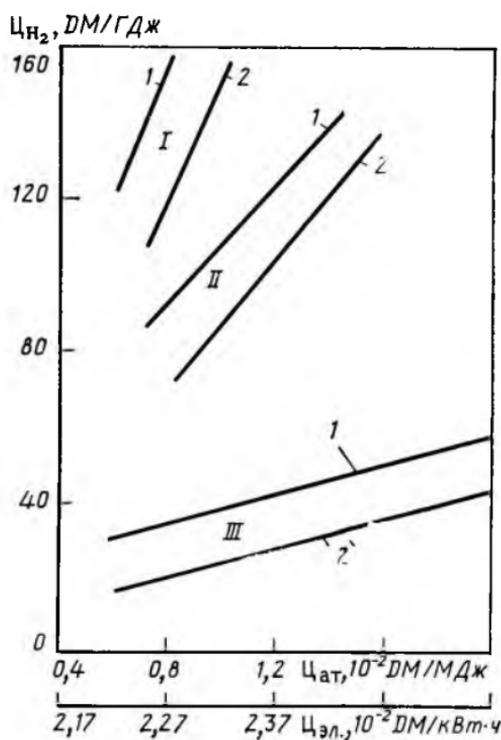


Рис. 11.8. Зависимость себестоимости водорода C_{H_2} (в М. ФРГ) термохимическим разложением и электролизом воды от стоимости тепла атомного реактора $C_{ат}$ и электроэнергии $C_{эл}$:

I — ячейки Allis-Chalmers; II — ячейка на паровой фазе; III — термохимическое разложение воды; 1 — общая стоимость; 2 — стоимость тепла, электроэнергии

Таблица 11.30. Стоимость производства водорода и синтетического природного газа при различных стоимости исходного сырья и технологии производства ¹⁾ [470]

Исходное сырье	Стоимость исходного сырья		Страна	Стоимость конечной продукции		Энергетическая эффективность ²⁾ , $\frac{E_{вх}}{E_{вых}}$	Суммарный термический КПД процесса ³⁾ , %	Удельные капитальные вложения, долл/кВт	Способ производства ⁴⁾
	долл./ГДж	долл./т.т.		долл./ГДж	долл./т.т.				
1. Лигнит	0,8	23	ФРГ	2,6—2,8	76—82	1,67	60	100—120	Lurgi (C)
2. То же	0,2	6	США	0,5—0,9	14—26	1,33	75	40—60	CO ₂ -акцептор (B)
3. Битуминозный уголь	1,8	53	ФРГ	4,1—4,3	120—125	1,67	60	100—150	Lurgi (C)
4. То же	0,5	14	США	2,0—2,3	58—67	1,67	60	100—150	Lurgi (C)
5. Атомная энергия (тепло) + лигнит	0,8 0,8	23 23	ФРГ	2,2—2,5	64—73	0,7 0,9 } 1,6	65	75—100	Газификация угля + тепло атомного реактора (B)
6. Атомная энергия + битуминозный уголь	0,8 1,8	23 53	ФРГ	3,2—3,5	93—102	0,7 0,9 } 1,6	65	75—100	То же
Синтетический природный газ (газификация угля)									
Водород (паровой риформинг природного газа)									
7. Природный газ	1,5	44	ФРГ	2,6—2,7	78—82	1,54	65	20—30	(C)
8. Атомная энергия (тепло) + природный газ	0,8 1,5	23 44	ФРГ	2,4—2,7	70—78	0,6 0,8 } 1,4	70	20—40	Тепло атомного реактора + риформинг (B)
Водород (из нефти — бункерное горючее)									
9. Нефть	2,0	58,5	ФРГ	3,2—3,4	93—99	1,42	70	40—45	(C)
10. То же	3,0	87,5	ФРГ	4,5—4,6	131—137	1,42	70	40—43	(B)

Водород (электролиз на основе атомной энергии)

11. Тепло атомного реактора	0,3	—	эл. эн. 3,5 (0,012 долл/кВт·ч)	102	2,50	40	400	(С)
12. Электроэнергия	3,5	8,8	6,2—6,6	180—192	1,42	70 (28) ¹⁾	130—180	(С)
13. То же	3,5	102	5,3—5,7	155—165	1,25	80 (32)	100—150	(Б)
14. То же	3,5	102	4,4—4,6	129—140	1,11	90 (36)	40—100	Технология далекого будущего (Б)
15. То же (внепиковая)	3,5	102	3,1—3,8	90—111	1,25	80 (32)	100—150	(Б)

Водород (термохимический метод на основе атомной энергии)

16. Тепло атомного реактора	0,6	17,5	1,8—2,3	52—67	2,00	50	75—150	Оптимистическая оценка (Б)
17. То же	0,8	23,5	2,7—3,6	79—104	2,00	50	150—250	То же
18. То же	0,9	26,5	4,0—4,6	117—134	2,50	40	250—350	Пессимистическая оценка (Б)

Водород (термоэлектрохимический метод на основе атомной энергии — гибридный процесс)

19. Тепло атомного реактора, электроэнергия (на основе тепла атомного реактора)	0,8 3,5	23 102	3,9—4,8	113—140	1,2 0,6	1,8	55	120—150	(Б)
---	------------	-----------	---------	---------	------------	-----	----	---------	-----

1) Все расчеты проведены для низшей теплоты сгорания исходного горючего и конечных продуктов. 2) $\epsilon_{\text{вх}}$ — энергия на входе в процесс; $\epsilon_{\text{вых}}$ — энергия на выходе из процесса (1 ГДж). 3) Учитывает КПД перехода тепловой энергии в электроэнергию и последней в водород. 4) Б — будущая технология; С — современная технология.

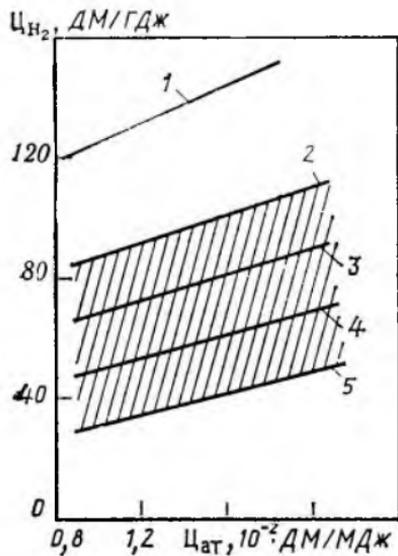


Рис. 11.9 Зависимость себестоимости водорода, полученного термохимическим разложением воды с учетом капитальных вложений C_{H_2} (в М. ФРГ) от стоимости тепла атомного реактора $C_{ат}$:

1 — себестоимость электролиза; 2 — капитальные вложения 60 ДМ/ГДж H_2 ; 3 — то же, 167 ДМ/ГДж H_2 ; 4 — то же, 20 ДМ/ГДж H_2 ; 5 — стоимость тепла атомного реактора для разложения воды (заштрихована область, соответствующая себестоимости термохимического разложения воды)

тепла и до 9,22 пф/4,2 ГДж для высокопотенциального тепла при использовании гелиевого цикла. Стоимость получаемого водорода при использовании водородного комплекса мощностью $12,2 \cdot 10^9$ м³ H_2 /год (при работе реактора 8000 ч/год) в зависимости от стоимости тепла и электроэнергии соответственно для термохимического

процесса и процесса электролиза показана на рис. 11.8 [44]. Согласно этому графику между стоимостью водорода, полученного электролизом и термохимическим методом, возникает разница примерно в 25 марок (М) на 4,2 ГДж H_2 , что, очевидно, связано с соответствующими вариациями в капитальных вложениях в водородный комплекс при получении водорода термохимическим методом (везде марки ФРГ).

Капитальные вложения в установку для получения водорода электролизом воды указанной производительности составляют 14,5 М/4,2 ГДж (для сравнения укажем, что капитальные вложения в нефтеперерабатывающей промышленности для завода мощностью 10 млн. т/год составляют 1,5 М/4,2 ГДж перерабатываемой нефти). На рис. 11.9 представлено изменение себестоимости водорода, получаемого термохимическим разложением воды, в зависимости от стоимости используемого тепла атомного реактора для указанных вариаций удельных капитальных вложений в атомно-водородный комплекс. Как видно из рисунка, стоимость водорода, полученного электролизом и при таком варьировании капитальных вложений остается самой высокой.

11.5. ПРОГНОЗНЫЕ ОЦЕНКИ ПО ЭКОНОМИКЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ

В США экономическим анализом различных энергетических систем, использующих водород, начали заниматься с 1972 г. Если считать, что стоимость тепловой энергии атомного реактора будет очень велика и составит даже 27—30 долл./т у. т. и термический КПД термохимического цикла составит 50 %, то и в этом случае энергетические затраты на генерирование 1 т у. т. в виде водорода составят 54—61 долл., а с учетом капитальных вложений и эксплуатационных расходов 90 долл. [470].

Наиболее полно сравнительные данные о стоимости водорода, получаемого по различным процессам (по данным на 1972—1975 гг.), представлены в табл. 11.30 и 11.31. Стоимость первичной энергии представлена по данным ФРГ и США [776, 893, 470, 600, 535, 975]. Приведем два примера, поясняющих табл. 11.30.

Таблица 11.31. Оценочная стоимость различных горючих при различной стоимости базовой энергии для их получения (данные 1972 г.) [776]

Вторичное горючее	Первичная энергия для процесса	Стоимость второго горючего, долл/т у. т.	Первичная энергия для процесса	Стоимость второго горючего, долл/т у. т.
Водород	Природный газ (14 долл/1000 м ³)	27	Электроэнергия (электролиз воды): обычная технология прогрессивная технология (0,008 долл/кВт·ч) то же, плюс использование побочных продуктов	103
	Уголь (7 долл/т)	37		65
	Лигнит (2 долл/т)	21		48
Аммиак	Природный газ (16 долл/1000 м ³)	43	использование мощности в период спада потребления: 0,0025 долл/кВт·ч 0,008 долл/кВт·ч	43 144
Метанол	Природный газ (14 долл/1000 м ³)	44	обычная технология (0,008 долл/кВт·ч)	158
Этанол	Нефть	111	Ферментация зерна	245

Таблица 11.32. Стоимость водорода при различных условиях его получения

Технология, сырье	Стоимость водорода		
	долл. т у. т.	долл. 1000 м ³	долл. т Н ₂ (г)
Паровой риформинг природного газа (Ц = 15—44 долл/т у. т.)	40—60	15—23	104—250
Газификация мазута и паровой риформинг жидких углеводородов (Ц = 29—58—88 долл/т у. т.)	60—99— 137	22—37—51	246—410— 560
Газификация угля (Ц = 15—29, до 2—7 долл/т у. т.)	46—64; 23—38	17—24; 8,5—14	190—260; 94—156
Электролиз воды: современная технология: при Ц = 0,012 долл/кВт·ч при Ц = 0,008 долл/кВт·ч	180—190 107—131	67—71 40—50	740—780 440—545
технология будущего: при Ц = 0,012 долл/кВт·ч при Ц = 0,008 долл/кВт·ч при Ц = 0,008 долл/кВт·ч (с использованием побочных продуктов)	130—165 68—93 51	49—61 26—35 19	535—675 280—380 208
при Ц = 0,0025 долл/кВт·ч (с использованием внепиковой энергии)	45	17	185
Термохимическое разложение воды (КПД цикла 50 %; колебания в стоимости тепловой энергии атомного реактора 17—30 долл/т у. т.)	40—60— 104	15—22—39	165—245— 426

C_n , М.ФРГ/41,868ГДж

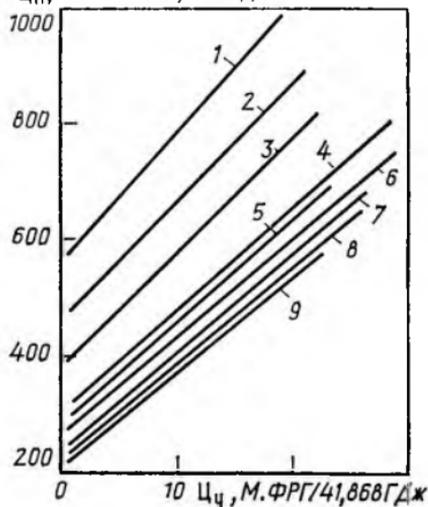


Рис. 11.10. Зависимость стоимости целевого продукта C_n от стоимости угля C_y (уголь ФРГ стоит 25 марок за 41,868 ГДж, импортный уголь 15 марок за 41,868 ГДж):

1—процесс Фишера—Тропша; 2—Mobil-процесс; 3—метанол; 4—гидрирование под высоким давлением; 5—водород; 6—процесс Фишера—Тропша (метан); 7—Mobil-процесс (метан); 8—метанол+метан; 9—метан синтетический

Пример 1 (строка 6). Используя 0,7 ГДж тепловой энергии атомного реактора стоимостью 0,8 долл/ГДж из 0,9 ГДж энергии битуминозного угля стоимостью 1,8 долл/ГДж, можно получить 1 ГДж синтетического природного газа (СПГ) стоимостью от 3,2 до 3,5 долл. при

термической эффективности 65 % и удельных капитальных вложениях 75—150 долл/кВт.

Пример 2 (строка 17). При использовании 2 ГДж тепловой энергии атомного реактора стоимостью 0,8 долл/ГДж можно получить 1 ГДж энергии H_2 стоимостью 2,7—3,6 долл/ГДж при термической эффективности процесса 50 % и удельных капитальных вложениях 150—250 долл/кВт.

Прогнозируя стоимость таких первичных источников энергии как природный газ и тепло атомного реактора, исследователи США [547] считают, что стоимость природного газа будет расти и к 2000 г. составит 45 долл/т у. т. Что касается ядерного тепла, то его цена после достижения уровня 2,3—4,6 долл/т у. т. будет стабильна до 2000 г.

Цены на уголь, природный газ, электроэнергию находятся в постоянном движении, и данные табл. 11.32 [734, 891, 896, 897] следует все время корректировать. Такая корректировка может быть произведена по данным табл. 11.33.

Таблица 11.33. Расчетная стоимость водорода ¹⁾ [891]

Технология, сырье	Цена, долл. 1000 м ³ H ₂	Стоимость исходной энергии и сырья
Электролиз воды (современная технология)	100	20 долл/1000 кВт·ч
То же (усовершенствованный метод)	65	20 долл/1000 кВт·ч
То же (внепиковая нагрузка, условный метод)	55	14 долл/1000 кВт·ч
Риформинг метана	50—56	2 долл/ГДж
Газификация угля	60—64	1,5 долл/ГДж

¹⁾ На начало 70-х годов стоимость электролизного водорода в США колебалась между 1000 и 2000 долл/т при изменении стоимости водорода для синтеза аммиака, получаемого из природного газа, в пределах 450—550 долл/т [734, 896, 897].

Представляет значительный интерес сравнить стоимость водорода, получаемого на базе газификации угля (как вторичного энергоносителя) с другими вторичными энергоносителями, также получаемыми из угля по различным технологиям, при различной цене на уголь, по данным ФРГ на начало 1980 г. Такое сравнение дано на рис. 11.10 [652].

На рис. 11.11 [898] даны прогнозные оценки стоимости водорода (в зависимости от базовой стоимости первичной энергии — ископаемых горючих: угля, нефти, природного газа) и прогнозная оценка стоимости водорода на основе использования солнечной и атомной энергии. Как видно из прогнозной оценки за пределами 2000 г., лишь такие первичные источники энергии, как атомная и солнечная, могут считаться перспективными для получения доступного по цене водорода. При рассмотрении этого рисунка следует учитывать, что водород может явиться центральным звеном при непосредственном приеме и использовании солнечной энергии в виде тепла и с использованием этого тепла для получения водорода электролизом или термохимическим разложением. Позднейшие расчеты [449] показали, что в первом случае будет получаться водород по стоимости 20, а во втором — 18,2 долл/ГДж (в долларах 1980 г.), с учетом использования получаемого кислорода, и соответственно 22,5 и 20 долл/ГДж без учета использования кислорода.

Ранее было указано, что в прогнозных расчетах, связанных с экономикой производства водорода, необходимо учитывать темпы изменения цен (происходит, как правило, их повышение) на сырье, материалы, электроэнергию, оборудование, обслуживание. Без такого учета прогнозирование цен на водород становится нереальным. При расчете экономических показателей процессов производства водорода из органического горючего в 2000 г. по сравнению с 1980 г. были приняты следующие темпы инфляции (% в год) [405]: природный газ — 6,5; нефть и нефтепродукты — 6,5; уголь — 5,0; материалы общего назначения и обслуживание — 5,0; электроэнергия — 5,0; промышленные изделия, монтаж оборудования — 5,0.

Исходя из этих предположений, определены цены (в

Рис. 11.11. Зависимость изменения во времени t прогнозной стоимости водорода, полученного разными методами, C_{H_2} , от базовой стоимости первичной энергии (отнесено к 1978 г.):

1 — электролиз воды (электроэнергия на базе горючих ископаемых); 2 — электроэнергия на базе горючих ископаемых (для сравнения); 3 — старые процессы газификации угля; 4 — парциальное окисление нефти; 5 — новые процессы газификации угля; 6 — паровой риформинг природного газа; 7 — электролиз (на базе атомной энергии); 8, 9, 10 — нефть, природный газ, уголь (для сравнения)

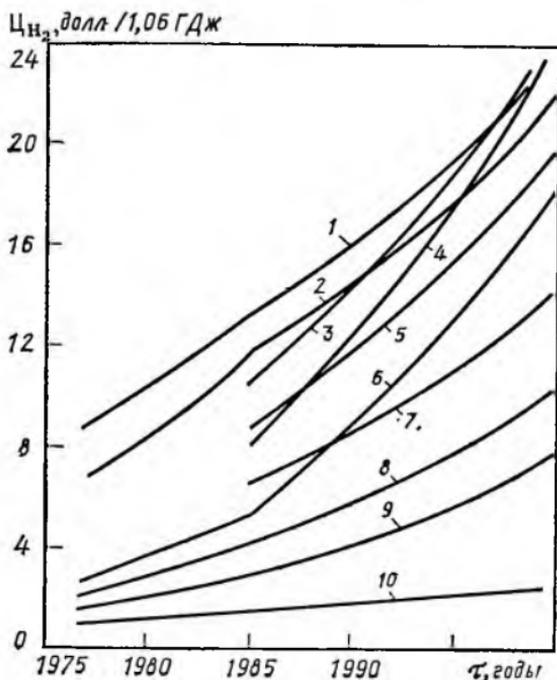


Таблица 11.34. Экономические показатели методов производства водорода на установке мощностью 2,83 тыс. м³ в сутки (доллары 1980 г.) [405]

Показатель	Метод производства			
	паровая конверсия природного газа	парциальное окисление мазута	газификация угля	
			Coppers—Totzek	Texaco—Shell—Coppers
Капитальные вложения, млн. долл.:				
общие	63	159	246	200
отнесенные к таковым в паровую конверсию	1,00	2,52	3,91	3,18
Структура заводской себестоимости водорода (1980 г.), долл./млн. ГДж:				
затраты на сырье	3,88	3,78	1,53	1,40
другие издержки производства	0,87	2,18	3,37	2,77
20 % надбавка на капитальные вложения	1,05	2,84	4,40	3,56
Всего:	5,80	8,80	9,30	7,74
Стоимость водорода:				
долл/т у. т.	171	260	275	228
долл/т	700	1060	1150	930
относительная	1,00	1,52	1,60	1,34
Заводская себестоимость водорода (2000 г.):				
долл./млн. ГДж	7,14	10,20	9,70	8,00
долл/т у. т.	210	295	285	236
долл/т	860	1200	1160	970
относительная	1,00	1,42	1,36	1,12

долл/ГДж) на природный газ, мазут и уголь (различные месторождения) для 2000 г., которые приведены ниже:

Сырье	1980 г.	2000 г.
Природный газ	2,94	4,02
Высокосернистый мазут . .	2,22	3,00
Уголь	0,99—1,46	1,23—1,80

В табл. 11.34 [405, 900] представлены цены на водород для 1980 и 2000 гг., исходя из указанных предположений. Следует учитывать, что на начало 80-х годов наиболее дешевым является водород, получаемый конверсией углеводородов водяным паром; в 1,5 раза дороже водород, получаемый газификацией угля; в 3 раза дороже водород, получаемый электролизом воды [900]. Но предполагается, что к 2000 г. водород, полученный газификацией угля, станет наиболее дешевым.

В 1981 г. появились детальные технико-экономические расчеты [899] стоимости водорода, получаемого различными методами на основе различного сырья. Можно полагать, что на начало 80-х годов эти расчеты по стоимости водорода являются наиболее достоверными. В общем виде они представлены в табл. 11.35.

Таблица 11.35. Технико-экономическое сравнение различных методов производства водорода (мощность установки $2,88 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут}$; коэффициент использования оборудования 90 %, т. е. 330 дней/год; цены на середину 1979 г.) [899]

Показатель	Метод производства				
	паровой реформинг	частичное окисление	Sopreps— Totzek	железо- паровой	электролиз
					современный
Сырье и энергия	Природный газ	Мазут	Каменный уголь	Вода, электроэнергия	Электроэнергия, вода
Стоимость единицы сырья: в натуральном выражении	—	75 долл. т у. т.	20 долл. т	0,03 долл. кВт·ч	0,03 долл. кВт·ч
в долл/ГДж	2,0	2,3	1,2	8,8	8,8
Общая тепловая эффективность процесса, %	74,0	82,7	59,4	75,7 ²⁾	77,6—90 ²⁾
Капитальные вложения, млн. долл. общие	66,3	178,3	298,0	342,0	109,9
в оборудование	51,0	146,2	249,4	270,0	74,3
Общие годовые эксплуатационные расходы, млн. долл.	56,4	88,7	120,8	232,2	153,8
Стоимость побочных продуктов, млн. долл.	3,3 ³⁾	0,1 ⁴⁾	0,06 ⁴⁾	7,0 ⁵⁾	7,0 ⁶⁾
Производство водорода, $10^8 \text{ м}^3/\text{год}$	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
Стоимость H_2 : долл/1000 м^3	57,0	95,0	129,0	241,0	157,0
долл/т	630	1050	1420	2650	1730

1) Получаемый водород + теоретический тепловой эквивалент получаемой электроэнергии. 2) В пересчете на теоретический тепловой коэффициент электроэнергии. 3-6) Стоимость побочных продуктов: сера — 10 долл/т, пар — 6 долл/т, электроэнергия — 0,02 долл/кВт·ч, кислород — 10 долл/т.

Представляет интерес экономическая оценка методов концентрирования водорода из водородсодержащих газов (табл. 11.36) [806]. На основе приведенных данных можно сделать следующие выводы:

процесс газификации угля для получения водорода и синтетического метана конкурентоспособен с переработкой нефти и природного газа даже при современной технологии, если уголь дешев (как, например, в США); если уголь дорог (как, например, в ФРГ), выгодной становится газификация угля с использованием атомной энергии;

производство водорода из природного газа и нефти представляет интерес, в основном для химической промышленности. С ростом стоимости природного газа и нефти станут конкурентоспособными другие источники первичной энергии (уголь, атомная энергия) и другая технология производства водорода;

электролиз воды, даже при использовании электроэнергии, полученной от атомного реактора при современной технологии, дает дорогой водород: 6,2—6,6 долл/ГДж (10 марок ФРГ/4,2 ГДж). Улучшение КПД электролиза с 70 до 90 % (при росте общеэнергетического КПД с 28 до 36 %) может в будущем привести к существенному снижению стоимости водорода (до 30 %) и при существенном снижении удельных капитальных вложений, однако высокая стоимость исходной электроэнергии не дает оснований для предположений о получении этим методом дешевого водорода;

безусловно, более перспективны термохимические процессы на основе использования тепла атомного реактора, однако в этой области исследований существуют лишь примерные оценки эффективности процесса в целом и удельных капитальных вложений. Однако несомненно, что это направление имеет существенный экономический потенциал для энергетики будущего [894];

определяющим фактором является не сама абсолютная стоимость водорода, а его стоимость по отношению к стоимости ископаемого горючего, но стоимость последнего в течение ближайших 30 лет будет расти. Другим фактором, определяющим стоимость водорода при его получении из воды, является доход от побочно получаемого в процессе кислорода;

чистота получаемого водорода является фактором экологическим (при сжигании водорода, например, в двигателях или при его использовании

Таблица 11.36. Экономическая оценка методов концентрирования водорода из водородсодержащих газов [901]

Показатель	Метод концентрирования	
	глубокое охлаждение	адсорбция
Производительность по 100 %-му водороду, тыс. т/год	15,0	15,0
Себестоимость, руб/т	71,8	35,6
Удельные капитальные вложения (без учета таковых в сырьевую базу), руб/т	138,1	60,0
Приведенные затраты, руб/т	91,1	44,6
%	100,0	49,1

в качестве бытового горючего). Однако чистота водорода является и фактором экономическим, поэтому затраты на дополнительную очистку водорода неоправданы, если в этом нет необходимости. Если водород надо транспортировать или хранить при высоком давлении, из него удаляются влага и CO_2 . Требования к чистоте водорода должны соизмеряться с его целевым назначением и экономической целесообразностью.

11.6. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ АСПЕКТЫ ЭКОНОМИКИ ВОДОРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технико-экономическое обоснование выбора того или иного энергоносителя должно учитывать не только затраты на его производство, но и те экономически обоснованные выгоды или потери, которые связаны с его использованием. Совершенно конкретно ставится вопрос о необходимости включения в себестоимость того или иного энергоносителя экологической составляющей, т. е. затраты, связанные с ликвидацией ущерба окружающей среде, который наносится в процессе производства и при использовании этого энергоносителя.

Оценка ущерба, причиняемого органическими горючими. Горючие (натуральные и синтетические) являются основными источниками загрязнения окружающей среды. В 1984 г. в биосферу при использовании таких горючих было выброшено 25 млрд. т CO_2 , SO_x , CO , NO_x , O_3 , углерода, летучей золы [892]. Эти вещества, взаимодействуя между собой и с веществами атмосферы, вызывают кислотные дожди, кислотные туманы, которые отрицательно воздействуют на людей, строения, флору и фауну Земли. Кислотные дожди разрушают сооружения, памятники культуры, подземные коммуникации, отравляют водоемы. Пролитые нефть, бензин, мазут загрязняют грунтовые воды, источники питьевой воды, причиняют вред рыболовству. Оксиды азота, попадая в верхние слои атмосферы, разрушают озоновый слой земли.

Начинает ощущаться, особенно в больших городах и индустриальных районах, дефицит кислорода в атмосфере. Ведь при сжигании 5 млрд. т угля (в т.ч.) в атмосферу выбрасывается 20 млрд. т CO_2 и сжигается 15 млрд. т кислорода. Эти цифры соизмеримы с результатом глобальной жизнедеятельности растений. По некоторым подсчетам, за пределами 2000 г. весь продуцируемый растениями земного шара кислород будет сжигаться в топках ТЭЦ, заводских печах, двигателях автомобилей, в бытовой и торговой сферах. В ряде стран (ФРГ, Швейцария и др.) кислорода сжигается больше, чем его выделяют растения. Это, естественно, снижает ресурсы кислорода в соседних странах.

О масштабах выбросов вредных веществ в атмосферу в крупных городах можно судить по данным, например для Нью-Йорка. В этом городе ежегодно выбрасывается в атмосферу 2,2 млн. т CO , 123 тыс. т SO_2 , 118 тыс. т несгоревших углеводородов, 9,2 тыс. т сажевых частиц.

Современная экономическая оценка ущерба окружающей среде, который причиняют вредные выбросы, дана в ряде работ, например [904—907]. Пока эти оценки ущерба от выбросов носят ориентировочный характер вследствие их неполноты.

Когда оценивается ущерб от выбросов вредных веществ в окружающую среду, имеется в виду четыре ее сферы: биосфера, атмосфера, гидросфера

и литосфера. Между этими сферами происходит постоянное химическое и биологическое взаимодействие, тепло- и массообмен. В природе существует динамическое равновесие между этими сферами, и промышленная деятельность человека может это равновесие нарушать. Непрерывный рост масштабов сжигания органических горючих создает ряд экологически опасных ситуаций. Первая опасность — общий рост вредных выбросов и особенно таких токсичных компонентов, как CO, неорганический свинец, углеводороды, NO_x, SO_x. В результате работы промышленности и транспорта в атмосферу ежегодно выбрасывается 450 млн. т CO. По данным Всемирной организации здравоохранения [902], в ряде крупных городов Европы, США, Японии содержание CO в воздухе достигло такого уровня, что может вызвать нейтрализацию у людей, населяющих эти города, 6 % гемоглобина.

Второй, не менее грозной, экологической ситуацией является создание на земле так называемого парникового эффекта в результате выбросов в атмосферу громадных количеств CO₂. В мире ежегодно сжигается около 6,8·10⁹ т углерода. В пересчете на CO₂ это составляет 2,5·10¹⁰ т. Происходит накопление CO₂ в атмосфере. Накопление CO₂ в атмосфере, по прогнозным оценкам, характеризуется следующим рядом цифр [902]:

Годы	XIX век	1990	2000	2030—2060	2100
C _{CO₂} , % (масс.) . .	0,029	0,036	0,039	0,058	До 0,09

В настоящее время средняя температура атмосферного воздуха у поверхности земли 14 °С. По расчетам американского геохимика Г. Пласа [902], при удвоении содержания CO₂ в атмосфере она повысилась бы на 2—4 °С. Если принять мировые достоверные запасы угля в 4·10¹² т у.т. и предположить, что это горючее будет сожжено в ближайшие 200 лет, то в воздух будет выброшено 14,7·10¹² т CO₂. Если, далее, принять, что в атмосфере останется лишь 50 % этой массы (50 % будет вымыто дождями и уйдет в моря и океаны на процессы фотосинтеза), то содержание CO₂ в атмосфере достигнет 14,4 кг/м². Таким образом, содержание CO₂ в атмосфере в течение ближайших 200 лет может увеличиться в 3 раза (в настоящее время содержание CO₂ в атмосфере составляет 4,1 кг/м²). Опасность парникового эффекта вполне реальна. А общее потепление на Земле может привести к таянию льдов в полярных областях планеты, подъему Мирового океана и, как следствие, затоплению береговых участков земли. Серьезный вред природе приносят сернистые соединения. В мире ежегодно сжигается порядка 9·10⁷ т серы, что в пересчете на H₂SO₄ дает 2,8·10⁸ т. Происходит накопление серной и сернистой кислот в гидросфере и литосфере. В результате выбросов сернистых соединений в атмосферу повышается кислотность дождевой воды. Кислотность чистой дождевой воды соответствует рН = 5,6, а в США зарегистрированы случаи кислотности дождевой воды рН = 2,7 (кислая, как уксус). Вода кислотных дождей, достигая водоемов — источников пресной воды, резко снижает продуктивность рыбного хозяйства, а в ряде случаев приводит к истреблению рыб и делает воду непригодной для питья. Кислотные дожди приносят значительный урон сельскому и лесному хозяйствам. Они снижают урожайность полей и лугов, причиняют значительный ущерб животным и птицам.

В США ежегодный ущерб от вредных выбросов, причиняемый только животному миру, оценивается в 18,8 млрд. долларов. Доказано, что почти

половина лесов ФРГ страдает от последствий загрязнения воздушного пространства и в первую очередь от кислотных дождей [908]. Высок ущерб от вредных выбросов зданиям, сооружениям, инженерным коммуникациям. По некоторым подсчетам, для всего мира этот ущерб оценивается в 140 млрд. долл./год.

Значительны убытки от утечек жидких углеводородов из различного рода хранилищ (особенно подземных), от аварий на буровых работах (на суше и на море), от аварий танкеров, выброса балласта с нефтеналивных судов и т. д. Например, нефть, пролитая танкером «Амоко Кадис» при его аварии у берегов Великобритании в 1978 г. принесла убытки этой местности, в 1,5 млрд. долл.

Ущерб, нанесенный вредными выбросами, для всего мира, по данным [903], в 1984 г. составил примерно $1,38 \cdot 10^{12}$ долл., что соответствует 12,7 % валового продукта. На самом деле, этот ущерб, вероятно, еще выше, и полная его оценка может быть дана только в будущем.

По данным советских ученых [905], экономический ущерб от выброса в атмосферу ряда вредных веществ и твердых частиц оценивается в следующих пределах (в руб/т); оксиды азота — 200—300, углеводороды — 180—270, диоксид серы — 120—180, твердые частицы 120—180, оксид углерода — 70—100.

Велик ущерб от вредных выбросов, причиняемый населению Земли. Имеются в виду издержки, связанные с уменьшением национального дохода, увеличением затрат на лечение и профилактику заболеваний. В табл. 11.37 [903] приведен перечень основных заболеваний человека, которые инициируются и интенсифицируются загрязняющими атмосферу вредными веществами.

В работе [904] приведены результаты исследований воздействия ряда вредных химических веществ на здоровье людей, включая кратковременный токсичный эффект, канцерогенный эффект, дефекты новорожденных, генетические изменения и воспроизводство населения. Сделан неутешительный вывод о том, что от 77 до 88 % всех негативных изменений в челове-

Таблица 11.37. Влияние вредных выбросов при сжигании органического горючего на человеческий организм [903]

Продукты, загрязняющие атмосферу	Влияние на человека
Оксид углерода CO Оксиды серы SO _x Оксиды азота NO _x Окислители ¹⁾ O _x , NO ₂ и др. Углеводороды (в том числе пары бензина) Твердые частицы (смог, углерод и т. д.) Свинец (из этилированного бензина)	Заболевание сердца (инфаркты) Острые респираторные заболевания Хронические респираторные заболевания Аллергические респираторные заболевания Рак, снижение мозговой деятельности Рак, разрушение тканей Разрушение красных кровяных шариков и костного мозга

¹⁾ Озон образуется в результате взаимодействия выхлопных газов, например автомобилей, с солнечным светом.

Таблица 11.38. Эффективность использования водорода по сравнению с органическим горючим (для четырех основных областей потребления энергии в мировой экономике) [1903]

Область потребления горючего		Распределение потребляемого горючего, единицы энергии (Е Э.)		Эффективность водорода $K_{эф} = Q_1 - Q_2$	
название	доля потребления энергии, %	органическое горючее	водород	Е. Э.	%
Транспорт:	25	250	186	64	25
воздушный		50	39	11	22
дозвуковой		25	21	4	16
сверхзвуковой		25	18	7	28
автомобильный		190	147,4	42,6	22
Топливные элементы ($\eta = 38\%$)		35	15	20	57
Двигатели внутреннего сгорания		155	127	28	18
Получение электроэнергии (топливные элементы, $\eta = 30\%$)		10	5,4	4,6	46
Торговля:	15	150	106	44	29
получение тепла		110	84	26	24
получение электроэнергии (топливные элементы, $\eta = 38\%$)		40	22	18	46
Промышленность:	30	300	210	90	30
получение тепла		180	145	35	20
получение электроэнергии (топливные элементы, $\eta = 38\%$)		120	65	55	46
Коммунальное хозяйство:	30	300	228	72	24
получение тепла		250	201	49	20
получение электроэнергии (топливные элементы, $\eta = 38\%$)		50	27	23	46
Всего:		1000	730	270	27

ческим организме связаны с загрязнениями атмосферного воздуха в городах продуктами сгорания горючих ископаемых. Полагают, что только кислотные дожди являются в США причиной ежегодной гибели 50 тыс. человек. От удушья, связанного с выбросами CO , в США гибнет ежегодно 18 тыс. человек. Согласно проведенным исследованиям, от 7 до 11% всех расходов США на здравоохранение связаны с лечением заболеваний, вызванных загрязнением окружающей среды. По этим же причинам снижается производительность труда. Общий ущерб от вредных выбросов для здоровья людей оценивается в США в 148,6 млрд. долл./год.

Создание водородной технологии, переход на водород, как на наиболее универсальный энергоноситель, в основном снимает эти потери, защищает человека и природу от многих вредных выбросов. Водород выступает не только как оптимальное экологическое горючее. Ввиду ликвидации указан-

ных выше потерь и высокой эффективности использования водорода он становится и наиболее экономичным энергоносителем по сравнению с любым синтетическим углеводородным горючим.

Эффективность использования вторичных энергоносителей. Как показали исследования, в промышленности, на транспорте (печи, двигатели) водород может быть использован с большей энергетической эффективностью, чем традиционное углеводородное горючее. В табл. 11.38 показана эффективность использования водорода по сравнению с органическим горючим в четырех основных сферах потребления энергии при их использовании в энергетических устройствах различного назначения. Как видно из этой таблицы, составленной на основе экспериментальных данных [903], достаточно 736 единиц энергии в виде водорода, чтобы в народном хозяйстве получить такой же эффект, как при использовании 1000 единиц энергии в виде органического горючего. Следовательно, применение водорода, в общем, на 26 % более эффективно, чем использование для тех же целей органического горючего. В отдельных сферах использования этот эффект еще выше. Так, в промышленности он поднимается до 30 %. Особенно велик эффект использования водорода в топливных элементах, где он на 46—57 % превосходит органическое горючее.

Ниже приведен расчет реальной стоимости вторичного энергоносителя. В наиболее общем виде реальную (эффективную) стоимость вторичного энергоносителя на единицу энергии (C в руб.) можно выразить в следующем виде:

$$C = (C_p + C_{oc}) K_e, \quad (11.2)$$

где C_p — расходы на производство единицы энергии (горючего), в том или ином виде, руб.; C_{oc} — расходы, связанные с необходимостью ликвидации ущерба, нанесенного окружающей среде, пересчитанные на единицу энергии, руб.; K_e — общая эффективность использования вторичного энергоносителя.

Исходя из формулы (11.2), составлена табл. 11.39, которая показывает реальную (эффективную) стоимость синтетических органических горючих и водорода [903]. Однако эта формула не отражает всего народнохозяйственного эффекта, связанного с применением водорода по сравнению с использованием углеводородного или твердого горючего. В ней не учитывается эффект от экономии ресурсов, капитальных вложений и человеческого труда, связанный с использованием водорода как энергоносителя.

Ущерб окружающей среде, причиняемый использованием синтетического природного газа (СПГ), составляет две трети от ущерба, причиняемого синтетическим бензином (одна треть в результате загрязнения окружающей среды на установках производства СПГ из угля и одна треть в результате загрязнения окружающей среды у потребителя СПГ). В случае водорода, получаемого при использовании угля, ущерб, причиняемый окружающей среде, происходит только при его производстве и составляет лишь одну треть от ущерба, причиняемого окружающей среде синтетическим бензином из угля. Это объясняется, в частности, тем, что на большой промышленной установке получения водорода из угля легче снижать содержание выбросов, чем на небольших разрозненных потребляющих энергию аппаратах, работающих на синтетическом бензине.

Таблица 11.39. Эффективная (реальная) стоимость синтетических горючих и водорода

Горючее (вторичный энерго- носитель)	Расходы на производство, долл. (1984 г.)		Расходы на защиту окру- жающей среды, долл. ГДж	Эффек- тивность использа- вания горюче- го K_3	Реальная стоимость, долл. (1984 г.)		Средняя эффектив- ная стоимость, долл/ГДж		Различия в стоимости, %	Коэффициент	
	1	ГДж			1	ГДж	горючей смеси 1)	синтези- ческого горючего		капиталь- ных вложе- ний	потреблена ресурсов
	1	ГДж	1	ГДж	1	ГДж	1	ГДж	1	ГДж	1
Синтетический природ- ный газ	6,86	192	5,09	1,00	11,95	331	16,49	—	+29	1,00	1,00
Синтетический бензин	13,38	372	7,64	1,00	21,02	585	—	—	—	1,00	1,00
Водород (г) на основе: угля	6,65	184	2,55	0,74	6,81	190	—	12,75 ²⁾	—	0,86	0,74
гидроэнергии (элек- тролиз)	3,92	248	—	0,74	6,60	183	—	—	—	0,86	0,74
других источников	16,76	465	—	0,74	12,40	345	—	—	—	0,86	0,74
Водород (ж) на основе: угля	8,31	231	2,55	0,74	8,04	233	9,00 ³⁾	—	29	0,86	0,74
гидроэнергии (элек- тролиз)	11,15	310	—	0,74	8,25	230	—	—	—	0,86	0,74
других источников	20,95	580	—	0,74	15,50	430	—	—	—	0,86	0,74

1) 50 % СПГ и 50 % синтетического бензина. 2) Средняя эффективная стоимость синтетического горючего (между стоимостями углеводородных горючих и водорода). 3) 20 % жидкого и 80 % газообразного водорода (в обоих случаях жидкий и газообразный водород равномерно распределяются по трем видам источников энергии).

Как уже отмечалось, средневзвешенный (общий) коэффициент эффективности использования водорода на 26 % выше, чем у углеводородных горючих. Следовательно, для того, чтобы получить такой же энергетический эффект энергетические устройства становятся меньше и легче, чем в случае их работы на углеводородном горючем. Это относится и к двигателям (авиационным, автомобильным), и к топливным элементам или устройствам для получения тепловой энергии. Для более легких устройств требуются соответственно и более легкие (облегченные) конструкции, каркасы, обвязки, фундаменты и т. д. Следовательно, во всех этих направлениях несомненна экономия материальных ресурсов (металла, пластмассы, футеровочных материалов и т. д.), а также первичной энергии и человеческого труда [763, 895, 909, 910, 1039]. Формула (11.2) для случая водорода должна быть еще дополнена некоторым коэффициентом ϵ , отражающим экономическую эффективность его использования в народном хозяйстве по сравнению с углеводородным горючим:

$$\epsilon = A + B, \quad (11.3)$$

где A — экономия ресурсов на единицу использованной энергии, руб.; B — экономия капитальных вложений на единицу использованной энергии, руб.

Общее уравнение для случая водородного горючего преобразуется:

$$C = (C_p + C_{oc}) K_0 - \epsilon. \quad (11.4)$$

Реальная стоимость 1 ГДж энергии для водородного горючего по сравнению с энергией углеводородного горючего меньше на величину ϵ , т. е. фактическая стоимость водорода, по нашим ориентировочным расчетам, еще примерно на 10 % ниже. Следовательно, выгода от использования водорода в народном хозяйстве по сравнению с СПГ и СЖГ еще более возрастает. Примерно такая ситуация наблюдалась в свое время при массовом переходе энергетики, промышленности и быта с потребления твердого горючего на применение природного газа.

Как видно из приведенных данных, по потреблению исходных природных ресурсов, по капитальным вложениям у потребителей, по своей реальной стоимости водород, как вторичный энергоноситель, выдвигается на первое место по сравнению с СПГ и СЖГ. Все это по-новому ставит задачу выбора масштабов водородной технологии. Масштабы использования водорода в недалеком будущем станут определяющим показателем уровня научно-технической и экономической культуры. Переход на водородную технологию не альтернатива, а неизбежность в условиях резкого ограничения ресурсов углеводородных горючих ископаемых. Мы должны заранее готовиться к неизбежности исчерпания этих ресурсов. Что касается получения СПГ и СЖГ на базе угля, как некоторой переходной стадии к широко-масштабной водородной технологии, то и в этом случае затраты на получение водорода будут составлять всего лишь около 40 % от стоимости продуктов гидрирования угля [763].

11.7. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВОДОРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Выполненный на основе обширных отечественных и зарубежных работ анализ технологических, энергетических, технико-экономических и экологических проблем, возникших в связи с интенсивным ростом потребностей

человеческого общества в энергоресурсах, дает основание сделать определенные выводы и сформулировать первоочередные проблемы по водородной энергетике и технологии.

1. Постепенное истощение запасов органического горючего, в особенности жидких и газообразных углеводородов, на планете, загрязнение окружающей среды выбросами энергетических установок диктуют необходимость перехода энергетики на новый вид универсального энергоносителя — водород. Ресурсы сырья для его получения на планете неисчерпаемы, а вредные выбросы при его сжигании или полностью отсутствуют, или могут быть сведены к минимуму.

2. Широкое использование водорода в качестве универсального энергоносителя является наиболее простым методом решения задачи защиты атмосферы от вредных выбросов. В то же время создаются наиболее благоприятные условия для эффективного нетопливного использования нефти, природного газа и угля, т. е. сохранения их запасов на долгие годы для целей химической технологии.

3. Технология на углеводородном горючем подготовила материально-техническую базу для водородной технологии. Темпы постепенного перехода на водородную технологию будут, по-видимому, определяться в первую очередь темпами развития атомно-водородных комплексов.

4. Развитие атомной энергетики содействует переходу на водородную энергетику, так как открывает возможности получать значительные массы водорода, который можно хранить и транспортировать на большие расстояния более экономично, чем электроэнергию, и более обширному кругу потребителей (стационарная энергетика, различные виды транспорта, бытовое потребление, химия, металлургия и др.).

5. Необходимость изменения структуры топливного баланса в пользу водородной технологии потребует внесения корректив в темпы и масштабы развития атомной энергетики. Если, по имеющимся предположениям, доля атомной энергии в мировом энергетическом балансе к 2000 г. составит 20—23 %, то, исходя из широкого использования тепла атомных реакторов для нужд получения водорода, эта доля может возрасти до 50 %, а возможно и выше.

6. Сочетание атомной энергетики с таким энергоносителем, как водород, сможет обеспечить все энергетические и энерготехнологические потребности общества в относительно недалеком будущем. Как справедливо указывал академик А. Н. Фрумкин: «Разложение воды и противоположный ему процесс — окисление водорода, могут заменить нашей цивилизации добычу и сжигание ископаемого горючего». Вода + ядерная энергетика + диоксид углерода — это в то же время и новые неограниченные запасы углеводородов на нашей планете для целей химической технологии.

7. Первой ступенью перехода к водородной энергетике будет широкое использование твердых горючих для процессов газификации и гидрогазификации с получением ряда продуктов, начиная от смесей $\text{CO} + \text{H}_2$, метана, метанола, аммиака, вплоть до чистого водорода. Процессы газификации твердых горючих в 90-х годах и до конца столетия станут, по всей вероятности, основным энергетическим источником для получения водорода.

8. В дальнейшей перспективе наиболее вероятным направлением развития технологии получения водорода является комбинирование получения теп-

ловой энергии в высокотемпературных атомных реакторах с термохимическими методами разложения воды в замкнутых термохимических циклах. Энергетическая эффективность процессов может быть доведена до 50 % и выше.

9. Неограниченные запасы солнечной энергии в различных ее формах в сочетании с неограниченными запасами воды при использовании самых разнообразных технологических процессов (термофотохимических, электрофотохимических, фотобиохимических, фототермических и др.) обеспечат в будущем неограниченные возможности для развития новой водородной технологии во всех ее проявлениях.

10. Создаваемая водородная энергетика и новая водородная технология органически вписываются в кругооборот веществ в природе, не нарушая замкнутого характера этого кругооборота и не вызывая возмущающих воздействий на естественные природные явления и процессы. Энергетика и технология становятся экологичными. Сжигание водорода дает возможность избежать образования диоксида углерода и связанного с этим изменения климата планеты. При правильной организации горения водорода содержание оксида азота в продуктах сгорания может быть гораздо ниже, чем в продуктах сгорания углеводородных горючих.

Неограниченные ресурсы водорода дают возможность вывести из энергетических тупиков карбонатный углерод и ввести его вновь в кругооборот технологического использования в виде оксида углерода, метана, метанола и других органических соединений.

11. Электролиз воды с целью получения водорода для технологического и энергетического использования имеет безусловные перспективы в самых различных вариантах: а) в комбинации с атомными электростанциями при условии улучшения КПД по электролизу до 70—90 % и роста общеэнергетического КПД до 30—35 %; б) при использовании дешевой внепиковой энергии электростанций; в) при получении водорода и дальнейшем использовании его в газовых турбинах вместо строительства насосноаккумулирующих гидросиловых установок; г) на силовых установках, использующих температурный градиент между верхним и нижним слоями воды тропических морей, и в ряде других случаев, например при использовании для электролиза воды электроэнергии от солнечных батарей или солнечных котельных установок.

12. Газообразный водород можно хранить в огромных количествах в естественных подземных хранилищах. Транспортирование газообразного водорода возможно на большие расстояния по системам, подобным газопроводам для природного газа. При одинаковом сечении и давлении через трубопровод проходит в виде водорода или метана примерно одинаковое количество энергии. Транспортирование по трубопроводам больших количеств энергии в виде водорода примерно в 4 раза выгоднее по сравнению с передачей той же энергии в виде электричества.

13. Представляется перспективным хранение водорода в виде жидких (аммиак, метанол и др.) или твердых гидридов. Стоимость хранения водорода в виде аммиака примерно в 4 раза ниже стоимости хранения жидкого водорода. Использование гидридного водорода весьма перспективно в наземном транспорте, особенно в больших городах, позволит предотвратить загрязнение атмосферы.

14. Применение водорода в авиации позволит существенно улучшить летно-технические характеристики самолетов, создать гиперзвуковые самолеты и более дешевые средства доставки грузов и людей в космос — аэрокосмические летательные аппараты. В гражданской авиации жидкий водород экономически выгоден даже при его массовой стоимости в три-четыре раза выше стоимости керосина.

15. Применение водорода в микробиологической промышленности позволит существенно расширить возможности получения пищевых продуктов для нужд человечества.

16. Опасности, которые возникают при транспортировании и использовании водорода в силу широких границ его взрываемости и незначительной энергии, необходимой для его воспламенения, компенсируются высокой диффузионной способностью водорода, благодаря которой возникающие опасные концентрации водорода быстро рассеиваются. В промежуточный период перехода от природного газа к водороду в энергоснабжении современных городов и для дальнейшей передачи энергии могут быть использованы менее опасные и практически освоенные водородно-метановые смеси с содержанием до 60 % водорода.

17. Проблемы безопасности в водородной технологии связаны с горением водорода, с его криогенным состоянием, коррозионной стойкостью и снижением прочностных свойств материалов при низких температурах, высокой текучестью и проникающей способностью. Все это требует тщательного соблюдения требований техники безопасности при работе с водородом.

Для обеспечения минимальной при обращении с водородом опасности необходимы по меньшей мере три условия: 1) широкое ознакомление населения, особенно персонала, непосредственно занятого в технологических операциях получения, хранения, транспортирования и применения, с особенностями водорода как химического продукта и как энергоносителя; 2) постоянное повышение надежности средств и способов обеспечения безопасности при выполнении различных технологических операций с водородом; 3) создание надежных методов индикации утечек водорода на всех стадиях от получения до применения.

Рекомендуемые направления исследовательских и опытно-конструкторских разработок:

продолжение концептуальных футурологических исследований, направленных на совершенствование производства, хранения, транспортирования и применения водорода в разном виде (жидкий, газообразный, гидриды и т. п.);

экспериментальные исследования в области дальних передач водорода и его хранения в подземных хранилищах;

общее улучшение методов оживления водорода, в частности направленное на снижение энергозатрат;

создание демонстрационных установок, использующих атомную и солнечную энергию в производстве водорода, которые позволили бы накопить экспериментальный материал для разработки технико-экономических обоснований строительства атомно-водородных комплексов, их проектирования и безопасной эксплуатации;

фундаментальные и экспериментальные исследования термохимического,

термоэлектрохимического, фототермохимического, плазменно-термохимического процессов разложения воды;

фундаментальные и опытно-конструкторские разработки процесса электролиза воды (электролиз под давлением, при высокой температуре, совершенствование электродных материалов и т. д.);

создание демонстрационных и опытных установок по газификации и гидрогазификации твердых горючих (в кипящем слое, в аэрозольном потоке, в расплавленном слое);

создание демонстрационной системы распределения водорода и его использования для бытовых целей, в наземном и водном транспорте (автомобильный, железнодорожный, морской, речной), в частности, с применением гидридов;

исследования и создание демонстрационных установок использования водорода в энергетике (водородно-кислородные турбины, топливные элементы на водороде и смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ и др.);

разработка новых материалов, стойких к водородной коррозии и не подверженных ухудшению прочностных свойств при низких температурах;

усовершенствование машин, аппаратов и другого оборудования, связанного с получением, распределением, хранением и использованием водорода.

В ходе развития химической технологии, естественно, появятся принципиально новые возможности в удовлетворении потребностей человеческого общества в различных видах энергии и материалах, обеспечивающих возможность существования этого общества. Водородная технология является примером такой новой возможности. Но, чтобы превратить эту возможность в действительность, необходимо, чтобы решение новых задач было организовано своевременно и надежно. Учитывая ограниченность запасов невозобновляемых горючих ископаемых, важно своевременно развернуть широкую подготовку к переходу на новую водородную технологию и водородную энергетику.

Глава 12

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ, ХРАНЕНИИ, ТРАНСПОРТИРОВАНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДОРОДА

12.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНОСТИ ВОДОРОДА

В литературе часто указывается на особую опасность, связанную с получением, хранением, транспортированием и использованием водорода, и в связи с этим на довольно сложные, трудоемкие и дорогостоящие меры по технике безопасности. На самом деле это далеко не так. При решении вопроса широкого использования водорода в технике приходится считаться с укоренившимся психологическим барьером или так называемым синдромом «Гинденбурга» — синдромом взрыво- и пожароопасности водорода.

Следует указать что пожары такого масштаба, как на дирижабле «Гинденбург», в нормальных условиях промышленного процесса получения и использования водорода исключены. При использовании ядерной энергии в мирных целях также существовал подобный синдром. Такие синдромы в свое время были отмечены и при решении задачи широкого промышленного использования бензина и светильного газа, тринитротолуола, пироксилина и других горючих и взрывчатых веществ. В промышленности изготовляют, а в сельском хозяйстве используют десятки миллионов тонн аммиачной селитры, обладающей взрывоопасными свойствами.

Основным средством борьбы с убеждениями, препятствующими широкому применению водорода являются: промышленная практика, наша информированность об условиях использования водорода, степень обученности персонала и внимание при обращении с водородом, достаточное количество надежно работающих детекторов и устройств, сообщающих и предохраняющих от опасности при обращении с ним.

Следует твердо усвоить, что дело не в большей опасности работы с водородом, чем, например, с метаном, бензином, пироксилином, а в ином виде этой опасности, о которой все должны быть хорошо осведомлены. Требуются, естественно, и знания, и навыки работы, чтобы избежать этой опасности во всех случаях получения, транспортирования, хранения и использования водорода.

Водород является пожаро- и взрывоопасным газом, так же как светильный, водяной, коксовый и ряд других промышленных и бытовых газов, которые содержат от 15 до 85 % водорода и широко используются в промышленности и в быту. Рассматривая столетнее использование водорода и его смесей в промышленности, быту, на транспорте и в науке, можно сделать вывод, что водород обладает сравнительно низким «потенциалом случайности».

Проникание воздуха (что может привести к взрыву) в сосуды или трубопроводы, находящиеся под давлением водорода, практически невозможно. Наиболее опасной представляется ситуация, когда водород в жидком или газообразном виде истекает из сосуда или трубопровода. Однако в этой часто встречающейся действительно опасной ситуации водород обладает рядом преимуществ по сравнению с другими горючими или взрывоопасными газами или жидкостями. Американские инженеры по технике безопасности проделали следующий поучительный и важный опыт. Они вылили из емкости, расположенной на открытой площадке, 18,5 м³ жидкого водорода (примерно 15 725 м³ газа). Расставленные соответствующим образом приборы сигнализировали создание взрывоопасной концентрации водорода, однако в течение одной минуты после начала слива водорода в окружающем сосуд пространстве можно было безопасно зажечь спичку [44].

Можно привести и другой характерный пример [914]. Установлено, что при проливе примерно 5700 дм³ жидкого водорода за 35 с происходит бурное его испарение, обуславливающее интенсивную турбулентность паровоздушной смеси, благодаря чему концентрация водорода в смеси не превышает нижнего предела взрываемости. Образующееся облако смеси поднимается со скоростью 0,5—1 м/с.

Многие исследователи [667, 912], анализируя результаты проведенных

выше примеров, приходит к выводу, что благодаря низкой молекулярной массе (водород в 14,4 раза легче воздуха) водород очень быстро рассеивается в окружающем пространстве, поэтому образование взрывоопасных смесей с воздухом менее вероятно, чем в случае, например, природного газа или бензина.

Но нужно учитывать, что при проливе значительных количеств водорода на месте аварии замерзает грунт и образуется облако, которое может иметь плотность, близкую к плотности воздуха, и поэтому оно будет располагаться низко над поверхностью земли до тех пор, пока не нагреется. Но в воздухе, окружающем это облако, концентрация водорода будет не велика. Таким образом, пожар и взрыв возможны лишь в объеме самого водородного облака, представляющего собой горючую воздушно-водородную смесь. Приближенные вычисления скорости испарения жидкого водорода с различных поверхностей оказались равными: для гравия—1,5—1,8 м/с; для асфальта и стальных плит — 0,6—1,2 м/с.

При больших количествах пролитого водорода образовавшаяся лужа испаряется со средней скоростью $(8-12) \cdot 10^{-3}$ м/с. Процесс горения при этом может продолжаться несколько минут, до испарения всей пролитой жидкости. Подоженный пролитый водород горит спокойно, без взрыва. Температура водородного пламени достигает 2200 К, но интенсивность радиации пламени низкая, порядка 1/10 по сравнению с радиацией углеводородных пламен. При воспламенении водородо-воздушных смесей над пролитым водородом возникает неустойчивое, быстро развивающееся шаровое пламя, поднимающееся вверх со скоростью 6,5 м/с. Размеры пламени зависят от объема пролитой жидкости, быстроты слива водорода, характера поверхности, на которую попадает жидкий водород. Шаровое пламя обычно быстро разрывается и исчезает. Экспериментально установлено, что водородное пламя не способно вызвать серьезные термические травмы (ожоги II степени), если обслуживающий персонал находится от источника излучения на расстоянии не менее 55 м. В случае горения большого количества углеводородного горючего безопасное расстояние превышает 200 м, т. е. почти в 4 раза больше, чем при горении водорода [102, 103, 913, 914, 917].

Позднее экспериментальными исследованиями было установлено [103, 918—920], что детонирование смеси водород — воздух в свободном пространстве возможно только при условии, если образовалась соответствующего состава реагирующая смесь и имеется достаточно сильный источник ударной волны. Даже искра не всегда вызывает взрыв смеси. Взрыв может произойти лишь в том случае, когда в непосредственной близости от сферы действия искры находятся кристаллы твердого кислорода. Считают, что вероятность детонирования больших масс газообразного водорода, образовавшегося при аварии хранилищ с водородом, очень мала. Но все же случаи взрыва возможны.

За более чем столетнюю историю производства и промышленного использования водорода накопился значительный опыт по его безопасному производству, хранению, транспортированию и использованию. В смеси с оксидом углерода водород в качестве горючего используют в промышленности и в быту более чем 150 лет.

В США создан ряд нормативных документов, регламентирующих правила конструирования, изготовления оборудования для получения водорода,

его транспортирования, хранения, а также требования к монтажу, пуску и эксплуатации водородных установок [912]. Однако во всех случаях следует помнить, что водород обладает свойствами, которые могут вызывать опасные ситуации при работе с ним.

12.2. ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА НА ЧЕЛОВЕКА И ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Водород физиологически инертен. Человек может выдерживать воздействие довольно больших концентраций водорода в окружающей среде.

Вследствие низкой температуры кипения жидкий водород при попадании на слабо защищенные или открытые участки тела может вызывать сильные ожоги. Ожоги глаз и кожи может вызывать также и холодный газообразный водород. Прикосновение незащищенных участков тела к неизолированным холодным трубопроводам и аппаратуре может привести к серьезным поражениям, так как холодный металл способен прилипать к коже.

Обмороживание жидким и холодным газообразным водородом происходит не мгновенно [921]. Холодный газ — плохой проводник тепла, поэтому имеется некоторый интервал времени, когда удается принять эффективные меры против обмороживания. Такой мерой является быстрый выход из контакта или перекрытие потока криогенной жидкости и промывание пораженного участка и одежды водой. Основная цель — вернуть пораженную ткань к нормальной температуре и предохранить тело от дальнейшего обмороживания. Согревание пораженного участка следует производить водой не горячее 44 °С. Обмороженный участок тела не следует растирать.

Кроме общих средств защиты при работе с жидким и газообразным водородом применяют индивидуальные защитные средства. В частности, все работающие с водородом должны обеспечиваться спецодеждой, спецобувью и средствами защиты органов дыхания и глаз согласно специальной инструкции [742].

Руки работающих с жидким водородом должны быть защищены асбестовыми или кожаными рукавицами; на ноги следует надевать высокие ботинки с отворотами, глаза и лицо должны быть защищены очками со щитками или прозрачными экранами.

Водород не обладает запахом, водородное пламя прозрачно. Поэтому в ряде случаев предлагается добавлять в водород одоранты, чтобы сделать его ощутимым по запаху и придать окраску пламени водорода. Это необходимо, если ориентироваться на бытовое его использование.

Анализ литературных данных показывает, что при загрязнении воздуха водородом опасность низкотемпературного поражения или удушья от недостатка кислорода вследствие падения его концентрации ниже 13 % гораздо меньше, чем взрыво- и пожароопасность водорода. Поэтому существующий комплекс мер по технике безопасности при работе с жидким и газообразным водородом в основном предусматривает предотвращение пожаров и взрывов водородных смесей, а также мероприятия по устранению их последствий.

12.3. ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА

Жидкий водород является источником взрывоопасности из-за возможной конденсации в нем кислорода (воздуха) и других примесей. Кислород может оставаться в водороде при недостаточной очистке его или попадании в него вследствие неполного удаления воздуха из рабочих емкостей и магистралей. Опытным путем установлено [922], что при загрязнении водорода твердым воздухом нормального состава опасность сравнительно не велика, но она сильно возрастает при загрязнении другими примесями, содержащими кислород.

Совершенно недопустимо попадание воздуха (кислорода) в емкости и трубопроводы, заполненные жидким водородом. Воздух замерзает и осаждается на стенках выше уровня жидкого водорода или опускается на дно емкости. Ломающиеся кристаллы кислорода или твердого воздуха могут являться источником воспламенения и взрыва. По этой причине азот, которым продувают магистрали и емкости перед заполнением их водородом, должен содержать не более 0,5—1,0 % (об.) кислорода.

Разлитый жидкий водород в принципе представляет определенную опасность, так как вследствие низкой температуры кипения, малой теплоты испарения и большой скорости диффузии он быстро испаряется, образуя пожаро- и взрывоопасные смеси. Однако следует отметить, что смеси водорода с кислородом или воздухом в момент их образования самопроизвольно не реагируют. Для инициирования реакции горения нужно сообщить системе некоторую энергию активации. Инициаторами горения водородных смесей в замкнутых объемах могут быть: разряды статического электричества [739] от взвешенных частиц к стенкам емкости; ломающиеся кристаллы твердых частиц (особенно кислорода), ударные волны, адиабатическое сжатие газовых пузырьков и т. п.

Рассмотрим характеристики водорода в сопоставлении с метаном, пропаном и реактивным топливом ТС-1 с позиций техники безопасности. Как видно из табл. 12.1, имеются объективные данные, указывающие, что водород более опасен, чем, например, метан или топливо ТС-1. Водород имеет широкие концентрационные пределы воспламенения, низкую энергию зажигания, высокую скорость распространения и малую заметность пламени. Этому, однако, противостоят другие показатели, противоположного действия: низкая плотность, низкая теплота испарения и высокий коэффициент диффузии, что указывает на более быстрое снижение концентрации водорода в данном пункте пространства. К этому следует присовокупить низкое удельное объемное содержание энергии и более высокую нижнюю границу детонации водорода, его повышенную температуру воспламенения и возможность каталитического сжигания, а также то обстоятельство, что при воспламенении водорода влияние пламени на окружающие предметы незначительно вследствие низкой его излучающей способности.

Поэтому нельзя априори и в общем сказать, что водород более опасен, чем метан или топливо ТС-1. Каждый случай использования водорода требует специального рассмотрения. Вне всякого сомнения, однако, что с распространением сфер использования водорода должны быть разработаны

Таблица 12.1. Свойства водорода, метана, пропана и авиационного топлива ТС-1 при 293 К и 0,1 МПа [316, 413, 421]

Показатель	Значение показателя			
	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	ТС-1
Максимальная нормальная скорость распространения пламени, см/с	≈260	34	39	~39
Концентрационные пределы распространения пламени, % (об.):				
нижний	4	5,8	2,2	1,5
верхний	75	15,0	9,5	7,7
Минимальная воспламеняющая энергия электрического разряда, мДж	0,018	0,30	0,25	0,20—0,25
Температура самовоспламенения, К	858	815	743	485
Жаропроизводительность топливо-воздушной смеси стехиометрического состава, К	2508	2398	2428	2398
Излучательная способность пламени (фактор эмиссии пламени)	0,01—0,10	0,5	1,0	1,0
Люминометрическое число	—	—	200	60
Радиация тепловой энергии в окружающей среду, %	17—25	>50	>50	>50
Плотность паров, кг/м ³	0,0846	0,717	1,84	7,00
Коэффициент диффузии паров горючего в воздух, 10 ⁻⁸ м ² /с	63,4	22,7	11,7	5,29
Теплота испарения, кДж/кг	554	515	426	360

четкие границы безопасных условий его использования. Следует учесть, что в настоящее время уже разработана надежная система безопасной работы с водородом в ракетной технике и химической технологии [913, 915, 916, 929].

Рассмотрим опасности, которые связаны с воспламенением водорода, метана и топлива ТС-1. Скорость, с которой горючее при испарении смешивается с воздухом, определяется скоростью диффузии и скоростью перемещения водородного облака вверх вследствие меньшей его плотности по сравнению с воздухом. Подъемный эффект является доминирующим для водорода и метана. Можно ожидать, что при утечке водород будет образовывать горючие смеси быстрее, чем метан, ввиду того, что он имеет более высокую «подъемную» скорость и несколько меньшую концентрацию на нижнем концентрационном пределе воспламенения. Топливо ТС-1 характеризуется меньшей скоростью смешивания с воздухом по сравнению с водородом и метаном.

Ввиду высоких подъемных скоростей водород и метан будут рассеиваться в пространстве быстрее, чем пары топлива ТС-1 и, таким образом, уменьшать промежуток времени, связанный с опасностью воспламенения. Хотя верхний предел воспламенения водорода значительно выше, чем у метана, высокая подъемная скорость водорода позволяет ему разбавляться до концентраций ниже нижнего предела воспламенения быстрее, чем это характерно для метана. В случае значительных утечек низкотемпературных жидких горючих (например, жидкого водорода) они могут охлаждать

большие массы окружающего воздуха. В течение некоторого промежутка времени эти холодные плотные смеси пар — воздух не будут перемещаться вверх и могут простираться на значительные расстояния от места утечки. Поэтому масштабы и продолжительность опасности воспламенения могут до некоторой степени увеличиваться при утечке низкотемпературных горючих. В этой области необходимы дополнительные экспериментальные данные.

Широкие пределы воспламеняемости водорода представляют практическую опасность только в том случае, когда утечка горючего происходит в ограниченное пространство. В этом случае пределы воспламеняемости водорода достаточно широки, чтобы увеличить вероятность возгорания от случайного источника энергии. Нижний концентрационный предел воспламенения важен, потому что всегда возможны источники воспламенения, если «утекающее» горючее начинает достигать «горючих» пропорций в воздухе.

Скорость парообразования и горения над резервуарами, из которых происходит утечка горючего, представляет большой практический интерес. Как следует из данных табл. 12.1, по объемной скорости испарения и скорости горения рассматриваемые горючие располагаются в следующей последовательности: водород — метан — топливо ТС-1. Следовательно, для данного объема утечки керосиновое пламя будет существовать дольше, чем водородное пламя. Энергия теплового излучения от этих пламен может быть вычислена умножением скорости горения на плотность жидкости при нормальной температуре кипения на высшую удельную теплоту сгорания и на долю тепловой энергии, излучаемой пламенем в окружающее пространство. Вычисления (с использованием данных табл. 12.1) показывают, что излучаемая тепловая энергия может достигать 276 Вт/см^2 с поверхности раздела жидкость — пар резервуара для водорода, 155 — для метана и ≈ 212 — для топлива ТС-1. Водородное пламя горячее углеводородного, но углеводороды будут продолжать гореть в 5—10 раз дольше, чем водород для эквивалентных объемов утечки.

Другим моментом в оценке опасности воспламенения является скорость утечки жидкости или газа через трещины в сварных швах, неправильно подогнанные фланцы, через резьбовые соединения, поврежденные уплотнения и т. д. Объемная скорость утечки обратно пропорциональна корню квадратному из плотности и обратно пропорциональна абсолютной вязкости вытекающей жидкости. Пользуясь соответствующими данными, можно оценить относительные объемные скорости утечки жидких горючих и газов при нормальных условиях.

Минимальная энергия искры, которая требуется для воспламенения водорода, примерно на порядок ниже, чем для воспламенения метана или керосина, однако энергия воспламенения для всех трех горючих достаточно мала, так что воспламенение гарантируется в присутствии слабых термических источников воспламенения, например искр, горячих поверхностей. Даже слабой искры, возникшей в результате разряда статического электричества от человеческого тела, может быть достаточно для воспламенения любого из этих горючих в воздухе. В таких статических разрядах могут получаться искры с энергией 10 мДж .

Температура воздушной струи, необходимая для воспламенения метана, выше, чем для воспламенения водорода, поэтому водород легче

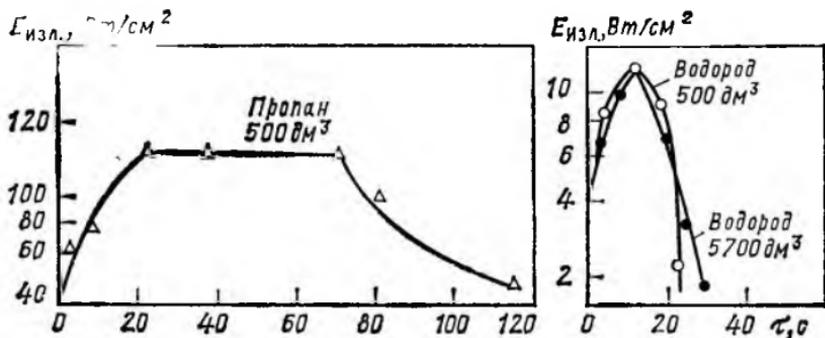


Рис. 12.1. Изменение во времени τ интенсивности теплового излучения пламени $E_{изл}$ водорода и пропана [321]

воспламенить посредством струй горячих продуктов горения, выпускаемых из смежного замкнутого пространства. Температура вспышки не имеет значения для водорода и метана в пределах температурных интервалов гашения пламен.

Рассмотрим потенциальные опасности (разрушение оборудования, телесные повреждения), которые могут быть связаны с пламенем водорода. Основными факторами, обуславливающими опасность от пламени, являются тепловое излучение и «засасывание» пламени (явление типа шаровой молнии).

Экспериментально показано, что жидкий водород на открытом воздухе не взрывается, но легко воспламеняется и горит устойчиво, почти невидимым (что очень опасно) бледно-голубым пламенем. По жаропроизводительности водород, углеводороды и реактивные топлива, как это видно из приведенных данных, различаются мало, но по тепловому излучению — существенно:

Горючее	H_2	CH_4	C_3H_8	ТС-1
Т ж. р. К.	2510	2315	2380	2410

Инфракрасная съемка показала, что при горении пролитых 22 700 дм³ жидкого водорода высота пламени достигала ≈ 50 м, но при этом радиационные тепловые потоки оказались значительно меньше тех, которые наблюдаются при горении в подобных условиях керосина и бензина. Излучательная способность водородного пламени примерно в 14,3 раза слабее излучательной способности пламени при горении керосино-воздушной смеси; даже пропановое пламя излучает почти, как абсолютно черное тело (рис. 12.1).

Горение водорода сопровождается стремительным движением раскаленных газов вверх, не затрагивая находящиеся вблизи объекты. Тем не менее, по данным США [923], результаты которых приведены в табл. 12.2, объекты с водородом рекомендуется располагать от жилых строений, железных и шоссейных дорог значительно дальше, чем объекты с керосином.

Другой важной характеристикой является продолжительность максимального теплового воздействия пламени на окружающую среду. Для водородного пламени по сравнению с керосиновым оно примерно на порядок меньше.

Таблица 12.2. Безопасное расстояние размещения объектов от хранилищ горючего

Запас горючего, кг	Безопасное расстояние, м		Запас горючего, кг	Безопасное расстояние, м	
	водород	керосин		водород	керосин
До 45	183	10	4 530—22 700	365	37
453—4530	183	28	45 300—136 000	548	50

Таким образом: 1) по скорости распространения пламени, концентрационным пределам и минимальной энергии воспламенения водород более опасен в обращении по сравнению с метаном и другими углеводородами; 2) по воздействию пламени на окружающие предметы как по длительности, так и по интенсивности теплового воздействия (излучения) водород является менее опасным в сравнении с углеводородными горючими.

Вдыхание продуктов горения является одной из важных причин телесных повреждений и смерти при пожаре. Когда горючее сгорает на открытом воздухе, только керосин (бензин) может вызывать серьезные повреждения от вдыхания дыма, тогда как водород и метан являются чисто горящими горючими.

Водородное пламя почти невидимо при дневном свете, но его видимость улучшается в присутствии влаги или примесей в воздухе. Водородное пламя легко видимо в темноте. Крупное водородное пламя легко различимо днем ввиду конвективных «тепловых волн», видимых в воздухе на близком расстоянии. Небольшое водородное пламя трудно различить, поэтому требуется ряд мер предосторожности, чтобы обезопасить персонал и оборудование. Метановое пламя, хотя и является чисто горящим, имеет желтоватый цвет и вполне видимо в воздухе. Бензиновое пламя похоже на метановое, но содержит больше сажистых частиц.

В связи со слабой светимостью водородного пламени необходимо использовать датчики для его детектирования. Для обнаружения водородного пламени разработаны оптические датчики. Наиболее распространенные из них детектируют ультрафиолетовое или инфракрасное излучение (существует несколько схем детектирования). Успешно используют для детектирования пламени водорода инфракрасные и ультрафиолетовые телевизионные установки, оборудованные соответствующими фильтрами. Вздущивающиеся краски также успешно используются для этой цели. Эти краски обугливаются и набухают при сравнительно низкой температуре (около 470 К) выделяют едкие газы. Применение современного детектирующего оборудования делает возможным быстрое и надежное обнаружение пламени водорода.

12.4. ОПАСНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ СО ВЗРЫВОМ ВОДОРОДА

Взрыв водорода, как правило, сопровождается образованием шарового высокотемпературного облака и волной сжатия. Шаровое облако может воспламенять окружающие горючие вещества, так что пламя может следовать за взрывом. Если смесь горючее — воздух полностью или частично замкнута,

взрыв может разбросать осколки разорвавшегося сосуда (трубопровода и др.) с высокими скоростями на большие расстояния. Последствия от взрыва водорода определяются силой взрыва (произведение избыточного давления на интервал времени взрывного действия).

Для того чтобы произошел взрыв или нормальное горение перешло в детонационное, должны существовать необходимые условия: соответствующее соотношение между горючим и окислителем и достаточная интенсивность источника воспламенения. В замкнутом объеме вследствие влияния ограничивающих стенок даже слабые источники воспламенения могут вызвать детонационное горение водородо-воздушной смеси. Сильные источники воспламенения могут инициировать детонацию и в открытых системах. Запалы, искры, горячие поверхности и открытое пламя рассматриваются как слабые источники воспламенения; к сильным источникам воспламенения относятся капсулы-детонаторы, тринитротолуол, короткие замыкания высокой мощности (детонирующие проволоки), зажигательные и другие взрывные заряды.

Тенденция водорода к детонации от электрического разряда (искры) является, может быть, главной причиной к сдерживанию его широкого распространения. Подъем давления при детонации может быть на порядок выше, чем для вспышки. Избыточные давления вследствие вспышек на открытом воздухе обычно рассматриваются как пренебрежимо малые, однако и они даже на открытом воздухе могут вызывать структурные повреждения, если они достаточно большого объема и происходят вблизи строений.

Опасность поражения от осколков прямо связана с избыточным взрывным давлением и почти одинакова для смесей водород — воздух и метан — воздух, но несколько меньше для смеси бензин — воздух. В длинных туннелях водород имеет большую взрывоопасность, чем метан и керосин.

Взрывы, которые порождают избыточные давления, могут быть оценены в величинах энергии, которую они выделяют. Эта энергия может оцениваться в обычных энергетических единицах или в эквивалентном количестве тринитротолуола ТНТ (тротилловый эквивалент). Получены теоретические предельные значения взрывного потенциала для водорода, метана и бензина. Взрывной потенциал на 1 кДж хранимой теплопроизводительности, рассчитанный по высшей теплоте сгорания, составляет 0,17 гТНТ/кДж для водорода, 0,19 — для метана и 0,21 — для бензина. Таким образом, по эквиваленту аккумулируемой энергии водород имеет наименьший теоретический взрывной потенциал из всех трех горючих.

Следует указать, что только часть этой теоретической взрывной мощности может быть реализована на открытом воздухе ввиду того, что невозможно смешение большого количества водорода в соответствующих пропорциях с воздухом. Приведенные значения энергии взрыва следует рассматривать как теоретически максимальные. Для смесей горючее — воздух должны рассматриваться реальные коэффициенты выхода порядка 10 %.

Разрушительная сила избыточного давления в сильной степени зависит от условий взрыва. Вспышка смеси водород — воздух или метан — воздух в замкнутом объеме дает отношение подъема статического давления не менее чем 8 : 1, давление взрыва смеси бензин — воздух или керосин — воздух в тех же условиях составляет около 70—80 % от давления взрыва для

смеси водород — воздух. При взрыве водородно-воздушной смеси в открытом пространстве повышенные давления обычно менее 7 кПа, однако достаточно давления 3—4 кПа, чтобы вызвать разрушение строений. Оконные стекла разрушаются при давлениях 3—7 кПа, неукрепленные кирпичные стены — при давлениях менее 55 кПа, барабанная перепонка человека лопается при давлениях приблизительно 35 кПа. Таким образом, оказывается, что взрывы водородно-воздушных смесей, даже если они и ослаблены, могут быть очень разрушительными.

Детонация, независимо от того, произошла она в замкнутом или незамкнутом объеме смеси, будет вызывать значительное или полное разрушение обычных строений в непосредственной близости от места взрыва. Давление, сопровождающее детонацию любого горючего, приблизительно вдвое выше, чем получающееся при адиабатическом горении стехиометрической смеси горючего в воздухе при постоянном объеме. Следовательно, можно ожидать отношений статического подъема давления при детонации порядка 15:1 для смесей водород — воздух и метан — воздух и порядка 12:1 для детонации смеси бензин — воздух.

12.5. ОПАСНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С НАКОПЛЕНИЕМ СТАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Наибольшая опасность от статического электричества возникает при сбросе испарившегося водорода из транспортных емкостей и хранилищ. В этом случае могут образовываться горючие и детонирующие смеси водорода с окружающим воздухом.

Электростатические заряды образуются также при перемешивании жидкого водорода. Накопление зарядов происходит в основном в результате адсорбции ионов на поверхности стенок трубопроводов. Величина накапливаемого электрического заряда зависит в основном от электрической проводимости, вязкости водорода, скорости его потока, содержания в нем примесей. Минимальное напряжение, при котором происходит пробой разрядного промежутка, равного 1 см, в газообразном водороде при атмосферном давлении и температуре 293 К равно 17,5 кВ/см.

Электрические заряды, образующиеся в системах хранения и транспортирования жидкого водорода, вследствие его малой электропроводности могут сохраняться довольно долго. Накопление этих зарядов увеличивается в условиях двухфазного потока во время перекачки жидкости и особенно в процессе предварительного охлаждения системы, когда в соединительных трубопроводах присутствуют две фазы.

Для воспламенения водородно-воздушной смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении и температуре 293 К достаточно энергия $19 \cdot 10^{-6}$ Дж. Следовательно, при напряжении электрического поля 17,5 кВ/см и расстоянии между электродами 1 см для воспламенения водородно-воздушной смеси достаточно разряд, равный $1,1 \cdot 10^{-9}$ Кл (например, ток 1,1 мкА в течение 1 мс).

Следует отметить, что при перекачке жидкого водорода получаемые электрические поля в десятки и сотни тысяч раз слабее, чем при перекачке углеводородных горючих, в связи с чем опасность от статического электричества для жидкого водорода меньше, чем для углеводородных горючих.

12.6. ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ ВОДОРОДА

Хранение водорода связано с необходимостью соблюдения специфических требований по технике безопасности. В настоящее время разработаны нормативные документы, регламентирующие требования по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности при работе с водородом [743, 744, 930].

Низкая температура жидкого водорода обуславливает высокий тепловой поток через изоляцию, что при малой теплоте испарения (примерно 0,418 кДж/кг) может вызвать быстрое испарение водорода и, следовательно, повышение давления. Следует также иметь в виду воздействие низких температур на такие свойства конструкционных материалов, как прочность, теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение.

Давление, необходимое для поддержания водорода в жидком состоянии при 300 К, равно 200 МПа. Это вызывает необходимость использования в любом ограниченном криогенном пространстве надежной системы сброса давления. Предохранительные клапаны должны иметь достаточные размеры для того, чтобы при максимальной скорости сброса газа обеспечивать безопасный уровень давления в сосуде. Число мест сброса газообразного водорода в атмосферу должно быть ограниченным; выброс газа допустим только на большой высоте, чтобы все оборудование в случае воспламенения водорода оказалось ниже уровня пламени [103, 929].

Жидкий водород хранят в резервуарах под давлением немного выше атмосферного, а образующийся при хранении газ сбрасывают в атмосферу или утилизируют. Выброс водорода в атмосферу производят в безопасном месте на высоте до 12 м. При больших и непрерывных выбросах (90—9000 кг/ч и более) водород сжигают. Иногда для безопасного удаления из систем образующийся газообразный водород смешивают со специально поддуваемым инертным газом.

Ниже приведены данные о высоте факела пламени при выбросе водорода в атмосферу из наземных (числитель) и подземных (знаменатель) резервуаров разной емкости:

Объем резервуара, м ³ . . .	5	25	50	250
Высота факела, м	92/9	115/14	140/16	150/26

Одной из особенностей жидкого водорода является возможность его расслоения при хранении на несколько температурных слоев. Давление в резервуаре при расслоении определяется температурой более теплого поверхностного слоя. Таким образом, расслоение сопровождается повышением давления, что опасно, поэтому допустимая длительность хранения жидкого водорода без сброса пара и газа сокращается. При перемешивании расслоение водорода устраняется. В этом случае трубу газосброса можно закрывать и выпускать пары только при установке резервуара в безопасном месте [693].

В жидком водороде могут накапливаться опасные твердые примеси кислорода. Причинами его попадания в резервуар могут быть неплотности в узлах арматуры, датчиках, ниппельных соединениях, а также несвоевременное закрытие вентилей, отсекающих резервуар от атмосферы во время эксплуатации, и нарушения герметизации при ремонтах. Кроме того, воз-

Можно неполная очистка системы от воздуха при ее подготовке к заполнению жидким водородом.

При соприкосновении воздуха с жидким водородом возможны его конденсация и затвердевание. Это очень опасно. Затвердевший воздух способен закупорить вентиляционные линии, что может привести к опасному повышению давления. При контакте воздуха с поверхностью, охлажденной ниже 82 К, в образующемся конденсате содержится примерно 52 % кислорода. Жидкий водород будет постепенно обогащаться кислородом, что может создать благоприятные условия для его возгорания и взрыва. Жидкий водород при хранении, перекачке и выполнении других технологических операций следует всячески предохранять от прямого соприкосновения с воздухом.

Меры безопасности при обращении с жидким водородом должны исключать возможность неконтролируемой его утечки, а также обеспечивать быструю эвакуацию просочившегося газа.

Для сооружений, расположенных на открытых площадках хранилищ жидкого водорода, могут быть рекомендованы следующие мероприятия:

1. В зоне проведения работ с жидким водородом необходимо иметь водяной душ, брандспойт или специальный резервуар с водой для смывания жидкого продукта с обрызганных им участков технологического оборудования.

2. Резервуары и цистерны для хранения жидкого продукта следует периодически, с интервалами в 1—2 года, очищать от твердых отложений (кислород, азот и т. п.) путем их размораживания [920]. Передавливать жидкий водород из одного резервуара в другой воздухом или азотом запрещено (во избежание накопления твердого продукта). Приемлемыми агентами для этой цели являются только газообразные водород и гелий.

3. Необходима тщательная проверка технологического оборудования на герметичность. Признаком утечки водорода из хранилищ или коммуникаций является образование инея на деталях оборудования. Проверку трубопроводов, хранилищ и другого оборудования на герметичность проводят при помощи водорода при рабочем (эксплуатационном) давлении. Поскольку молекула водорода очень мала, использование других газов для определения течи оборудования не имеет смысла, так как газонепроницаемость

Таблица 12.3. Минимально допустимые расстояния между объектами при хранении ¹⁾ жидкого водорода и кислорода в резервуарах

Источник опасности	Расстояние, м
Газгольдеры водородные, подземные емкости с углеводородными горючими	30
Горючие материалы ²⁾	60
Площадки для сжигания водорода, незащищенное электрооборудование, открытое пламя	60
Хранилища жидкого кислорода и трубопроводные коммуникации	60
Стенды для испытания двигателей	120

¹⁾ Объемам хранилища до 75; 75—445 и более 445 м³ соответствуют емкости с горючим 7,5; 12,0 и 23 м³. ²⁾ Сухая растительность, рабочие площадки, здания, дороги.

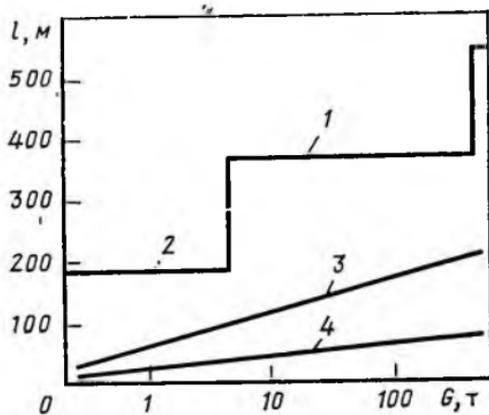


Рис. 12.2. Зависимость дистанции безопасности l для емкости, заполненной жидким водородом, от количества водорода в ней G :

1 — незащищенная зона; 2 — необитаемые строения, автомобильные и железные дороги; 3 — защищенная зона; 4 — расстояние между емкостями

оборудования для воздуха или азота еще не гарантирует газоплотности оборудования для водорода.

4. Предохранительные вентили следует отрегулировать таким образом, чтобы в случае неисправности вакуумной изоляции все выделяющиеся газы выводились из хранилища безопасно, для чего их собирают в коллектор и отводят через трубу для отходящих газов. Труба для отходящих газов должна быть рассчитана так, чтобы выходящий из нее водород нагревался выше температуры конденсации воздуха.

5. Вентили на входе и выводе жидкого водорода в резервуарах должны быть включены в систему дистанционного управления, чтобы в опасных ситуациях их можно было открывать или закрывать из безопасного места.

6. Защитные стены нельзя сооружать около резервуаров хранилищ. Для хорошей циркуляции газов резервуары следует устанавливать таким образом, чтобы они были открыты для доступа воздуха с возможно большего числа сторон.

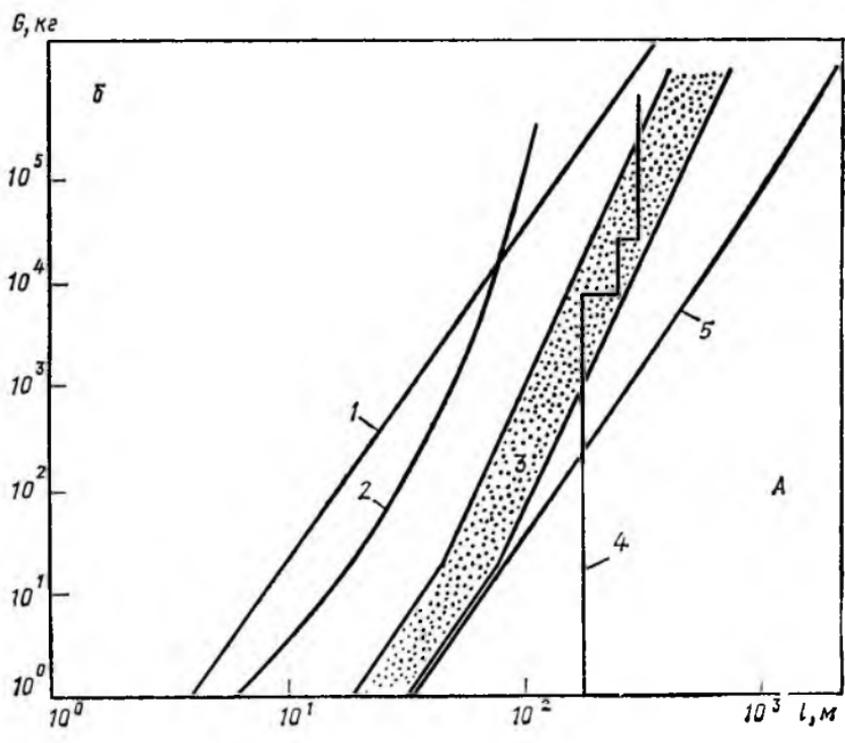
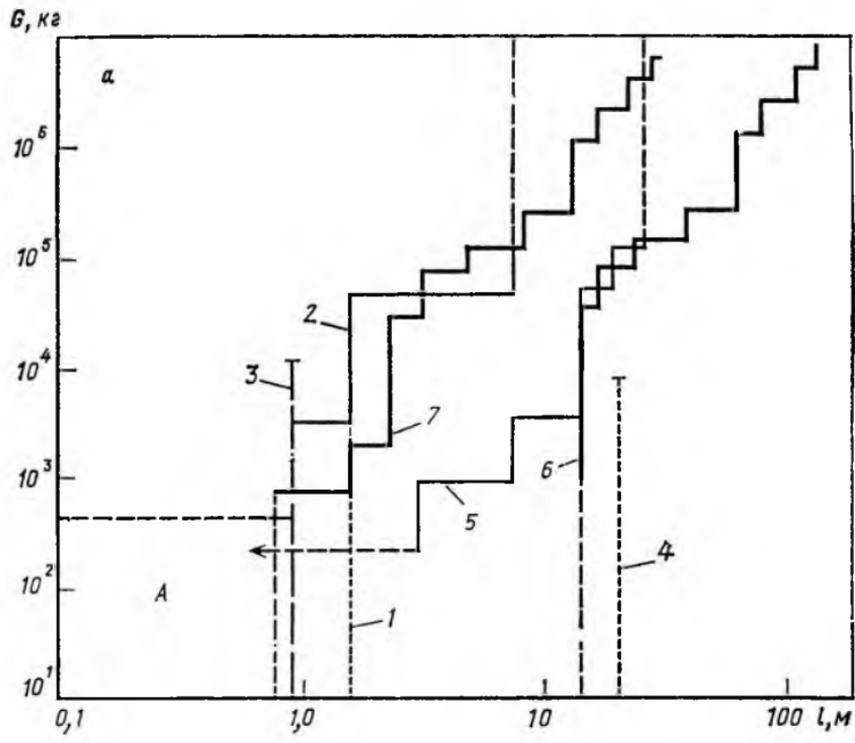
7. Зона возможной опасности вокруг резервуара в соответствии с инструкцией по технике безопасности должна быть обозначена, а еще лучше обнесена оградой.

Допускаемые расстояния при хранении жидкого водорода в резервуарах указаны в табл. 12.3 [709]. Выбор расстояний сделан с учетом соблюдения следующих условий: резервуары окружены кольцевым валом высотой 0,1—1,0 м с внутренней вместимостью, равной объему резервуара; площадки внутри кольца для уменьшения продолжительности горения выполняют из щебенки, имеющей развитую поверхность теплоотвода. Резервуары защищены водоподводящей системой или теплоизоляцией.

Безопасные расстояния от хранилищ жидкого водорода до населенных территорий представлены на рис. 12.2 [928]. Связь между запасами жидкого водорода и безопасными расстояниями при его хранении для незащищенного персонала представлена на рис. 12.3 [709]. Заштрихованная зона на

Рис. 12.3. Связь количества хранимого водорода G с безопасным расстоянием l :

a — для промышленных объектов хранения водорода, жидкого природного газа и газодина (в порядке возрастания емкости): 1 — сосуды Дьюара с водородом; 2 — контейнеры с ожиженным природным газом; 3 — небольшие наземные танки-хранилища газодина (минимальные расстояния); 4 — обитаемые дома (расстояние от хранилища H_2); 5 — обитаемые дома (расстояния от хранилища с СПГ); 6, 7 — обитаемые дома (расстояния от наземных хранилищ с ожиженным природным газом); b — для незащищенного персонала и объектов вблизи хранилищ жидкого водорода: A — расстояния для незащищенных обитаемых зданий, проезжих дорог и т. д.; 1 — шаровое пламя (радиус) горящего водорода; 2 — огонь, тепловое излучение (для обитаемых зданий); 3 — избыточное давление (при взрыве); 4 — огонь, осколки (для незащищенного персонала); 5 — осколки (для обитаемых зданий)



рисунке соответствует избыточному давлению, которое приводит к разрушению обычного оконного стекла.

На рис. 12.3 представлена связь между количеством хранимого водорода и безопасным расстоянием до различных объектов для промышленных условий хранения водорода, метана, бензина. В промышленности сложилась практика, по которой хранилища водорода располагаются на несколько больших расстояниях от обитаемых строений, чем хранилища с эквивалентным количеством ожиженного метана или бензина. В США предписываются следующие расстояния между хранилищами и другими сооружениями [108]: до огнестойких стен — 1,5 м; до всасывающих труб компрессоров — 25 м; до хранилищ жидких или газообразных горючих — 16 м; до хранилищ жидкого кислорода или других кислородвыделяющих материалов — 30 м; до горючих твердых материалов — 16 м; до очагов открытого горения (сварки) — 16 м; до расположения или возможного скопления людей — 25 м; до открытых дорог, железнодорожных сооружений — 8 м.

Жидкий водород часто хранят в сосудах Дьюара. Их изготавливают с вакуумным кожухом из углеродистой стали и внутренними сосудами из алюминия или нержавеющей стали. Безопасно и длительное время жидкий водород можно хранить в больших металлических сосудах Дьюара. Так как эти сосуды изготавливают из совместимой с водородом пластичной стали, то они обычно не подвержены серьезным разрушениям. Однако если поломка сосуда произошла, то она, как правило, сопровождается самовоспламенением водорода, и горение продолжается до тех пор, пока содержащее разрушенного сосуда не будет исчерпано. При этом соседние сосуды с водородом не подвергаются опасности, если их охлаждать водой или обложить песком.

12.7. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ ЕМКОСТЕЙ ЖИДКИМ ВОДОРОДОМ

На станциях наполнения емкостей (цистерн, резервуаров и т. п.) жидким водородом и площадках хранения водорода необходимо особенно строго соблюдать требования техники безопасности, к которым относятся следующие: 1) очистка и откачка емкостей до их заполнения водородом; 2) очистка устройств для наполнения после заливки емкостей; 3) автоматический контроль линий и клапанов системы заполнения для предотвращения выплесков жидкого водорода.

Перед заполнением емкости необходимо обезжирить при помощи различных растворителей и моющих средств, а затем высушить сухим воздухом. Особенно важно тщательно удалить весь кислород (воздух) или газообразный водород, который появляется в них после отогрева оборудования, требующего осмотра или ремонта. Существует ряд методов очистки емкостей до требуемой концентрации кислорода: продувка резервуара азотом небольшого давления (0,02—0,03 МПа); вакуумирование емкости, чтобы достигнуть при продувке азотом остаточной концентрации кислорода 1—2 % (об.); продувка емкости и его коммуникаций 5—8-кратным объемом газообразного азота. Далее азот и остаток кислорода удаляют продувкой газообразным водородом.

Перед приемом продукта емкость (резервуар) предварительно охлаждают, подавая в нее небольшие порции жидкого водорода [926, 927]. При

предварительном охлаждении тепло от металлической оболочки резервуара можно отводить жидким азотом вместо жидкого водорода, тогда охлаждение емкостей обойдется дешевле. Если оборудование проходило ремонт или вскрывалось, его следует подвергнуть холодной опрессовке, которую также можно проводить при испарении в резервуаре небольшого количества предварительно залитого в него жидкого азота. Тепловые потери в емкости можно определять только после полного охлаждения емкости, которое наступает лишь через 16—24 ч после заполнения ее жидким водородом. За это время испарение продукта доходит до постоянной эксплуатационной величины [103, 927].

При заполнении емкостей жидким водородом нужно иметь в виду, что линии и емкости подвергаются температурному сжатию и появляются градиенты напряжения по поверхности металла. При использовании больших цистерн существует проблема, состоящая в том, что дно цистерны охлаждается быстрее, чем ее верх. Это приводит к изгибу жидкостного контейнера. Поэтому наполнение следует производить осторожно. Необходимо предусмотреть возможность периодического пополнения цистерны как с жидким, так и с газообразным водородом.

Погружать в баки и цистерны с жидким водородом какие-либо предметы следует постепенно, чтобы свести к минимуму парообразование, а для извлечения предметов, погруженных в жидкий водород, следует использовать клещи из нескрящего материала. Необходимо учитывать, что пластичные и вязкие при обычных температурах материалы в среде жидкого водорода становятся хрупкими и легко разрушаются.

12.8. ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВАНИИ ВОДОРОДА

Проблема безопасного транспортирования водорода по магистральным и местным трубопроводам может рассматриваться как сходная с проблемами его хранения. С учетом большой поверхности трубопроводных линий, большого числа стыков и запорной аппаратуры на них утечки водорода могут оказаться весьма значительными. Естественно, проблема безопасности эксплуатации таких трубопроводов заслуживает особого внимания. Водород можно перекачивать и распределять по сети трубопроводов природного газа с заменой существующих вентилях на вентили, сконструированные специально для водорода. Необходимо лишь повышенное внимание к герметичности трубопроводов. Возможно применение водорода в смеси с природным газом. Если добавка водорода не превышает одной трети, то существенной переделки распределительной сети не потребуется.

Напомним, что ранее поставляемый городской газ содержал до 50% водорода, и его успешно использовали более чем в 100 городах Европы. Вблизи Парижа более 10 лет эксплуатируется хранилище для газа, содержащего более 50% водорода [931]. В Руре (Западная Германия) действует трубопровод водорода общей длиной 208 км. В США на побережье Мексиканского залива создана разветвленная система транспортирования водорода суммарной длиной 2000 км. Трубопроводы соединяют нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы, вырабатывающие и потребляющие водород [565]. Значительных аварий при эксплуатации этих водородопроводов не зафиксировано.

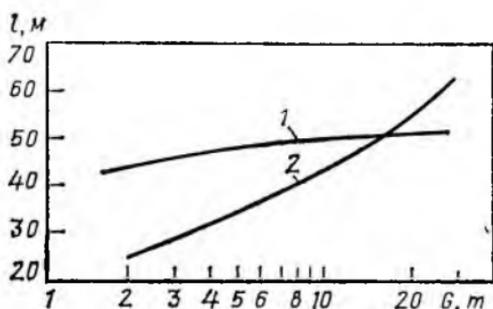
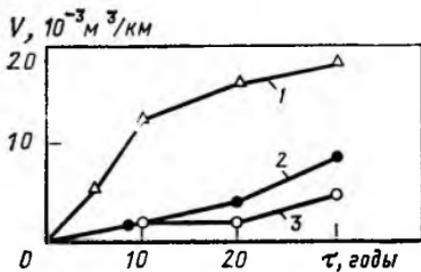


Рис. 12.4. Зависимость потерь газа V от продолжительности эксплуатации сооружения τ :

1—в соединениях труб; 2—на вводах газа в строение; 3—в стальных трубопроводах без катодной защиты

Рис. 12.5. Зависимость рекомендуемого безопасного расстояния для незащищенного персонала при пожаре l от емкости хранилища G :

1—выливание больших количеств водорода; 2—разрушение трубопровода

Разбавление водорода другими газами является одним из реальных путей снижения его взрывоопасности в системе распределения. Идеальный разбавитель должен увеличивать калорийность горючего и не давать при сжигании токсичных отходов. Если не прибегать к разбавлению, то можно организовать подачу водорода в концентрически расположенных трубах. Водород будет перекачиваться по центру трубы, а в межтрубном пространстве необходимо прокачивать под давлением газ-изолятор [565].

Как показывает практика, при транспортировании и распределении водорода трубопроводами не возникает никаких специальных проблем безопасности или внутренней коррозии трубопроводов. Что касается внешней коррозии труб, то в этом случае с хорошим эффектом используется катодная защита.

Обычные утечки газа при его распределении вызываются в основном неплотностями в соединениях труб и их незащищенностью. Так как величина утечки газа через неплотности и отверстия обратно пропорциональна вязкости газа, то при прочих равных условиях через отверстие определенной величины водорода протекает больше на 40 %, чем метана. Потери газа в газопроводах в зависимости от продолжительности эксплуатации представлены на рис. 12.4 [44].

Криогенные трубопроводы прокладывают в соответствии с определенными требованиями [744]. Например, неизолированные трубопроводы и оборудование, которые работают при температуре жидкого водорода, не следует монтировать над асфальтовыми покрытиями или другими горючими материалами. Это недопустимо в связи с возможным контактированием сконденсировавшегося жидкого воздуха, обогащенного кислородом, с горючими материалами. Трубопроводы рекомендуется изготавливать из полностью сваренной конструкционной нержавеющей стали, устойчивой к низким температурам. Особое внимание должно быть обращено на установку выпускных вентилей. Необходимо иметь в виду, что водород, выходящий из выпускных устройств с большой скоростью, может воспламениться.

В случае разрыва участка трубопровода, по которому транспортируется водород (1—600 кг/с), выброшенный в окружающую атмосферу водород

может детонировать в смеси с воздухом. Вследствие этого на случай аварийного разрыва трубопровода в системе должна быть предусмотрена аппаратура для отсечки подачи водорода с возможно меньшим временем срабатывания. Сила взрыва водорода в тротиловом эквиваленте C в случае разрыва трубопровода определяется соотношением

$$C = 10g_{H_2}\tau,$$

где C — кг ТНТ; g_{H_2} — расход водорода, кг/с; τ — время между разрывом трубопровода и отсечкой подачи, с.

Помимо взрыва при выбросе водорода опасная ситуация может возникнуть из-за пожара. Для того чтобы исключить непосредственное воздействие пламени на окружающие объекты, они должны быть удалены от взрывопожароопасных объектов. В добавление к сказанному выше отметим, что это расстояние должно быть не менее длины факела пламени.

Рекомендуемые безопасные расстояния для незащищенного персонала при пожаре в случае разрыва трубопровода или вылива большого количества жидкого водорода (по зарубежным данным) приведены на рис. 12.5.

Практика перевозки в США жидкого водорода по железным дорогам показывает, что в этом случае серьезные аварийные ситуации возникают чрезвычайно редко: 1 примерно на $2,5 \cdot 10^{10}$ м³ транспортируемого через страну продукта. При автомобильном транспортировании инциденты, которые приводят к несчастным случаям, еще реже: 1 на $(2,5-5) \cdot 10^{10}$ м³ [912]. Это хорошая надежность, которая, очевидно, будет еще улучшаться по мере совершенствования конструкций транспортных средств и их обслуживания в пути.

Баллоны со сжатым водородом могут вызывать опасность только при неверном с ними обращении. Если такой баллон упадет и при этом отломится его головка, то водород, выходящий из баллона сильной струей, загорится, и баллон превратится в реактивный снаряд, способный пробить бетонное перекрытие толщиной в 15 см. Баллоны с водородом при их использовании требуется тщательно закреплять в специальной кабине, а при транспортировании баллонов с водородом они должны иметь защитный колпачок.

12.9. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ГОРЮЧЕГО В ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ

Известно, что смесь жидкого и газообразного водорода в баке вполне инертна. Необходим воздух или чистый кислород, чтобы началась химическая реакция. Бак с водородом должен быть всегда надежно герметизирован. Наоборот, баки с углеводородным горючим в авиации или в автотранспорте всегда содержат смесь паров горючего и воздуха, которая характеризуется высокой способностью к воспламенению, а при соответствующих пропорциях углеводорода к воздуху — к взрыву. Требуется лишь искра, чтобы смесь воспламенилась или взорвалась. В табл. 12.4 дано сравнение водорода и керосина на основе требований безопасности [776].

За 16 лет выполнения программ исследования космического пространства не произошло каких-либо серьезных инцидентов, хотя были использованы миллионы литров жидкого водорода. За 10 лет эксплуатации

Таблица 12.4. Сравнение водорода и керосина на основе требований безопасности

Источник опасности	Эффект		Преимущество
	водород	керосин	
Выброс или утечка при транспортировании	Жидкий водород тяжелее воздуха, но быстро испаряется. Газообразный водород быстро рассеивается. Не загрязняет окружающую среду	Пары керосина тяжелее воздуха. При утечке жидкий керосин и его пары собираются в углублениях, низких местах территории, серьезно загрязняют окружающую местность	Водород
Воспламенение	Энергетический уровень, требуемый для воспламенения, низок, но температура воспламенения относительно высокая (858 К). Водород горит быстро, без дыма, без вредных выделений, с низкой излучательной способностью, что снижает радиационный нагрев	Трудно воспламеняется, но температура воспламенения низкая (535 К). Сгорает медленно, но излучение пламени на 1—2 порядка больше, чем у водорода, что приводит к значительному нагреванию окружающих конструкций и потере их прочности. Сгорает с большими выделениями вредных (в том числе токсичных) продуктов (CO, CO ₂ , твердый углерод и др.) Жидкий керосин раздражает кожу. Пары керосина токсичны (максимально допустимая концентрация 0,05 %)	Водород
Воздействие на человека	Небольшие количества жидкого водорода при контакте с кожей немедленно испаряются без последствий для человека. Большое количество замораживает ткань с результатом, подобным тяжелому ожогу. Пары водорода без запаха, нетоксичны	Жидкий керосин раздражает кожу. Пары керосина токсичны (максимально допустимая концентрация 0,05 %)	Водород
Загрязнение горючего	Жидкий водород свободен от примесей	Керосин сильно загрязнен органическими и неорганическими веществами	Водород
Коррозионная активность	Некоррозионноактивен, но вызывает хрупкость некоторых металлов	Коррозионноактивен по отношению к некоторым металлам	Водород
Детонационное горение	Низкое	Низкое	Нет преимуществ
Повышение температуры при хранении	Температура кипения жидкого водорода 20,38 К. Давление пара при повышении температуры быстро растет, приводя к потере продукта или к необходимости нового охлаждения	Небольшое повышение объема жидкости	Керосин
Проницаемость через материалы	Вследствие малого размера молекулы имеет высокую проницаемость	Обладает сравнительно малой проницаемостью	Керосин

Таблица 12.5. Токсикологические свойства и воспламеняемость некоторых гидридов [732]

Гидрид	Воспламеняемость Физиологическое действие
LiH	В мелкораздробленном состоянии самовозгорается в воздухе. Взрывоопасен. Пыль гидрида раздражает слизистые оболочки носа и горла, раздражает кожу
NaH	Воспламеняется во влажном воздухе. Пыль гидрида раздражает слизистые оболочки носа и горла, действует на кожу
KH	Воспламеняется во влажном воздухе
MgH ₂	Свежеполученный гидрид воспламеняется на воздухе
CaH ₂	Мелкодисперсные порошки воспламеняются на воздухе. В виде пыли действуют на слизистую оболочку носа
CeH	Воспламеняется в компактном и особенно в мелкодисперсном состоянии
UH ₃	Свежеприготовленный мелкий порошок гидрида загорается на воздухе при комнатной температуре. Пирофорность подавляется парами летучих органических растворителей
ZrH ₂	Тонкие порошки (<10 мкм) загораются на воздухе при комнатной температуре, порошки крупностью 100—150 мкм воспламеняются при температуре 470 К. Компактный гидрид устойчив на воздухе

хранилищ жидкого водорода в Неваде при участии 200 человек также не было серьезных происшествий. Это может служить достаточным основанием для повседневного безопасного использования водорода на транспорте.

Водород имеет отрицательный джоуль-томсоновский эффект: он нагревается при расширении. В чистых условиях эксперимента при внезапном расширении (прорыв мембраны) воспламенения водорода не происходит. Однако на практике водород воспламеняется; это происходит под влиянием содержащихся в окружающем воздухе пылевидных частиц или частиц оксидов железа (ржавчина), которые при истечении водорода служат источником электрических разрядов, приводящих к воспламенению водорода.

В случае повреждения сосуда, в котором хранится гидрид металла, необходимо удалить от него источники тепловыделений, которые могут привести к термическому разложению его. Это следует учитывать при использовании гидридов на транспорте. Данные о воспламеняемости и токсичности некоторых гидридов металлов приведены в табл. 12.5.

С точки зрения техники безопасности основной проблемой при использовании водорода на транспорте является предохранение от повреждения водородных баков в процессе их заполнения и долговременной стоянки, в особенности в гаражах, ангарах. Самодетельный ремонт и заполнение водородных баков автомобилей, самолетов и других транспортных средств должен быть полностью исключен.

12.10. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДОРОДА В БЫТУ

Системы использования водорода в быту можно сравнить с современными системами использования природного и городского газа. Вследствие более жестких условий безопасности для водорода, потребуются дополнительные меры контроля и вентиляции.

Часто указывают на удушающие свойства водорода при изменении состава воздуха в связи с утечками водорода в замкнутое пространство. Опыт, однако, показывает, что благодаря усиленной вентиляции для уменьшения риска взрыва риск от удушения всегда меньше, чем опасность воспламенения в ограниченном объеме. В США ежегодно происходит 1000 случаев отравления оксидом углерода с летальным исходом [921] из-за неполного сгорания природного газа и других ископаемых горючих, используемых в быту и на транспорте; по сравнению с этим опасность от удушающих свойств водорода ничтожна.

При газоснабжении населения водородом необходимо использовать одоранты.

12.11. ОБЩАЯ СИСТЕМА МЕР БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

Меры безопасности при производстве водорода подразделяют на две группы: меры, связанные с конструкцией аппаратуры, и меры, связанные с созданием основных устройств, обеспечивающих безопасность работ с водородом.

В случае истечения жидкого или газообразного водорода достаточна вентиляция или смешение с инертным газом (азот или диоксид углерода). Должно обеспечиваться смешение водорода и воздуха таким образом, чтобы концентрация водорода быстро падала ниже нижнего концентрационного предела воспламенения. Выпускаемый из сосудов водород следует сжигать либо в «каталитических» горелках, если скорости потока малы, или в специальных, далеко расположенных устройствах в случае высоких скоростей потока.

Обнаружение утечек водорода необходимо для принятия начальных мер безопасности, таких, как закрытие линий и включение дополнительной вентиляции. Выпуск детекторов, основанных на каталитическом горении, масс-спектрометрии и электрохимических процессах в настоящее время промышленностью освоен. Новые разработки типа ультразвуковой зондовой аппаратуры могут стать достаточно дешевыми при увеличении объемов производства. Для полноты системы безопасности требуется также детектирование водородного пламени. Пока предпочтение отдается ультрафиолетовым детекторам пламени, но необходимы дополнительные исследования и разработки более экономичных и надежных систем. Использование одорирующих веществ и окрашенного пламени снижает требования к детекторам для бытового применения водорода.

Помимо указанных первичных мер, вторичной мерой является исключение источников воспламенения. Эта мера включает применение взрывобезопасной электроаппаратуры, использование искробезопасных инструментов, предотвращение статических разрядов соответствующим заземлением, использованием ограничителей пламени и отсутствие нагретых поверхностей. При разработке всех этих мер следует всегда помнить о малой энергии воспламенения смесей водород — воздух, а также о том, что пламя водорода бесцветно и может возникнуть трудность в определении момента его возникновения и направления распространения.

Установки для производства водорода эксплуатируются в соответствии с правилами безопасности [932] и правилами эксплуатации сосудов, работающих под давлением [933].

В производственных условиях горящий водород тушат водой, азотом или водяным паром. Небольшие очаги пожара можно тушить при помощи углекислотных огнетушителей. Для тушения можно использовать пары, содержащие азот или бикарбонат калия [935].

Необходимо помнить, что реакция водорода с фтором сопровождается взрывом. Контакт жидкого водорода с жидким кислородом может также сопровождаться взрывом [709]. Для предотвращения взрыва или пожара на установках по получению или использованию водорода необходимо перед подачей водорода в любой участок системы или при его освобождении пропустить этот участок инертным газом. Следует твердо помнить, что аппаратура и коммуникации, заполненные водородом или богатыми водородом смесями, длительное время после удаления газа выделяют адсорбированный поверхностью водород. Поэтому ремонт и сварку аппаратуры, работавшей в атмосфере газа с высоким содержанием водорода, следует проводить лишь после длительной вентиляции.

Недопустимо резкое дросселирование водорода высокого давления в атмосферу (например, при остановке компрессора, аварийном сбрасывании через предохранительные клапаны и т. п.), так как возможно образование горючей смеси. Во всех случаях работы с водородом должно обеспечиваться отсутствие в рабочих помещениях источников зажигания и искрения; электрические устройства должны быть во взрывобезопасном исполнении, защищены от накопления статического электричества. Оборудование должно быть заземлено. Необходимо помнить, что резервуары, имеющие резиновые ролики, шины, могут накапливать заряд, поэтому их также заземляют. Одежда из нейлона, терилена или подобных материалов, а также обувь на резиновой подошве могут быть источниками опасности. Заряды статического электричества, которое накапливается на одежде из синтетической ткани, достаточны, чтобы поджечь водород.

Следует иметь в виду высокую восстанавливающую способность водорода по отношению к оксидам металлов, например, при повышенной температуре может образоваться пиррофорное железо, которое может способствовать возгоранию водорода.

Производственные помещения, где выполняются работы с водородом, должны быть снабжены газоанализаторами с устройством световой и звуковой сигнализации, срабатывающими при содержании водорода в воздухе помещений не более 10 % от его нижнего концентрационного предела воспламенения (0,4 % (об.)). При содержании водорода в воздухе производственных помещений выше 25 % от нижнего предела воспламенения (1 % (об.)) по показанию автоматического газоанализатора технологическое оборудование, расположенное в данном помещении, должно быть немедленно остановлено. Пуск компрессора для сжатия водорода (для наполнения баллонов и др.) разрешается при чистоте водорода не менее 99,7 %.

Еще раз подчеркнем важность соблюдения следующих мер безопасности на установках по ожижению водорода, расположенных в замкнутых помещениях: 1) электрические устройства должны быть сделаны во взрывобезопасном исполнении; 2) должно быть обеспечено заземление всех ком-

пленентов установки общим заземляющим проводом; 3) половой настил не должен накапливать статического электричества; 4) хорошая вентиляция помещения должна быть выполнена с таким расчетом, чтобы была обеспечена возможность подвода воздуха на уровне земли и возможность отвода газа на самом высоком уровне помещения; 5) необходимо работать только с искробезопасным бронзовым инструментом; 6) аналитический контроль воздушной атмосферы должен выполняться таким образом, чтобы в случае возникновения опасных концентраций водорода подавались соответствующие аварийные сигналы и включалась дополнительная вентиляция; 7) отходящие водородсодержащие газы (например, из предохранительных клапанов) следует отводить через соответствующий газосборный коллектор и выбрасывать в атмосферу выше конька крыши помещения; 8) трубопроводы для жидкого водорода должны иметь компенсаторы, а емкости — предохранительные клапаны (дыхательные) при минимальном числе фланцевых соединений. Запрещается перекачивать и хранить жидкий водород по нетеплоизолированным трубам в нетеплоизолированные хранилища.

12.12. ТРЕБОВАНИЯ К ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ПОМЕЩЕНИЯМ

Все здания и сооружения, связанные с хранением и использованием газообразного и жидкого водорода, должны быть одноэтажными и не иметь чердаков и подвалов. Только для лабораторий допускается работа с небольшими количествами водорода на верхнем этаже здания. Приточно-вытяжная вентиляция должна обеспечивать содержание водорода в рабочем помещении не более 10 % от нижнего концентрационного предела воспламенения.

Осветительная аппаратура используется только во взрывозащищенном исполнении. В производственных помещениях должен производиться непрерывный контроль содержания водорода в воздухе при помощи постоянно действующих автоматических газоанализаторов, которые должны быть связаны со световой и звуковой сигнализацией, срабатывающей при достижении 10 %-ной концентрации водорода от нижнего предела распространения пламени. Система связи и сигнализации должна удовлетворять требованиям правил устройства электроустановок [936].

Контрольно-измерительная аппаратура должна быть во взрывобезопасном исполнении. Системы и аппаратура с водородом должны находиться под избыточным давлением водорода во избежание подсоса воздуха из внешней среды или других газов из смежных систем, иметь сильфонное уплотнение.

Все операции по передавливанию жидкого водорода из одной емкости в другую или в рабочие емкости следует производить газообразным водородом или гелием высокой чистоты. Все инструменты должны быть из материалов, не дающих искры при соударении; нельзя использовать нагретые тела (выше 520 К).

Особо строго должны соблюдаться правила обращения с открытым огнем. При загорании жидкого и газообразного водорода в помещении рекомендуется дать возможность гореть водороду под контролем до тех пор, пока не будет перекрыт его доступ к очагу пожара. Одновременно прини-

маются меры, предотвращающие распространение огня на соседнее оборудование.

В случае крупных аварийных проливов жидкого или утечек газообразного водорода к очагу горения в открытом пространстве нецелесообразно производить тушение горящего водорода. В этом случае рекомендуется защищать окружающие объекты от непосредственного воздействия пламени.

Нормы и необходимое количество первичных средств пожаротушения определяются в соответствии с действующими правилами [937]. Для локального тушения загоревшегося водорода рекомендуется использовать жидкий и газообразный азот, диоксид углерода, распыленную воду или водяной пар.

Наиболее пожароопасные производственные помещения рекомендуется оборудовать стационарными установками для объемного пожаротушения и предупреждения взрывов [934]. Помещения должны быть оборудованы звуковой и световой сигнализацией, срабатывающей при возникновении аварийной ситуации. Работы в газоопасных местах следует производить в соответствии с действующим положением [938].

Во взрывоопасных помещениях, а также в помещениях, где возможно выделение водорода, не разрешается использовать спецодежду, изготовленную из материалов, накапливающих электрические заряды.

Строительные сооружения должны быть защищены от статического электричества согласно правилам безопасности при производстве, хранении и работе с водородом и правилам защиты от статического электричества в производствах химической промышленности [939, 942].

Для отвода статического электричества, накапливающегося на обслуживающем персонале, используют электропроводящие полы или заземленные зоны, площадки, поручни и т. п. Молниезащитные устройства следует выполнять в соответствии с требованиями [940].

На каждом предприятии, имеющем объекты, на которых ведут работы с водородом, должна быть газоспасательная станция (пункт), основная задача которой — организация и проведение профилактической работы по предупреждению аварий и созданию условий для успешной их ликвидации в соответствии с действующей инструкцией [941].

12.13. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Получение, транспортирование, хранение и использование водорода требуют соответствующей подготовки персонала, интенсивных и дорогостоящих мер, гарантирующих безопасность, включающих и подготовку населения, пользующегося водородом (газоснабжение, отопление и пр.). Это необходимо учитывать при определении общей экономики водородной технологии.

При соблюдении соответствующих технических условий, как показывает пример американской космической программы, с водородом можно обращаться и хранить его в условиях практически полной безопасности или, во всяком случае, с пренебрежимо малым риском для обслуживающего персонала. Преимущества, достигаемые при этом, так велики, что высокая стоимость средств безопасности вполне окупается.

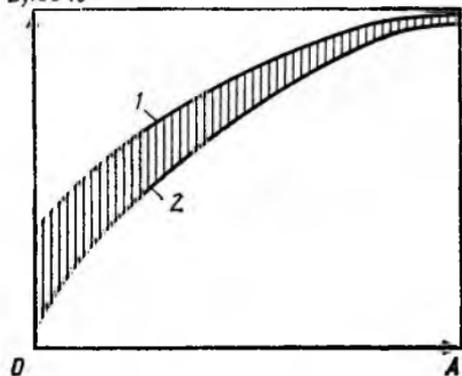
$B, 100\%$ 

Рис. 12.6. Связь между безопасностью (вероятностью несчастного случая) B и расходами (A — усилиями) для ее обеспечения A :

1 — оптимум; 2 — неэффективность применяемых средств

С водородом можно работать на том же уровне безопасности, что и с другими горючими, однако для этого требуются дополнительные расходы. Степень риска использования водорода, т.е. вероятность несчастного случая при работе с водородом,

является производной от расходующих средств и усилий и достигаемой при этом степени безопасности. На рис. 12.6 [928] представлена картина качественной связи между расходами и безопасностью при работе с водородом. В объем расходов входят не только стоимость устройств для обеспечения безопасности, но и расходы на обучение персонала, составление инструкции по обслуживанию.

Можно с некоторым приближением определить круг лиц, которые могут столкнуться с водородом в процессе производственной деятельности или в бытовых условиях. На этот вопрос с чисто качественной стороны отвечает табл. 12.6 [928]. Неограниченное количество потребителей и контактирующих лиц существует в области бытового применения водорода и автомобильного транспорта. Здесь придется иметь дело с неспециалистами, и поэтому все существующие меры обеспечения безопасного обращения с водородом должны быть использованы.

Большое количество лиц, занятых обслуживанием магистральных трубопроводов и распределительных сетей, которые снабжают потребителей водородом, а также участки заправки автомобилей или самолетов, будут иметь дело с водородом, хотя само технологическое управление водородной системой в основном выполняется ограниченным обученным персоналом.

Требуют повышенного внимания также различные над- и подземные резервуары для регионального и локального хранения водорода, поскольку они часто расположены в населенных районах.

Все другие области использования водорода связаны с устройствами на промышленной основе, которые обычно изолированы и управляются в строгом соответствии с требованиями техники безопасности. Многие из проблем техники безопасности в водородной технологии можно рассматривать как разрешенные. Они решены в таких областях, как синтез аммиака, гидрирование углеводородов, космонавтика. Решение проблем обеспечения безопасности необходимо сконцентрировать на областях, в которые вовлечено наибольшее число людей. Существенным моментом данной проблемы является тот факт, что с этим продуктом сталкиваются неспециалисты, которые часто не понимают специфики водорода и не учитывают возможных источников опасности. Поэтому первой ступенью к широкому использованию водородной технологии является обучение населения правилам пользования им. Обучение населения следует начать задолго до того, как

Таблица 12.6. Области водородной технологии и объем контактов с людьми, включая циклы потребления [928]

Области контакта людей с водородом	Объем контактов ¹⁾
Производство водорода:	
из воды	м
из ископаемого горючего	с
Хранилища водорода:	
подземные резервуары	б
надземные резервуары	б
подводные	м
Средства транспортирования водорода:	
магистральные трубопроводы	б
резервуары	с
баллоны, дьюары	б
Средства распределения водорода:	
трубопроводная система	б
устройства для наполнения	б
Области использования водорода:	
получение электричества	с
химическая технология	с
металлургия	с
обогрев промышленный	с
коммунальное хозяйство (централизованное)	с
бытовое домашнее хозяйство	о. б.
Транспорт	
автомобильный	
личный	о. б.
общественный	б
железнодорожный	с
водный	с
космический	м

1) м — малый; с — средний; б — большой; о. б. — очень большой.

появятся первые бытовые горелки на водороде и до того, как появятся водородные транспортные средства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кирилин В. А.//Вестник АН СССР. 1975. № 2. С. 5—12. 2. Chem. a Eng. News 1972. V. 50. P. 14—17. 3. Leahn Cr.//Petrol Si gasa. 1972. V. 23. № 1. P. 53—55 4. Rysselberg M.//L'Hydrogene et ses perspectives. Liege. 15—18 novembre 1976 P. 17 5. Беркович И.//Инженер-нефтяник. 1971. № 6. С. 109—112 6. Gregori D. P., Wurm J.//7th Intersoc Energy Convers. Eng. Conf San-Diego 1972. P 1329—1334. 7. Elliot M. A., Jurner N. C. Paper presented at the American Chemical Society Division of Non-Fossil Fuels. Boston. April 1972 8. Science 1972. V. 178 № 4063. P. 849—852. 9. Swiss M.//Energy Int. 1974. V. 11. № 2. P. 25—27. 10. Кирилин В. А.//Коммунист. 1975 № 1. С. 43—52.

11. Бачинский А. А., Лаврененко К. Д.//Теплоэнергетика. 1975 № 2. С. 2—7 12. Инженер-нефтяник. 1971. № 12. С. 3. 13. Инженер-нефтяник. 1972. № 7—8. С. 120 14. Мельников Н. В. Минеральное топливо. М.: Недра. 1971. 250 с. 15. Hiller H.//Erdöl u. Kohle. 1975. Bd. 28. № 2. S. 74—80. 16. Ziegler A.//G W. F — gas/erdgas 1977 Bd. 118. № 4. S. 146—153. 17. Трофимчук А. А., Черский Н. В., Царев В. П.//Природа. 1979. № 1. С. 18—27. 18. Бишоф Ф. Г.//Мировое энергоснабжение в конце 1978 г. Глюккауф. 1979 № 4. С. 34—40. 19. Жаворонков Н. М.//ЖВХО им. Д. И Менделеева. 1982. Т. 27. № 2. С. 78—94 20. Мелентьев Л. А. Системные исследования в энергетике. М.: Наука. 1983 451 с.

21. Горшков В. Г., Дольник В. Р.//Успехи физических наук. 1980. Т 131. № 3. С. 441—478. 22. Мазор Ю. Р., Матвеев А. К.//Природа. 1977. № 11. С. 61—71. 23. Бачинский А. А., Лаврененко К. Д.//Теплоэнергетика 1978. № 3 С. 2—8. 24. Панвани Д. В., Рейдер А. М.//Химия и переработка углеводородов. 1978 № 4 С. 27—33. 25. Макогон Ю. Ф.//Химия и жизнь. 1981. № 6 С. 20—25. 26. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра. 1974 250 с. 27. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М. Химия. 1980. 250 с. 28. Carpetis C.//Int. J. Hydrogen Energy. 1982. V. 7. № 1 P 61—77, 191—203 29. Топливо-энергетический комплекс промышленно-развитых капиталистических и развивающихся стран. М.: Недра. 1984. 250 с 30. Корякин Ю. И.//Теплоэнергетика 1975 № 2. С. 712.

31. Хёфель В., Манн А.//Атомная техника за рубежом. 1976. № 3. С. 1—13. 32. Ziegler A.//GWF. Gas-Erdgas 1977. V. 118. № 4. P. 146—153. 33. Энергетика мира. М.: Энергия. 1976. 250 с. 34. Маккетта Дж. Д., Вол Ю. Д.//Нефть, газ и нефтехимия. 1980 № 7. С. 92—95. 35. Scharle W I.//Trans Inst. Chem. Eng. 1965 V. 43. № 1. P. 16—19. 36. Chem. Eng. 1980. V. 87. № 11. P 27. 37. Bischoff G.//Braunkohle. 1978. V. 30. № 1—2. P. 3—10. 38. Крапчин И. П.//Химия твердого топлива. 1977. № 3 С. 4—10. 39. Тельдеши Ю., Лесны Ю. Мир ищет энергию. М.: Мир. 1981. 438 с. 40. Астахов А. С.//Энергетика и топливо 1979. № 6. С. 34—47.

41. Бабаев Н. С., Демин В. Ф., Степанчиков В. И.//Природа. 1978. № 10. С. 3—16. 42. Желудев И. С.//Атомная техника за рубежом. 1972. № 4. С. 3—9 43. Chem. Eng. 1973 № 9 P 608 44. Thissen H. G.//Ber. Komforschungsanlage. 1974. Bd 1093 S 25. 45. Легасов В. А., Кузьмин И. Н.//Природа. 1981. № 2. С. 8—23. 46. Петросяни А. М.//Природа. 1984. № 8. С. 56—64 47. Рут Д.//Химия и переработка углеводородов. 1978. № 5. С. 54—61. 48. Winaker K.//Chemie Ing. Technik. 1973. V. 43 № 1—2. P. 1—10. 49. Атомная техника за рубежом. 1973. № 2. С. 3—7. 50. Барченков П. А.//Атомная техника за рубежом. 1971. № 1. С. 3—8.

51. Александров А. П. и др.//Атомная энергия 1977. Т. 43. № 6 С. 427—432 52. Атомная техника за рубежом. 1974 № 5 С. 10. 53. Абалин С. С., Новиков В. М., Прусаков В. Н.//Атомно-водородная энергетика и технология М.: Атомиздат 1978. Вып 1. С. 126—133. 54. Abalin S. S., Ingatuyev B. B., Novikov V. M., Prusan V. N.//Atomkernergie — Kerntechnik.

1981 V 38. P. 21—23. 55. Проценко А. Н., Белоусов И. Г.//Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат. 1980. Вып. 3. С. 5—57. 56. Доллежалъ Н. А., Мелентьев Л. А.//Вестник АН СССР. 1976. № 11. С. 56—61. 57. Красновский А. А.//Вестник АН СССР. 1979. № 1. С. 83—96. 58. Правда. № 176. 1975. 25 июня. 59. Hafel W., Sassin W.//A Future Energy Scenarie. X World Energy Conference. Istambul. Turkey. 1977. 60. Семенов Н. Н., Замараев К. В.//Правда. № 105. 1980. 14 апреля.

61. Селин И. П. Изотопы: Справочные таблицы. М.: Наука. 1970. 123 с. 62. Иоффе В. Б. Основы производства водорода. Л.: Гостоптехиздат. 1960. 430 с. 63. Balaceanu J. C.//Rev. Inst. Franc. Petrole. 1974. V. 29. № 3. P. 291—304. 64. Бейкер Б. Г. Сб.: Химия окружающей среды. М.: Химия. 1982. 250 с. 65. Химия и жизнь. 1972. № 2. С. 10. 66. Ковда В. А.//Вестник АН СССР. 1973 № 9. С. 16—27. 67. Сидднки А. А.//Переработка углеводородов. 1967. № 10. С. 12—17. 68. Чернышев А. К., Заичко Н. Д. Очистка газов от окислов азота. М.: НИИТЭХИМ. 1974. 250 с. 69. Стырикович М. А. и др.//Теплоэнергетика. 1976. № 9. С. 26—32. 70. Bach W.//Int. J. Hydrogen Energy. 1981. V. 6. P. 185—201.

71. Локтев С. М.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25. № 5. С. 536—543. 72. Природа. 1982. № 4. С. 115. 73. Добродеев О. П.//Природа. 1975 № 6. С. 67—71. 74. Epstein S.//Science. 1970. V. 168. P. 1570. 75. Смирнов Б. М.//Природа. 1977. № 4. С. 10—19. 76. Marchetti C.//The Journal of the Brit. Nuck Energy Society. 1974. № 4. P. 350—359. 77. Escher W. J. D.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983 V. 8. № 7. P. 479. 78. Wische W. E., Salzane F. I., Hoffman K. C.//Intersoc. Energ. Conv. Eng. Confer. San-Diego. 1972. P. 1366—1374. (В дальнейшем 7th I.E.C.E.C...). 79. Легасов В. А.//Коммунист. 1976. № 1. С. 72—74. 80. Инженер-нефтяник. 1975. Апрель. С. 52—53.

81. Легасов В. А.//Природа. 1977. № 3. С. 3—17. 82. Quakernaat J., Takens W.//Gas Wärme international. 1976. № 5. P. 249—255. 83. Wische W. E., Sheehan T. V., Hoffman K. C.//Intersoc. Energy Conv. Eng. Confer. Boston 1971. 84. Кротков Ф. Г.//Природа. 1975. № 5. С. 63—69. 85. Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие. М.: Мир. 1983. 400 с. 86. Киконн И. К., Новиков В. М.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 4. С. 77—82. 87. Справочник химика. Т. 1, 2, 3. М.: Госхимиздат. 1982, 1983, 1984. 88. Гарди А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 89. Эммануэль Н.//Правда. 1984. 10 сентября. 90. Равич М. Б. Газ и его применение. М.: Наука. 1974.

91. Котте. Справочник. Т. 1. М.: Госмаштехиздат. 1934. 92. Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г. Введение в водородную энергетику. М.: Энергоатомиздат. 1984. 264 с. 93. Свойства жидкого и твердого водорода. ГСССД. Сер. Справочные обзоры. 1969. № 1. 135 с. 94. Rober A. M., Weber L. A., Goodwin R. D.//NBS Monograf. 1965. № 64. P. 25. 95. Malyschenke S. P.//Equation of State and Thermodynamic Properties of Liquid Parahydrogen. In. Proc. 5th Symp. on Thermophys. Proc. ASME. 1970. P. 262—273. 96. Варгафтик Н. Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. М.: Наука. 1978. 250 с. 97. Паушкин Я. М. Химия реактивных топлив. М.: АН СССР. 1962. 436 с. 98. Кемпбел Дж. Современная общая химия. М.: Мир. 1975. Т. 1. 349 с. 99. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир. 1966. Т. 1—2. 802 с. 100. Малков М. П., Зельдович А. Г., Фрадков А. Б., Данилов И. Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М.: Госатомиздат. 1961. 250 с.

101. Фаркас А. Орто-водород, пара-водород и тяжелый водород М.: ОНТИ, 1936. 250 с. 102. Zabetakis M. G.//Adv. Cryog Eng. 1961. V. 6 № 2. P. 185—191. 103. Гельперин И. И., Ильинский А. А., Алмазов О. А., Адугин И. А. Жидкий водород. М.: Химия. 1980. 225 с. 104. Wooley H. W., Scott R. B., Brickwedde F. G.//J. Res. NBS. 1948. V. 41. № 5. P. 379—475.

105. Frauenfelder R., Heifich F., Olin J. B.//Helv. Phys Acta 1965 V 38. № 3 P 279—298 106. Scott R. B., Brickwedde F. G., Urey H. C., Wahl M. H.//J. Chem Phys. 1934. V. 2. № 8. P. 454—464. 107. Larsen A. H., Simon F. E., Swenson S. A.//Rev. Sci Instr. 1948. V. 19. P. 266. 108. Bleichschmidt H.//Kölle. 1976. № 9. P. 357—358, 362—363 109. Подгорный А. Н., Варшавский И. Л. Водород — топливо будущего. Киев.: Наукова думка. 1978. 132 с. 110. Hoge H. J. Lassiter L. W.//J. Res NBS. 1951. V. 47. P. 75. (См. также источник 132)

111. Keller C. Chemiker Zeitung. 1977 V 101 № 5 P 223—240. 112. Рожков И. В., Алмазов О. А., Ильинский А. А. Получение жидкого водорода М.: Химия. 1967. 199 с. 133. Streett W. B., Sonntag R. E., Wylenvan G. I.//J. Chem. Phys. 1964 V. 40 P. 1390. 114. Smith S. R.//Ph. D. Thesis Ohio State Univ. 1952 115. Roelling L. O., Giese G.//J. Chem. Phys. 1962. V 37. P. 111. 116. The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 40. № 5. P 1390. 117. Sonntag R. E., Wylenvan G. I., Grain R. W.//J. Chem Phys. 1964. P. 41. 118. J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 1. P. 114—116. 119. Weil I., Petit P.//Bull. Inst. Intern. Froid. 1958. Annexe I. P. 271. 120. Малков М. П., Данилов М. Б., Зельдович А. Г., Фрадков А. Б. Справочник по физико-технологическим основам глубокого охлаждения М. — Л.: Госэнергоиздат. 1963. 416 с

121. Гальперин И. И., Зеликсон Г. М., Рапопорт Л. Л. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. М.: Госхимиздат. 1963. 250 с. 122. Omar M. H., Dokoupil L.//Physica. 1962. V. 28. P. 33. 123. Maimoni A.//A. J. Ch. E. Journ. 1961. V. 7. P. 371. 124. Omar M. H., Dokoupil L.//Physica. 1962. V. 28. P. 472. 125. McKinley G., Brewer J., Wang E. S.//J. Adv. Cry. Engng. 1962 № 7. P. 114. 126. Химия. Справочное руководство Л.: Химия. 1975. 127. J Amer Chem. Soc 1955 V. 77 № 22. P. 5806—5808 128. Смольский Б. М., Пашина Н. М. Водород. Основные свойства, производство и хранение. Минск. 1981. 250 с 129. Верещагин Л. Ф., Архипов Р. Г.//Природа. 1972 № 3. С 9—12. 130. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А.//Возможность перехода водорода в металлическое состояние ЖТФ. 1975. Т. 21 № 3. С. 190—193.

131. Tkachenko E. A., Holleran E. M., Moses R. A.//Cryogenics. 1964. № 4. P 12. 132. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочник/Под ред. Б. Н. Есельсона и др. М.: Изд-во стандартов. 1969. 136 с. 133. Справочник химика. М.: Госхимиздат. 1969. 135 с. 134. Свойства конденсированных фаз водорода и кислорода. Справочник. Киев: Наукова думка. 1984. 240 с. 135. Harrison N., Fite W. L., Guthrie G. L.//Chemical reactions using modulated free radical beams. The vapour pressure of solid hydrogen in the temperature range from 4,7 degree K to 11,1 degree K. Find. Rept. General Dynamics Corp General Atomic Div. 1962. № A FOSK-2357. P. 11. 136. Кечин В. В. и др. ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2194—2197. 137. Mills R. L., Grilly E. R.//Phys. Rev. 1955. V. 99. № 2. P. 480—486. 138. Mills R. L., Grilly E. R.//Ibid 1956 V. 101. № 4. P. 1246—1250. 139. Некрасов Б. М. Основы общей химии. Т. 1, 2, 3. М.: Химия. 1965—1970. 140. Боровик Е. С., Гришин С. Ф., Гришина Е. Я.//ЖТФ. 1960. Т. 30 № 5. С 539—545.

141. Mullins J. C., Ziegler W. T., Kirk B. S.//Adv. Cryog. Eng. 1963. V. 8. P. 116—125. 142. Roder H. M., et al.//Survey of the properties of the hydrogen isotopes below their critical temperature. NBS Techn Note № 641. 1973. US Dept of Commence Publ. Boulder Colorade P. 141. 143. Dwyer R. F., Cook G. A., Berwaldt O. E., Newins H. E.//J Chem Phys. 1965. V. 43 P. 801. 144. Cook L. A., Dwyer R. F., Berwaldt O. E., Newins H. E.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1313 145. Megaw H. D.//Phil. Mag. 1939 V. 28. P. 129. 146. Stewart J. W.//J. Phys Chem. Solids. 1956. V. 1. P. 146. 147. Souers P. C.//Cryogenic hydrogen data pertinent to magnetic fusion energy. 1979 March, 15—19. Univ California Livermere (Prep. UCR1—5628). 148. Березняк Н. Г., Шейнена А. А.//ФНТ. 1977. Т. 3. № 6. С. 804—807. 149. Liebenberg D. H.,

Mills R. L., Bronson J. C.//Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 8. P. 4526—4532.
150. Jarvis J., Ramm D., Meyer H.//Phys. Rev. Letters. 1967. V. 20. № 5. P. 25.

151. Younglove B. A.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 9. P. 4181—4186.
152. Манжелий В. Г., Удовидченко Б. Г., Есельсон В. Б.//ФНТ. 1975. Т. 1. № 6. С. 799—812. 153. Udovidchenko B. G., Manzhelli V. G., Eselsen V. B.//Phys. St. Sol. 1973. V. 19. № 2. P. 189—191. 154. Удовидченко Б. Г. и др.//Теплофизические свойства веществ и материалов 1976 № 9. С. 89—95.
155. Whit D., Friedman A. S., Johoraton H. L. J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72 № 8 P. 3565. 156. Wooley H. W., Scott R. B., Brickwedde F. G.//J. Res. NBS 1948. V. 41. № 5 P. 379—475. 157. Hill R. W., Schneidmesser B.//Zs. Phys. Chem. 1958. V. 16 № 3—6 P. 257—266. 158. Bohn R. G., Mate C. T.//Phys. Rev. B. 1970. V. 2. № 6. P. 2121—2126. 159. Huebler J. E., Bohn R. G.//Phys. Rev. B 1978. V. 17. № 4. P. 1991—1996. 160. Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1924. № 27. P. 627.

161. Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1926. № 29. P. 34. 162. Скотт Р. Б. Техника низких температур./Пер. под ред. М. П. Малкова. М.: ИЛ. 1962 413 с. 163. Wallance B. A., Meyer H.//J. Low Temp. Phys. 1974. V. 15. № 3/4 P. 297—321. 164. Stewart J. W.//Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 578 165. Dwyer R. F., Cook G. A., Shields B. M., Stellrecht D. H.//J. Chem. Phys. 1965. V. 42 P. 3809. 166. Hill R. W., Ricketson V. W. A.//Phil Mag. 1954. V. 45. P. 277 167. Hill R. W., Leunasmaa O. V.//Phil. Mag. 1959. V. 4 № 43. P. 785 168. Ahlers G.//J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 86. 169. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976 1008 с. 170. Ahlers G., Orttung W. H.//Phys. Rev 1964. V. 133A P. 1642.

171. Большуткин Д. Н., Стеценко Ю. Е., Алексеева Л. А. Пластическая деформация и релаксация напряжений в твердом нормальном дейтерии ФТТ. 1970. Т. 12. № 1. С. 151—155. 172. Большуткин Д. Н., Стеценко Ю. Е., Линник З. Н.//ФТТ. 1967. Т. 9. № 9. С. 2482—2486 173. Стеценко Ю. Е. Пластическая деформация нормального водорода, параводорода и дейтерия Автореф дис канд. физ.-мат. наук. Харьков 1971. 22 с. 174. Стеценко Ю. Е., Большуткин Д. Н., Индан Л. А.//ФТТ. 1970. Т. 12. № 2. С. 3636—3637. 175. Стеценко Ю. Е. и др.//ФТТ. 1972. Т. 14. № 1. С. 187—189. 176. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. 1967. 182 с. 177. Physics Letters. 1980. V. 44. P. 164 178. Бонгофер К. В.//УФН. 1928. Т. 8. № 1. С. 61—91. 179. Maskau K. W.//Comp. Inorg. Chem. 1973. V. 1. P. 1—22. 180. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия. 1970. 455 с.

181. Снярев Г. Б., Добровольский М. В. Жидкостные ракетные двигатели. М.: Оборонгиз. 1957. 580 с. 182. Богдан Д. А., Демидов Н. А., Лавров А. И., Лобачев В. Л.//Вопросы радиоэлектроники. 1974. Вып. 1. С. 17—22. 183. Образование и стабилизация свободных радикалов/Под ред. А. Басса и Г. Бройда. М.: ИЛ. 1962 622 с. 184. Sapezzute P., Gramarosse F., d'Ago-stine R., Molinari E.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 15. P. 48—87. 185. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. 1974. 558 с. 186. Физическая химия быстрых реакций/Под ред. Б. П. Левитта. М.: Мир. 1976. 400 с. 187. Возбужденные частицы в химической кинетике.//Сб. статей. М.: Мир. 1973. 320 с. 188. Варшавский И. Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев.: Наукова думка. 1980. 237 с. 189. Dudan J. V., Eters R. D.//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 11. P. 6171—6172. 190. Rosen G.//A. I. A. A. J. 1974. V. 12. № 10. P. 1325—1330

191. Черников А. С., Фадеев В. Н., Савин В. И.//Атомно-водородная энергетика и технология. 1980. № 3 С. 248—267. 192. Маккей К. Водородные соединения металлов М Мир. 1968. 193. Wiswall Jr., Reilly I. I.//7th J. E. C. E. C. San-Diego. 1972. P. 1342—1348. 194. Hoffman K. C., Reilly J. J.,

Salzano F. J. a. al.//International Journal of Hydrogen Energy. 1976. V. 1. № 2. P. 133—151. 195. Водород в металлах/Под ред. Г. Альфельда и И. Фелькля. М.: Мир. 1981. Т. 2. 430 с. 196. **Сорра З. Г.**//Nuova Chim. 1974. V 50 № 2. P. 52—54. 197. **Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С.** Химия гидридов. М.: Химия. 1969 662 с. 198. **Варшавский И. Л.** Энергоаккумулирующие вещества и некоторые принципы их использования для транспорта, энергетики и промышленности. М.: Наука. 1970. 51 с. 199. **Baker C. R., Shaner R. L.**// J. Hydrogen Energy. 1978 V 3 № 3 P. 321—331. 200. **Shibault J. J.**//Hydrogen Energy Syst. Proc. 2nd World Hydrogen Conference. Zurich. 1978. V. 3. Oxford e. a. 1979. P. 1457—1478.

201. **Korycynski P. F.**//Int J of Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 2. P. 231—250. 202. **Glover W., Roth P. K.**//Piperline a. Gas J 1974. V. 201. № 2. P. 46, 48, 50, 53. 203. **Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ровинский А. Е.** Криогенная техника М.: Энергия. 1974. 495 с. 204. **Seifritz W.**// Chimica. 1974. V. 28. № 7. P. 324—340. 205. Gas Warne Internat. 1973. V. 22. № 6. P. 214—219. 206. **Baker C. R., Shaner R. L.**//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 3. P. 321—334. 207. **Scott R. B. e. a.** Technology and Uses of Liquid Hydrogen New-York Pergamon Press 1964. 415 p. 208. **Бриллиантов Н. А., Фрадков А. Б.**//ЖТФ. 1957. Т. 27. № 10. С. 2404—2409. 209. **Sharle W.**//J. Trans Inst. Chem. Eng. 1965. V. 43. № 1. P. 16—24. 210. **Barber C. R.**//6th Session Com. Consult Thermometric. 1962. Paris. 1964. P. 94—96.

211. **Van Itterbeek A., Verbekw O., Theewes F., Staek K., De Boelpaep**// J. Physica. 1964. V. 30. P. 1238—1244. 212. **Kessom W. H., Bijl A., Van der Hirst H.**//Commun Leiden. 1931. P. 271a. 213. **Grilly E. R.**//J. Amer. Chem. 1951. V. 73. № 2. P. 843—846. 214. **Weber L. A., Diller D. E., Roder H. M., Goodwin R. D.**//Cryogenics. 1962 V. 2. № 4. P. 236—238 215. **Barber C. R., Hirfird A.**//Brit. J. Appl. Phys 1963. V. 14. P. 920 216. **Johnson V. J.** Properties of Materials at Low Temperatures (Phase I). A Compendium, Pergamon Press. 1961 250 p. 217. **Friedman A. S., White D., Johnston H. L.**//Ibid. 1951. V. 73. № 3. P. 1310—1311. 218. **Grilly E. R.**//J Amer Chem. Soc. 1951. V. 73. № 2. P. 843—846. 219. **Hoge H. J., Arnold R. D.**//Ibid. 1951. V. 47. № 2. P. 63—74. 220. **Johnson V. I.** Properties of Materials at Low Temperatures. New York. 1961. 250 p.

221. Термодинамические свойства параводорода и нормального водорода в состоянии насыщения. Одесса: ОИИМФ. 1971 и 1974. 222. **Сердюк Л. С.**//ЖФХ. 1969. № 2. С. 25. 223. **Сердюк Л. С.**//Сб. ГСССД. М.: Изд-во стандартов. 1970. № 2. С. 39; 1971. № 3. С. 16. 224. **Van Itterbeek A., Verbeke O.**//Cryogenics. 1961. V. 2. № 1. P. 21—22. 225. **Van Itterbeek A., Verbeke O., Theewes F., Jansone V.**//Physica 1966. V. 32. № 9. P. 1591. 226. **Голубев И. Ф., Добровольский О. А.**//Газ. пром. 1964. № 5. С. 43. 227. **Goodwin R. D., Diller D. E., Roder H. M., Weber L. A.**//Cryogenics. 1961 V. 2. № 2. P. 81—93. 228. **Roder H. M., Diller D. E., Weber L. A., Goodwin R. D.**//Cryogenics. 1963. V. 3. P. 16. 229. **Scott R. B., Brickwedde F. G.**//J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 736—744. 230. **Перри Дж.** Справочник инженера-химика. Л.: Химия. 1969. Т. 1. 640 с; Т. 2. 504 с.

231. **Stewart R. B., Johnson V. J.**//Adv. Cry. Eng. 1960. V. 5 P. 557—565. 232. **Jonston H. L., Keller W. F., Friedman A. S.**//J. Am Chem. Soc. 1954. V. 76. № 6. P. 1482—1486. 233. **Street W.**//Proc. 2nd Int. Cryog Eng. Conf. 1968. P. 260—263. 234. **Павлович Н. В.** Справочник по теплофизическим свойствам природных газов и их компонентов. М.—Л.: Госэнергоиздат. 1962. 118 с. 235. **Michels A., Graafole W., Wassenar T., Levelt J., Louwerse P.**//Physica. 1959. V 25 № 1. P. 25—42. 236. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. М.—Л.: Госхимиздат. 1962. Т. 1. 120 с. 237. **Wiebe G., Gaddy N.**//J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2300. 238. **Straub D., Schaber A., Morsy T.**//Kaltetechnik. 1965. V. 17 № 7. P 212 239. **Koepe W.**//Proc. Xth Internat Congr Refrigeration. 1959. V 1. P 156; Kaltetechnik. 1962 V. 14. № 12. P. 399—403. 240. **Григорьев В. Н.**//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 484.

241. Благой Ю. П., Пашков В. В.//ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 1453.
242. Straty G. C., Prydz R.//Adv. Cryogen. Eng. 1970. V. 15 P. 36—41.
243. Van Itterbeek A., Dael W. V., Cops A.//Physica. 1961. V. 27. P. 111.
244. Van Dael W., Van Itterbeek A., Cops A., Thoen I.//Cryogenics. 1965. V. 5 P. 307.
245. Younglove B. A.//J. Acoust. Soc. Am. 1965. V. 38. P. 433.
246. Сердюк Л. С. Кандидатская диссертация. Одесса: ОИИМФ. 1969.
247. Van Itterbeek A., Van Dael W., Cops A.//Physica. 1963. V. 29. P. 365.
248. Сердюк Л. С.//Сб. ГСССД. М.: Изд-во стандартов. 1971. № 3. С. 16.
249. McCarty R. D. Hydrogen Technological survey—thermophysical properties Washington 1975 P. 530. NASA (SP—3089).
250. Eder F. X.//Moderne Messmethoden der Physik. Bd. I. Berlin 1960.

251. Petrallia S.//Nuovo Cimento Suppl. 1952. V. 9. № 1. P. 1.
252. Варгафтик Н. Б. и др. Теплофизические свойства веществ. Госэнергоиздат. 1956. 367 с.
253. Солдатенко Ю. А., Дрегуляс Э. К.//Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука. 1970. 224 с.
254. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. М.: Изд-во стандартов. 1971. 183 с.
255. Van Itterbeek A., Dael W. V., Cops A.//Physica. 1963 V. 29. P. 365.
256. Dewar J.//Proc Roy. Soc. 1901. V. 68. P. 361.
257. Johns Wilhelm R.//Canad. J. Res. 1937. V. 15a. P. 101.
258. Белоногов А. В., Горбунков В. М.//Оптика и спектроскопия. 1963. № 14. С. 438; Приборы и техника эксперимента. 1965. № 3. С. 188.
259. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: ИЛ. 1960. 200 с.
260. Волькенштейн М. В. Молекулы и их строение. М.—Л.: АН СССР. 1955. 231 с.

261. Van Itterbeek A., Spaepen J.//Physica. 1942 V. 9. № 3. P. 339.
262. Werner W., Keesom W. H.//Commun. Leiden. 1925. P. 178a.
263. Stewart J. W.//J. Chem Phys. 1964 V. 40. P. 3297.
264. Stewart J. W.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40 № 11. P. 3297—3306.
265. Guillien E.//J. Phys. Radium 1940. V. 1. P. 29.
266. Карякин Н. И., Быстров К. Н., Киреев П. С. Краткий справочник по физике. М.: Высшая школа. 1964. 574 с.
267. Riegger H.//Am. Phys. 1919. V. 4. № 59. P. 753.
268. Von Braunmuhl H.//J. Z. Phys 1927. V. 28. P. 141.
269. Forro M. Z.//Phys 1928. V. 47. P. 430.
270. Zakrzewski C., Doborzynski D.//Bull. Intern. Acad. Polonaise. 1930. V. A. P. 300.

271. Watson H. E., Rao G. G., Ramaswamy K. L.//Proc. Roy. Soc. London. 1931. V. A132. P. 569.
272. Smith J. W.//J. Chem. Soc. 1957. P. 4050.
273. Uhling H. H., Kirkwood J. G., Keyes F. G.//J. Chem. Phys. 1933 V. 1. P. 155.
274. Справочник по физико-химическим основам криогеники/Под ред. М. П. Малкова. М.: Энергия. 1973. 392 с.
275. Влияние физико-химических факторов на скорость распространения фронта пламени обзорная статья Вопросы ракетной техники. 1952. № 5.
276. Элементарный учебник физики/Под ред. акад. Г. С. Ландсберга. М.: Наука. 1964. Т. 2. 300 с.
277. Коерпе W.//Kaltetechnik. 1960. V. 12 P. 376.
278. Roebuck J., Osterberg H.//J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 60 P. 341.
279. Hausen H.//Zs. VD 1. 1926 V. 68. № 8. P. 366.
Forschungsarb. Ingen. Wes 1926 № 274.
280. Haas P. W. H., Seidel G., Poulis N. J.//Physica. 1960. V. 26 P. 834.

281. Careri G., Reuses J., Beenakker J. M.//Nuovo Cim 1959. V. 13. P. 148.
282. Castagnoli G. C., Giardini-Guidoni A., Ricci F. P.//Phys Rev. 1961. V. 123. P. 404.
283. Gastagnoli G. C.//J Chem Phys. 1961. V. 35. P. 1999.
284. Harteck P., Schmidt H. W.//Phys. Chem. 1933. V. 21B. P. 447.
285. Haath H. R., Ibbs T. L., Wild N. E.//Proc Roy. Soc 1941. V. A-178. P. 38.
286. Waldmann L. Z.//Naturforschung. 1946. V. 1. P. 59.
287. Bendt P. J.//Phys Rev. 1958. V. 110 (1). P. 85.
288. Калинин Б. А., Суетин П. Е.//ИФЖ 1970 № 6. С. 15.
289. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов Пер. с англ./Под ред. акад. Н. Н. Боголюбова. М.: ИЛ 1960. 510 с.
290. Waldman L. Z.//Phys 1947. V. 124. P. 1

291. Schäfer K., Moesta H. Z.//Elektrochem. 1954. V. 58 P. 743.
292. Van Itterbeek A., Nihoul J.//Acoustics 1957. V. 7(3). P. 180.
293. Schäfer K., Cote H., Moesta H.//Z. Elektrochem. 1951. V. 55(7). P. 662.
294. Льюис Б.

Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир. 1968. 447 с. 295. Бондаренко А. Г. Исследование процесса воспламенения однородных газовых смесей: Дисс. канд. техн. наук. М.: ГИАП. 1964. 185 с. 296. Peardmann L. E., Wild N. E.//Proc Roy. Soc 1937. V. A-162(911). P. 511. 297. Суетин П. Е., Ивакин Б. А.//ЖТФ. 1961. № 31(4). С. 499. 298. Вышенская В. Ф., Косов Н. Д.//Труды Каз. ГУ. Алма-Ата: 1959. С. 45. 299. Westenberg A. A.//Combustion and Flame 1957. V. 1(3). P. 346. 300. Ивакин Б. А., Суетин П. Е.//ЖТФ. 1964. № 34(6) С. 1115.

301. Walker R. E., Westenberg A. A.//J Chem. Phys. 1960 V 32(2). P. 436. 302. Суетин П. Е., Шеголев Г. Т., Клестов Р. А.//ЖТФ. 1959. № 29(8). С. 1058. 303. Trautz M., Müller W.//Ann Phys 1935 V. 22 P. 333. 304. Crider W. L.//J. Amer Chem. Soc. 1956 V. 78(5). P. 924. 305. Nelson E. J.//J. Appl. Chem 1956. V 6(7). P. 286. 306. Winkelmann A.//Ann Phys Chem 1884. V 23 P. 203. 307. Schwertz F. A., Brow J. E.//J. Chem Phys 1951. V. 19. P. 640. 308. Руденко Н. С., Слюсарь В. П. Вязкость криогенных жидкостей Харьков: 1976 40 с. (Препринт/АН УССР. ХФТИ; 76—18) 309. Saxena S. C., Mason E. A.//Molec Phys 1959. V. 2(4). P. 379. 310. Lonsdale H. K., Mason E. A.//J Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1544.

311. Boyd C. A. et al.//J. Chem Phys. 1951. V. 19(5). P. 549. 312. Andrussov L.//Z. Electrochem 1950. V. 54. P. 556. 313. Almasy G., Pallai J.//Acta Chim Ac. Sci Hung 1959. V. 20(4). P. 419. 314. Strehlow R. A.//J Chem. Phys 1953. V 21. P. 2101. 315. Slattery I. C., Bird R. B.//J Am. Inst. Chem Eng. 1958 V. 4. P. 137. 316. Дубовкин Н. Ф. Справочник по теплофизическим свойствам углеводородов и их продуктов сгорания. М.—Л.: Госэнергоиздат. 1962. 288 с. 317. Кувшинский Е. В.//ЖТФ. 1948. № 18. С. 67. 318. Chen N. H., Othmer D. F.//J. Chem Eng 1962. Data 7(1) P. 37. 319. Saxena M. P., Saxena S. C.//Indian J. Pure and Appl. Phys. 1966 V 4(3) P. 109. 320. Holleran E. M., Hubbert A.//J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 1034

321. Жидкий водород. Сб. переводов/Под ред М П Малкова М. Мир. 1964. 416 с. 322. Микулин Е. И. Криогенная техника. М.: Машиностроение. 1969 272 с. 323. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.: Химия 1966. 535 с. 324. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей М.: Наука, 1972 720 с. 325. Вассерман А. А., Рабинович В. А. Теплофизические свойства жидкого водорода и его компонентов. М.: Изд-во стандартов 1968. 239 с. 326. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. Справочное руководство. М.: Физматиздат. 1959. 375 с. 327. Кессельман П. И., Каменецкий В. Р.//Теплоэнергетика. 1967 № 9 С. 5. 328. Красновский А. А.//Изв АН СССР Сер биологическая 1977. № 5 С. 650. 329. Diller D. E.//J Chem Phys 1965 V. 42. P. 2089—2100. 330. Люстерник В. Е., Мамонов Ю. В., Ульбин С. А.//Труды Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике Термодинамика фазовых переходов и теплофизические свойства веществ Л.: 1970

331. Люстерник В. Е. Теплофизические свойства газов Труды III Всесоюзной конференции по теплофизике М.: Наука. 1970. 332. Keyss F. J.//Transactions of ASME 1951 V 73 № 5 P 100. 333. Edited Rohsenow W. M., Harnett J. P. Handbook of Heat Transfer. McGraw-Hill Book Company. New York 1973. 150 p. 334. Experimental Cryophysics//By eg: Haare F E, Jackson L C London 1961. 335. Люстерник В. Е. Обобщение опытных данных по вязкости водорода в широкой области температур и давления Сб.: Теплофизические свойства газов/Под ред проф. Н. Б. Варгафтика. М.: Наука 1970. 336. Chelton D. B., Mann D. B. Cryogenic Data Book Nat Bureau Stand, Boulder Colorado 1956 100 p. 337. Руденко Н. С., Конарева В. Г.//ЖФХ 1963 Т 37. С. 2761. 338. Тимрот Д. Л., Люстерник В. Е., Тетерина И. Н.//Труды метрологических институтов СССР. ВНИИФТРИ 1967. № 92(152) С. 102. 339. Андреев И. И. Дисс. канд. техн. наук М. МЭИ. 1968. 320 с. 340. Цедерберг Н. В., Попов В. Н., Андреев И. И.//Теплоэнергетика. 1965. № 4. С. 15.

341. Варгафтик Н. Б., Василевская Ю. Д., Теплофизика высоких температур 1969. № 7(5). С 913 342. Trautz M., Baumann P.//Ann. Phys. 1929 V 5(5) P. 733 343. Trautz M., Melster A.//Ann Phys 1930. V. 5(7). P 409 344. Landolt-Bernstein//Physicologisch-Chemische Tabellen. Vol. I. Springer 1927. S 146 345. Trautz M., Sorg K.//Ann Phys 1931. V. 10. P. 81. 346. Андреев И. И., Цедерберг Н. В., Попов В. Н.//Теплоэнергетика. 1966. № 8. С 15 347. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А., Костин В. П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания Справочник/Под ред акад. В П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1972—1973 250 с 348. Гришфельдер Д., Кертисе Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей Пер с англ/Под ред. Е. В. Ступоченко. М.: ИЛ 1961 929 с 349. Brokaw R. S. NASA Report. NR-81. 1961. 350. Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б., Воскресенская Н. В. и др. Теплофизические, электрофизические и газокINETические свойства рабочих тел. М.: ЭНИИ им Г. М. Кржижановского 1968 150 с.

351. Svehla R. A. NASA Report. R-132. 1962. 352. Руденко Н. С., Слюсарь В. П. Вязкость криогенных веществ под давлением. Харьков: ХФТИ АН УССР. 1976. 35 с. 353. Diller D. E.//J Chem Phys 1965 V. 42. № 6 P 2089—2100. 354. Шашков А. Г., Абраменко Т. П. Свойства переноса газов и жидкостей/Под ред акад А. В. Лыкова. Минск. Наука и техника. 1973 206 с 355. Wilke C. R.//J Chem. Phys. 1950 V. 18 P 517. 356. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИНефть. Термодинамический Центр В/О «Нефтехим» М. Химия. 1974. 248 с. 357. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ./Под ред. В Б Когана. Л.: Химия. 1971. 702 с 358. Am. Soc. Mech Eng. Pregree in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. 2nd Symp. on Thermophysic. New York, 1962. 359. Andrussov L.//Chem. Proc. Eng 1965. V 43 № 2. P. 65 360. Schmidt C.//G U. Wasserfach 1942. V 25. P. 92.

361. Улыбин С. А.//Теплоэнергетика. 1962 № 9(8). С. 93. 362. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Юрчак Р. П. Теплопроводность газов и жидкостей. Справочные данные М.: Изд-во стандартов. 1970. 156 с 363. Амирханов А. И., Адамов А. П., Левина Л. Н. Рефераты I конференции по тепло- и массопереносу. Минск: 1962. С. 24. 364. Duyer R. F., Cook G. A., Berwaldt O. E.//J Chem Eng. Data 1966. V. 11. № 3 P. 351. 365. Liley P. E.//Proceeding of 4th Symp on Thermophysical Properties. University of Maryland. 1968 P. 70. 366. Lugsay A. L., Bromley L. A.//Ind. Eng. Chem. 1950 V 42. P. 1508 367. Варгафтик Н. Б. Дис д-ра техн. наук. М. ЭНИИ АН СССР. 1952. 240 с 368. Голубев И. Ф., Рычкова З. А.//Газ. пром 1966. № 11 С. 20 369. Слюсарь В. П. Вязкость элементов нулевой группы и изотопов водорода при постоянной плотности: Автореферат, дис. канд., физ.-мат. наук. Харьков: 1973. 19 с. 370. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей М: Гостоптехиздат 1964. 334 с

371. Scott R. B.//Cryogenic Engineering New York. 1959. 372. Powers R. W., Mattok P. W., Johnson H. G.//J Amer Chem. Soc. 1954. V 76. P 5974. 373. Roder H. M., Diller D. E.//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 11. P. 5928—5949. 374. Powers R. W., Mattox R. W., Johnston H. L.//J. Amer. Chem Soc 1954 V. 76 № 23 P 5972—5973 375. Hill R. W., Schneidmesser B.//Z Phys Chem 1958 Bd 16 P 257. 376. Prosad S.//Brit. J Appl. Phys 1952. V. 3. № 2 P 58—59. 377. Жидкий водород. Сб. переводов М.: Мир. 1964. 416 с. 378. Краткая химическая энциклопедия М.: Изд-во Сов. энциклопедия. 1961. Т. 1 1262 с. 379. Precautions and Safe practices for handling liquid hydrogen Инструкция фирмы «Linde» (USA). 1962. 380. Столяров Е. П.//ЖФХ. 1950. Т. 24. Вып. 7. С. 10.

381. Столяров Е. П., Ипатьев В. В., Теодорович В. П.//ЖФХ. 1950. Т 24 Вып. 24, Вып. 2 и 3. 382. Brokaw R. S.//Ind. Eng. Chem. 1955 V. 47. P 2398. 383. Вукалович М. П. и Новилов И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.: Госэнергонздат. 1948. 220 с. 384. Большаков П. Е.,

Гамбург Д. Ю. и др. Диаграммы температура — энтропия для водорода, азота, окиси углерода, этана и этилена. Труды ГИАП. М. — Л.: ГНТИ Хим. литературы. 1952. Вып. 1. 385. Алемасов В. Е. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 9. Рабочее тело водород. М.: ВИНТИ АН СССР. 1978. 150 с. 386. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия. 1967. 182 с. 387. Веденев В. И., Гурвич Л. В. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 150 с. 388. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с. 389. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некрич Е. Ф. Краткий справочник по химии/Под ред. О. Д. Куриленко. Киев: Наукова думка. 1974. 991 с. 390. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М. — Л.: Госхимиздат. 1953. 612 с.

391. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Изд-во Физматгиз. 1962. 247 с. 392. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: МГУ. 1953. 320 с. 393. U. S. Bur of Mines. Bull. 476. Washington 1949. Bull. 584. Washington. 1960. 394. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия. 1970. 224 с. 395. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Госхимиздат. 1949. 546 с. 396. Simon F., Lange R.//Z Physik. 1923. V. 15. P. 312. 397. Scott R. V., Brickwedde F. G., Urey H. C., Wahl M. N.//J. Chem. Phys. 1934. № 2. P. 454. 398. Линчевский В. П. Топливо и его сжигание. М.: Металлургиздат. 1959. 400 с. 399. Johnston H. L., Keller W. F., Friedman A. S.//J. Amer. Chem Soc. 1954. V. 76. № 6. P. 1482—1486. 400. Кнаар Н. Ф. Р., Knoester M., Knobler C. M., Beenakker J. J. M.//Ibid. 1962. V. 28. № 1. P. 21—32.

401. Michels A., De Graaff W., Seldam C. A.//Physica. 1960. V. 26. № 6. P. 393—408. 402. Goodwin R. D., Diller D. E., Roder H. M., Weber L. A.//Ibid. 1964. V. 68 № 1. P. 121—126. 403. Термодинамические свойства веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Изд. ВИНТИ АН СССР. 1965—1974. 404. Younglove B. A., Diller D. E.//Cryogenics. 1962. V. 2. № 5. P. 283—287. 405. Корнел Х. Г., Хайнцельман Ф. Д.//Нефть, газ и нефтехимия. 1980. № 8. С. 89—95. 406. Ваничев А. П. Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур. Изд. БНТ. 1947. 407. Вукалович М. П. Термодинамические свойства газов. М.: Гостехиздат. 1953. 375 с. 408. Ястржембский А. С. Техническая термодинамика. М. — Л.: Госэнергоиздат. 1960. 496 с. 409. Tables of Thermal Properties of Gases Circular of NBS. № 564. Washington. 1955. 410. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов рекомендуемые значения/Под ред. В. М. Татевского. М.: Гостоптехиздат. 1960. 412 с.

411. Survey of Hydrogen Combustion Properties. NASA Reports 1383. P. 1958. 412. Powling J. A.//Fuel. 1949. V. 28. № 2. P. 12. 413. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрывов. М.: МГУ. 1957. 442 с. 414. John G. Der Zundvergang in Gasgemischen. Berlin. Oldenburg. 1934. 150 s. 415. Gayden A., Wolfhard G. Flames. Their Structure, radiation and temperature. Ind. Chapman. Hall. 1953. 300 p. 416. Morgan G. H., Kane W. R.//Some Effects of Inert Diluents on Flame specsits and Temperatures. 4th Symp. on Combustion. Baltimore. Williams-Wilkins. 1953. 250 p. 417. Влияние физико-химических факторов на скорость распространения пламени (Обзор статей). ВРТ. 1952. № 5. С. 45. 418. Coward H. F., Jones G.//Limits of Flammability of Gases and Vapors. 1952. 419. Меллин С., Линнет Д. Влияние инертных газов на некоторые явления в пламенах. 4-ый симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн. М.: Оборонгиз. 1958. 350 с. 420. Рагозин Н. А. Реактивные топлива. М.: ГНТИ нефтяной и горючепромышленной литературы. 1963. 165 с.

421. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах: Пер. с англ./Под ред. К. И. Щелкина и А. А. Борисова. М.: Мир. 1968. 592 с. 422. Tenn J. B.//In. Eng. Chem. 1951. V. 43. № 12. 423. Blane M. V. a et//

Ignitions of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks. 3rd Symp. on Combustion and Flame and Explosion Phenomena. Baltimore. 1949. 150 с. 424. Lewis B. and Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge. 1938. 240 с. 425. NASA TN3887. 1956. 426. Fourie Stationary Flames in Cylindrical Flow of Homogeneous Air-Hydrogen Mixtures. 5th Symp. (International) on Combustion. Reinhold Pub. Corp. 1955. P. 736—741. 427. Шольц В. X. VII Мировой нефтяной конгресс. М.: Внешторгиздат. 1971. 150 с. 428. Грейсман С. А. и др. Процессы получения H_2 из сухих и водородосодержащих газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. 1970. 180 с. 429. Хаслам А.//Инженер-нефтяник. 1972. № 3. С. 117. 430. Palazzo D. F. e. al.//Ind. a. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 685.

431. Томас Т. Л. Труды VI нефтяного конгресса. Сер. Нефтепереработка. М.: ЦНИИТЭНефтегаз. 1965. Вып. 2—4. С. 198. 432. Байчток Ю. К. и др.//Хим. пром. 1981. № 9. С. 543—546. 433. Kirk-Othmer G.//Encyclopedia of Chemical Technology. 1966. V. 7. P. 679. 434. Bockris J. O'M.//Theme Conference, Hydrogen Energy. (ed. J. N. Veziroglu) 1975. Part A. P. 371. 435. Chem. a. Eng. News. 1972. V. 50. № 27. P. 16—18. 436. Canad. Chem. Process. 1969. V. 53. № 2. P. 29—32. 437. Изобретатель и рационализатор. 1973. № 2. С. 40—44. 438. Bockris I.//Science. 1973. V. 176. № 4041. P. 110. 439. Бенедикт М., Пигдорф Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат. 1960. 528 с. 440. Багоцкий В. С.//Вестник АН СССР. 1983. № 10. С. 101—110.

441. Афанасьева Г. Г. и др.//Хим. пром. за рубежом. 1981. № 4. С. 25. 442. Seifritz W.//Chimia. 1974. V. 28. P. 323. 443. Зубарев В. В. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1982. Вып. 3(13). С. 3—7. 444. Bilgen E., Bilgen C.//Int. J. Hydrogen Energy. 1982. V. 7. № 12. P. 977—984. 445. Якименко М. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А. Электролиз воды. М.: Химия. 1970. 215 с. 446. Серебрянский Ф. З. Электролизеры для производства водорода и кислорода. М.: ЦИНТИ и ТЭП по химическому и нефтяному машиностроению. 1969. 150 с. 447. Laskin J. B., Feldwick R. D.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 3. P. 311—320. 448. Jensen F. C., Schubert F. H.//Theme Conference Proceedings Miami. 1974. P. 9—17. 449. Chem. a. Eng. News. 1972. V. 50. № 28. P. 27—28, 30. 450. Varde K. S., Lukas G. G.//Proc. Inst. Mech. Eng. 1974. V. 188. № 26. P. 365—372.

451. Inform. Chem., 1974. № 134. Spec. June. P. 77—83. 452. Marchek J. E.//Ammonia. Part I. New York. 1974. P. 369—401. 453. Fortune. 1972. V. 86. № 5. P. 138. 454. Бокрис Дж. О. М.//Водородная энергетика/Сб.: Химия окружающей среды. М.: Химия. 1982. 220 с. 455. Titterton W. A.//Chem. Eng. News. 1973. V. 51. P. 15. 456. Chem. a. Eng. News. 1973. V. 51. № 35. P. 15. 457. Srinivasen S., Salzano E. J.//L'Hydrogen et ses perspectives. Liege. 15—18 nov. 1976. P. 32. 458. White D. W., Spazil H. S.//Chem. Eng. News. 1968. V. 46. P. 48. 459. Taxahashi S., Iwahara H.//Energy Convergence. 1971. V. 11. P. 105. 460. Spacil H. S., Tedmen C. S.//J. El. Chem. Soc. 1969. V. 116. P. 618.

461. Hull M. R.//Energy Conversion. 1970. V. 10. P. 215. 462. Dang Vi-Dieng, Steinberg M.//Physicochem. Hydrogen. 1980. V. 1. № 2—3. P. 125—135. 463. Silvestri M.//Energia Nucl. 1968. V. 15. P. 38. 464. Gregory D. F. A Hydrogen Energy System. Symp. of Non-Fossil Chemical Fuels. Boston. 1972. 240 с. 465. Chem. Week. 1971. V. 108. P. 32. 466. Inform. Chem. 1971. № 95. P. 193—194. 467. Chem. a. Eng. News. 1968. V. 46. № 47. P. 48. 468. Spacil H. S., Tedman C. S.//J. Electrochem. Sc. 1969. V. 116. № 12. P. 1618—1633. 469. Chem. Actual. 1969. № 1393. P. 21—22. 470. Wentorf R. H., Hanneman R. E.//Science. 1974. V. 185. № 4148. P. 311—319.

471. Farm. Chemecals. 1976. V. 139. № 10. P. 48. 472. Hickey J., Lallvani S., Coughli R.//Chem. a. Phys. Coal Util. 1980. Conf. Morgentown. 1980. New York. 1981. P. 388—416. 473. Eng. Chem. News. 1979. № 891. P. 29.

474. Вольпин М. Е., Моисеев И. И., Шилов А. Е.//М.: ЖВХО им. Д. И Менделеева 1980. Т. 25. № 5 С 515—524 475. Tsatsaronis G., Spindler K.//Int. J. Hydrogen Energy. 1984. V. 9. № 7. P. 595—601. 476. Thakus L. Hydrogen Energy Progr. Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. Tokyo June 23—26. 1980 320 p 477. Chem a. Eng. News 1972. V. 50 № 16 P. 34—35. 478. Berg G. J.//Hydrocarbon Processing 1966. V 45(5). P. 193 479. Appl M., Gössling H.//Chemiker Zeitung. 1972. V 96 № 3 P. 135—153. 480. Бодров Н. М., Апельбаум Л. О., Темкин М. И.//Кинетика и катализ. 1964 Т. 5. № 4. С. 696—705

481. Бодров Н. М., Апельбаум Л. О., Темкин М. И.//Кинетика и катализ. 1967. Т 8 № 4. С. 821—828. 482. Muller W. J., Graf E. G. Technologie der Brennstoffe. Wien: 1955. 4 auflage. 270 p. 483. Koppers H. Handbuch der Brennstofftechnik. 1953. Essen: 1953 3 auflage 230 s 484. Stein V., Vetter H.//Z Electrochem. 1953. V. 37. № 2. P. 119 485. Meunier J. Vergasung von Brennstoffen und Oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Vlg. Chemie. Weinheim. 1962. 268 s 486. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П.//Хим. пром. за рубежом. 1979. № 4(196). С 1—19. 487. Pulsifer A. H., Wheelock Th. D.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1969. V. 8 P. 539. 488. Beenson J. L., Pulsifer A. H.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1970. V. 9. P. 460 489. Beenson J. L., Pulsifer A. H., Wheelock Th. D.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1974. V. 13. P. 158 490. Кружилин Г. Н.//Вестник АН СССР. 1980 № 2. С. 69—79.

491. Lede J., Lapique F., Villermaux J.//Int. J Hydrogen Energy. 1983 V. 8. № 9. P. 675—679. 492. CEER. Chem. Econom a. Eng Rev. 1976. V. 8 № 1—2 P. 52—53. 493. Ihara S.//Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. № 5. P. 527—534 494. Fletcher E. A., Noen R. L.//Science. 1977. V. 197. № 4308 P. 1050—1056 495. Towards A.//J. Chem. Soc 1974. V. 9. P. 179—180 496. Reed R. M.//Trans Am Inst Chem. Eng 1946. V. 42. P. 379. 497. Chem Economy a. Eng. Rev. 1974. V. 6. № 1. P. 14. 498. Curl R. L.//Int. J. of Hydrogen Energy. 1979. V. 4 № 1. P. 13—20. 499. Семенов Н. Н.//Вестник АН СССР. 1977. № 4. С. 11—19. 500. Бесчинский А. А. Энергетика мира М Энергоиздат. 1982. 215 с.

501. Багдасарьян Х. С.//Хим. физика. 1982 № 3. С. 391—403 502. Кузнецов В. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 4. С. 1082. 503. Кузнецов В. Н.//Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 3. С. 230. 504. Heidit L. J.//J Phys. Chemistry 1962. V. 66. P. 336. 505. Карякин Б. В. и др.//ДАН СССР. 1976. Т 229. № 1. С. 128. 506. Davis Denis D. J.//Solid State Chem 1977 V 22 № 1. P 63—70 507. Industrial Research. 1977 V. 19. № 10 P 22, 25. 508. Graves D. J.//AJChE Symp Ser. 1976 V 72. № 158. P. 43—46 509. Карякин Б. В. и др.//ДАН СССР. 1977. Т. 233 № 4. С. 620 510. Chem Econ. a. Eng. Rev. 1974 № 1. P. 170.

511. Fujuchima A., Honda K.//Nature. 1972. V. 238. P. 37. 512. Tokio Ohta//C. E. E. R. 1974. V. 6. № 7. P. 7—12, 21. 513. Плесков Ю. В.//Электрохимия 1980. Т. 17. № 1. С 3—32 514. Fujushima A., Honda K.//Bull Chem Soc. Japan 1971. V. 44. P. 11, 48. 515. Шеклеин А. В.//Геллотехника 1976 № 4. С. 81—89. 516. Chem. Week 1975. V. 116 № 19 P 23 517. Fujushima A.//J. Electrochem. Soc 1970. V. 122. P. 1487 518. Wrighton M. S.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 1518. 519. Harris L. A., Wilson R. H.//J Electrochem. Soc 1976. V. 123 P. 1010. 520. Бендерский В. А. и др.//ДАН СССР. 1975 Т 222 № 3 С 606—608.

521. Булатов А. В., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. Химическая 1976. № 8 С 1902. 522. Хонда К., Ваганабе Т.//Электрохимия. 1977. Т. 13 № 6 С 924—929. 523. Шварц С. С.//Вестник АН СССР. 1976 № 2. С. 61—73. 524. Popoff J.//Arch. F D. Gas Physical. 1875. V. 10. P. 113 525. Proceeding of National Academy of Science USA. 1973. V. 70. № 8. P. 2317—2320.

526. Baxter J. F., Husted R. R., Williams L. O.//Appl Energy. 1975. V. 1. № 2. P. 155—164 527. Zaic J. E., Margaritis A., Brosseau J. D.//Int. J. Hydrogen Energy 1979. V. 4 № 3. P. 385—402. 528. Чирков Ю. Г. Фотосинтез: два века спустя М.: Знание 1981. 189 с. 529. Березин И. В. и др.//ДАН СССР. Сер. Биол. 1975. Т. 220. № 1. С. 237. 530. Rao K. K., Adams M. W., Gisby P., Hall L. O. 2nd. Miami Int. Conf. Alternative Energy Sources Miami Beach Fla. 1979. Proc. Condens. Pap. Coral Gables. Fla. s. a. 1982. P. 163—165.

531. Химия и жизнь. 1978. № 5. С. 47. 532. Neil G., Nicolas D. J. D., Bockris O. M., Mc Cann J. F.//Int. J. of Hydrogen Energy. 1976. V. 1. № 1. P. 45—48. 533. Gasfrom H., Rubin J. J.//Gen. Physiol. 1942. V. 26. P. 219—240. 534. Венеманн J. R., Weare N. M.//Science. 1974. V. 184. P. 174. 535. Березин И. В.//Химия и жизнь. 1975. № 6. С. 19—23. 536. Eastlung B., Gough W. C.//Generation of Hydrogen by U—V Radiation. Paper presented at Symposium on Non-Fossil Chemical Fuels. 163rd National Meeting of the American Chemical Society. Boston April. 1972. 320 p. 537. Eastlund B. J., Gough W. C. ACS. Alternative Fuels Conference. Boston. Mass. 1971. 220 p. 538. Energy Technology Handbook. Soliter-in-chief Douglas M. Considine P. E. McGraw-Hill Book Company. New York. 1977. 320 p. 539. Seifritz W.//Int. J. Hydrogen Energy. 1981. V. 6. № 4. P. 331—338. 540. Funk J. E., Reinstrom R. M.//Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. 1966. V. 5. P. 336—342.

541. Pangborn J. B., Sharer J. C.//Proceeding of the Hydrogen Economy. Miami Energy (JHEME) conf. University of Miami. 1974. P. S 1135—S 1147 542. Белоусов И. Г.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. 1976. Вып. 1. С. 61—82. 543. Белоусов И. Г.//Атомно-водородная энергетика и технология. 1980 № 3. С. 173—247. 544. Новиков Г. И.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергетич. наук. 1976. № 3. С. 38. 545. Новиков Г. И.//Там же. 1978. № 4. С. 84. 546. Новиков Г. И. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1982. Вып. 3(13). С. 48—51. 547. Hausz W., Leeth G., Meyer C.//7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. San-Diego Calif. 1972. P. 1316—1322 548. Филин Н. В., Матвеев Н. А., Сызранцева З. Я.//Вопросы современной криогеники. Национальный комитет международного института холода. М.: 1975. С. 86—93. 549. Chem. a. Eng. News. 1972. V. 50. № 40. P. 33—35 550. Bamberger C. E.//Cryogenics. 1978. V. 18 № 3. P. 170—183

551. Chem. Eng. News 1974. V. 52 № 16. P. 34. 552. Berlioux M.//Rev. Assoc. France Techniciens Petrole. 1971. № 205. P. 77—84. 553. Soliman M. A., Karty R. H., Conger W. L., Funk J. E.//The Canadian J. of Chemical Eng. 1975. V. 53 April. P. 164—169. 554. Tschegy E., Wachter W.//Osterreichische Ingenieur—Zeitschrift. 1977. V. 20 № 10. P. 333—339. 555. Funk J. E.//In Proceedings of the Simpos. of Non-Fossil Chemical Fuels 163rd Nat. Meeting. of the American Chem. Soc. Boston Mass. April. 1972. P. 79. 556. Новиков Г. И.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергет. наук. 1976. № 3. С. 38—45. 557. Chao R. E.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1974. V. 13. № 2. P. 75. 558. Couzvoisier P., Lecoanet A., Pottoer J., Roth E.//Trans. Amer. Nucl. Sc. 1975. V. 20. P. 723—725 559. Hardeck P., Dondes S. J.//Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1717. 560. Juppe G.//Euro-spectra. 1969. V. 8. P. 39.

561. Fischburne E. S., Bilwakesh K. R., Esse R.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 160. 562. Barton S. S. et al.//J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 4573. 563. Mayland B. J., Hays G. E.//Chem. Eng. Progr. 1949. V. 45. P. 452. 564. De Beni G., Marchetti C.//Euro-Spectra. 1970. V. 9. № 2. P. 46—50. 565. Marchetti C.//Ind. Petrole. Eur. 1972. V. 40. № 427. P. 24, 29—32, 35. 566. Petrole Press Serv. 1972. V. 39 № 7. P. 253—255 567. Marchetti C.//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1973. V. 5 № 1. P. 7—25 568. Abracham B. M., Schreiner F.//Science. 1973. V. 180 № 4089. P. 959—960. 569. Abracham B. M., Schreiner F.//Science. 1973. V. 182. P. 1373. 570. Lester R.//Science. 1973. V. 182. P. 1372—1373.

571. Багоцкий В. С. и др.//Электрохимия. 1977. Т. 13. № 11. С. 1611—1617. 572. Technocrat 1975. V 8 № 8 P 56 573. Mizuta S., Konde W., Kun-pagai T. et al.//Int. J. Hydrigen Energy 1978. V. 3. № 4. P. 407—412. 574. Abracham B. M., Schreiner F. Ind Eng. Chem. Fundam. 1974. V. 13 № 4 P. 305—310 575. Knoche K. F., Schubert J.//V. D. J. Ferschung. 1972. V. 38 P. 25. 576. Chao R. E.//Ind Eng Chem. Process. Des. Dev. 1975. V. 14. № 3. P. 276—279. 1974. V. 13. № 2. 577. Kamejama H., Yoschida K., Kunii D.//Chem. Eng. J. 1976.. V. 11. № 3. P. 223—229. 578. Soto Shoichi, Nakajima Hayato//J. Nucl. Sci. a. Technol. 1975. V. 12. № 10. P. 659—660. 579. Knoche K. F., Cremer H., Breywisch D. et al.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 2. P. 209—216. 580. Guruswamy S.//Fert. Technol. 1979. V. 16. № 2. P. 160—161.

581. Аноорганикум. Под ред. Л. Кольдица. Т. 1. М.: Мир. 1984. 460 с. 582. Долбенко Е. Т. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1982. Вып. 3(13). С. 7—9. 583. Трошешкин Б. А., Долгих Т. Н.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1982. Вып. 3(13). С. 51—52 584. Hickmann R. G., Krikorian O. H., Ransby W. J.//Theme Conf. Hydrogen Energy (ed. Veziroglu T. N.) 1975. Part A. P. 483. 585. Williams D. D., Grand J. A., Miller A. R. J Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5150. 586. Le-cart B., Develette M., Manaud J. P. et al.//Ind. J. of Hydrogen Energy. 1979 V. 4 № 1. P. 7—11. 587. Paleocrassas S. N. Prof. of the Heidrogen Economy Miami Energy. Conf Miami. Floride. March. 1974. 588. Воронов И.//Химия и жизнь. 1979. № 8 С. 17. 589. Oiwa J. T.//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1975. V. 7. № 6 P. 13—17. 590. Krikorian O. H., Shell P. K.//Int. J. Hydrogen Energy. 1982. V. 7. № 6. P. 463—469.

591. Beghi A., Brogglі A.//L'Hydrogen et ses perspectives. Liege 13—15 november. 1976. 592. Pearson R. K., Krikorian O. H., Elson R. E., Condit R. H., Droyfuss R. M.//Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1977. V. 16. № 1 P. 73—78. 593. Moran V.//Chemicki Prumysl. 1979. № 8. P. 438—441 594. Kasal P. H., Bishop Jr. R. J.//J Phys. Chem. 1977. V. 81. № 15. P. 1527—1529 595. Imaristic G.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. № 3 P. 371—375. 596. Broggi A., Zeela M., Morello M., Spelta B.//Int. J. Hydrogen Energy. 1977. V. 2. № 1. P. 23. 597. Barnet H.//L'Hydrogen et ses perspectives. Liege. 15—18 november. 1976. 598. Pangborn J. B., Gregory D. P. 9th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. San Francisco. Calif. 1974. Proc. New York. 1974. R. 400—404 599. Mane A. S.//Harward Business Review. 1975. July — august. P. 123—137. 600. Бререр А. Х.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20 № 1. С. 77—83.

601. Сыркус Н. П., Сторизнай Е. С., Рудой В. А. Радиационная технология и комплексные энергохимические производства. М.: Атомиздат. 1980. 54 с. 602. Akibumi Danne//C. E. E. R. 1974. V. 6. № 6. P. 7—13, 40. 603. Проскурин М. А.//Хим. пром. 1959. № 2. С. 7—14. 604. Бререр А. Х.//ДАН СССР 1970. Т. 195. № 6. С. 1385. 605. Vagelatos N., Lurie N. A., Vroom D. A. et al.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 2. P. 177—201. 606. Бочин В. П. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1983. Вып. 2(15). С. 12—14. 607. Chem. Eng. 1978. V. 85 № 18. P. 73 608. Carty R. H., Conger W. Z.//Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. № 1. P. 7—20 609. Bockriss J. O'M.//Theme Conf. Hydrogen Energy (ed. Veziroglu T. N.). 1975. Part A. P. 371. 610. Farbman G. H.//Hydrogen for Energy Distribution. Symp. Papers. 1978. July. P. 24—78.

611. Pangborn J. Ist World Hydrogen Energy Conf. Miami. Beach. Fla. 1976. Conf. Proc. V. 1. P. 7A/59—7A/82. 612. Bulgen E., Ducarreir M., Feex M., Sabieude F., Trombe F.//Int. J. Hydrogen Energy. 1977. V. 2. № 3 P. 251—257. 613. Ohta T., Coton E.//Bull. Fac. Eng Yokohama Nat. Univ. 1976 P. 25. 614. Ohta T. a. e. Miami Conference. 1976. 615. Ohta T., Kamiya N., Otagawa T.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. P. 255—266.

616. Ohta T., Kamiya N., Yamaguchi M. et al.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 2. P. 203—208. 617. Плесков Ю. В.//Вестник АН СССР. 1979. № 6 С. 69—76. 618. Ohta T., Kamiya N.//9th Intersoc. Energy Convers Eng. Conf. San Fran. Calif. 1974. Proc. New York. 1974. P. 317—321. 619. Jacobs P. A.//J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977. P. 128. 620. Шеклеин А. В.//Гелиотехника за рубежом. 1976 № 4. С. 81—89.

621. Белоусов И. Г., Лерасов В. А., Русанов В. Д.//Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. № 1. P. 1—6. 622. Block F. R.//Chem. Ing. Techn. 1970. V. 42. № 7. P. 499—520. 623. Siebker M., Martin H.//Euro-spectra. 1969. V. 8. № 2. P. 34—38. 624. Wenzel W.//Technische Mitteilungen. 1969. V. 62. № 12. P. 551—560. 625. Schulten R., Kugeler K.//Chemie-Ing.-Technik. 1969. V. 41. № 20. P. 1132. 626. Chemical Engin. 1973. № 9. P. 608. 627. Доллежал Н. А. и др.//Атомная энергия. 1977. Т. 43. № 6. С. 432—437. 628. Альшулер В. С. Использование газа в народном хозяйстве. М.: ВНИИПромгаз. 1977. 150 с. 629. Морчетти С.//Атомная техника за рубежом. 1975. № 10. С. 28—32. 630. Peters W., Schilling H. D. Chemoker-Zeitung. 1973. Juni.

631. Байхук М. Р.//Переработка углеводородов. 1975. № 10. С. 18—23. 632. Energy Inst. 1974. V. 11. № 11. P. 22—25. 633. Heek K. H., Jantgen H., Peters W.//Erdöl u. Kohle. 1973. V. 26 № 12 S. 701—703. 634. Линден Г. Л.//Инженер-нефтяник. 1972 № 4 С. 66—70. 635. Ullmans Enzyklopädie der technischen chemie. 1958. V. 10. P. 477; 1965. V. 16. P. 615; 1967. V. 19. P. 850; 1969. V. 18 P. 960. 636. Гамбург Д. Ю.//Газ. пром. 1959. № 10. С. 17—20. 637. Wenzel W., Meraikib M., Franke F. N.//Chem. Ing. Techn. 1970 V. 42. № 9—10. P. 638—641. 638. Braunkahle. 1971. V. 23. № 4. S. 134. 639. Инженер-нефтяник. 1974 № 3 С. 75—77. 640. Химические вещества из угля/Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия. 1980. 614 с.

641. Speich P.//V. G. B. Kraftwerkschechn. 1974. V. 54. № 7. P. 438—446. 642. Черняев В. А. и др.//Атомная техника за рубежом. 1974. № 3. С. 15—20. 643. Antonioni A.//La metallurgia Italiana. 1971. № 1 P. 12; № 2. P. 49. 644. Князев В. Ф., Гиммельфарб А. И., Неменов А. М. Бескоксовая металлургия железа. М.: Металлургиздат. 1972. 150 с. 645. VDI-Zeitschrift. 1969. V. III. № 21. P. 1473—1478. 646. Черномордик Л. И., Потанин Д. М., Гамбург Д. Ю.//Хим. пром. 1974. № 1. С. 47—48. 647. Черный Ю. И.//Химия и технология топлив и масел. 1971. № 9. С. 26—30. 648. Черный Ю. И.//Экономика, организация и управление в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 1971. № 1. С. 6—9. 649. Черный И. Р., Черный Ю. И. Современное состояние и тенденции развития производства водорода. М.: УНИИТЭНефтехим. 1976. 120 с. 650. Voogd J., Tielrooy I.//Hydrocarbon Processing. 1967. V. 46. № 9. P. 115—120.

651. Чайэнг С. Х., Клизинг Д. Е., Кобб Ю. Т.//Химия и переработка углеводородов. 1978. № 12. С. 48—51. 652. Baron G., Eichelsbacher M., Hafke C.//Erdöl u. Kohle Erdgas Petrochemie. 1981. V. 34. № 7. P. 288—295. 653. Schinnar R., Sharia G., Zakai S.//Ind. a. Eng. Chem. Process. Des. a. Dev. 1981. V. 20. № 4. P. 581—593. 654. Александров А. П.//Вестник АН СССР. 1975. № 2. С. 27. 655. Федоров Б. Н. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. 1979. Вып. 15 С. 97—102. 656. Blanco R., Holnes J., Salton R. Chem. Eng. Progr. 1967. V. 63 № 4. P. 17—20. 657. Paterson L. Int. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. № 1. P. 53—59. 658. Мучник Г. Ф. и др.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергет. наук. 1976. № 3. С. 55—58. 659. Saiba K., Hanselmann G.//Hydrogen as an Energy Vector. Prog. Int. Semin. Brussels. 1980. P. 504—515. 660. Федоров Б. Н., Владимиров А. Е., Жиленко Е. А. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. 1979. Вып. 15. С. 97—102.

661. Carden P. O., Paterson L.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. № 6. P. 559—569. 662. Сорокин А. И., Черняк Л. М. Сжиженный металл за рубежом. М.: Недра. 1965. 135 с. 663. Снабжение потребителей сжиженным природным газом. ЭИ Транспорт и хранение нефти и газа. 1974. № 41.

- C. 20 664. Berlesson M.//Ind. Petrol en Europe Gas Chemie 1971 V. 39 № 417. P. 24 665. Котлобай А. П. и др.//Хим пром. 1973 Т 49 № 2. С. 149. 666. Gregory D. P.//Amer Gas Assoc. Monthly. V 54 № 6 P. 4—9. 667. Icting C., Thier B.//Zivilverteidigung. 1975 № 11 P 10—15 668. Namish A.//Chem. a Ind 1984. № 2. P. 68—72. 669. Александров А.//Коммунист 1976 № 1 С. 63—67. 670. Jasimowski W. J., Pangborn J. B., Johnson D. G.//Int J Hydrogen Energy 1980 V. 5 № 3 P 323—336.
671. Brelle Y., Gelin P., Meyer C., Petit G.//Int J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. № 4. P. 297—314 672. Gregory D. P.//Amer-Gas Assoc. Mon. 1976 V. 58 № 11. P. 24—31. 673. Nitrogen 1974 № 87 P. 28—31. 674. Трутаев В. М., Шейнина А. В.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергет. наук. 1976. № 3. С. 59—64. 675. Tanner E. C., Huse R. A.//7th I E C E C. San-Diego. 1972. P. 1323—1328 676. Weil K. H.//7th I E C E C. San-Diego. 1972. P. 1355—1363. 677. Bockris J. O'M.//Chemical a Eng News 1972. V. 50. P. 26—35. 678. Bockris J. O'M., Solal A. Hydrogen Economy. A N. Z Book Co. Brookvale New South Wales 1975. 679. Ершов М. Е.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергет. наук. 1976 № 3. С. 32—37. 680. Winsche W. E., Hoffmann K. C., Salzano F. J.//Science 1973. V. 180. № 4094. P. 1325—1332.
681. Лессинг Л.//Америка. 1973. № 205. С. 2—5 682. Копорка А., Wurm I.//9th Intersoc. Energy Convers Eng Confer San Francisco Calif. 1974. Prog New York. 1974 P 405—412 683. Макбрин Д. Ж.//Сб Электротехника/Под ред. Г. Блуна, Ф Гутмана М.: Химия. 1982 45 с. 684. Reis M. T.//Rev. Assoc. France Techniciens Petrole. 1971. № 205. P. 56—67. 685. Гловер В. Д., Рот П. К.//Инженер-нефтяник. 1974. № 2. С. 65—67. 686. Мищенко А. И. Применение водорода для автомобильных двигателей. Киев: Наукова думка 1984. 150 с. 687. Епифанов В. И. и др. Разделение воздуха методами глубокого охлаждения М.: Машиностроение. 1964 Ч. 2. 259 с. 688. Bartlit L. R., Edeskuty F. I., Williamson K. D.//7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. San-Diego 1972. P 1312—1315. 689. Perkins W. E., Frairer R. J.//Adv. Cryog Eng 1960. V. 5 P 69. 690. Kitoda M.//Japanes J. Appl. Phys. 1977. V. 16. № 8 P 1477—1478.
691. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения./Под ред. В. И. Епифановой и Л. С. Аксельрода. М.: Машиностроение. 1973 Т 2. 568 с. 692. Каганер М. Г. Тепловая изоляция в технике низких температур. М.: Машиностроение. 1966 274 с. 693. Fuller P. D., McLagon J. N.//Appl. Cryog. Eng. 1962. V. 7 P. 215—251 694. Вишнев И. П. и др.//Криогенная техника за рубежом. М.: ЦИНТИХимнефтемаш 1967 78 с. 695. Tanaka S.//J Phys Chem 1977 V 11 № 17 P 1684—1688 696. Tanaka S., Katalyst. 1978. V. 20 № 1. P. 39—43 697. Mendelsohn Marshall H.//Nature. 1977. V. 269 № 5623. P. 45—47. 698. Carpetis C. Proc 3rd World Hydrogen Energy Conference Tokyo 1980. 699. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали М.: Металлургияиздат. 1978. 700. Reiff D. D.//Chem. Eng 1965 V 72 № 19. P. 191—198.
701. Малков М. П., Зельдович А. Г., Фрадков А. Б. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения М.: Химия. 1969 450 с.
702. Sohn J. C., Graziotti R., L'Hydrogen et ses perspectives Liege. 15—18 nov. 1976 703. Михальченко Р. С., Гетманец В. Ф., Исхаков Ю. Ф.//К вопросу выбора оптимальных режимов хранения криогенных веществ. Косм. исследования на Украине. 1973 Вып 3 С 90—101 704. Brewer G. D. Some environmental and Safety aspects of using Hydrogen as Fuel//Int. J of Hydrogen Energy 1978 V 3 № 4 P. 461—475 705. Lones L. W.//7th I E. C. E. C. San-Diego 1972 P. 1364—1365. 706. McClintock M.//Cryogenics. New York Reinold Publ. Gorg 1964. P. 271. 707. The Liquid Hydrogen Products The Final Report of the Air Products and Chemicals 1968. July. 708. Гуляев А. И. Статья в кн.: Жидкий водород. М.: Мир. 1964. 709. Зрелов В. Н., Серегин Е. П. Жидкие ракетные топлива М.: Химия 1975 49 с. 710. Вопросы глубокого охлаждения. Сб. переводов под ред М. П. Малкова, М.: ИЛ. 1961

711. Chem. Age. 1977. V. 114. № 3010 P. 16 712. Херд Г. Введение в химию гидридов. М.: ИЛ. 1955 236 с. 713. Cummings D., Powers G.//Ind. a. Eng. Chem. Process. Des. a. Dev. 1974. V. 13. № 2. P. 182—187 714. Reilly J. J., Wiswall R. H.//Inorg. Chem. 1967. V. 6 № 12. P. 2220—2223. 715. Висволл Р. Хранение водорода в металлах. В кн.: Водород в металлах Пер с англ./Под ред. Г. Альфельда, И Фелькля М Мир 1981 Т 2. 320 с. 716. Reilly J. J., Hoffman K. C., Strickland G., Wiswall R. H.//Iron-Titanium hydride as a source of hydrogen fuel for stationary and automotive applications 26th Power Source Symp. Proc. 1974. Red Bank № 7. P. 11—17. 717. Reilly J. J., Johnson J. R.//Titanium alloy hydrides their properties and applications Proc 1st World Hydrogen Conf. Miami Beach. Fla. 1976. V. 2. P. 83 718. Proc Roy. Austral Chem Inst. 1972. V 39. № 10. P 300—301. 719. Techn. Rundschau. 1973 № 51. P 15. 720. The Financial Times. 1972. № 2583 P 10

721. Zijlstra H., Fette D., Seifen R.//Austichmittel 1974. V. 76 № 2. P. 49—52. 722. Kuipers F. A.//Les Com Met 1973 V. 32. № 2. P. 289—296. 723. Tanaka S. J.//Jesse-Commom Metals 1977. V. 51. № 1. P 79—91. 724. Fuller P. D., McLendon J. N. Storage and Transfer of Cryogenic Fluids. New York—London Pergaman Press. 1962. 328 p. 725. Chem. Eng 1953. V. 2 P 134 726. Sharle W. I.//Chem. Trade I and Chem. Eng. 1964. V. 5. № 4038. P 583—589 727. Carpetis C., Peschke W.//Int J Hydrogen Energy. 1980. V. 5. № 5. P. 539—558. 728. Пономарев-Степной Н. Н., Проценко А. Н., Столяревский А. Я. Перспективы создания атомных энергоустановок с хемотермическим аккумулярованием тепловой энергии. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат 1979. № 2 С. 184. 729. Корякин Б. И., Пономарев-Степной Н. Н., Проценко А. Н. и др.//Вопросы атомной науки и техники Сер. Атомно-водородная энергетика. М.: ИАЭ 1980. № 16 С. 8 730. Назаров Э. К., Столяревский А. Я.//Атомно-водородная энергетика и технология М. Атомиздат. 1980. № 3. С. 58—127.

731. Cargetic C.//Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. P. 423—437. 732. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев: Наукова думка 1975 150 с 733. Yamaguchi M.//Oye Buturi 1981. V 50 № 4 P. 447—449. 734. Коровин Н. В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия. 1974. 206 с 735. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали М: Металлургия. 1985 192 с. 736. Герш С. Я. Глубокое охлаждение. М — Л: Госэнергоиздат 1960 Ч. 2 495 с. 737. The Petroleum Engineer. 1959. V. 31 № 13. 738. Kreiner E., Posch K.//Berg und Huttenmaunische Monatshefte 1960. № 4. S. 20. 739. Новые направления криогенной техники Пер. с англ./Под ред. М П Малкова. М. Мир. 1966 439 с 740. Техника низких температур./Под ред Е И Микулина, И В. Марфениной, А. М. Архарова. М.: Энергия, 1975. 510 с.

741. Архаров А. М. и др. Техника низких температур/Под ред. Е И Микулина и И В Марфениной М. — Л.: Энергия 1964. 418 с 742. Grewer C. D.//AIAA Paper 1973 № 1323 743. РТ М26—04—23—70 «Типовой технологический регламент по эксплуатации систем транспортировки и хранения жидкого продукта». 744. Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов ПУГ—69. М.: Недра 1970 Утв Госгортехнадзором СССР 17.09.1969 745. Большаков Г. Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива Л.: Химия 1973. 318 с. 746. Dietz R. E., Selweed P. W. J Chem Phys. 1961. V. 35 P 270 747. Adv Cryog Eng. 1962 V 7. № 3 P 413—418 748. Adv. Cryog. Eng. 1964. № 5. P 513—515. 749. Родина А. М. Получение, применение и анализ водорода высокой чистоты. М.: Химия 1964 54 с. 750. Справочник по физико-техническим основам криогеники/Под ред. П. М. Малкова М. Энергоатомиздат. 1985. 431 с.

751. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П.//Химическая технология. 1972 № 2. С. 3—11. 752. Hydrocarbon Process. 1974. V. 52. № 3. P. 15—17. 753. Chem.

Age. 1970. V. 101. № 2671. P. 10. 754. Moulding G. V. R., Berlioux G.// Ind. Petrol Eur. 1971. V. 39. № 419. P. 23—37. 755. Manne A. S., Marchetti C.// Chemical Economy and Eng Review. 1974. V. 6. № 9. P. 10—16. 756. Brewer G. D.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 4. P. 461—474. 757. Nitrogen 1974. Jan—feb. № 87. P. 28—31. 758. Котлобай А. П. и др.//Хим. пром. 1973. Т. 49. № 2. С. 149. 759. Bouchard J. M.//J. for Elec. et Ind. Electrochem. 1978. № 1. P. 20—23. 760. Ingeniersblad. 1973. V. 43. № 21. P. 579—585.

761. Zivilverteidigung. 1975. № 11. P. 10—14. 762. Raghurman K. S., Johnson J.//Chem. Age. India. 1975. V. 26. № 7. P. 513—523. 763. Bednarczyk B.//Przegląd gorniczy. 1977. V. 25(65). № 10(950). P. 437—442. 764. Int. J. Hydrogen Energy. 1984. V. 9. № 10. P. 823—829. 765. Kaske G., Ruckeschaub G.//Umschau. 1983. № 16. P. 464—468. 766. Murray R. G., Schoepfel R. I.//7th J. E. C. E. C. San-Diego 1972. P. 1375—1381. 767. Kelley H., Escher W. J. D.//Chem. Eng. Progr. 1982. V. 78. № 1. P. 58—61. 768. Александров А. П.//Вестник АН СССР. 1979. № 6. С. 35—40. 769. Джалаев М. П.//Газ. пром. 1972. № 1. С. 47—51. 770. Chem. actual. 1970. № 1416. P. 59.

771. Fortil International. 1977. № 96. P. 7, 18, 21, 66 772. Chem. Week. 1977. V. 120. № 22. P. 1. 773. Huang G. J., Jang K. K., Kelley J. H., Berger B. J.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. № 4. P. 287—296 774. West Miner. 1971. V. 44. № 3. P. 37—41. 775. Майерс Б.//Атомная техника за рубежом. 1971. № 7. С. 9—11. 776. Brewer G. D.//A. I. A. A. Paper. 1973. № 73. P. 1—12. 777. Канило П. М. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наукова думка. 1982. 180 с. 778. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф.//Природа. 1974. № 9. С. 8—17. 779. Marchetti C.//Chem. Econ. Eng. Rev. 1973. V. 178. № 1. P. 1—25. 780. Schoepfel R. I.//Chem. Technol. 1972. № 8 P. 476—480.

781. Пай Д. Р. Двигатели внутреннего сгорания. М.—Л.: Оборонгиз. 1940 Т. 1. 262 с. 782. Знание—сила. 1975. № 8. С. 10—12. 783. King R. O. et al.//Can. J. Res. 1948. V. 26. Section F. P. 264—276 784. Цукерман В. А.//Химия и жизнь. 1977. № 9. С. 19—27. 785. Правда, 3 августа 1974. № 215. 786. Подгорный А. Н., Варшавский И. Л., Макаров А. А., Мищенко А. И.//Проблемы машиностроения. 1976. № 5. С. 12—15. 787. Proceedings Intercos. Energy Conv. Engin. Conf. Eng. Conf. Boston. Mass. 1971. Aug. P. 3—6. 788. De Boer P. C. T., McLean W. J., Homan H. S.//Int. J. Hydrogen Energy. 1976. V. 1. № 2. P. 153—172. 789. Proceedings, Frontiers of Power Techn. Conf. Oklahoma. State Univer. Still Water. Oclach 1968. 1969. 1970. 1971. 790. Mauch T. H.//Science. 1973. V. 178. № 4063. P. 849—852.

791. McAuliffe C. A.//Chem. Brit. 1973. V. 9. № 12. P. 559—563. 792. Hattington U., Jordan W.//VDJ—Nachr. 1974. № 21. P. 5. 793. Gulta C. P.//Ind. Develop. and Gen. Eng. 1975. V. 55. № 1. P. 34—44. 794. Brewer G. D.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 4. P. 461—474. 795. Стырикович М. А.//Вестник АН СССР. 1975. № 2. С. 13—23. 796. Варшавский И. Л. Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. М.: Атомиздат. 1980. 797. Informations Chimic. 1974. № 134. P. 77—83. 798. Bennet H. W. Fuel Economy and the Aero Engine. London. New York. 1976. P. 94—104. 799. Кост М. Е., Понятовский Е. Г.//Природа. 1980. № 12. С. 11—20. 800. Meijer R. L.//Philips Techn. Rev. 1970. V. 31. P. 79.

801. Guccione E.//Chem. Eng. 1969. V. 76. № 10. P. 150—159. 802. Струминский В. В.//Правда. 1974. 3 августа. 803. Подгорный А. Н. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1982. Вып. 3(13). С. 10—14. 804. Ullman A. Z.//Ist World Hydrogen Energy Conf. Miami Beach. 1976. Conf. Proc. V. 2. Coral Galle. Fla. 1976. P. 3B/53—3B/62. 805. Stewart W. F.//Mech. Eng. 1974. V. 96. № 6. P. 22—28. 806. Buchner H.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3 № 4. P. 385—406. 807. Brewer G. D.//Int. J. of Hydrogen Energy. 1976. V. 1. № 1. P. 65—88.

808. Brewer G. D.//L'Hydrogene et ses perspectives. Liege. 1976. 15—18 по-
чём 809. Григорьева К. В., Примак А. В., Стеклогоров Е. Б.//Химическая
технология. 1976 № 4. С. 62—64. 810. Кузнецов Н. Д.//Атомно-водородная
энергетика и технология. 1980. № 3. С. 161—171.

811. Wilkinson J.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. № 10. P. 793—796.
812. Теория воздушно-реактивных двигателей/Под ред. С. М. Шляхтенко.
М.: Машиностроение. 1975. 568 с. 813. Brewer G. D.//Int. J. Hydrogen Energy.
1978. V. 3. № 2. P. 217—229. 814. Вольнов И. И.//Природа. 1977. № 4.
С. 19—23. 815. Тальрозе В. Л.//Вестник АН СССР. 1984. № 3. С. 95—105.
816. Science Digest. 1976. V. 79. № 5. P. 18. 817. Witcofski R. D.//7th
J. E. C. E. C. San-Diego. 1972. P. 1349—1354. 818. Mikolowsky W. J. and
Noggle L. W. Int. J. of Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 4. P. 449—460.
819. Глушко В. П. Развитие ракетостроения и космонавтики в СССР М.:
АПН. 1973 97 с. 820. Циолковский К. Э. Избранные труды. М.: АН СССР.
1962. Труды по реактивной технике. М.: Машиностроение. 1967. 623 с.

821. Инженер-нефтяник. 1972. № 5. С. 49, 91. 822. Кондратюк Ю. В.
Завоевание межпланетных пространств. М.: Оборонгиз. 1947 236 с.
823. Цандер Ф. А. Проблема полета при помощи реактивных аппаратов.
М.: Оборонгиз. 1969. 287 с. 824. Мелик-Пашаев Н.//Авиация и космонав-
тика. 1965. № 9. С. 10. 825. Sindt C.//Cryogenics. 1970. V. 10. № 5.
P. 372—378. 826. Зенгер-Бредт И. Некоторые свойства водорода и водяного
пара — возможных рабочих тел ракет. М.: ИЛ. 1962. 80 с. 827. Mar-
schall J. M.//РЖ. Авиационные и ракетные двигатели. 1971. № 1. С. 30.
828. Ring T. A. e. al.//Chem. Eng. Progress. 1970. V. 66 № 12. P. 59—62.
829. Chem. Eng. News 1970. V. 48. № 44. P. 102—108. 830. Holzman R. T.
Chemical Rockets and Flame and Explosives Technology. New York — Lon-
don. Publ. Dekker. 1969. 449 p.

831. Хим. пром. США/Под ред. Г. Л. Коренькова. М.: НИИТЭХИМ
1972 Т. 1. 590 с. 832. Sorgato J., Angeline L.//Quad. Ind. Chim. Ital. 1975.
V. 11. № 10 P. 148—154. 833. Chapman E. A.//Chem. Process. Eng. 1965.
V. 46. august. P. 387—393. 834. Ethers R. D., Dugan J. V., Palmer R.//1st
World Hydrogen Energy Conf USA. 1976. (РЖ. Хим. 1977. 2Л120).
835. Бурдаков В. П., Данилов Ю. И. Физические проблемы космической
тяговой энергетики. М.: Атомиздат. 1959. 400 с. 836. Zwicky F.//Austro-
nautics 1957. V. 2. № 8. P. 45. 837. Shui H., Appleton J. P., Keck J. C.//Int.
Symp. Comb. Proc. 13th. 1971. P. 21—35. 838. Резников М. Е. Топлива и
смазочные материалы для летательных аппаратов. М.: Воениздат МО СССР.
1973. 232 с. 839. Карлис У. Ракетные двигатели для космических полетов.
М.: ИЛ. 1962. 489 с. 840. Синтез в высокотемпературной плазме. М.: 1980.
193 с.

841. Котелев В. В.//Изв. АН БССР. Сер. физико-энергет. наук. 1976.
№ 3. С. 65—68. 842. Гуревич И. Г., Скундин А. М.//Изв. АН БССР. Сер.
физико-энергет. наук. 1976. № 3. С. 46—53. 843. Резников Г. Л. Электрохи-
мические генераторы. М.: ВИНТИ Итоги науки, 1974 50 с. 844. Blicke R.
13th World Gas Conf. London. 1976. Rept. Comm. Domest. and Collect Uti-
lities, Gases. London. 1976. P. 99—106. 845. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф.//
Природа. 1981. № 2. С. 8—20. 846. Krasicki V. R.//Pierce Int. J. Hydrogen
Energy. 1983. V. 8. № 7. P. 499—508. 847. Лидоренко Г. С., Мучник Г. Ф.//
Природа. 1974. № 9. С. 8—18. 848. Science News Letters. 1964. V. 85. № 22.
P. 339. 849. Капица П. Л. Эксперимент, теория, практика. М.: Наука, 1981.
495 с. 850. Int. J. Hydrogen Energy. 1982. V. 7. № 6. P. 499—505.

851. Комар Е. Г. Турбогенераторы с водородным охлаждением. М.:
Госэнергоиздат. 1948. 120 с. 852. Мэрфи К. Производство тяжелой воды.
М.: ИЛ. 1961. 150 с. 853. Тупицин П. Тяжелые изотопы водорода, дейтерий
и тритий. М.: Госатомиздат. 1961. 220 с. 854. Парсонс Д. Инженер-нефтя-
ник. 1974. № 2. С. 68—70. 855. Малков М. П. и др.//Кислород. 1959. № 6.

С 15 856. Харитон Ю.//Правда. 12 марта 1984. 857. Авдуевский В.//Коммунист 1983 № 15. С 108—118. 858. Fellows S. K. а. е.//Int. J. Hydrogen Energy 1981. V. 6. P. 67—71. 859. Gruen D. M., Schreiner F., Sheft J.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 3. P. 303—310. 860. Подгорный А. Н., Варшавский И. Л., Соловей В. В.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика 1977. Вып. 2. С. 176.

861. Powell L. R., Salzano E. J., Ju W. S., Milau J. S.//Science. 1976. V. 193. P. 314. 862. Van Mal H. H.//Chemie Ing. Tech. 1973. V. 45. P. 80. 863. Reilly J. J., Holtz A., Wiswall R. H.//Rev. Sci. Instr. 1971. V. 42. P. 1485. 864. Hamish A.//Chem. а. Ind. 1984 № 2. P. 68—72. 865. Barber W. H., Beckert W. F., Dengel O. H.//A. I A A Paper. 1973. № 1232 P. 8. 866. Состояние и перспективы развития мировой энергетики. Нефть, газ и нефтехимия. 1981. № 9. С. 18—19. 867. Гурьев В. В. Атомная техника за рубежом. 1972. № 11. С. 9—13. 868. Скотт Д.//Инженер-нефтяник. 1971. № 1 С. 11—14. 869. Lautier J., Reise M. T.//Rev Assoc. Franc. Techn. Petrol. 1971. № 205. P. 59—68. 870. McCarty W. J., De Mumbut.//Chem. а. Eng. Progr. 1972. V. 68. № 3. P. 27—30.

871. Woogd I.//Oil а. Gas Intern. 1971. V. 11. № 9. P. 77—80. 872. Van der Berg G. J., Reinmut E., Kapp W.//Chem. Ing. Progress 1971. V. 52. № 10. P. 49—55. 873. Инженер-нефтяник. 1972. № 10. С. 102—103. 874. Письмен М. К. Производство водорода. М.: Химия. 1976. 160 с. 875. Давыдов В. П., Никанорова Л. П.//Экономика производства водорода Сб.: Химия и переработка топлив. Синтетические топлива. М.: Труды ИГИ, 1979. С. 25. 876. Петерс В.//Глюкауф. 1969 № 25. С. 49—53. 877. Baker C. R., Chamer R. L.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 3 № 3 P. 321—331. 878. Breelle Y., Gelin P., Meyer C., Petit G.//Int. J. Hydrogen Energy 1979. V. 4 № 4. P. 297—314. 879. Колотыркин Я. М., Бреслер А. Х., Борисов Е. А.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1977. Вып. 2(3) С. 35. 880. Глебов В. П. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология 1983 Вып. 1(14) С. 10—12.

881. Инженер-нефтяник. 1971 № 5. С. 78. 882. Frank B. Chem et Ind. Gen. Chem 1971 V 104 № 14. P. 1739—1746. 883. Blanco R. F., et. al. Chem Eng. Progr. 1967. V. 63 P. 46. 884. De Beni G., Marchetti C. 163rd National Meeting of the American Chemic Society. Boston. Mass. April. 1972. 885. Atomwirt — Atomtechn 1972. № 9—10. P. 491. 886. Атомная техника за рубежом. 1973. № 1. 887. Schenk H., Wenzel W., Block F. R., Wertberg E. Kommission der Europaischen Gemeinschaften. М.: ИЛ. 1973. 150 с. 888. Schulten R., Kugeler K.//Energie und technik. 1970. P. 53—56. 889. Hydrocarbon Processing Petroleum Refiner 1963 V 20. P. 484. 890. Camer C. H., Hus M.//Erdöl, Kohle, Erdgas. Petrochemie. 1967. V. 20. P. 484.

891. Imarisio G.//Int. J Hydrogen Energy. 1979 V. 4 № 3 P. 179—186. 892. Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П.//Теплоэнергетика. 1980 № 3. С. 8—12. 893. Heike V.//Trans. Amer. Nucl Sc 1975. V. 20 P. 721—723. 894. Knoche K. F., Funk J. E.//Int. J Hydrogen Energy. 1977 V. 2(4). P. 377—386. 895. Brewer G. D.//Int. J. Hydrogen Energy. 1982 V. 7. P. 21—42. 896. Цены на химические товары в капиталистических странах. Справочник. М.: НИИЭТХИМ. 1968. 210 с. 897. Barak M.//Proceed. Inst. Electr. Eng. 1970 V 117 spec issue J. E. E. Review. P. 1561. 898. Kelley J. H., Mank R.//Hydrogen for Energy Distribution 1978. P. 21. Symp. Papers Spensered by Institute of Gas Technology. July 1978 P. 9—26. 899. Gregory D. P., Tsares C. L., Arora J. L., Nevrekar P.//The Econ. of Hydrogen Chem Tech. 1981 July. P. 432—440. 900. Berry R. L.//Chem. Eng. USA. 1980. V. 87. № 14. P. 80, 82, 84.

901. Средин В. В., Байкина А. А.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. № 2. С. 26. 902. Большаков Г. Ф.//Вестник АН СССР. 1985. № 2. С. 32—39. 903. Awad A. H., Veziroglu T. N.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983.

V. 9. № 5. P. 355—366. 904. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1984. № 6 С. 58. 905. Мельник Л.//Экономические науки 1983. № 2. С. 58—69. 906. Гофман К. Г. Экологическая оценка природных ресурсов в условиях социалистической экономики. М.: Мир 1977. 209 с. 907. Дунаевский Л. В. В кн.: Управление природной средой. М.: Мир. 1979. С. 141—151. 908. Природа. 1984. № 9. С. 116. 909. Stewart W. F.//Proceedings of the 4th World Hydrogen Energy Conf. Pergamon Press. New York. 1982. V. 3. P. 1071—1093. 910. Awad A. H. and Veziroglu T. N. Int. J. Hydrogen Energy. 1984. V. 9. № 5. P. 355—366.

911. Williamson K. D., Edeskuty F. J.//AIChE Symp. Ser. 1983 V. 79. № 224. P. 1—3. 912. Martin F. A. 7th J. E. C. E. C. San-Diego. 1972 P. 1335—1341. 913. Adv. Cryog. Eng. 1960. V. 5. № 1. P. 55—61. 914. Holws G.//Missiles and Rockets. 1959. V. 5. № 34. P. 21—22. 915. Chem. Eng. New. 1959. № 37. P. 48. 916. Adv. Cryog. Eng. 1962. V. 7. № 3. P. 327—335. 917. Bundschuh R. V.//Adv. Cryog. Eng 1964. V. 9. № 4. P. 401. 918. Trans. Inst. Chem. Eng. 1965. V. 43. № 1. P. 16—19. 919. Chem. Eng. 1959. V. 66. № 12. P. 82—83. 920. Van der Arend D. C.//Chem. Eng. Progr. 1961. V. 57. № 10. P. 62—67.

921. Reider R., Edeskuty F. J.//Int J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4 № 1. P. 41—45. 922. Ракетные топлива. 1964. № 33. 923. Конструкция самолета С—SA, использующего два типа топлива: керосин и водород. Техн. перевод. 1971. 924. Hord J.//Int. J. Hydrogen Energy. 1978. V. 3. № 2. P. 157—176. 925. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ровинский А. Е. Криогенная техника. М.: Энергия. 1967. 415 с. 926. Technology and Uses of Liquid Hydrogen/Ed by R. B. Scott. e. a. New York—London. Pergamon Press. 1964. 415 p. 927. Микулин Е. И. Криогенная техника. М.: Машиностроение. 1969. 270 с. 928. Schmucker R. L'Hydrogene et ses perspectives Liege. 1978 15—18 november. 929. Sharle W. J.//Chem. Fromda J a. Chem. Eng. 1964. V. 55. № 4038 P. 583—589. 930. Типовые правила пожарной безопасности для промышленных предприятий. Сборник руководящих документов по пожарной профилактике. М.: Изд-во М-ва коммунального хозяйства РСФСР. 1955. Т 2. Утв. ГУПО МВД СССР. 25.08 1954

931. McAuliffe C. A. Chem Brit. 1973 V. 9. № 12. P. 559—563. 932. Правила безопасности при эксплуатации нефтегазоперерабатывающих заводов (ПТБ НП—73) М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1974. 933. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением М.: Металлургия. 1971. 934. Мельник Б. Д.//Хим. пром. 1962. № 9 С. 21—23. 935. Chem Eng. 1959 V 66. № 12. P. 82—83; 1962 V. 69. № 14 P. 88, 90, 92; 1964 V 71. № 2 P. 102—105. 936. Правила устройства электроустановок. ПУЭ М—Л.: Энергия 1966. 180 с. 937. Правила пожарной безопасности при эксплуатации предприятий химической промышленности М.: Россельхозиздат 1968. Утв. Мин-вом химической промышленности СССР. 25.06.1967. 938. Положение по организации и ведению работ в газоопасных местах. Утв. Госгортехнадзором СССР 939. Правила защиты от статического электричества в производствах химической промышленности. М.: Стройиздат. 1970. 150 с. 940. Указания по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений. М.: Стройиздат 1969 180 с.

941. Инструкция по проведению профилактической работы газоспасательными станциями М.: Госгортехиздат. 1962. Утв. Госгортехнадзором СССР. 7.12.1961 942. Справочник азотчика/Под ред. Е. Я. Мельникова М.: Химия. Т. 2. 462 с. 943. Gross H. W.//Chem Ing Techn. 1963 V. 35(4). P. 257. 944. Справочник азотчика. М.: Химия 1986. 945. Karwart H. U., Kruis A., Ullmanns K.//Enzyklarädie der Techn. Chemie. 1957. 3 Auflage Bd. 18. 518 S. 946. Орочко Д. И. и др. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия. 1971. 420 с. 947. Paleoczassas S. H. Prof. of the heidrogen Economy Miami Energy Conference Miami Fla March. 1974. 948. Джабиев Т. С., Шилов А. Е.//ЖВХО им. Д. И Менделеева. 1980. Т. 25. № 5. С. 503—513 949. Белл Л. Н. Энергетика фотосинтезирующей

растительной клетки. М.: Наука. 1980. 950. Брода Э. Эволюция биоэнергетических процессов М.: Мир. 1978. 124 с.

951. **Красновский А. А.** Пути биологического преобразования солнечной энергии. В сб.: Будущее науки. М.: Знание. 1979. 120 с. 952. **Красновский А. А.** Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы. М.: Наука. 1974. 164 с. 953. **Тарчевский И. А.** Основы фотосинтеза. М.: Высшая школа. 1977. 210 с. 954. **Рустамов М. И. и др.** Получение и применение водорода в качестве топлива. Баку: АН АзССР ИНХП им Мамедалиева 1979. 93 с. 955. **Красновский А. А. и др.**//ДАН СССР. 1976. Т. 229. № 4. С. 990. 956. **Коротков В. И., Холмогоров В. Е.** Труды института катализа СО АН СССР. 1974. № 4. С. 96. 957. РЖ Химия, 1984. 7Л.171. 958. Правда. 10 октября 1975. № 283. 959. **Красновский А. А.**//Изв. АН СССР. Сер. биол. 1977. № 5. С. 650. 960. Chem. a. Eng. News. 1972. V. 50. № 27. P. 16—18

961. **Marchetti C.**//Chem. Econ. a Eng. Rev. 1973. V. 5. № 1. P. 7—25. 962. **Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.** Metallurgical Thermochemistry (4th edn.) Pergamon Press. 1967. 963. **Hart A. B.** L'Hydrogen et ses perspectives. Liege. 1976. 15—18 november. 964. **Bockris J. O'M.** Energy of the Solar-Hydrogen Alternative. Australia and New Zeland Book Company. Sydney. 1975. 965. **Пальгуев С. Ф. и др.** В кн.: Труды Института электрохимии. УНЦ АН СССР. 1978. Вып. 26. С. 102. 966. **Spacil H. S., Tedman C. S.**//J Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1618. 967. **Аржанников А. А. и др.**//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1983. Вып. 2(15) С. 3—6. 968. **Ohta J.**//Bussei. 1974 V. 15. P. 350. 969. **Leverspiel O. Nevers N.**//Science. 1974. V. 183. P. 157. 970. **Jensen F. C., Schubert F. H.** Theme Conference Proceedings. Miami. 1974. P. 9—17.

971. **Metzler H., Schwarz W.**//El. Chem. Acta. 1970. V. 15. P. 97. 972. Coal process generates high purity Hydrogen. Chem. and Eng. News. 1979. V. 57. № 25 P. 33. 973. Hydrogen production. Coalassisted electrolysis of Water, Nitrogen. 1979. July—august. № 120. P. 43. 974. **Luxo A., Vendryes G.**//Trans Amer Nucl. Sc. 1975. V. 20. P. 719. 975. **Broggi A., Beghi G.**//Trans. Amer. Nucl. Sc. 1975 V. 20. P. 719—721. 976. **Bidard R., LaRoche U.** Int J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. P. 123—131. 977. **Bamberger C. E., Richardson D. M., Bredig M. A., Cheng K.** Science. 1975. V. 189. № 4204. P. 715—716. 978. **Esteve B., Malherbe J.**//Trans. Amer. Nucl. Sc. 1975. V. 20. P. 725—727. 979. **De-Beni G.**//Trans. Amer. Nucl. Sc. 1975. V. 20. P. 717—719. 980. **Bownlee D.**//Ind. Eng. Chem. 1938. V. 30. P. 1139.

981. **Bräner A., Reitstätter J.**//Angen. Chem. 1931. V. 44. S. 46. 982. **Sloan E. D.**//Mines Mag. 1978. V. 68. № 3. P. 12—13. 983. **Glandt F. D., Meijers A. L.**//Ind. a. Eng. Chem. Process. Des. a. Develop. 1976. V. 15. № 1. P. 100—108. 984. **Shinnar R.** Science. 1975. V. 188. № 4192. P. 1036—1038. 985. **Beghin** Energ. Nucl. (Ital.). 1975. V. 22. № 2. P. 69—77. 986. **Funk J. E., Conger M. L., Carty R. H.**//Thema Conf. «Hydrogen Energy». 1975. Part A. P. 457. 987. **Deneuve F.**//Rev. Gen. Therm. Fr. 1978. May. P. 437—443. 988. **Борисов Е. А., Тимофеев В. Д.**//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. № 3. С. 323—326. 989. **Harteck P., Dondes S.**//Zeitschr. Electrochem. 1960. V. 64. S. 983. 990. **Harteck P., Dondes S. J.** Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1727; 1957. V. 27. P. 546.

991. **Steinberg M.**//Adv. Nucl. sci. a. technol. New York—London. 1962. V. 1. P. 247. 992. **Steinberg M.** Nucl. Appliment. 1969. V. 6. P. 425. 993. Symposium Papers. Hydrogen for Energy Distribution Sponsored by Institute of Gas Technologies. 1978. July, 24—28. P. 308—315. 994. **Russell J. L.** Inst World Hydrogen Energy Conf. Mizmi Beach. Fla. 1976. P. 1A/105—1A/124. 995. **Juda W., Moulton D.** Chem. Eng. Symp. Series. 1972 P. 59. 996. **Shinnar R., Sharia D., Zakai S.**//Ind. a. Eng. Chem Process Des. a. Develop. 1981 V. 20. № 4. P. 581—593. 997. **Бочин В. Д., Легасов В. А., Русанов В. Д.,**

Фридман А. А., Шолин Г. В.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. 1977. № 1(2). С. 55—64. 998. **Русанов В. Д.** и др.//УФН. 1981. Т. 134. Вып. 2. С. 186. 999. **Потапкин Б. В.** и др.//Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. С. 547. 1000. **Азизов Р. И.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология 1983. Вып. 1(14). С. 46—48 и 48—50

1001. **Животов В. К.** и др. Химия плазмы. М.: Атомиздат. 1982 Вып. 9. 1002. **Бутылкин Ю. П.** и др.//ЖПТФ. 1981. Т. 51. С. 2051. 1003. **Легасов В. А.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1981. Вып. 1(8). С. 13. 1004. **Азизов Р. И.** и др.//ДАН СССР. 1982. Т. 253. С. 1091. 1005. **Животов В. К.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1981. Вып. 2(9). С. 36. 1006. **Левницкий А. А.** и др. В кн.: Химические процессы в неравновесной плазме. М.: ИНХС АН СССР. 1982. 1007. **Вакар А. К.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1981. Вып. 2(9). С. 43. 1008. **Бочин В. П.** и др. В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат. 1979. Вып. 1. С. 183. 1009. **Бочин В. П.** и др. В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат. 1980 Вып. 2. С. 206. 1010. **Животов В. К.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1983. Вып. 1(14). С. 52—54.

1011. **Патрушев Б. И.**//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1983. Вып. 1(14). С. 54—58. 1012. **Легасов В. А.** и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. 1976. Вып. 1. С. 5. 1013. Труды ИГИ. Химия и переработка топлив. 1973. Т. 28. № 1. С. 106—111. 1014. **Faurel J., Bongiorno S., Shon D.**//C. E. E. R. 1974. V. 6. № 11. P. 35—37. 1015. **Anderson E., Davis J., Kornmann M.** Capitain Hydrogen Energy Syst. Proc. 2nd World Hydrogen Conf. Zurich. 1978. V. 3. Oxford e. a. 1979. P. 1347—1372. 1016. **Гаркунов Д. Н.**//Химия и жизнь. 1977. № 2. С. 13—17. 1017. **Галактионова Н. А.** Водород в металлах. М.: Металлургия. 1967. 210 с. 1018. **Шрейдер А. В.** и др. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. М.: Машиностроение. 1976. 305 с. 1019. **Шрейдер А. В.**//Химия и жизнь. 1981. № 4. С. 18—21. 1020. **Ничипорович А. А.**//Вестник АН СССР. 1972 № 12. С. 59—76.

1021. **Гамбург Д. Ю., Семенов В. П.**//Химич. технология. 1973. № 1. С. 3—9. 1022. Инженер-нефтяник. 1971. № 11. С. 75. 1023. **Кост М. Е., Понятовский Е. Т.**//Природа. 1980 № 12. С. 11—20. 1024. **Nature** 1974. V. 248. № 5447. P. 458. 1025. **Бармин В. П., Варшавский И. Л., Гончаров В. В.**//Природа. 1981. № 9. С. 22—29. 1026. **Алемасов В. Е.** и др. Теория ракетных двигателей. М.: Машиностроение. 1969. 547 с. 1027. **Мошкин Е. К.** Развитие отечественного ракетного двигателестроения. М.: Машиностроение. 1973. 255 с. 1028. Физические основы ракетного оружия. М.: Воениздат. 1972. 312 с. 1029. **Kaltetechnik**. 1965 V. 17. № 12 P. 390. 1030. **Chem. Week**. 1962. 19 may P. 10.

1031. **Contreras W., Lee M.**//Goverment Reports Annocementa. 1972. V. 72 № 21. P. 65—69. 1032. **Hayen A. J.**//A. I. A. A. Journal Paper. 1965. V. 3. № 3. P. 527—532. 1033. **Poth J., Van Hook J. R.** A. I. A. A. Journal Paper. 1971. V. 4. № 7. P. 646. 1034. **Франкевич Е. Л.**//Вестник АН СССР. 1978. № 2. С. 80—92. 1035. **Energie Nucleaire**. 1971. № 4. 1036. **Kernenergie**. 1972. № 9. 1037. **Escher W. J.** Astronaut. and Aeronaut. 1974. V. 12. № 5. P. 55—59. 1038. **Вильямс К. Р., Ван-Локаерн Кампань Н.**//Инженер-нефтяник. 1973. № 7—8. С. 33—37. 1039. **Brewer G. D.** Int. J. Hydrogen Energy. 1979. V. 4. P. 169—177. 1040. **Гамбург Д. Ю., Семенов В. П.**//Хим. пром. за рубежом. 1980. № 6. С. 15—16. 1041. **Маркова Н. А., Афанасьева Г. Г., Ермакова И. П., Мельникова М. М.**//Хим. пром. за рубежом. 1980. № 1(205). С. 1—48.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрахама и Шрайнер* процесс 364
Абсорбция водорода 313
Агнес-процесс 372 сл.
Адам—Ева-процесс 488
Адиабаты показатель
 водорода
 жидкого и газообразного 232 сл.
 на линии затвердевания 219, 220
 продуктов сгорания водородно-воздушной смеси 264, 265
Адсорбция водорода 288
Аммиак
 разложение термическое с получением водорода 334
 стоимость (зависимость от стоимости водорода) 517
Аррениуса уравнение 163
Атмосфера, состав и его изменение 40
Атомная энергия, использование 12, 14
 для переработки органического горючего 482 сл.
 — получения жидкого водорода 591
 — — синтетических органических горючих 591, 592
 в термохимических процессах 585 сл., 589 сл.
Атомно-водородные комплексы 427 сл., 581 сл.
Атомно-термохимический комплекс 586
Атомно-химический комплекс 351
Атомно-энергетические установки, показатели 426
Атомные реакторы 23, 24
 использование тепла 582 сл.
 характеристики 24

Баллоны для водорода 451
Бензин, газификация 317
Бени-процесс 359, 372, 383
Биофотолиз 341 сл.
Блок-схема
 атомно-химического комплекса 351
 газификации угля 432
 гибридных циклов 418
 гидрокрекинга мазута 433
 конверсии метана 425, 430
 метан-метанол-процесса 401
 ожижения угля 435
 окисления углеводородов 315
 переработки угля 429, 436
 риформинга метана 321
 термохимического разложения воды 363, 374, 376, 387, 390, 398, 403
 Блок-схема
 термоэлектрохимического цикла 415
 электролиза воды и газификации твердого топлива 312
Бовмана процесс 384
Буела цикл 372, 375 сл.

Венторфа процесс 372
Вода, разложение
 биоинверсионное 344 сл.
 с использованием солнечной энергии 423
 термическое 330 сл.
 термохимическое 349 сл., 402 сл.
 фотокаталитическое 335 сл.
 электролитическое см. Электролиз воды
 электрохимическим фотолизом 338 сл.
Водород
 атомный 85 сл.
 диссоциация молекулы 48
 диффузия
 в воздух 50
 — металлах 501
 жидкий 95 сл.,
 запасы 42
 возобновление 41, 45
 изотопы 46 сл.
 источники 30 сл.
 концентрирование (из газов) 604
 в круговороте веществ 44 сл.
 модификации 56 сл.
 ожижение 95 сл.
 очистка 504, 505
 пожаро-взрывоопасность 615 сл., 619 сл., 623 сл.
 получение см. Получение водорода
 потери при хранении 469
 потребность 509 сл.
 применение см. Применение водорода
 сверхтекучесть H^+ 86
 свойства* 46 сл.
 теплотехнические и термодинамические 207 сл.
 токсические 418
 химические 51 сл.
 сгорания продукты 260, 262 сл.
 совместимость с металлами 495 сл.
 содержание в различных объектах 31 сл.
 состав модификационный при равновесии 58

* Индивидуальные свойства см. по названиям, например, Давление паров, Растворимость и т. п.

Водород
стоимость 41, 43, 570, 577, 583 сл.,
599 сл
ожижения 581
строение химическое 47
твердый 70 сл.
технический 100, 101, 504
транспортирование см. Транспорти-
рование водорода
тротиловый эквивалент 288
физиологическое воздействие 619
хранение см. Хранение водорода
шугообразный 69, 70

Водородно-воздушные смеси 215, 216,
272

Водорододейтерий 81

Водородсодержащие газы, состав 289,
290

Волновое сопротивление водорода
144, 147, 148

Воспламенение
водорода 50
водородсодержащих смесей 281 сл.
пределы 531

Восприимчивость магнитная 162, 163

Вязкость
водорода 50
газообразного 180 сл.
жидкого 172 сл.
газовых смесей бинарных 179, 180,
185 сл.
металлов, ударная 497
тяжелой воды 55

Газ(ы)
нефтепереработки 32
переработки твердых горючих 32
попутный 14
природный 12 сл., 16, 19, 20

Газгольдеры водородные 450 сл.

Газификация
горючих органических 315 сл.
кокса 317, 323 сл.
сланцев 430, 432 сл
угля 323 сл., 330, 332 сл., 435, 577,
582, 583, 602, 603

Газовый конденсат 12, 13

Газопроизводительность гидридов 93

Гейроевского реакция 295

Гиббса энергия 296, 298, 354, 362,
373, 375, 481

Гидрид-ионы 48

Гидридные баки для автомобилей 528

Гидриды 88 сл., 474 сл.
ванадия 477, 482
газопроизводительность 93
железа-титана 481
интерметаллидов 479, 480
комплексные 53
магния 479, 481
магния — никеля 479

Гидриды
ниобия 477
образование 92 сл.
органические 485, 486
плотность энергии 477
применение
для получения дейтерия 567
на транспорте 528, 530, 534 сл.
для хранения энергии 556, 557
свойства 88 сл., 477, 478, 481,
535
содержание водорода 94, 95
соотношение температура — давле-
ние — состав 90 сл.
сплавов 482 сл.
как тепловой насос и термосорб-
ционный компрессор 565, 566

Гидрирование 92 сл.

Гидрокрекинг мазута, угля 433 сл.

Гидроэнергия, потребление, ресурсы
13, 14

Горючие органические 33 сл.

Давление
водорода 126 сл.
критическое 47, 194
паров над гидридами 91, 102 сл.
— — твердым водородом 70 сл.
— при температуре кипения 49
— в тройной точке 49, 71
расчет 102, 104, 105
дейтерия 47
кислорода (парциальное) в водо-
роде 66

Дебая
температура 79, 82, 83
функция термодинамическая 87

Дейтерий 47
запасы 42
модификации 56 сл
ресурсы 21, 22
свойства 55, 56
содержание в гидросфере 25
теплоемкость 81
теплота
конверсии 58
плавления 47

Дейтрон 46

Десорбция электрохимическая 295

Детонация водорода 50, 274, 275

Дефект массы изотопов водорода 47

Джоуля-Томсона, эффект 51, 95

Диаграммы
H—T 353
S—T 246 сл., 251 сл., 369

Дикона реакция 377 сл.

Диоксид углерода
образование при сжигании горюче-
го 37 сл.
радиолиз 410, 411

Дипольный момент водорода 49, 162

Диссоциация
водорода 265
воды 330
связей R—H 208, 209

Диффузионная способность водорода
51

Диффузия
бензина 532
водорода
в воздух 50
— металлах 501
— твердый водород 76
в водороде
газообразном 166 сл.
жидком 163 сл.
расчет 170, 171
паров горючего (H₂, CH₄, C₃H₈,
ТС-1) в воздухе 620

Диэлектрическая проницаемость 50,
55, 79, 158

Диэлектрические потери 162

Дорнера и Келлера процесс 361

Дроссельный эффект 95, 137 сл., 145

Екатерина-процесс 361 сл.

Жаропроизводительность
водородно-воздушной смеси 267,
287
топливно-воздушной смеси (H₂, CH₄,
C₃H₈, ТС-1) 620, 622

Излучательная способность пламени
620

Интерметаллиды 479 сл.

Каверны соляные как хранилища во-
дорода 452, 453

Карлсруэ-процесс 361

Карно цикл 354, 362

Капитальные вложения
в атомно-термохимический ком-
плекс 586
— установку газификации угля 582,
603
— — конверсии метана 582
— — окисления метана, частичного
603
— — риформинга 603
— — термохимическую 590
— — электролиза 603

Катализаторы
конверсии
водорода 60
метана 319 сл.
электролиза воды 300, 301

Клаузиуса-Мосотти уравнение 80

Кнохе и Юлихе процесс 378 сл.

Кокс, газификация 317, 323 сл.

Конверсия 602
метана 318, 429 сл., 582

Конверсия
оксида углерода 322, 323
природного газа 579
скорость 60
углеводородов 576
экономика 602

Конденсация водорода 51

Константа(ы)
равновесия химического 260, 261
скорости конверсии 60

Конструкционные материалы 496 сл.

Контейнеры с гидридами 477, 478

КПД
атомно-водородного комплекса 427
атомного реактора 24
газификации органических горючих
317

Карно цикла 362
конверсии
природного газа 579
углеводородов 576
переработки нефти, угля 579
плазмохимического процесса 422
радиолиза водяного пара 44
солнечной энергии, использования
423
солнечных батарей 420
термические 43, 576
термохимических процессов 354, 356,
358, 396, 406, 408, 586, 587,
598
фотокаталитических процессов 337
фотоэлектрохимических элементов
420
электролиза 292, 295, 357, 579,
580
электролизной ячейки 296
электрохимического генератора 558
энергетические 441 сл.
энергетических систем 447
энергоснабжения 43

Коррозия металлов водородная 498 сл.

Коэффициент(ы)
вириальные 217
вязкости
водорода 50, 172 сл.
газовых смесей 186 сл.
давления, изохорный 122 сл.
диффузии 50, 76, 164 сл., 532,
620
избытка воздуха 216, 275
использования водорода, эффектив-
ные 611
полезного действия см. КПД
Пуассона 78, 79
расширения 49, 71, 77, 119, 120
светимости водородного пламени
267
сжимаемости водорода, изотермиче-
ский 49, 75 сл., 121
теплопроводности водорода 50,
193 сл.

Коэффициент (ы)
термические 49, 119 сл.
Криогенные баки для транспорта 527

Леннарда — Джонса потенциал 169,
181, 186
Литий, ресурсы 21
Люминометрическое число (для H_2 ,
 CH_4 , C_3H_8 , TC-1) 620

Магнитная восприимчивость 50, 85,
163

Магнитная проницаемость 162, 163

Мазут
газификация 316, 317
гидрокрекинг 433

Марк-процессы 380,
1, 1B, 1C, 1S—359

схема тепловых потоков 360

2, 2C—383, 384

4—379

5—361

6, 6C—378, 379

7, 7A, 7B—367, 369

схема тепловых потоков 368

9—356, 369

10—364

Масса молекулярная изотопов водо-
рода 47 сл.

Метан

конверсия 318 сл., 429 сл., 582

окисление парциальное 602

пожаро-взрывоопасность 620

разложение 333, 334

Множитель упаковочный изотопов
водорода 47

Мольный объем водорода 73 сл.

Мощность

атомных реакторов (тепловая элек-
трическая) 24

холодильных машин для ожижения
газов 98

Нейтрон, заряд, масса 46

Нефть, потребление, ресурсы 12 сл.,
19, 20

Объем водорода

мольный 73 сл., 126 сл.

удельный 107 сл., 120

Окисление

воздуха, парциальное 583

метана, частичное 603

Оксиды

азота 34 сл.

углерода 33 сл., 37 сл.

Очистка

водорода 504, 505

водородсодержащих газов 100

Перенапряжение при электролизе 299,
300

Период полураспада трития 46

Пламя водородное

излучающая способность 267

распространение

пределы концентрационные 275 сл.
скорость 267 сл.

тепловое излучение 622

Плотность

водорода

газообразного 106 сл., 120, 485

жидкого 106, 109, 113 сл., 194 сл.,
466, 485

кристаллического 73 сл.

критическая 49

при равновесии 63

расчет 106, 117 сл.

твердого 51

при температуре кипения 49

в тройной точке 49, 71

гидридов 93, 94, 485, 535

паров водорода, метана, пропана,
топлива TC-1 620

трития 56

тяжелой воды 55

энергии 494, 537

Поверхностное натяжение

водорода 49, 141 сл.

тяжелой воды 55

Пожаро-взрывоопасность

водорода 615 сл., 619 сл., 623 сл.
пропана 620

Показатель преломления

водорода в жидкости 50, 156,
157

тяжелой воды 55

Получение водорода 87, 88

адсорбционное выделение 288

из аммиака 334, 472

с использованием атомной энергии
423 сл.

биоконверсионное 344 сл.

блок-схемы 426

из воды и угля в поглотительной
жидкости 313

газификацией твердых горючих
323 сл.

гидрокрекингом мазута 433

жидкого 95 сл.

капитальные вложения 572, 576

при коксовании и окислении кокса
в расплаве 323, 324

конверсией 288

газа природного 579

метана 318 сл., 429 сл.

оксида углерода 322, 323

углеводородов 318 сл., 571 сл.,
576

КПД энергетический 441 сл.

мембранное 292

из нефти 579

Получение водорода
окислением углеводородов, парциальным 314 сл.
плазмохимическое 420
приведенные затраты 576, 577, 579
радиолизом 409 сл.
разложением
аммиака 334, 472
воды см. Вода, разложение
метана 333, 334
сероводорода 334
углеводородов 330 сл.
расход энергетических средств 442 сл.
с СВЧ и ВЧ разрядах 420 сл.
себестоимость 571 сл.
с использованием солнечной энергии 423
и сульфата аммония 398, 399
сырье 515
термическими методами 330 сл.
термохимическими методами см. Термохимические системы
термоэлектрохимическими методами 412 сл.
техника безопасности 615 сл., 636 сл.
физическими методами 288 сл.
фотобиохимическое 341 сл.
фотокаталитическое 335 сл.
фракционированием 288
электролизом воды см. Электролиз воды
электрохимическим фотолизом 338 сл.

Предел(ы)
воспламенения бензина, водорода 532
текучности твердого водорода 84, 85

Применение водорода
в авиации 538
сверхзвуковой 542 сл.
экономика 545 сл.
— автомобильном транспорте 525 сл., 533 сл.
— автономной энергетике 554 сл.
— атомной энергетике 559, 560
при восстановлении руд 523
в гидрировании жиров 518, 523
для получения жидкого горючего 523
как защитной атмосферы
в производстве изоцианатов 520
— коммунальном хозяйстве 506 сл.
масштабы 41
в металлургии 521 сл.
— научных исследованиях 562, 563
— нефтепереработке 518, 519
области 40 сл.
для обработки сточных вод, бытовых 564, 565
в оксосинтезе 518

Применение водорода
для освещения 564
в очистке нефтепродуктов 519, 523
для передачи энергии 561, 562
в плазмохимии 524
для получения пищевых белков 552, 553
— приготовления пищи 564
как реактивного горючего 548 сл., 551 сл.
для сварки и резки металлов 553, 554
в сельском хозяйстве 563
— синтезе аммиака, метанола, углеводородов 517, 518, 523
структура 506, 513, 516
техника безопасности 615 сл., 630, 631, 633 сл.
в топливных элементах 554 сл.
как хладагента 560, 561
в системе электростанций 559
эффективность 608 сл.

Проницаемость магнитная 162, 163

Пропан, свойства пожаро-взрывоопасные 620

Проскок пламени водородного 287

Прочность твердого водорода 84, 85

Пуассона коэффициент 78, 79

Работа ожижения водорода 96, 97

Равновесие химическое, константы 260, 261

Радиационный выход водорода 410

Радиация тепловой энергии водорода, метана, пропана, топлива ТС-1 620

Радиолиз 409 сл.

Разложение воды см. Вода, разложение 423

Растворимость
азота в водороде 62, 64, 68
водорода
в азоте 68
— воде 51, 67, 69
— металлах 498, 501
гелия в водороде 61, 62, 64
к слорода в водороде 66, 67
метана в водороде 68
оксида углерода в водороде 68

Расстояние гашения бензина, водорода 532

Расчет
вязкости
водорода 173, 182 сл.
газовых смесей 185 сл.
давления паров водорода 72, 73, 102, 104, 105
диэлектрической проницаемости водорода 80
избытка воздуха (окислителя) 275
коэффициента(тов)
диффузии 167 сл.

Расчет

Пуассона 78

расширения изобарного 120, 121
молярного объема водорода 74
плотности водорода 76, 106, 117 сл.
поверхностного натяжения 142, 143
скорости

звука в водороде 153 сл.

модификационных превращений
водорода 59

теплоемкости 82, 221, 231

теплопроводности 202 сл

теплоты

испарения 213

плавления 81

энтропии 60, 245, 253 сл.

Реакторы атомные см. Атомные реак-
торы

Резервуары для жидкого водорода
465 сл.

Рефракция мольная водорода 50, 157

Риформинг 321, 603

Самовоспламенение водородсодержа-
щих смесей 285 сл.

Самодиффузия (в твердый водород)
76

Сатерленда уравнение 202

Сверхтекучесть водорода атомного 86

Свойства водорода *

акустические 143 сл., 152

магнитные 162, 163

оптические 156, 157

электрические 157 сл.

Себестоимость водорода 571 сл., 595,
598, 602, 604

Сероводород, разложение 334

Сжимаемость водорода 49

коэффициент изотермический 121

степень 132, 133

реактор 125 сл.

Система

водород—азот 62, 64 сл.

водород — вода 69

водород—гелий 61 сл.

водород—кислород 66, 69

водород — метан 68, 69, 90

водород — оксид углерода 68, 69

Синтетический природный газ СПГ
596, 597

Скорость

горения, массовая 270

звука в водороде 50, 143 сл

конверсии 59, 60, 214

проскока пламени 287

распространения

пламени 50, 267 сл., 287, 532,
620

Скорость

ультразвуковых волн 79

Сланцы 12 сл., 19, 20

Солнечная энергия 12, 26 сл., 423

Соппротивление волновое в водороде
144, 147, 148

Сосуды тонкостенные для водорода
451, 452

Статический модуль Юнга 84, 85

Статическое электричество, накопле-
ние 625

Степень

диссоциации водорода 86

излучения пламени водорода 287

сжимаемости водорода 132, 133

Сульфо-процесс 383

Схема(ы)

блок-схемы см. Блок-схемы

использования и возобновления
водорода 45

тепловых потоков 360, 368

электролиза 307 сл.

Текучесть см. Предел текучести

Температура

водорода в тройной точке 49, 71

воспламенения водорода и водород-
но-воздушной смеси 287,
532

Дебая 79, 82, 83

замерзания тяжелой воды 55

кипения

водорода 47, 49, 194

дейтерия, трития 47

тяжелой воды 55

критические

для водорода 49, 194

— дейтерия, трития 47

— тяжелой воды 55

при максимальной плотности 55

плавления

водорода 47, 50, 71, 73, 194

дейтерия, трития 47

пламени водородно-воздушной сме-
си 287

продуктов сгорания водорода 264 сл.
распределения в твердом водороде
71

самовоспламенения

водорода 50, 620

водородсодержащих смесей 285,
287

метана, пропана, топлива ТС-1
620

теплоносителя атомных реакторов
403

фазового превращения в твердом
водороде 71

электролиза 291

Тепловое излучение пламени водоро-
да 622

Тепловые потоки, схемы 360, 368

* Индивидуальные свойства см.
по названиям, например, Вязкость,
Давление паров и т. п.

Теплоемкость
водорода 50, 80 сл., 85, 219 сл.,
231
водорододейтерия 81
дейтерия 81
продуктов сгорания водородно-воз-
душной смеси 264, 265

Теплоизоляционные материалы 501 сл.

Теплоносители атомных реакторов 24

Теплообмен, регенеративная схема
424

Теплоперенос от атомного реактора к
конвертору метана 429

Теплопотребление термохимических
циклов 406

Теплопроводность
водорода
атомного 201
газообразного, жидкого 50, 51,
193 сл.
диссоциированного 198
твердого 76, 78
газовых смесей 199, 200, 203 сл.
расчет 202 сл.

Теплопроизводительность
водорода 298
водородно-воздушных смесей 216

Теплосодержание см. Энтальпия

Теплота
диссоциации водорода 48, 210
испарения
водорода 63, 95, 208, 210, 212,
213, 620
метана, пропана, топлива ТС-1
620
тяжелой воды 55
конверсии 58, 59, 213 сл.

образования
водорода (мол.) 208, 210, 211
водородсодержащих веществ 54,
211
гидрид-ионов 48
гидридов 481
перехода орто-водород—пара-водо-
род 208

плавления
водорода 63, 71, 80, 81
дейтерия, трития 47
тяжелой воды 55

сгорания
водорода 50, 208, 210, 477, 532
водородно-воздушной смеси 214,
215
гидридов 93, 477, 535
органических горючих 317
сублимации водорода 71, 81

Термохимические циклы *
алюминиевые 382, 386, 387
бромные 358 сл., 365

Термохимические циклы
железные 350, 357 сл., 372 сл., 381,
382, 395, 397, 587
иодные 361 сл.
кадмиевые 388, 395, 396
калиевые 385 сл.
классификация 357
КПД 408
литиевые 381, 384
магниевые 381
марганцевые 383, 384
Марк см. Марк-процессы
медные 388, 393
многостадийные 389 сл.
на основе неметаллов и воды 399,
40
оловянные 383
на основе органических соединений
400 сл.
открытые 349
показатели эксплуатационные 405,
406
потери
в стоимостном выражении 404
термодинамические 408, 409
ртутный 384
селеновые 399
серебряные 388, 389
серные 389, сл., 393, 396, 397
стронциевые 384
теплопотребление 406
углеродные 357 сл., 397
хлорные 165 сл., 372, 375 сл.
хромовые 385, 387
цезиевые 383, 386
цинковые 381, 382, 393, 394, 587
эксплуатация, условия 405
эффективность, сопоставление 405,
409

Топливные элементы водородные 533,
534

Торф, ресурсы 12, 13

Транспортирование водорода
газообразного
автотранспортом 453, 454
водным транспортом 454
газораспределительная сеть 458
железнодорожным транспортом
454
трубопроводным транспортом
454 сл.
жидкого 469 сл.
пожаро-взрывобезопасность 631 сл.
связанного 471 сл.
стоимость 41, 455, 456, 459 сл.,
467 сл., 489 сл.
хемотермические системы 487

Тритий 46, 47, 56 сл.

Тритиловый эквивалент водорода 288

Углеводороды
выбросы 33 сл.

* Здесь они названы упрощенно—
по первому компоненту состава.

Углеводороды
конверсия каталитическая 318 сл.
Уголь
газификация 317, 323 сл.
потребление 14
ресурсы 12 сл., 17 сл.
Удельный объем жидкого водорода
107 сл.
Удлинение относительное твердого
водорода 84, 85
Уплотнительные материалы 495 сл.
Уравнения
расчетные см. Расчет, а также имен-
ные (Аррениуса уравнение
и т. п.)
состояния термические 216 сл.
Уран 19 сл.

Фактор сжимаемости водорода 41)
125 сл., 135, 136
Фарадея число 296
Фотолиз
водяного пара 347
электрохимический 338 сл.

Хемотермические системы 487 сл.
Хладоемкость водорода 244, 245, 249
Хранение водорода
безопасные дистанции объектов
627 сл.
газообразного 449 сл.
гидридная система 474 сл.
жидкого 465 сл., 468, 469, 503
в капсулированном виде 487
криoadсорбционное 486, 487
пожаро-взрывоопасность 626 сл.
потери 469
связанного 471 сл.
способы, сопоставление 449, 494,
485, 490 сл.
стоимость 449, 450, 452, 453, 492
хемотермические системы 487 сл.
эквивалент 494
Хрупкость металлов, водородная 500,
501

Циклы
термофотохимические 416
термохимические см. Термохимиче-
ские циклы
термоэлектрохимические 412 сл.

Частота колебаний атомов в моле-
куле водорода 48

Шульгена и Кнохе процесс 364

Эквивалент тротиловый водорода 288
Экологические проблемы 33 сл.,
605 сл.

Электролиз воды
с газификацией твердого топлива,
сочетание 311 сл.
под давлением 298, 299, 300, 307,
308
катализаторы 300, 301
КПД 357
морской 310, 311
очищенной 294
приведенные затраты 571
расход воды и электроэнергии 297
схемы 305
температура 297
термодинамика 296, 297
в топливных элементах 308 сл.
экономика 592, сл., 603
электролизеры см. Электролизеры
энергозатраты 301, 302
эффективность тепловая 297
Электролизеры
конструкция 305, 307 сл., 311
объем удельный 299
перенапряжение на электродах 299,
300
с полимерными электродами 303 сл.
характеристики 291, 294, 295
Электропроводимость водорода
атомного 86
жидкого 162
Эмиссия водородного пламени 287
Энергетика электроводородная 348
Энергия
альтернативные источники, сопо-
ставление 29
атомная см. Атомная энергия
возобновляемая 26 сл.
воспламенения 282 сл., 287, 532, 620
Гиббса (свободная) 54, 354, 362,
375, 379
диссоциации водорода в растворе
208
плотность 477, 494
потребление 28
радиоактивного распада 56
разрыва химических связей 49, 49,
209
распада трития 47
реакции водорода 54
связей 207 сл.
солнечная 12, 26 сл., 423
стоимость 459, 460, 567 сл.
термоядерная 12
эффективность передачи сравни-
тельная 460 сл.
Энергозатраты
при конверсии углеводородов 573
на ожигание водорода 97 сл., 581
в плазмохимических процессах 423
— термохимических циклах 406
при электролизе 291, 301, 302
Энергоресурсы, потребление, структу-
ра 16, 17, 424

Энерготехнологическая система, электропроводородная, безотходная 514
Энтальпия
Агнес-процесса 373
Буела-процесса 375
водорода 236
гидратации атомарного водорода 85
гидридов 92
Екатерина-процесса 362
разложения воды 355

Энтропия
водорода
атомного 85
молекулярного 245 сл.
водородсодержащих веществ 54
образования гидридов 92
Эффект
Джоуля — Томсона 51
дросселирования 137 сл.

Юнга, статический модуль 84, 85

Справочное издание

ГАМБУРГ *Давид Юдович*
СЕМЕНОВ *Владимир Петрович*
ДУБОВКИН *Николай Филиппович*
СМИРНОВА *Лидия Николаевна*

Водород.
Свойства,
получение,
хранение,
транспортирование,
применение

Редактор *Миникс М. В.*
Художественный редактор *В. И. Киселева*
Технический редактор *Б. М. Молодцов*
Корректоры *Л. В. Лазуткина, М. В. Черниковская*

ИБ № 2549

Сдано в набор 24.11.87 Подп. в печ. 01.12.88. Т. 2143⁰ Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 2. Гарнигура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 42,0. Усл. кр.-отт. 42,0. Уч.-изд. л. 54,12. Тираж 6725 экз. Заказ № 807 Цена 3 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 21

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград. Л-52, Измайловский проспект, 29.