



**Международный Конгресс.
Возобновляемая энергетика XXI век:
энергетическая и экономическая эффективность**

**Металлогидридные материалы для очистки и
хранения водорода, производимого из
возобновляемых источников**

Казаков А.Н.¹, Дуников Д.О.¹, Блинов Д.В.¹, Митрохин С.В.²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, Москва

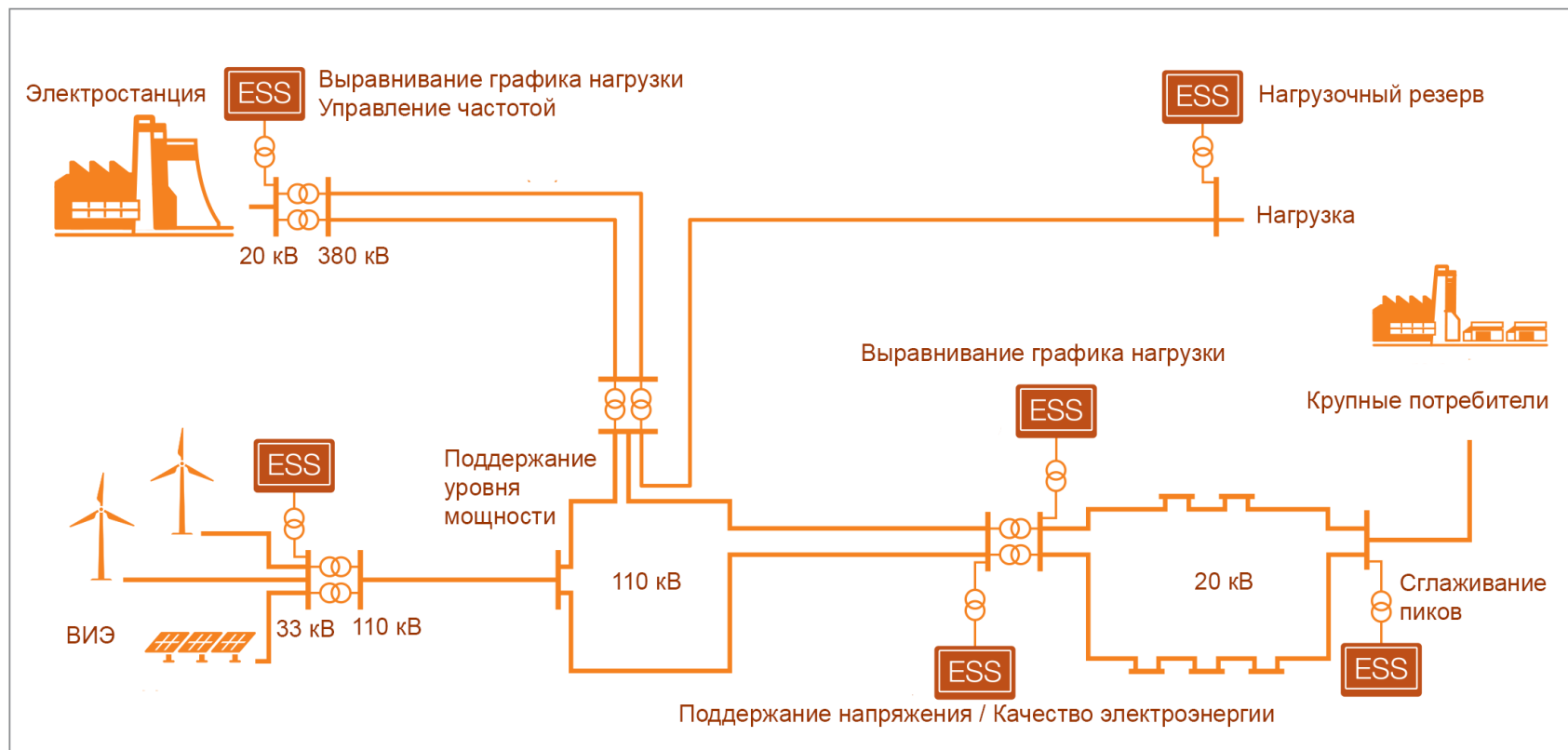
²Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва

Октябрь 13-14, 2016 Сколково, Россия

Лаборатория водородных энергетических технологий ОИВТ РАН

Хранение энергии – ключ к созданию сетей нового поколения

Системы хранения энергии (ESS) – необходимый элемент надежности на всех уровнях производства и потребления электроэнергии



Источник:

[http://www05.abb.com/global/scot/scot221.nsf/veritydisplay/59a2be960fdb777a48257a680045c04a/\\$file/ABB%20Energy%20Storage_Nov2012.pdf](http://www05.abb.com/global/scot/scot221.nsf/veritydisplay/59a2be960fdb777a48257a680045c04a/$file/ABB%20Energy%20Storage_Nov2012.pdf)

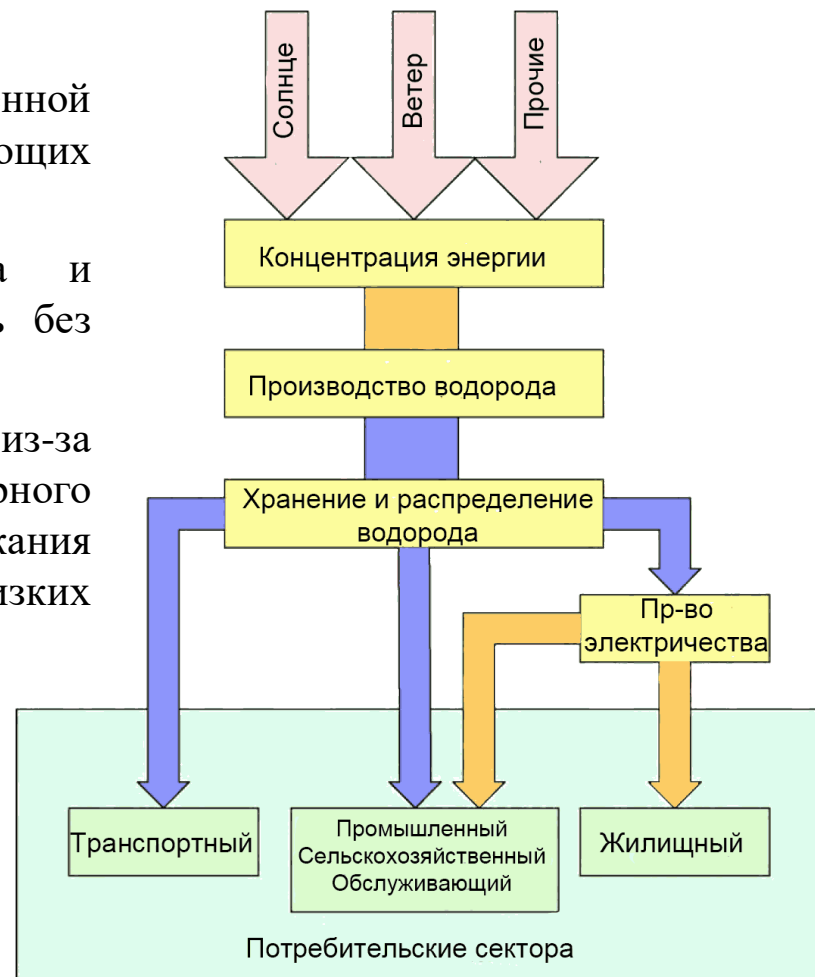
Как хранить электрическую энергию из возобновляемых источников?

ВИЭ отличаются низкими плотностями и существенной неравномерностью потоков энергии, испытывающих значительные суточные и сезонные колебания.

Задачу согласования графиков производства и потребления электроэнергии невозможно решить без разработки систем хранения энергии.

Применение аккумуляторных батарей ограничено из-за их малого ресурса, необходимости регулярного обслуживания, утечки заряда, содержания загрязняющих веществ и слабой переносимости низких температур.

Водородные технологии способны обеспечить долговременное хранение энергии без потерь



Хранение энергии с помощью водорода

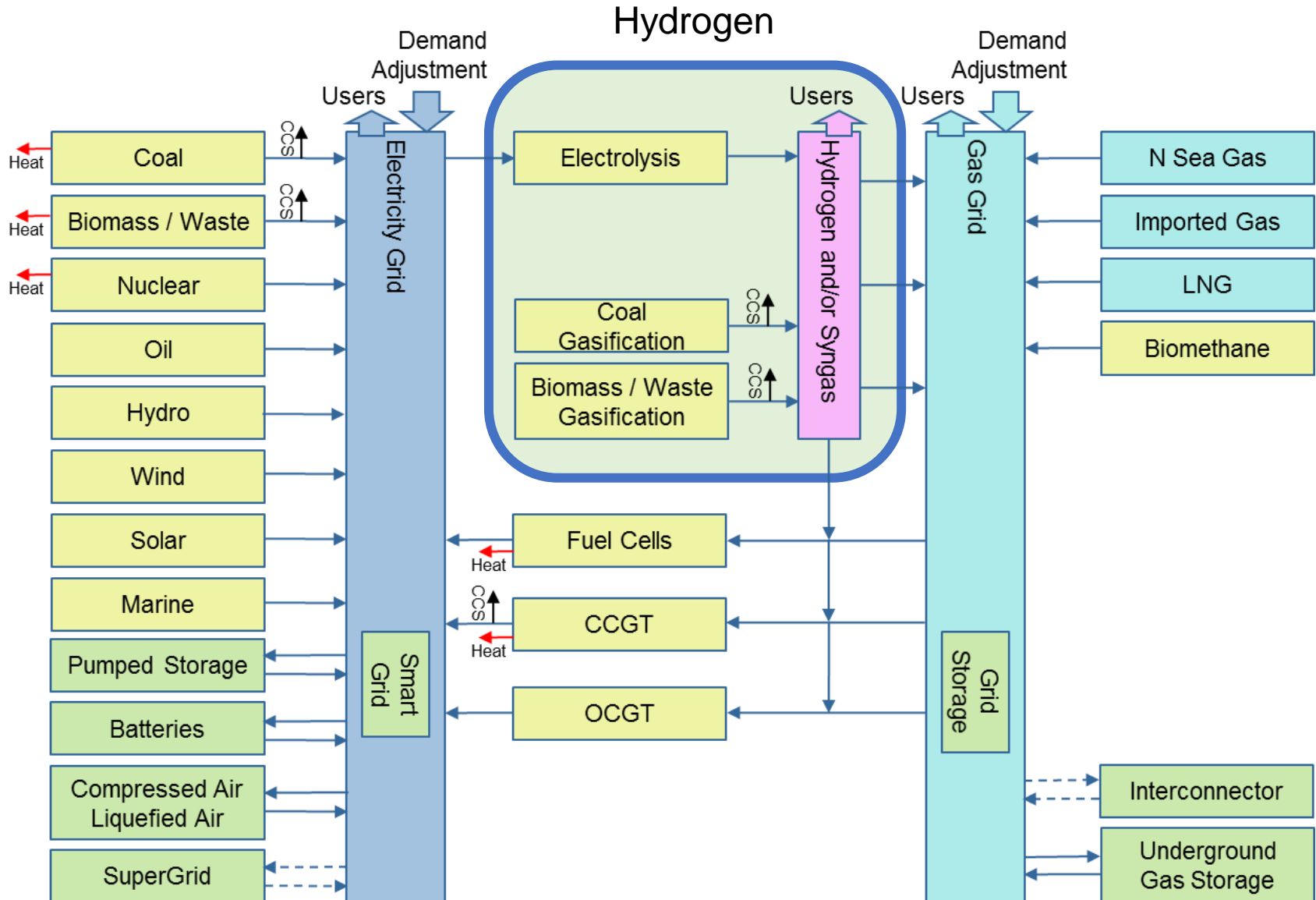
Водород – это вторичный энергоноситель, который может гибко использоваться наравне с другим важным вторичным энергоносителем – электрической энергией, заменяя и дополняя ее в тех областях, где использование электрической энергии невозможно или затруднительно. В первую очередь это касается технологий длительного хранения энергии, а также транспортных топлив.

Крупномасштабное хранение энергии с помощью водорода рассматривается как часть следующих концепций:

- Power-to-Power (электроэнергия-в-электроэнергию) с хранением водорода как в газообразном состоянии (в том числе в подземных газохранилищах), так и в связанном состоянии, в том числе в гидридах металлов;
- Power-to-Gas электроэнергия-в-газ, включающая добавление водорода в существующую инфраструктуру для природного газа (обогащенный водородом природный газ), а также создание синтетического метана из водорода (метанизация).

Концепция Power-to-Gas рассматривается как самый простой и быстрый способ создания крупномасштабного рынка водорода. Самый дешевый способ транспортировки водорода: по трубопроводу в смеси с природным газом

Концепция Power-to-Gas



Биоэнергия

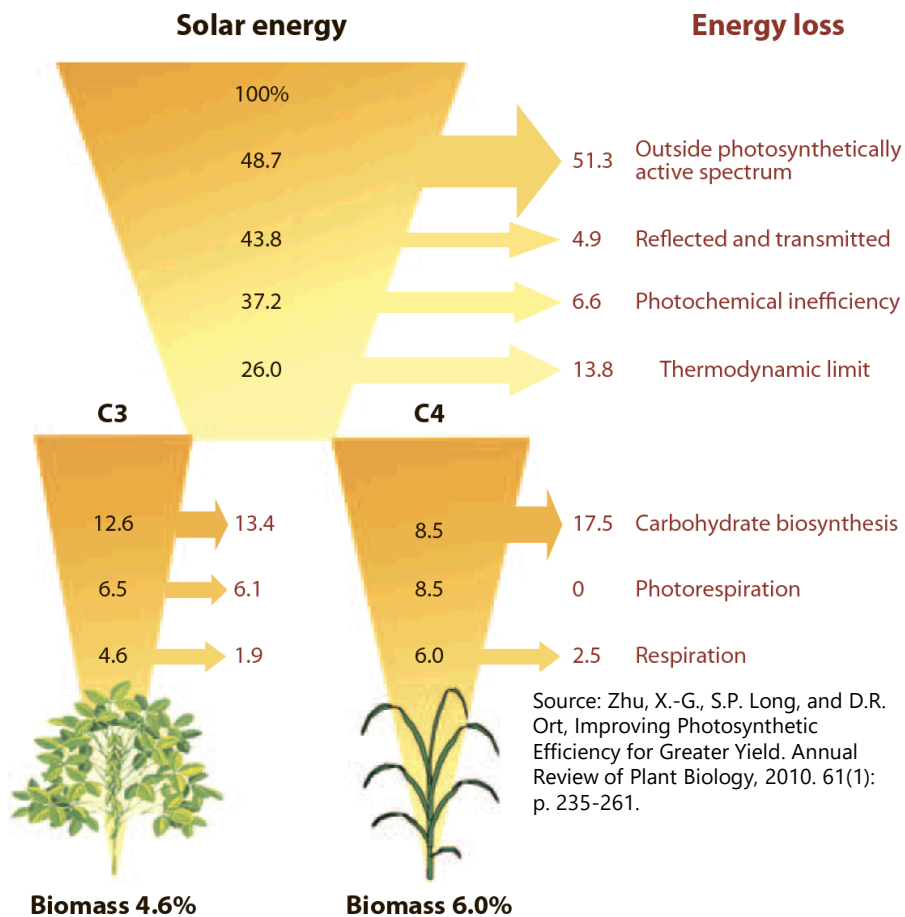
Биоэнергия составляет примерно 10 % (50 ЭДж) мирового объема потребления первичной энергии

Большая ее часть используется традиционным способом преимущественно в развивающихся странах для приготовления пищи и обогрева. Около одной пятой населения Земли не имеет доступа к энергоснабжению и около трети использует биомассу устаревшими методами.

С другой стороны современные методы использования биоэнергии неуклонно растут в последнее десятилетие.

Суммарно в 2012 году произведено 370 ТВт*ч электричества из биоресурсов, что составляет 1,5% мирового производства электричества

Source: IEA.



PV Solar: ~ 20% efficiency, ~\$1 per kW_p

Использование биомассы

	Biomass feedstocks			
	Wastes	Processing residues	Locally collected feedstocks	Internationally traded feedstocks
	<ul style="list-style-type: none"> Organic waste (MSW) Sewage sludge Manure/dung 	<ul style="list-style-type: none"> Timber residues Black liquor Bagasse Rice husks Food processing wastes 	<ul style="list-style-type: none"> Agricultural residues (e.g. straw) Forestry residues Roundwood and thinnings Energy crops 	<ul style="list-style-type: none"> Roundwood Wood chips Biomass pellets (wood, torrefied) Biomethane Pyrolysis oil
Typical feedstock costs (USD/GJ)	negative to 0	0 – 4	4 – 8	8 – 12
Typical plant capacity (MW electric)	0.5 – 50	0.5 – 50	10 – 50	> 50

Capacity	<10 MW	10-50 MW	>50 MW	Co-firing*
Typical power generation efficiency (%)	14-18	18-33	28-40	35-39
Capital costs (USD/kW)	6 000-9 800	3 900-5 800	2 400-4 200	300-700
Operating costs (% of capital costs)	5.5-6.5	5-6	3-5	2.5-3.5

*Co-firing costs relate only to the investment in additional systems needed for handling the biomass fuels, with no contribution to the costs of the coal-fired plant itself. Efficiencies refer to a plant without CCS.

Source: IEA. Technology Roadmap: Bioenergy for Heat and Power

Методы производства биоводорода

Производство биоводорода	Производительность по H ₂ , ммоль H ₂ /ч/л	Размеры реактора для обеспечения энергоустановки, л	
		1.5 кВт	5.0 кВт
Прямой фотолиз	0.07	512000	1710000
Непрямой фотолиз	0.335	107165	357313
Паровая конверсия монооксида углерода	96.0	374	1250
Фотоферментация	150.0	239	798
Темновая ферментация	350.0	102	345

© Center for Sustainable Environmental Technologies

Преимущества темновой ферментации

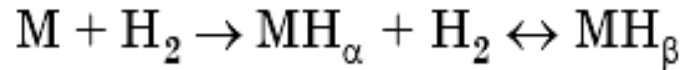
- Светонезависимый процесс
- Широкий выбор органических субстратов
- Ценные побочные продукты
- Анаэробный процесс

Производство водорода из различных субстратов

Тип биореактора	Субстрат	Подготовка сырья	Производительность H ₂ , л H ₂ /ч/л биореактора	Давление продуктового газа, бар	Содержание H ₂ , %об.
CSABR	Сточные воды, богатые углеводами	-	170	1.15	45 – 55
CSABR	Сточные воды пищевого производства	-	25	1.15	35 – 40
CSABR	Гидролизат рисовой соломы : Сточные воды пищевого производства (1:1)	Кислотный гидролиз	10.0	1.15	35 – 40
CECBR	Гидролизат рисовой соломы	Кислотный гидролиз 2 этапа	16.3	1.15	30 – 40

Металлогидриды

Металлогидриды **селективно** поглощают водород



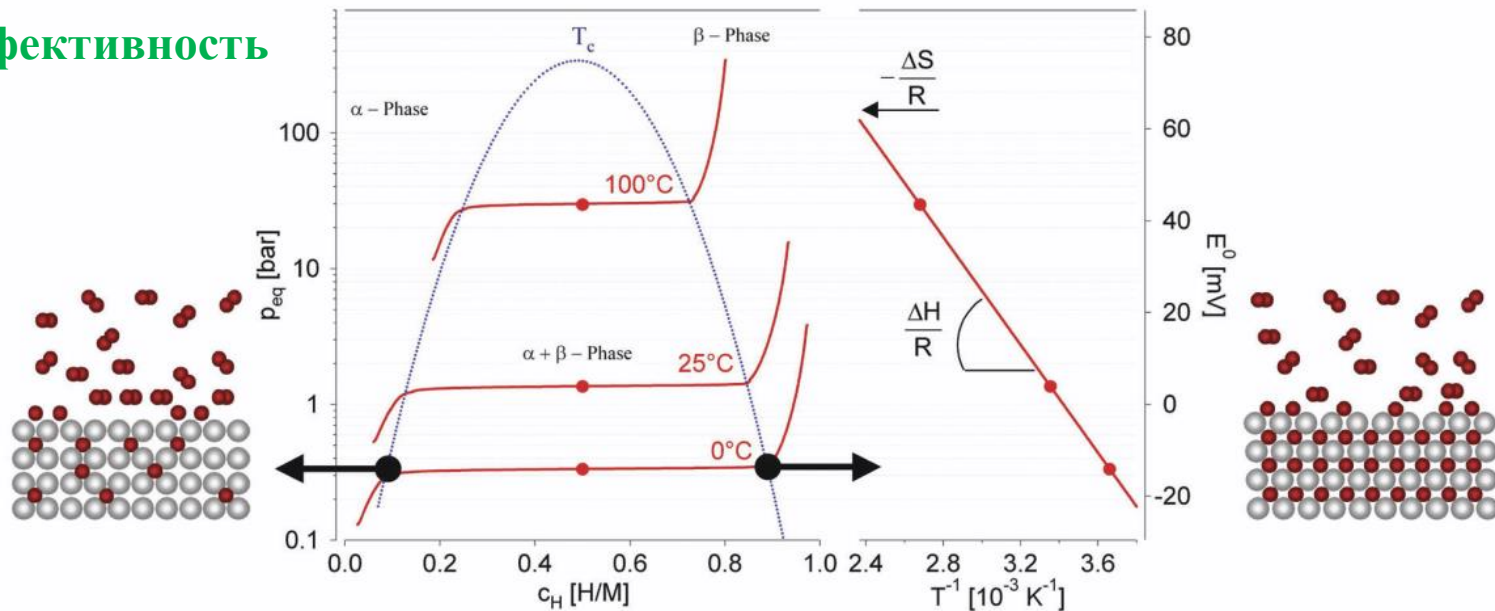
$$\frac{P_s}{P_0} = \exp\left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right]$$

Преимущества:

- Селективное поглощение H_2
- Широкий диапазон составов
- Компактность
- Безопасность
- Эффективность

Недостатки:

- Низкая массовая плотность H_2
- Ограничения
теплопереноса
- Примеси



Технические барьеры, требования и методы

Технические барьеры

- ❑ Низкая производительность по водороду для применимых на практике субстратов (до 4 моль H_2 /моль глюкозы)
- ❑ Необходимость поддержания температуры реактора выше температуры окружающей среды
- ❑ Низкое содержание водорода в биогазе (менее 50 % об.)
- ❑ Низкое парциальное давление производимого водорода

Требования к ИМС:

- ❑ Устойчивость к примесным газам
- ❑ Циклическая стабильность
- ❑ Давление абсорбции 0.2 – 0.5 бар

Методы очистки

Основные промышленные

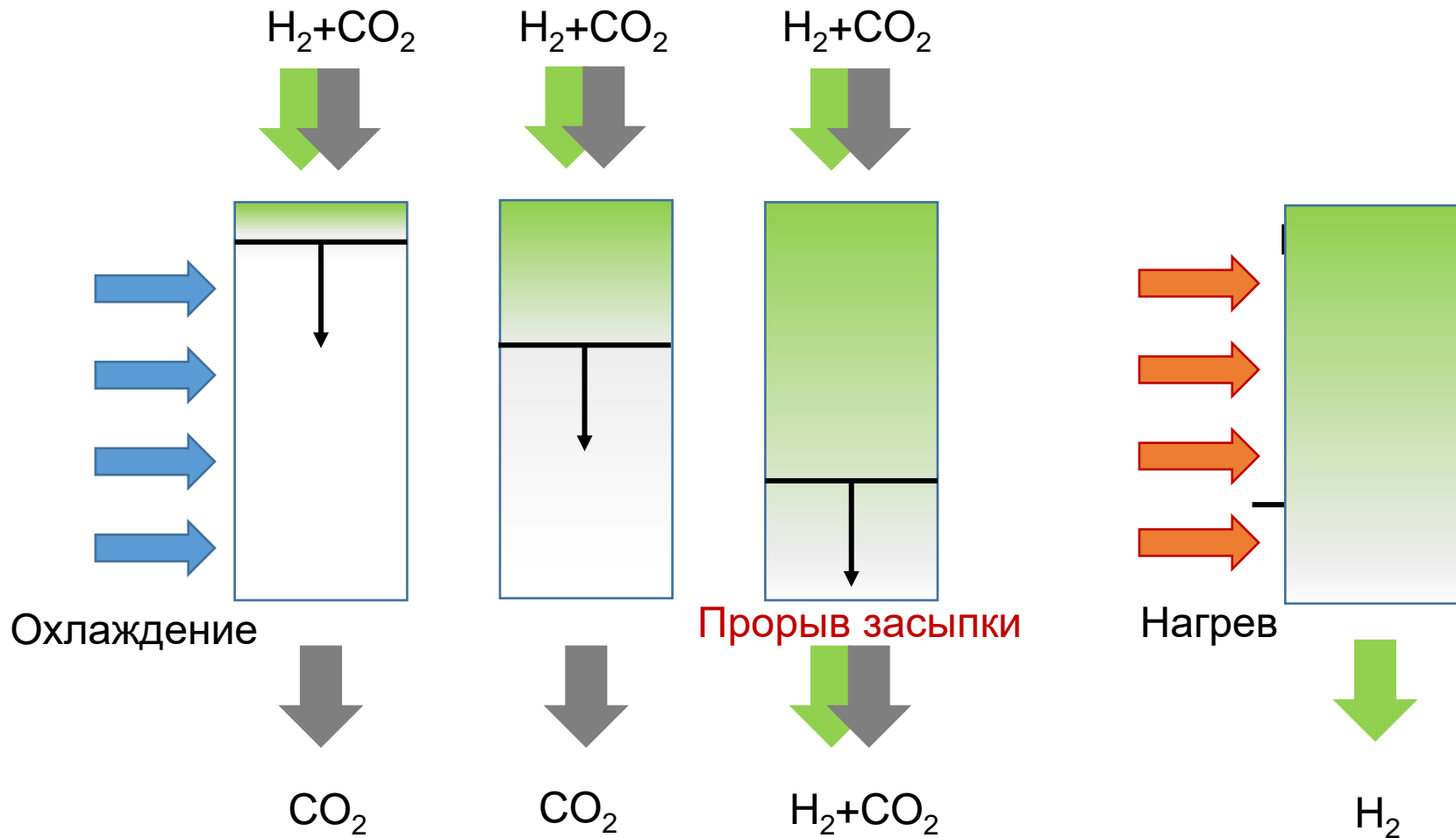
- Мембраны
- Короткоцикловая адсорбция
- Криогенная очистка

Альтернативные

- **Металлогидриды**
- Мембранные контакторы



Очистка водорода проточным методом



Металлогидридные Реакторы Хранения и Очистки РХО-8

Технические характеристики:

Макс. емкость H_2 – 140 нл

Рабочая емкость H_2 – 110 нл

Степень очистки – до 99.999%

Сплав – АВ₅ типа

RSP-8: 2 водных

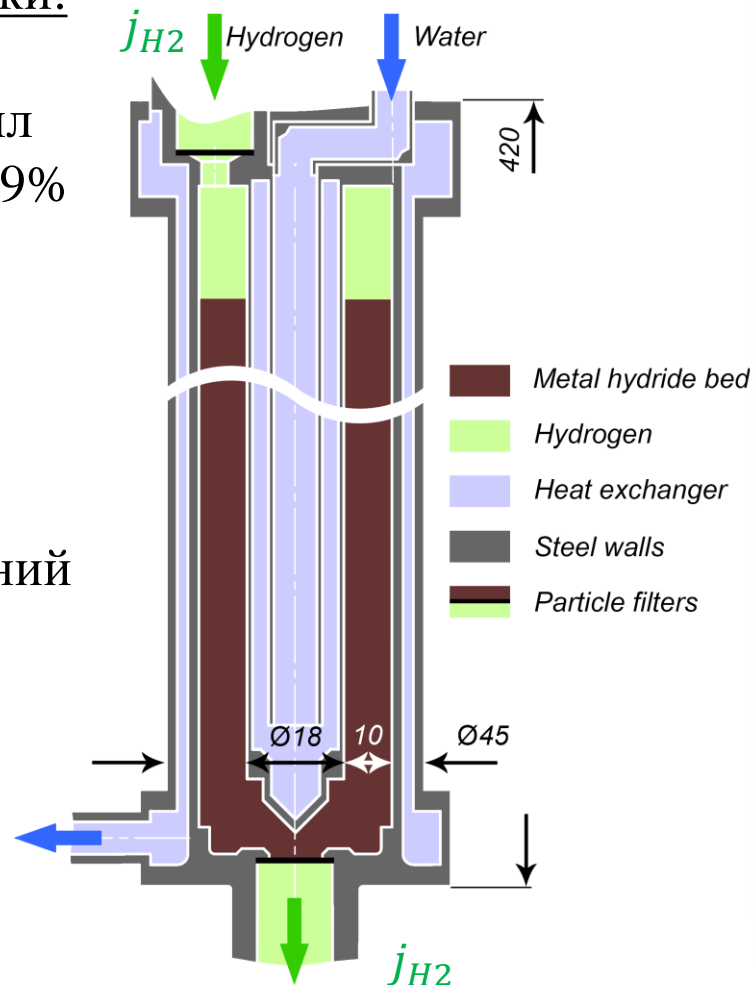
теплообменных контура

(внешний и внутренний)

RSP-8e: 1 водный внутренний

теплообменный контур,

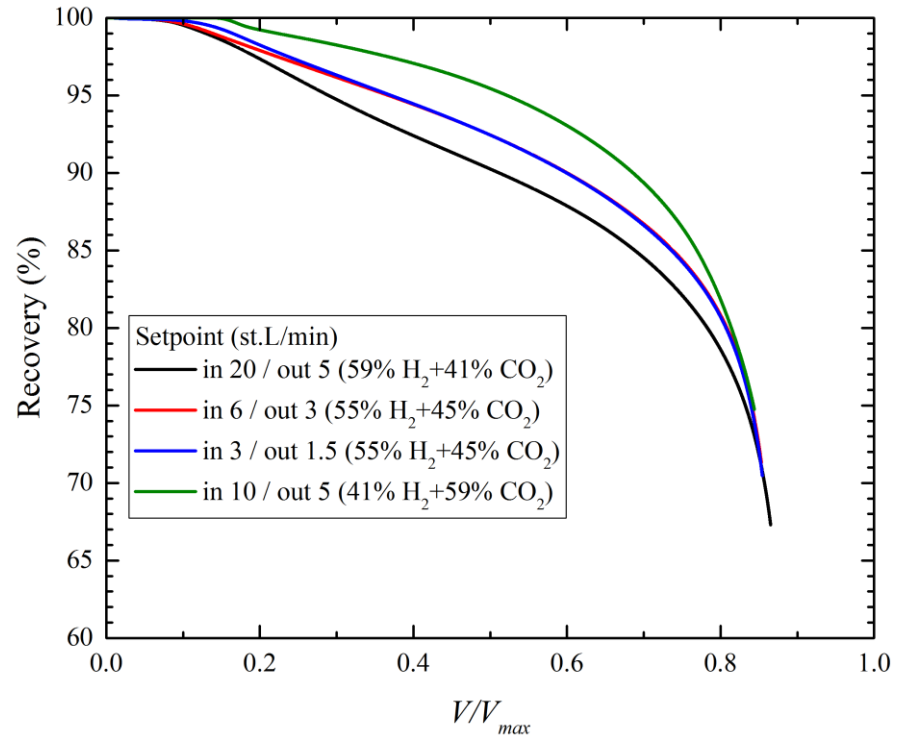
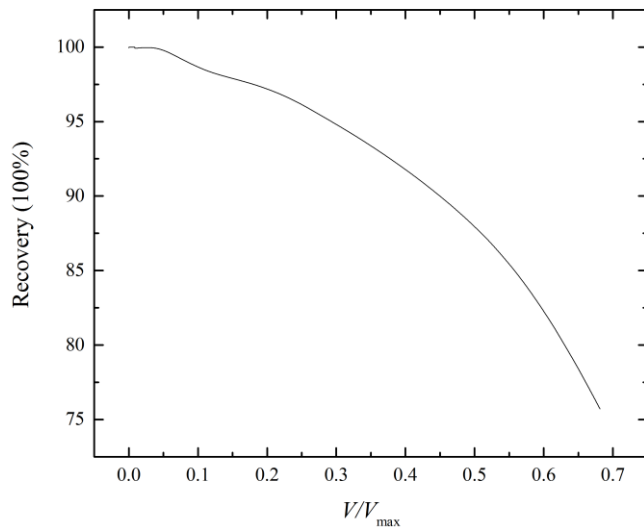
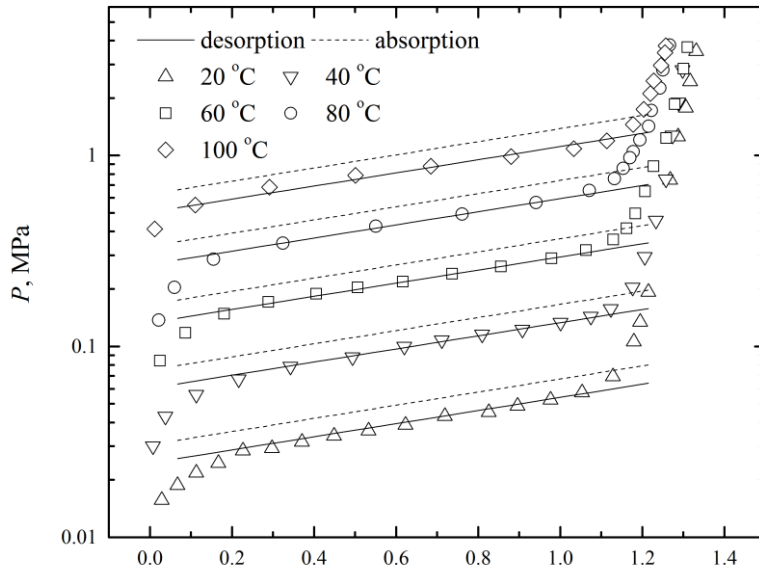
температурные датчики



PXO-8

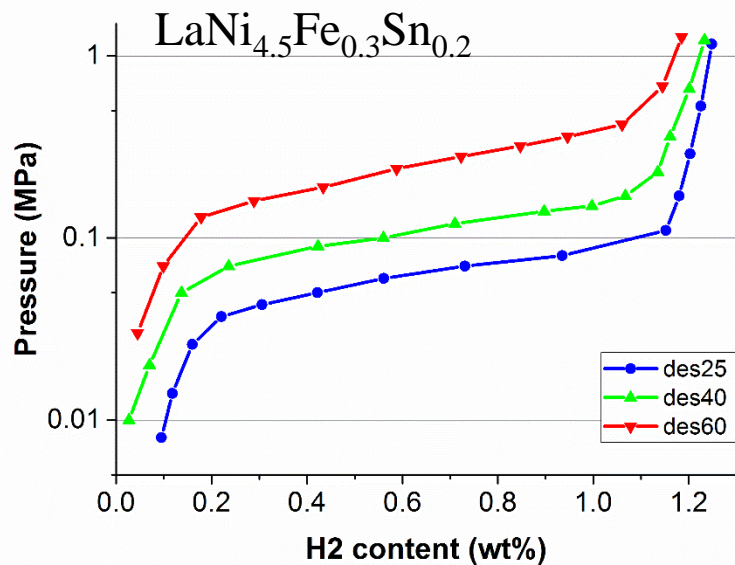
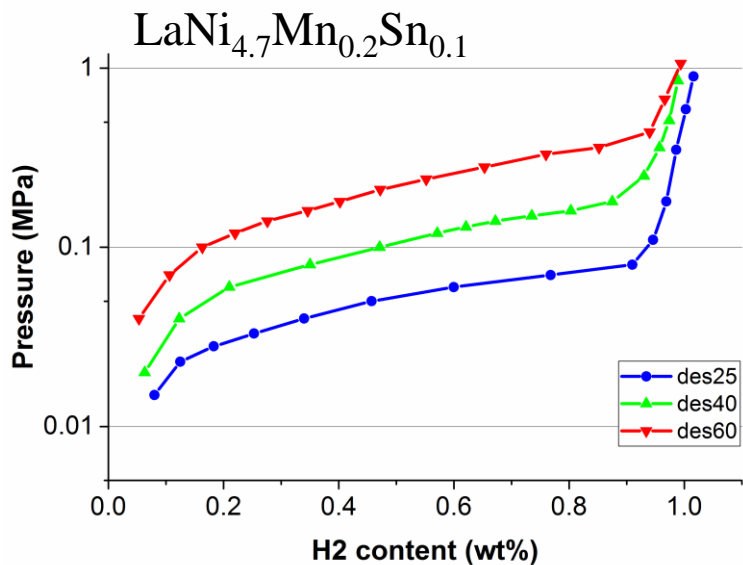
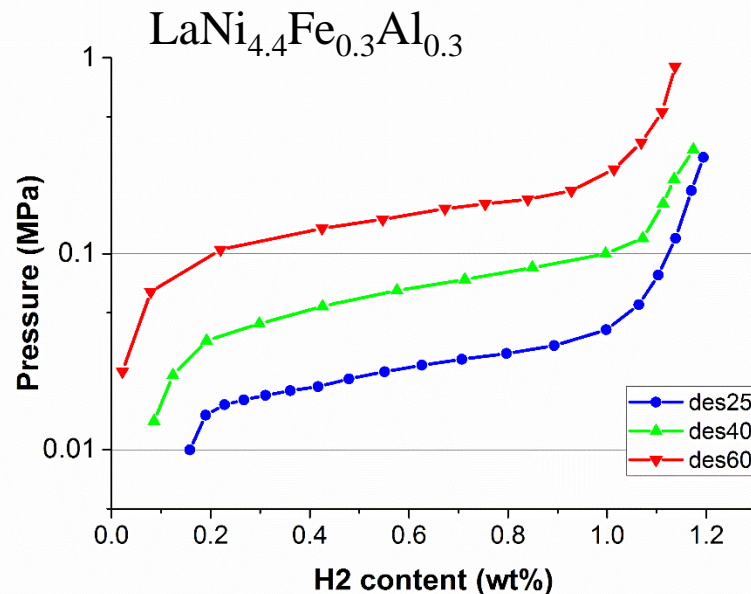
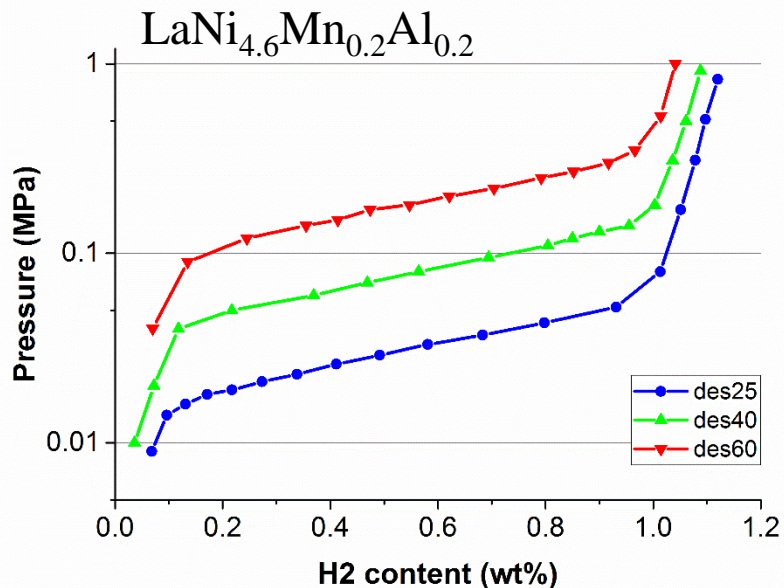
PXO-8I

Очистка газовых смесей $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ в металлогидридном реакторе РХО-8



- Низкие равновесные давления ИМС способствуют эффективному поглощению H_2 из газовой смеси
- Низкое содержание водорода и низкие расходы на входе увеличивают эффективность очистки

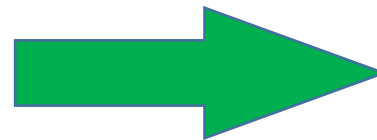
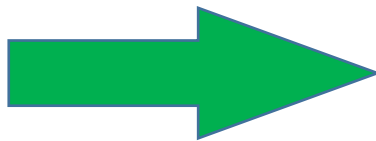
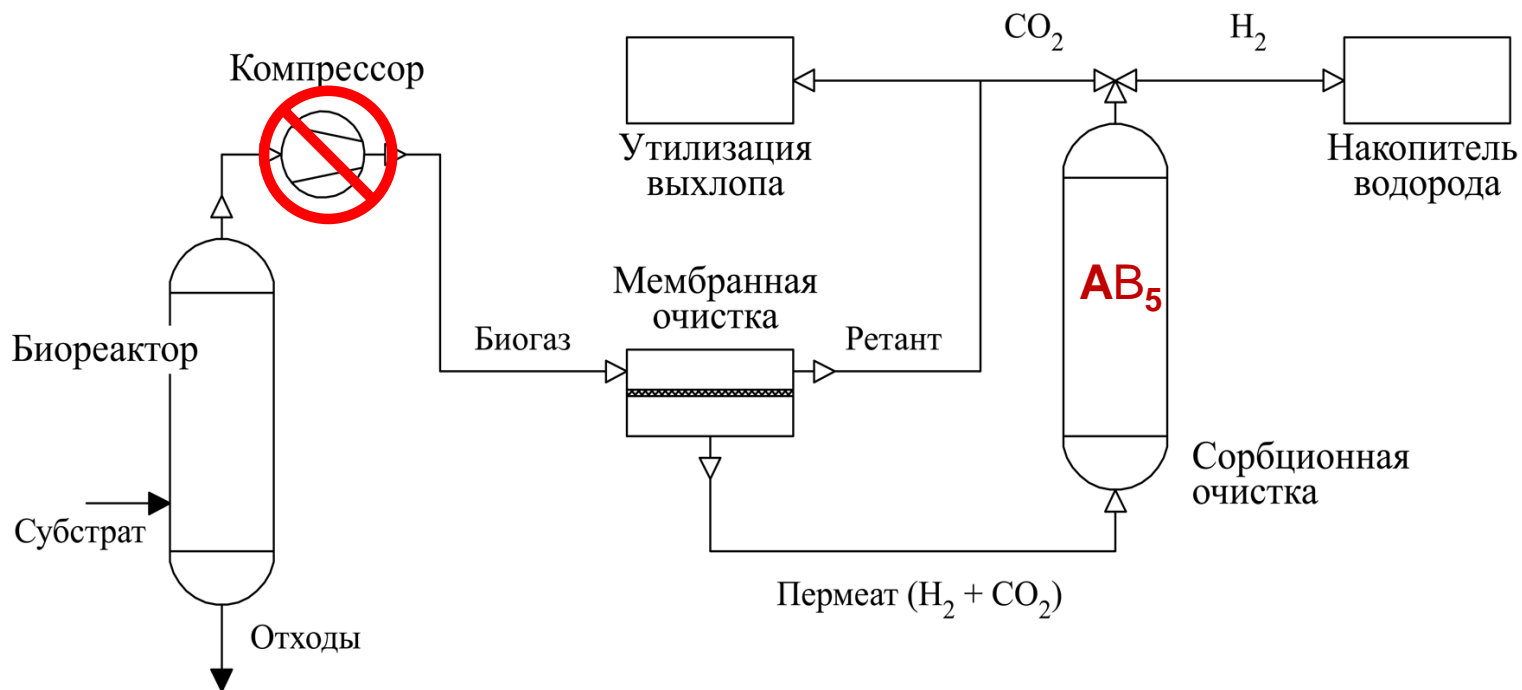
Исследования РСТ-свойств ИМС



Исследования РСТ-свойств ИМС

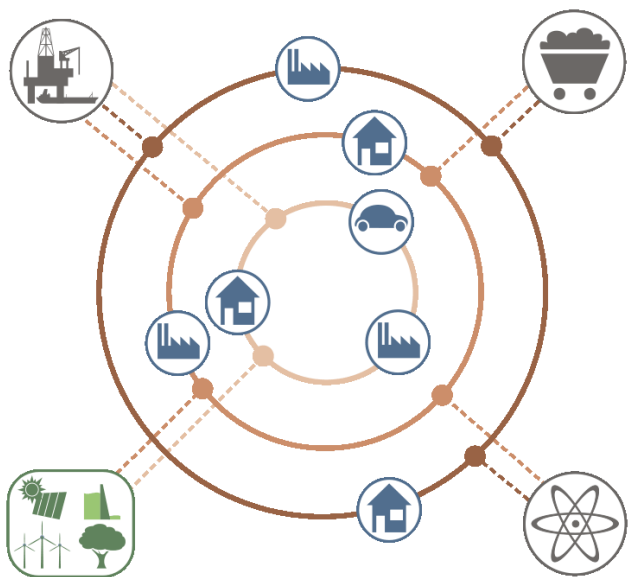
ИМС	Т, К	Давление, МПа	Обратимая емкость при 298 К, %масс	Наклон плато,	ΔН, кДж/моль	
					теор.	эксп.
LaNi _{4.4} Fe _{0.3} Al _{0.3}	298	0.027	0.9	0.12	35.8	40.3
	313	0.65				
	333	0.15				
LaNi _{4.5} Fe _{0.3} Sn _{0.2}	298	0.06	1.0	0.2	33.3	32.8
	313	0.1				
	333	0.24				
LaNi _{4.6} Mn _{0.2} Al _{0.2}	298	0.029	0.9	0.19	37.9	41.6
	313	0.07				
	333	0.17				
LaNi _{4.7} Mn _{0.2} Sn _{0.1}	298	0.05	0.8	0.24	35.6	33.8
	313	0.1				
	333	0.21				

Система производства, очистки и хранения биоводорода

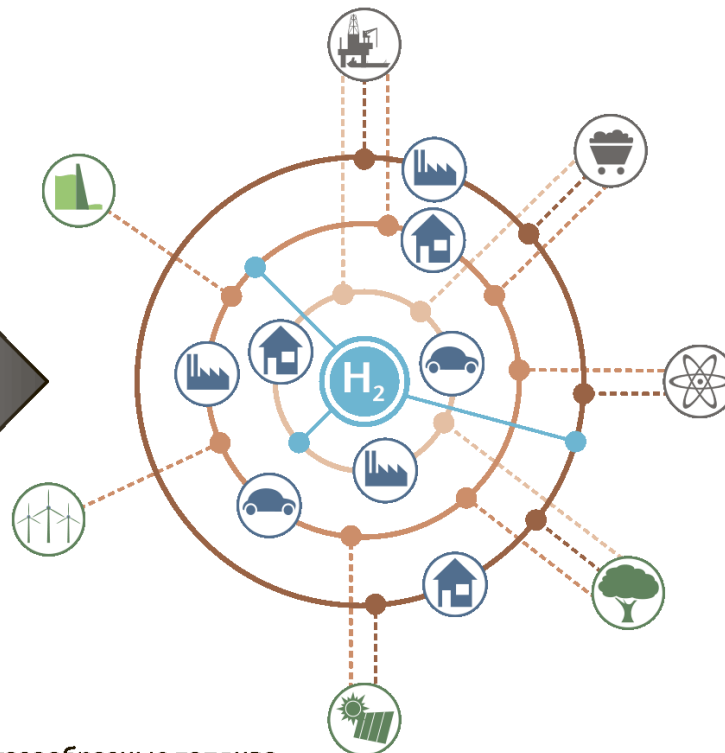


Энергосистемы сегодняшнего и завтрашнего дня

Сегодня



Завтра



— Тепловая сеть

— Электрическая сеть

— Жидкие и газообразные топлива,
Транспорт и распределение ресурсов

— Водород

**Благодарим за
внимание!**

**Объединенный институт высоких температур РАН
Лаборатория водородных энергетических технологий
Заведующий лабораторией: к.т.н Борзенко В.И.
E-mail: h2lab@mail.ru**