

Вестник ОИВТ РАН  
Том 6 №1 (2021)



# Вестник Объединенного института высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

**Том 6**

Октябрь 2021

## ВЕСТНИК ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Рецензируемый научный журнал “Вестник ОИВТ РАН” — электронное научное издание, созданное в 2018 г. Журнал публикует оригинальные исследования и обзоры по следующим тематикам:

- низкотемпературная плазма,
- теплофизические свойства веществ,
- теплообмен и физическая газодинамика,
- горение и детонация,
- экстремальные состояния вещества,
- проблемы энергетики,
- методы экспериментальных исследований и измерений.

**Главный редактор:** академик РАН Петров О.Ф.

**Редакционная коллегия:**

д.ф.-м.н. Амиров Р.Х.,  
д.ф.-м.н. Андреев Н.Е.,  
член-корр. РАН Вараксин А.Ю.,  
д.ф.-м.н. Васильев М.М.,  
д.ф.-м.н. Гавриков А.В.,  
д.ф.-м.н. Ерёмин А.В.,  
д.ф.-м.н. Жук А.З.,  
д.т.н. Зейгарник Ю.А.,  
д.ф.-м.н. Кобзев Г.А. (зам. главного редактора),  
к.ф.-м.н. Левашов П.Р.,  
к.ф.-м.н. Морозов И.В.,  
д.ф.-м.н. Стегайлов В.В.,  
к.ф.-м.н. Хищенко К.В.,  
д.ф.-м.н. Храпак А.Г.

Адрес редакции:

125412, Москва, ул. Ижорская 13, стр.2

Тел.: (495) 485-94-09

e-mail: [vestnik@jiht.ru](mailto:vestnik@jiht.ru)

<http://vestnik.jiht.ru>

# Содержание

## Низкотемпературная плазма

*Хомкин А. Л., Шумихин А. С.*, Проводимость газов и плазмы от Спитцера до Займана — для пользователей . . . 4

## Проблемы энергетики

*Жук А. З., Иванов П. П.*, Подход к моделированию реакции алюминия с водой . . . . . 11

*Жук А. З., Иванов П. П.*, Оптимизация процесса получения метанола из продуктов газификации влажного биотоплива . . . . . 16

*Жук А. З., Борзенко В. И., Бузоверов Е. А., Иванов П. П.*, Оценка конкурентоспособности технологий получения «зеленого» водорода: «безуглеродный» алюминий и электролиз воды . . . . . 21

# Проводимость газов и плазмы от Спитцера до Займана — для пользователей

А. Л. Хомкин и А. С. Шумихин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: shum\_ac@mail.ru

Статья поступила в редакцию 7 июля 2021 г.

**Аннотация.** Выполнен критический анализ существующих соотношений, используемых для расчета проводимости газоплазменных сред. Предложена методика расчета электронных переносных коэффициентов, как говорят, “для пользователей” в продолжение начатого нами аналогичного подхода для расчета уравнения состояния и состава атомарной плазмы. Рекомендуемые соотношения охватывают достаточно широкий диапазон газоплазменных состояний, а их использование доступно молодым ученым и аспирантам. Надежность предлагаемых соотношений обусловлена многолетним опытом работы авторов в этой области, особенно применительно к плотным парам металлов и инертных газов. <https://doi.org/10.33849/2021101>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для расчета электронных коэффициентов переноса газоплазменных смесей используется довольно много формул и приближений. Упомянем формулу Спитцера [1],  $\tau$ -приближение [2], формулу Фроста, “аддитивную формулу” [3], приближение Лоренца–Блоха [4] и формулу Займана [5]. Особенно богат выбор выражений для расчета “кулоновского логарифма”. При численном моделировании используются формулы, основанные на теории линейного отклика и не требующие решения кинетического уравнения Больцмана. Такое многообразие подходов затрудняет проведение экспресс-оценок при разработке новых моделей, при планировании эксперимента и анализе полученных экспериментальных данных, тем более что многие методики и полученные результаты являются “авторскими”, представлены в виде таблиц и графиков, и без участия авторов их трудно повторить.

Целью настоящей работы является критический анализ существующих соотношений и создание методики расчета электронных переносных коэффициентов, как говорят, “для пользователей” в продолжение начатого в [6] аналогичного подхода для расчета уравнения состояния и состава атомарной плазмы. Мы надеемся, что рекомендуемые соотношения охватят достаточно широкий диапазон газоплазменных состояний, а их использование не вызовет трудностей у молодых ученых и аспирантов. Надежность предлагаемых соотношений обусловлена многолетним опытом работы авторов в этой области, особенно применительно к плотным парам металлов и инертным газам.

Итак, ограничимся, как и в [6], рассмотрением атомарной плазмы — плазмы, состоящей из электронов, ионов и атомов. С формальной точки зрения для расчета переносных коэффициентов необходимо, при известном составе, найти отклик функции распределения электронов по скоростям на внешнее возмущение, вызванное: приложенным электрическим полем (проводимость); градиентом плотности (диффузия); градиентом температуры (теплопроводность) и т.д. Для этого необходимо либо решить кинетическое уравнение Больцмана, либо воспользоваться соотношениями, следующими из теории линейного отклика. Оба этих пути трудоемки и требуют достаточно высокой квалификации

и больших затрат времени. Получить прямое решение интегро-дифференциального уравнения Больцмана непросто и таких работ немного. Существуют, однако, модели, допускающие аналитическое решение, на которых основаны практически все приближенные соотношения. К таковым в первую очередь относится решение уравнения Больцмана для лоренцевского газа: смеси небольшого количества легких частиц с тяжелыми. Малым параметром, допускающим точное решение, является отношение масс.

## 2. ЛОРЕНЦЕВСКИЙ ГАЗ

Применительно к атомарной плазме это реальный случай слабой ионизации, когда в атомарном газе присутствует небольшая примесь легких частиц — электронов — и, следовательно, межэлектронными столкновениями можно пренебречь. Рассчитывается отклонение функции распределения электронов  $f$  в газе атомов от равновесной  $f_0$  [7], вызванное внешним возмущением. В этом случае интеграл столкновений  $Df/Dt$  упрощается и имеет вид:

$$\frac{Df}{Dt} = -\nu_{ea}(E)(f - f_0). \quad (1)$$

В (1)  $\nu_{ea}(E) = \sqrt{\frac{2E}{m}} n_a Q_{ea}^{(t)}(E)$  — частота столкновений электрона с атомами, а  $Q_{ea}^{(t)}(E)$  — транспортное сечение рассеяния электрона на атоме. Для плазмы паров металлов, например, весьма удобно выражение сечения через поляризуемость атома  $P_a$  [7]:

$$Q_{ea}^{(t)}(E) = \frac{\pi^2 \sqrt{3}}{2} \sqrt{P_a} a_0^2 \sqrt{\frac{Ry}{E}}. \quad (2)$$

В (2)  $P_a$  — поляризуемость атома в атомных единицах.

Естественно, возможно использование и более точных соотношений для транспортных сечений (см., например, [8, 9]). Удобные и простые формулы для расчета транспортных сечений рассеяния электронов на атомах инертных газов и на водороде можно найти в [10]. Подчеркнем, что расчет сечений рассеяния электронов на атомах, молекулах и т.д. — это отдельный раздел данной проблемы, да и атомной физики в целом. Задача эта непростая и здесь постоянно ведутся исследования по

уточнению существующих выражений для сечений рассеяния. Пользователь должен самостоятельно принять решение о точности своих оценок, а отсюда и о точности используемых выражений для сечений.

В результате для проводимости классических, невырожденных электронов в среде тяжелых нейтральных рассеивателей мы получаем соотношение для проводимости, которое можно считать точным, полученным из решения уравнения Больцмана:

$$\sigma_L = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2 n_e}{m_e T^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \frac{dE}{\nu_{ea}(E)}, \quad (3)$$

где  $e$  и  $m_e$  — заряд и масса электрона, соответственно.

Заметим, что в лоренцевском приближении частота столкновений (1) возникает при решении уравнения Больцмана.

### 3. ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛНОСТЬЮ ИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЫ. ФОРМУЛА СПИТЦЕРА

Методически примыкает к Лоренцевскому газу и полностью ионизованная плазма с одним важным отличием: легких частиц  $n_e$  в ней столько же, сколько тяжелых  $n_i$ . Межэлектронными столкновениями пренебречь нельзя, а роль их специфическая — они симметризируют функцию распределения по скоростям, нарушенную внешним полем. Учет межэлектронных столкновений возможен только путем решения уравнения Больцмана. Задача эта весьма непростая, поскольку требует решения интегро-дифференциального уравнения. Впервые для плазмы она была решена Спитцером и Хэрмом [11]. Иные решения можно найти в [12]. В [11] была получена знаменитая константа Спитцера–Хэрма  $\gamma_S = 0.582$ . Она показывает во сколько раз электрон-электронные удары уменьшают проводимость плазмы в лоренцевском приближении для ионов.

Детали процедуры решения уравнения Больцмана для полностью ионизованной плазмы с различной экранировкой и без упрощения кулоновского логарифма можно найти в [13]. Из этой работы следует, что “вывести” выражение для кулоновского логарифма  $\Lambda_{ei}(\Gamma)$  невозможно. Он является расчетной величиной, тем более с учетом электрон-электронных соударений. Единственным результатом решения уравнения Больцмана для полностью ионизованной плазмы является величина проводимости. Для анализа решения удобно выделить, хотя и не обязательно, множитель Спитцера и “кулоновский логарифм”. Такая процедура проделана в [13]. Мы в своих расчетах остановились на достаточно простой формуле, “вывести” которую невозможно:

$$\Lambda_{ei}(\Gamma) = \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right), \quad (4)$$

$$\Gamma = \frac{\beta e^2}{R_D}, \quad (5)$$

где  $R_D = (4\pi\beta e^2(n_e + n_i))^{-1/2}$  — дебаевский радиус. Вводя частоту столкновений

$$\nu_{ei}(E, \Gamma) = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \left[ n_i 4\pi \left( \frac{e^2}{2E} \right)^2 \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right) \right], \quad (6)$$

и, учитывая полученный в [11] множитель  $\gamma_S$ , можно

представить спитцеровское выражение для проводимости в виде:

$$\sigma_S = \gamma_S \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2 n_e}{m_e T^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \frac{dE}{\nu_{ei}(E, \Gamma)}. \quad (7)$$

Конечно, это не “вывод” формулы, а иллюстрация, поскольку множитель  $\gamma_S$  получался в [11] в виде отношения полного решения к Лоренцевскому. Мы акцентируем на этом моменте внимание, поскольку в некоторых работах уточнение формулы Спитцера начинают с выражения (7). Подчеркнем, что в (7) допускается использование и иных выражений для кулоновского логарифма. Главное, чтобы они соответствовали аналитическим решениям [1, 11–13] и эксперименту. Упрощения (7), приводящие к расчетным соотношениям, рассмотрим ниже.

### 4. $\tau$ -ПРИБЛИЖЕНИЕ

Это приближение весьма похоже на лоренцевское, но тем не менее принципиально отличается от него. В этом приближении вместо транспортного сечения используется некое эффективное время между столкновениями  $\tau(E)$ , что позволяет упростить интеграл столкновений [7]:

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{f - f_0}{\tau(E)}. \quad (8)$$

Для проводимости сразу имеем:

$$\sigma_\tau = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2 n_e}{m_e T^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \tau(E) dE. \quad (9)$$

С формальной точки зрения выбор  $\tau(E)$  произволен и к этой процедуре мы вернемся ниже, так как тут возможны разные варианты.

### 5. ФОРМУЛА ЗАЙМАНА ДЛЯ МЕТАЛЛОВ

В ее основе лежит расчет частоты столкновений квантового (холодного) электрона проводимости с ионной решеткой в борновском приближении [5]:

$$\nu_Z = \frac{1}{\tau_Z} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3 Z} \int_0^{2k_F} S(x) |u(x)|^2 x^2 dx, \quad (10)$$

где  $S(x)$  — структурный фактор решетки,  $u(x) = 4\pi e^2 / (x^2 + x_0^2)$  — Фурье-образ экранированного кулоновского потенциала,  $x, x_0$  — текущий волновой вектор и вектор обрезания,  $Z$  — заряд иона.

Проводимость металла рассчитывается по формуле Друде:

$$\sigma_Z = n_e \frac{e^2}{m_e} \tau_Z. \quad (11)$$

Оригинальным в формуле (10) является расчет частоты столкновений электрона проводимости с решеткой в целом, но в борновском приближении, использование которого уменьшает область применимости (11). Конечно, есть работы [9, 14, 15], уточняющие результат Займана, но они сложны “для пользователей” и их использование возможно лишь с привлечением авторов.

Электрон–электронные столкновения не рассматриваются.

## 6. АДДИТИВНАЯ ФОРМУЛА

Это одна из первых приближенных формул, позволяющая оценить проводимость плазмы частично ионизованной. Предполагается, что сопротивление плазмы  $\rho_{ad}$  складывается из сопротивлений атомарной и ионной компонент:

$$\rho_{ad} = \rho_a + \rho_i. \quad (12)$$

Эта формула использовалась практически во всех ранних работах по исследованию проводимости неидеальной плазмы. С ее помощью из измеренной экспериментально проводимости частично ионизованной плазмы  $\sigma_{exp}$  извлекалась проводимость “заряженной” компоненты  $\sigma_i$ :

$$\sigma_i = \frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma_{exp}} - \frac{1}{\sigma_a}\right)}. \quad (13)$$

Для расчета  $\sigma_a$  использовалась формула Лоренца (3). Точность аддитивной формулы была исследована [16]. Она оказалась весьма небольшой, погрешность достигала величины 50%. Возможно, этим обстоятельством обусловлен довольно сильный разброс извлеченных значений проводимости “заряженной” плазменной компоненты [17] из экспериментально измеренной.

## 7. ФОРМУЛА ФРОСТА

Наличие точных соотношений для полностью (7) и слабоионизованной (3) плазмы позволило Фросту [3] предложить интерполяционную формулу, носящую его имя. Она совпадала с точными решениями для слабо (3) и полностью ионизованной (7) плазмы. Точность такой интерполяции была неизвестна. Она была проверена путем сравнения с численным решением уравнения Больцмана [18] для плазмы частично ионизованной. В широком диапазоне состояний точность интерполяции оказалась менее 10% [16, 18], что можно считать вполне удовлетворительным в варианте “для пользователей”.

Формула Фроста строится с использованием  $\tau$ -приближения с временем пробега  $\tau_F$ :

$$\tau_F = \frac{1}{\nu_{ea} + \gamma_S^{-1}\nu_{ei}(E, \Gamma)}. \quad (14)$$

В частоту столкновений, которая определяет величину  $\tau$ , введен множитель  $\gamma_S = 0.582$ , полученный Спитцером для полностью ионизованной плазмы и учитывающий межэлектронные столкновения. Именно поэтому формула Фроста дает близкие к точным соотношения для полностью и слабоионизованной плазмы.

$$\sigma_F = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2 n_e}{m_e T^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \frac{dE}{\nu_{ea} + \gamma_S^{-1}\nu_{ei}(E, \Gamma)}. \quad (15)$$

## 8. ФОРМУЛА ЛОРЕНЦА–БЛОХА

Первоначально это приближение было предложено для расчета проводимости полупроводников и учиты-

вало столкновения квантового электрона из зоны проводимости с ионами и другими примесями [19]. Удачная модификация этого соотношения была предложена Старостинным с коллегами [4, 20, 21] для описания проводимости плотной неидеальной плазмы с вырожденными электронами для ненулевых температур. Эти соотношения похожи на формулу Фроста и также являются компиляцией  $\tau$ -приближения, формулы Займана и Лоренца для вырожденных электронов. В [4, 20] предложено называть эту модель — моделью Лоренца–Блоха.

$$\sigma_{LB} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2}{m_e T^{3/2}} \frac{2}{\lambda_e^3} \int_0^\infty E^{3/2} \tau_{LB}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE, \quad (16)$$

где

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/T}}, \quad (17)$$

$$n_e = \frac{4}{\sqrt{\pi} T^{3/2}} \frac{1}{\lambda_e^3} \int_0^\infty E^{1/2} f_0(E) dE. \quad (18)$$

При расчете сечения столкновения электрона с ионной подсистемой  $Q_{ei}^{(S)}(E)$  используется формула Займана, что позволяет оценить влияние ионной структуры.

$$\frac{1}{\tau_{LB}(E)} = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} (n_a Q_{ea}(E) + n_i Q_{ei}^{(S)}(E)), \quad (19)$$

где

$$Q_{ei}^{(S)}(E) = \frac{Z_i^2 \pi e^4}{E^2} \Lambda_{ei}^{(S)}, \quad (20)$$

$$\Lambda_{ei}^{(S)} = \int_0^{q_m} \frac{k^3}{(k^2 + k_0^2)^2} S(k) dk. \quad (21)$$

Кулоновский логарифм упрощается, если допустить  $S(k) \approx S(0)$ . В этом приближении мы приходим к выражениям простым и достаточно удобным

$$\Lambda_{ei}^{(S)} = S(0) \int_0^{q_m} \frac{k^3}{(k^2 + k_0^2)^2} dk = \frac{S(0)}{2} \left[ \ln(1 + \chi_i) - \frac{\chi_i}{1 + \chi_i} \right], \quad (22)$$

где  $\chi_i = (q_m/k_0)^2$ . Смысл констант обрезания  $q_m$  и  $k_0$  можно найти в [21], там же анализируется десяток возможных комбинаций для их выбора.

Формула (22) — это тоже своего рода “кулоновский логарифм”. Конкретный выбор констант мы обсудим ниже в разделе, посвященном “кулоновскому логарифму”.

## 9. КУЛОНОВСКИЙ ЛОГАРИФМ

Ранние эксперименты, посвященные измерению проводимости неидеальной плазмы, были нацелены на исследование влияния эффектов неидеальности на проводимость полностью ионизованной плазмы, при расчете которой возникал кулоновский логарифм, да и на первом месте традиционно были эффекты неидеальности, связанные с взаимодействием между зарядами. Однако получить полностью ионизованную плазму с развитой кулоновской неидеальностью сразу, да и впоследствии, практически не удалось. Измеряли проводимость плазмы частично ионизованной. Извлекаемая из нее проводимость “полностью ионизованной” плазмы содержала неконтролируемые погрешности, имела сильный разброс [17] и не выявила заметных эффектов неидеаль-

ности. Ситуация несколько улучшилась при численном моделировании свойств неидеальной плазмы, когда удалось рассмотреть ряд моделей полностью ионизованной плазмы с развитой кулоновской неидеальностью. В серии работ Морозова и Нормана выполнен комплекс исследований динамических свойств модели неидеальной, полностью ионизованной плазмы и получены значения проводимости как статической, так и в переменном поле (см., например, [22]). В работе Зеленера с сотрудниками [23] моделировалась ультрахолодная плазма на этапе релаксации. Благодаря законам подобия удалось получить проводимость полностью ионизованной неидеальной плазмы. Данные этих работ подробно обсуждаются в [24].

Кулоновский логарифм возникает при решении парной задачи — расчете транспортного сечения рассеяния электрона, налетающего со скоростью  $v$  на ион. Для кулоновского потенциала оно расходится на больших прицельных параметрах и требует обрезания [2]. Возникает логарифмический член, в котором  $b_0 = e^2/(mv^2)$ ,  $b_{\max}$  — максимальный прицельный параметр. Для транспортного сечения первого порядка имеем:

$$Q_{ei}^{(t)} = 4\pi b_0^2 \ln \left[ 1 + \left( \frac{b_{\max}}{b_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (23)$$

Спитцер получил свои соотношения для плазмы высокотемпературной, в которой под знаком логарифма были использованы дополнительные упрощения ( $b_{\max} = R_D$  и  $b_0 = \beta e^2/3$ ), исключившие логарифмическую зависимость сечения от скорости.

В результате упрощений получаем:

$$\begin{aligned} \ln \left[ 1 + \left( \frac{b_{\max}}{b_0} \right)^2 \right]^{1/2} &\rightarrow \ln \left[ 1 + \left( \frac{3R_D}{\beta e^2} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &\rightarrow \ln \left[ 1 + \left( \frac{3}{\Gamma} \right)^2 \right]^{1/2} \rightarrow \ln \left( \frac{3}{\Gamma} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Именно последний вариант кулоновского логарифма  $\ln \left( \frac{3}{\Gamma} \right)$  мы находим у Спитцера [1] и Ландау [25] с одной оговоркой — Спитцер рассматривал только электронную экранировку, и в радиус Дебая входила только электронная плотность. Поэтому, если быть до конца точным, то спитцеровскому варианту соответствует величина  $\ln \left( \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma} \right)$ .

Именно это выражение часто использовалось в экспериментальных, да и в численных работах, в качестве опорного выражения для проводимости идеальной плазмы, что не совсем верно. Такой выбор идеальной проводимости приводил к самой заметной величине эффектов неидеальности. Но уже простейшая модификация кулоновского логарифма, связанная с “возвращением единицы” под знак логарифма (24), заметно улучшала согласие с данными экспериментов [22]. Вариантов предлагалось достаточно много (см., например, [26, 27]). Следует признать, что, хотя работы [23, 24] и не выявили существенных эффектов неидеальности, но они позволили сделать выбор между десятками рекомендаций, предложенных в литературе для расчета “кулоновского логарифма”. Добавим, что при расчете проводимости плаз-

мы паров металлов (см. ниже) мы также использовали соотношение (5). Возможны, конечно, и иные варианты.

## 10. РАСЧЕТНАЯ ФОРМУЛА СПИТЦЕРА

Упростим выражение (7):

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \gamma_S \frac{n_e}{n_i} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{6}{\pi\sqrt{2}} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{m_e e^2 \Lambda(\Gamma)}} = \gamma_S \frac{n_e}{n_i} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{m_e e^2 \Lambda(\Gamma)}} 1.016 \\ &= 0.591 \frac{T^{3/2}}{\sqrt{m_e e^2 \Lambda(\Gamma)}} [\text{CGS}] = 191 T^{3/2} \frac{1}{\Lambda(\Gamma)} [(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]. \end{aligned} \quad (25)$$

Единая методика выбора кулоновского логарифма отсутствует и все определяется позицией автора, его здравым смыслом и, конечно, согласием с экспериментом.

## 11. КУЛОНОВСКИЙ ЛОГАРИФМ ДЛЯ ВЫРОЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОРМУЛЕ ЗАЙМАНА И ЛОРЕНЦА–БЛОХА

Кулоновский логарифм в этом случае определяется соотношениями (21), (22). Для его расчета необходим расчет структурного фактора для кулоновских остовов и выбор параметров обрезания  $\chi_i = (q_m/k_0)^2$ . В [20, 21] подробно обсуждается около десятка вариантов выбора констант и большинство из них связано с многочисленными рекомендациями, следующими из дебаевской теории экранирования и нацеленными на плазму сверхплотную. Для плазмы паров металлов вблизи линии плавления мы предлагаем для радиуса экранировки величину радиуса ячейки Вигнера–Зейтца:

$$\frac{1}{k_0} = R_i = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3}, \quad (26)$$

а для

$$q_m = 2k_F = 2(3\pi^2 n_e)^{1/3}. \quad (27)$$

Такой выбор параметров существенно упрощает расчет кулоновского логарифма. Считая  $n_e = Zn_i$ , для  $\chi_i$  из (22) получим весьма простое выражение:

$$\chi_i = (18\pi Z)^{2/3}. \quad (28)$$

Для структурного фактора на уровне оценок можно рекомендовать структурный фактор при нулевом импульсе для модели твердых сфер [28]:

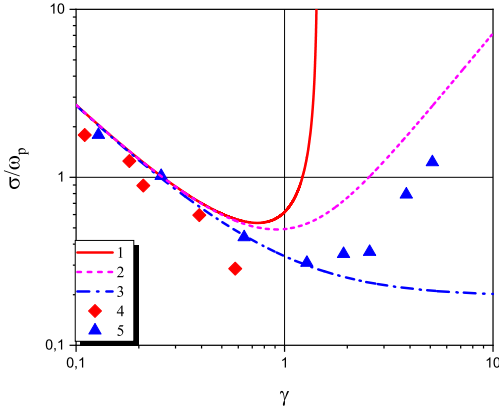
$$S_{\text{HS}}(0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}, \quad (29)$$

где  $\eta$  — параметр упаковки ионных остовов.

## 12. ФОРМУЛА РЕГЕЛЯ–ИОФФЕ

Это соотношение было предложено в [29] для оценки минимальной металлической проводимости и основано на формуле Друде:

$$\sigma_{\text{RI}} = n_e \frac{e^2}{m_e} \tau_{\text{RI}}. \quad (30)$$



**Рисунок 1.** Зависимость безразмерной проводимости полностью ионизированной плазмы от параметра неидеальности  $\Gamma$ . Теория: расчет по формуле (25) с тремя значениями кулоновского логарифма: 1 —  $\ln \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}$ , 2 —  $\ln \left[ 1 + \left( \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma} \right)^2 \right]^{1/2}$ , 3 —  $\ln \left( 1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma} \right)$ . Данные численного эксперимента: 4 — [23], 5 — [22].

Время  $\tau_{\text{RI}}$  определяется как время пролета межъячеечного расстояния, равного удвоенному радиусу атомарной ячейки Вигнера–Зейтца  $2R_a$  с фермиевской скоростью  $v_F = p_F/m_e$ :

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F}, \quad (31)$$

где  $p_F = (3\pi^2 n_j)^{1/3} \hbar$  — импульс Ферми электронов проводимости.

В итоге получаем следующее расчетное выражение для проводимости (все величины в CGSE, ответ в  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ):

$$\sigma_{\text{RI}} = n_e^{2/3} \frac{e^2}{9 \cdot 10^{11}} \frac{2R_a}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}. \quad (32)$$

Главной особенностью формулы Регеля–Иоффе, сделавшей ее востребованной, является ее независимость от выбора сечения электрон-ионного рассеяния, а стало быть, и от процедур его обрезания (“кулоновского логарифма”).

### 13. СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

На рисунке 1, взятом нами из [24], нанесены численные данные работ [22, 23] и некоторые аналитические расчеты с разными “кулоновскими логарифмами”. Нам для анализа и рекомендаций важен общий вид графика. Рекомендуемое нами выражение (5) неплохо описывает данные численного моделирования вплоть до  $\Gamma < 3$ , что вполне достаточно “для пользователей”. Особенности поведения проводимости при  $\Gamma > 3$  обсуждаются в [30]. Вариант под номером 2 тоже неплох при умеренных  $\Gamma$ , но имеет худшие экстраполяционные свойства.

В определенном смысле численные расчеты [22, 23] решили проблему “кулоновского логарифма” для  $\Gamma < 3$ .

### 14. НАСЫЩЕННЫЕ ПАРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Измеренная Хенселем проводимость паров цезия на газовой ветви бинодали поставила ряд принципиальных вопросов в физике неидеальной плазмы. Попытки описать рост проводимости насыщенных паров при сжатии, используя эффект снижения потенциала ионизации, не привели к успеху [3]. Ликальтеру [31, 32] удалось качественно описать рост проводимости паров при сжатии, используя для расчета проводимости элементы теории протекания для связанных электронов. Нами введено понятие электронного желе для газовой фазы. Расчет проводимости в критической точке паров щелочных металлов изложен в [33], а для околокритических изотерм металлов — в [34]. Для проводимости электронов желе  $n_j$  мы использовали формулу Регеля–Иоффе:

$$\sigma_j = n_j^{2/3} \frac{e^2}{9 \cdot 10^{11}} \frac{2R_a}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}, \quad (33)$$

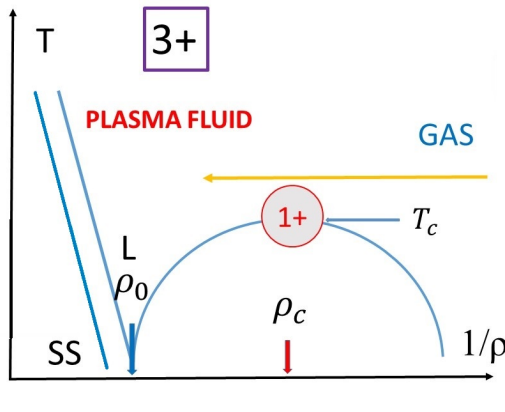
где  $n_j$  — концентрация электронов желе,  $R_a$  — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для атомарной компоненты. Детали расчета см. в [33, 34].

### 15. ПРИМЕРЫ КОНКРЕТНЫХ РАСЧЕТОВ

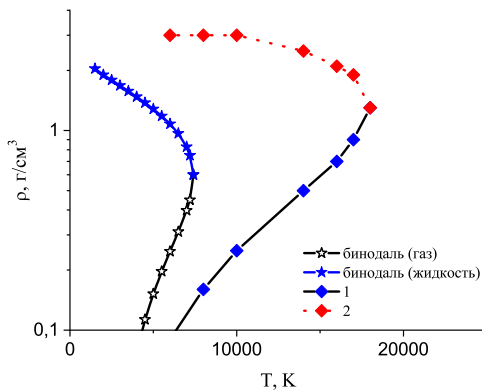
В достаточно широком диапазоне газоплазменных состояний можно выделить три типа носителей тока. Это прежде всего термически ионизованные свободные электроны, возникающие из связанных состояний при термической ионизации. Их концентрация определяется хорошо известной формулой Саха, приводящей к степени термической ионизации  $\alpha$ . На концентрацию свободных электронов влияют не только температура, но и давление через эффект снижения потенциала ионизации — взаимодействия частиц в непрерывном спектре. Снижение потенциала ионизации в последнее время считалось главным эффектом неидеальности и получило название “ионизация давлением”. Все необходимые для расчета соотношения приведены в [6]. Возможно использование модели “3+” [34]. Термические электроны присутствуют в плазме уже при температуре в несколько тысяч градусов. Все определяется отношением потенциала ионизации к температуре. Несколько особняком стоят пары щелочных металлов с самыми низкими потенциалами ионизации. Проводимость термически ионизованных электронов мы рекомендуем рассчитывать по формуле Фроста (15). Она с приемлемой точностью ( $< 10\%$ ) описывает плавный переход от проводимости полностью ионизованной плазмы к проводимости плазмы частично ионизованной. Этот переход иллюстрируется стрелкой на рисунке 2. По мере приближения к критической точке начинают проявлять себя электроны желе.

На рисунке 3 граница этой области показана для паров алюминия [36]. При температуре больше 18000 К основной вклад в проводимость вносят термически ионизованные электроны. Для расчета вклада электронов желе необходимо рассчитать степень “холодной” ионизации  $\alpha_j$ . С многочисленными примерами расчета этой величины для различных металлов можно ознакомиться в [33, 36]. Зная концентрацию электронов желе  $n_j = \alpha_j n_a$  и радиус атомарной ячейки Вигнера–





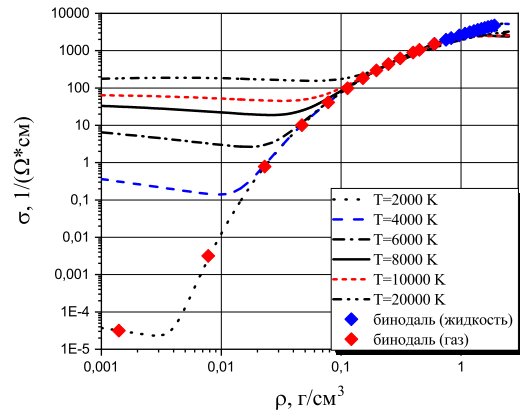
**Рисунок 2.** Фазовая диаграмма вещества в координатах температура–объем. Отмечена нормальная  $\rho_0$ , критическая плотность  $\rho_c$  и критическая температура  $T_c$ . Агрегатные состояния вещества: SS — твердое тело; L — жидкость; GAS — газ.



**Рисунок 3.** Окрестность бинодали алюминия. Сплошная кривая со звездами соответствует рассчитанной в работе [35] бинодали. Сплошная и пунктирная кривые с ромбами (1 и 2) описывают случай, когда степень термической ионизации равна степени ионизации “холодной”.

Зейтца  $R_a$ , вклад электронов желе в общую проводимость рассчитывается по соотношению (33). Для полной проводимости следует брать сумму проводимостей для термических электронов (15) и электронов желе (33) (см. рисунок 4). Обращаем внимание на две характерные для всех металлов особенности поведения проводимости. При низких плотностях она описывается формулой Спитцера. По мере сжатия начинается рост концентрации атомов, что усиливает роль столкновений с ними. Рост концентрации атомов приводит к росту концентрации электронов желе и необходимо аддитивно учитывать их вклад в проводимость (33). При дальнейшем сжатии проводимость перестает зависеть от температуры в соответствии с (33). Проводимость на бинодали является огибающей всех изотерм (см. рисунок 4).

При дальнейшем увеличении плотности и приближении к нормальной плотности металла появляются зачатки структуры решетки и дальний порядок, электроны превращаются в Блоховские. Это самая сложная об-



**Рисунок 4.** Проводимость на изотермах плазмы паров алюминия.

ласть для расчетов, поскольку простых моделей, описывающих этот сложный переход в электронной компоненте, не существует. Мы рекомендуем в этой области формулу Лоренца–Блоха (16), либо непосредственный расчет по формуле Займана (10). Этой области на фазовой диаграмме рисунка 2 соответствует район пересечения стрелки с кривыми плавления и сублимации (слева). При околоскритических плотностях хорошо зарекомендовала себя гипотеза о существовании электронного желе с использованием формулы Регеля–Иоффе [29].

## 16. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен краткий обзор существующих формул, используемых для расчета проводимости газоплазменных сред. Рекомендуемая методика расчета проводимости атомарной плазмы охватывает большую область фазовой диаграммы вещества: разреженный газ, околоскритическую область, вплоть до линии плавления. Нами показано, что “для пользователей” в этой области можно ограничиться формулой Фроста (15) с обязательным расчетом вклада в проводимость электронов желе. Эти две компоненты определяют проводимость паров большинства металлов до тех пор, пока электронный газ является невырожденным. При приближении к кривой плавления следует использовать либо формулу Лоренца–Блоха (16), либо формулу Займана (10).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спитцер Л 1965 *Физика Полностью Ионизованного Газа* (Москва: Мир)
2. Лифшиц Е М и Питаевский Л П 1979 *Физическая Кинетика* (Москва: Наука)
3. Фортгов В Е, Храпак А Г и Якубов И Т 2010 *Физика Неидеальной Плазмы* (Москва: Физматлит)
4. Грязнов В К, Иванов Ю В, Старостин А Н и Фортгов В Е 1976 *ТВТ* **14** 643–646
5. Ziman J M 1972 *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge: Cambridge University Press)
6. Хомкин А Л и Шумихин А С 2019 *Вестник ОИВТ РАН* **2** 19–26
7. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 1974 *Квантовая Механика. Нерелятивистская Теория* (Москва: Наука)
8. Апфельбаум Е М 2017 *ТВТ* **55** 3
9. Apfelbaum E M 2019 *Contrib. Plasma Phys.* **59**

10. Хомкин А Л 1978 *ТВТ* **16** 37–42
11. Спитцер Л и Хэрм Р 1956 *Явления Переноса в Полностью Ионизованном Газе (Проблемы Современной Физики т. 2)* (Москва: Изд-во иностр. лит.)
12. Хохштим А (ред.) 1971 *Кинетические Процессы в Газах и Плазме* (Москва: Атомиздат)
13. Заика Е В, Муленко И А и Хомкин А Л 2000 *ТВТ* **38** 5–11
14. Arfelbaum E M 2010 *Phys. Chem. Liq.* **48** 534–545
15. Redmer R, Reinholz H, Röpke G, Winter R, Noll F and Hensel F 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 1659–1669
16. Асиновский Э И и Батенин В М 1968 *ТВТ* **6** 966–972
17. Иванов Ю В, Минцев В Б, Фортов В Е и Дремин А Н 1976 *ЖЭТФ* **71** 216–224
18. Муленко И А и Хомкин А Л 1991 Кинетические коэффициенты неидеальной низкотемпературной плазмы *Препринт 1* (Москва: Институт высоких температур Академии наук СССР)
19. Аскеров Б М 1975 *Электронные Явления Переноса в Полупроводниках* (Москва: Наука)
20. Старостин А Н, Грязнов В К и Филиппов А В 2016 *Письма в ЖЭТФ* **104** 708–713
21. Филиппов А В, Старостин А Н и Грязнов В К 2018 *ЖЭТФ* **153** 514–524
22. Норман Г Э и Морозов И В 2005 *ЖЭТФ* **127** 412
23. Zelener V B, Zelener V V, Manykin E A, Bronin S Y and Bobrov A A 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012126
24. Хомкин А Л и Шумихин А С 2019 *ТВТ* **57** 501–508
25. Ландау Л Д 1937 *ЖЭТФ* **7** 203
26. Воробьев В С и Ликальтер А А 1989 *Химия Плазмы* **15** 163
27. Khrapak S A and Khrapak A G 2020 *Results in Physics* **17** 103163
28. Ashcroft N W and Lekner J 1966 *Phys. Rev.* **145** 83
29. Regel A R and Ioffe A F 1960 *Prog. Semicond.* **4** 237
30. Хомкин А Л и Шумихин А С 2020 *ТВТ* **58** 323–326
31. Ликальтер А А 1992 *УФН* **162** 119
32. Ликальтер А А 2000 *УФН* **170** 831
33. Khomkin A L and Shumikhin A S 2021 *Phys. Scr.* **96** 035806
34. Хомкин А Л и Шумихин А С 2017 *ЖЭТФ* **151** 1169
35. Хомкин А Л и Шумихин А С 2015 *ЖЭТФ* **148** 597
36. Хомкин А Л и Шумихин А С 2020 *ЖЭТФ* **157** 717–725

# Подход к моделированию реакции алюминия с водой

А. З. Жук и П. П. Иванов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28 мая 2021 г.

**Аннотация.** В рамках разработки технологии латентного хранения водорода проведено моделирование процесса генерации водорода при инфильтрации воды в слой дисперсного алюминия. Процесс инфильтрации описывается уравнением движения жидкости под действием капиллярных сил с учетом силы трения. Расчетная зависимость полноты реакции от времени удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента при предположении, что диаметр алюминиевой частицы уменьшается на 15% без потери скорости реакции. <https://doi.org/10.33849/2021102>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Алюмоводная технология производства водорода рассматривается как система хранения и транспортировки водорода в латентной форме в виде алюминия и воды и его генерации «на месте, по требованию». Ее преимущества проявляются прежде всего в рамках распределенной энергетики. Если принять за основу стоимость перевозки грузов по железной дороге 0.05 USD/т/км (по данным официального сайта РЖД: [gzd.ru](http://gzd.ru)), то перевозка сжатого водорода будет стоить  $1.5 \times 10^{-4}$  USD/кВтч/км (при 1% собственно водорода по массе). Транспортировка сжиженного водорода более эффективна, поскольку содержание водорода при таком способе транспортировки достигает 6% масс. —  $0.24 \times 10^{-4}$  USD/кВтч/км. Стоимость транспортировки алюминиевого порошка железнодорожным транспортом при сопоставимой энергоёмкости составляет  $0.125 \times 10^{-4}$  USD/кВтч/км. Устройство для транспортировки и хранения водорода в латентной форме представляет собой набор небольших цилиндрических капсул объемом 20–40 см<sup>3</sup>, заполненных дисперсным алюминием или его композицией (Al + CaO). Водород генерируется внутри капсулы в результате взаимодействия металла с водой. Моделирование процесса инфильтрации воды в толщу дисперсного алюминия и выхода водорода на поверхность пористой среды является предметом настоящего исследования.

## 2. МОДЕЛЬ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

В случае простой кубической упаковки вдоль ребра куба объемом 1 м<sup>3</sup> помещается  $1/d$  частиц, где  $d$  — диаметр частицы, а во всем кубе содержится  $n_p = 1/d^3$  частиц. Объемная доля твердой фазы определяется как произведение объема одной частицы на число частиц в единице объема:

$$\alpha = \frac{\pi d^3}{6} n_p = \frac{\pi}{6}. \quad (1)$$

Пористость  $1 - \alpha = 0.4764$ .

Разреженную упаковку можно представить в виде структуры, в которой каждый шарик вложен в сферу большего диаметра  $\gamma d$ , а эти сферы уложены плотно. При этом пористость, естественно, будет больше, а объемная доля твердой фазы — меньше:

$$\alpha = \frac{\pi}{6\gamma^3}, \quad \gamma = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\alpha}}.$$

Рассматриваемый алюминиевый порошок представляет собой пористую среду с эффективной плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup> (в то время как плотность чистого алюминия равна 2700 кг/м<sup>3</sup>). Эти цифры дают объемную долю твердой фазы  $\alpha = 0.37$  и величину коэффициента эффективного диаметра  $\gamma = 1.12$ .

А формулу (1) следует преобразовать для определения числа частиц в единице объема при известных значениях  $\alpha$  и  $d$ :

$$n_p = \frac{6\alpha}{\pi d^3}. \quad (2)$$

Фильтрация через пористую среду описывается с помощью представления об эффективных поровых трубках с гидравлическим диаметром [1]:

$$\delta = \frac{\omega}{\chi},$$

где  $\omega$  и  $\chi$  — площадь и периметр поперечного сечения одной трубки. В плоскости, перпендикулярной направлению фильтрации, проекции частиц занимают площадь

$$\frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3},$$

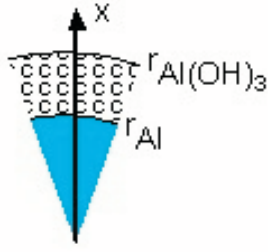
а площадь поперечного сечения отдельной поры составляет

$$\omega = \frac{\pi d^2}{4} \frac{1 - \frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3}}{\frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3}} = d^2 \left( \frac{1}{d^2 n_p^{2/3}} - \frac{\pi}{4} \right),$$

и периметр поперечного сечения одной поры очевидно равен  $\chi = \pi d$ .

Для рассматриваемого алюминиевого порошка с диаметром частицы  $d = 4$  мкм гидравлический диаметр поры составляет  $\delta = 2.4$  мкм.

В ходе процесса частица покрывается слоем продукта (гидроксида) (см. рисунок 1). Слой рыхлый, что позволяет воде проникать к поверхности уменьшающегося алюминиевого ядра частицы вплоть до его исчезновения. Используем ту же модель пористого тела, которая была представлена выше для порошка алюминия. Только размер сферических частиц гидроксида придется брать много меньше диаметра частиц алюминия; если меньше в 10 раз, то гидравлический диаметр пор между частицами гидроксида будет  $\delta_0 = 10.8 \times 10^{-8}$  м, если меньше в 100 раз — то  $\delta_0 = 10.8 \times 10^{-9}$  м.

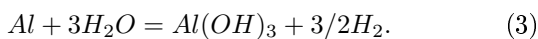


**Рисунок 1.** Схема сферической алюминиевой частицы, на которой образовался рыхлый слой продукта реакции с водой.

Плотность у гидроксида меньше, чем у алюминия, 2350 вместо 2700 кг/м<sup>3</sup>. С учетом пор между сферами эффективная плотность еще меньше. В результате полного окисления алюминиевый шарик диаметром 4 мкм превращается в рыхлый шар гидроксида диаметром 7.4 мкм. Естественно, при этом нарисованная выше регулярная картина расположения сфер разрушается. Пористые частицы по мере роста в объеме деформируются и начинают заполнять поровое пространство между ними. И при снижении диаметра алюминиевого ядра с 4 до 3.75 мкм поры между исходными алюминиевыми частицами исчезают полностью. Образуется однородная пористая среда из плотно уложенных шариков гидроксида, в которой с регулярностью исходных алюминиевых частиц расположены их еще не вступившие в реакцию ядра. Большая часть реакции происходит именно в этой конфигурации. Внутренних ресурсов для поглощения растущего объема гидроксида уже нет, поэтому растет толщина порошка. После полного окисления алюминия в порошке его толщина увеличивается в 6.35 раз.

### 3. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Процесс реакции алюминия с поступающей в порошок водой происходит по формуле:



В соответствии с этой формулой реакции на 1 кг алюминия в изотермическом процессе, когда тепло реакции уходит на испарение воды, при давлении 4 атм  $m_1 = 9.77$  кг воды, в результате образуется 2.89 кг гидроксида и  $m_2 = 7.88$  кг газообразного продукта (пароводородная смесь).

Характерную скорость поступления реакционной воды к алюминиевой частице можно оценить по формуле:

$$\omega_1 = m_1 \rho_{Al} \frac{\pi d^3}{6} / [\rho \pi d^2 \Delta t], \quad (4)$$

где в числителе стоит масса воды, необходимая для окисления частицы алюминия диаметром  $d$ , а в знаменателе — произведение плотности воды  $\rho$  на площадь поверхности частицы, что при умножении на скорость дает расход воды, и  $\Delta t = 500$  секунд, характерное время реакции из эксперимента. При приведенных выше цифрах характерная скорость равна  $\omega_1 = 3.8 \times 10^{-8}$  м/с.

В рассматриваемой здесь ситуации фильтрация воды вглубь слоя порошка сопровождается выходом газа

(пароводородной смеси). Появление межфазных границ требует учета капиллярных сил. Их роль в рассматриваемой ситуации оказывается определяющей. Это связано с малостью размеров пор. Так, относительная роль сил тяжести и вязкого сопротивления по отношению к капиллярным силам определяется капиллярными числами [2]:

$$Ca_g = \frac{\rho g d^2}{\sigma_c}, \quad Ca = \frac{\mu w}{\sigma_c}, \quad (5)$$

где  $\sigma_c$  — сила поверхностного натяжения (для воды около 0.050 Н/м). Оценивая скорость поступления воды для окисления частицы алюминия диаметром  $d$  за 500 секунд по формуле (4), плотность и вязкость воды как  $\rho = 927$  кг/м<sup>3</sup> и  $\mu = 0.0002$  Па·с, получим:  $Ca_g = 2.9 \times 10^{-6}$  и  $Ca = 1.5 \times 10^{-10}$ . Это значит, доминирование капиллярных сил полное.

### 4. ОПИСАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

При построении математической модели процесса будем опираться на уравнение движения жидкости по горизонтальному (т.е. без учета гравитации) цилиндрическому капилляру из работы [3]:

$$\frac{d(\rho \pi R^2 Z V_M)}{dt} = \frac{2\sigma_c \cos \varphi}{R} \pi R^2 - \mu \theta \frac{V_M}{R} 2\pi R Z, \quad (6)$$

где  $R$  — радиус капилляра (здесь половина гидравлического диаметра),  $Z$  — продольная координата мениска жидкости в капилляре,  $V_M$  — скорость мениска жидкости,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $\varphi$  — краевой угол,  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости жидкости,  $\theta = 8/3$  (для пузелейевского течения [3]).

В той же работе показано, что всегда, кроме самых первых моментов начала затекания жидкости в капилляр, левой частью уравнения (6) можно пренебречь и преобразовать правую часть в уравнение относительно  $Z^2$  с помощью определения  $V_M = dZ/dt$ :

$$0 = \frac{2\sigma_c \cos \varphi}{R} \pi R^2 - 2\pi \mu \theta Z \frac{dZ}{dt}. \quad (7)$$

Физический смысл правой части уравнения (6) прост: первый член — это капиллярная сила, возникающая на мениске, второй — сила трения.

Первое, что нужно сделать для того, чтобы использовать уравнение (6) в условиях настоящей работы, — это учесть возможность растекания жидкости через стенки капилляра. Плотность жидкости постоянна, расход вдоль капилляра пропорционален скорости жидкости, поэтому эта задача решается введением переменной вдоль капилляра скорости  $V_Z$ :

$$0 = \frac{2\sigma_c \cos \varphi}{R} \pi R^2 - \mu \theta \frac{V_M}{R} 2\pi R Z - 2\pi \mu \theta \int (V_Z - V_M) dz. \quad (8)$$

Дальнейшее расширение уравнения (8) — учет трения в параллельных капиллярах для выхода газа. Эту силу нужно включить в уравнение (8), чтобы она вместе с силой трения жидкости уравновешивала капиллярную силу.

В [2] высказывается предположение, что в условиях преобладания капиллярных сил жидкость и газ занимают строго определенное положение в порах в соответствии с насыщенностью  $\sigma_1$ . При этом предположении отношение  $(1 - \sigma_1)/\sigma_1$  можно интерпретировать как число газовых пор на одну жидкостную.

Кнудсенское течение газа в капиллярах описывается уравнением [4]:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{3v_T}{8R} J_2^Z, \quad (9)$$

где  $p$  — давление,  $v_T$  — тепловая скорость газа ( $v_T = \sqrt{2\pi R_g T/M}$ ,  $R_g$  — газовая постоянная,  $M$  — молекулярный вес газа),  $J_2^Z$  — поток газа, отрицательный, так что давление растет в направлении  $z$  в глубину слоя порошка. С учетом массовых соотношений из предыдущего раздела и интерпретации понятия насыщенности величина потока газа связана с потоком воды по капилляру  $\rho V_Z$  формулой:

$$J_2^Z = \rho V_Z \frac{m_2}{m_1} \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1}. \quad (10)$$

Влияние трения в газовых капиллярах вводится в уравнение (8) как интеграл уравнения (9), умноженный на площадь поперечного сечения капилляра с поправкой на насыщенность:

$$2\pi\mu\theta ZV_M = \frac{2\sigma\cos\varphi}{R}\pi R^2 - 2\pi\mu\theta \int (V_Z - V_M)dz - \pi R^2 \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1} \int \frac{3v_T}{8R} \rho V_Z \frac{m_2}{m_1} \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1} dz. \quad (11)$$

Разделив (11) на  $\pi\mu\theta$ , преобразуем его к каноническому виду:

$$\frac{d(Z^2)}{dt} = \frac{2R\sigma\cos\varphi}{\mu\theta} - 2 \int (V_Z - V_M)dz - \frac{3v_T\rho R^2}{8\mu\theta} \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1}\right)^2 \int \frac{V_Z}{R} dz. \quad (12)$$

Здесь в подинтегральном выражении  $R$  может быть функцией  $z$ , в остальных двух случаях — это радиус капилляра при координате мениска.

Уравнение (12) в приложении к затеканию воды по порам между частицами гидроксида к алюминиевому ядру упрощается из-за отсутствия утекания через стенки капилляра, благодаря чему скорость в капилляре постоянна  $V_Z = V_M$ .

$$\frac{d(Z^2)}{dt} = \frac{2R\sigma\cos\varphi}{\mu\theta(1 + \frac{3R\rho v_T m_2}{16\mu\theta m_1} (\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1})^2)}. \quad (13)$$

Коэффициент  $\frac{3R\rho v_T m_2}{16\mu\theta m_1}$  перед  $(\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1})^2$  в знаменателе при уже использованных выше числовых значениях равен 1.7. Значение  $\sigma_1$  определяется из соображения, что второй член в скобках знаменателя — это отношение силы трения в газовых и жидкостных порах, и оно должно быть порядка 1. Для оценок порядка величины достаточно принять сумму в скобках равной 2, и то-

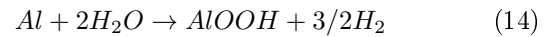
гда величина всей дроби в правой части будет равна  $4.4 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . Это значит, что в центр пористой частицы диаметром 4 мкм вода затечет за время порядка микросекунды. Похоже, что затекание воды по порам между частицами гидроксида к алюминиевому ядру не является лимитирующим процессом.

## 5. ЭКСПЕРИМЕНТ

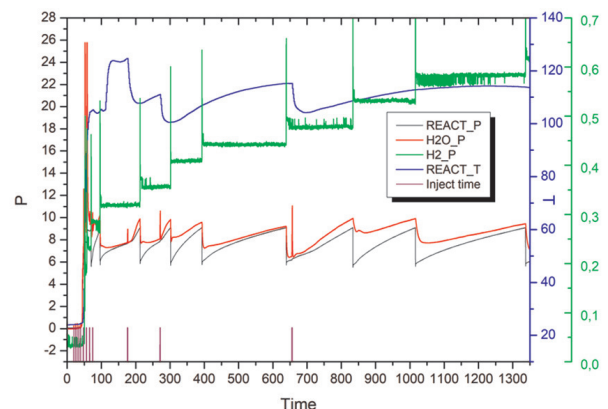
Рисунок 2 представляет собой рисунок 2.3а из отчета ОИВТРАН [5]. Он иллюстрирует процесс гидротермального окисления около 70% алюминия, содержащегося в капсуле в виде насыпки весом 10 г. По оси абсцисс — время в секундах. Какую информацию можно получить из этого рисунка? Прежде всего о стабильности процесса в среднем для диапазона полноты реакции от 20 до 70% (пересчитывается по зеленой шкале по давлению в буферном объеме).

Кривая давления имеет пилообразный вид с максимумами 9 атм. Температура внутри капсулы определяется давлением и условием, что все тепло реакции уходит на фазовый переход в пар воды, дополнительной поверх реакционной. Если предположить, что кривую давления можно приблизительно заменить средним значением 7.5 атм, то и температура процесса будет постоянной.

В отличие от рассмотренной выше при давлении 4 атм реакции (3) с производством гидроксида при давлении 7.5 атм производится бемит согласно реакции:



Количество реакционной воды равно приблизительно 4/3 по отношению к массе алюминия. Нульмерное моделирование процесса дает температуру постоянного режима 435.5 К при массе воды 8.9 относительно массы алюминия. Этот эксперимент проводился с массой алюминия 10 г. Тогда суммарная масса воды должна быть 89 г. Суммарная масса пара и водорода, уходящих из капсулы, равна 75 г. В этой смеси на водород приходится лишь 1.12 г.



**Рисунок 2.** Зависимость от времени (в секундах) температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) и давления в зоне реакции (атм) и давления в буферной емкости (ати). (Рисунок 2.3а из [5]).

Суммарная масса пара и водорода попадает в буферную емкость 15 литров, где она остывает до температуры окружающей среды  $22^{\circ}\text{C}$ , и там после конденса-

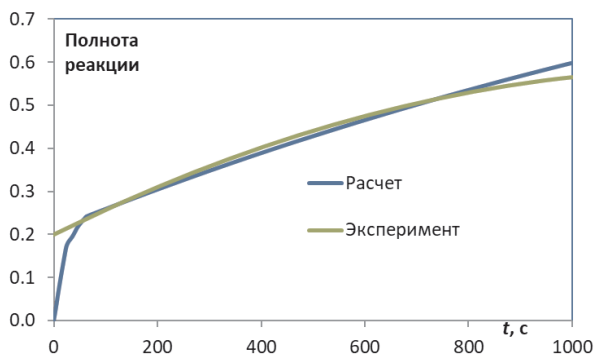
**Таблица 1.** Зависимость полноты реакции от времени согласно рисунку 2.

Время $t, c$	Давление $p_{H_2}, \text{ати}$	Полнота реакции
1	2	3
0	0	0
60	0.2	0.22
80	0.255	0.28
100	0.3	0.33
120	0.315	0.35
200	0.35	0.38
500	0.45	0.49
1000	0.55	0.60
1350	0.61	0.67

ции 73.68 г воды устанавливается избыточное давление 0.91 ати при весовой доле водорода 0.8889.

Из рисунка 2 можно получить зависимость давления в буфере от времени (колонки 1 и 2 таблицы 1). Зная избыточное давление в буфере при полном окислении 10 г алюминия (0.91 ати) можно пересчитать в колонку 3 полноту реакции через массу вступившего в реакцию алюминия.

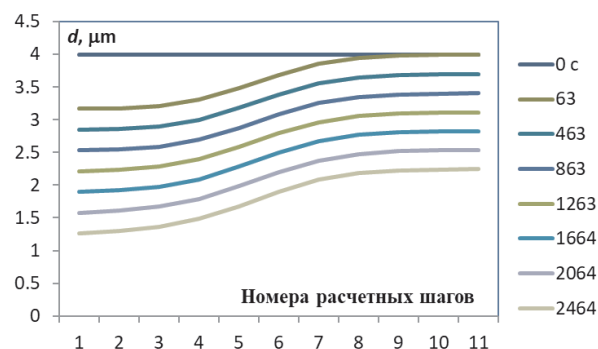
На рисунке 3 проведено сравнение полноты реакции в зависимости от времени процесса согласно таблице 1 и в результате моделирования. Для приближения расчета к эксперименту здесь использовано наблюдение из работы [6] о том, что скорость реакции остается постоянной в начале процесса, до образования некоторой толщины слоя продукта реакции. Количественной оценки толщины слоя в [6] нет, здесь сделано предположение, что диаметр алюминиевой частицы уменьшается на 15% без потери скорости реакции.



**Рисунок 3.** Зависимость полноты реакции от времени. Сравнение расчета с экспериментом.

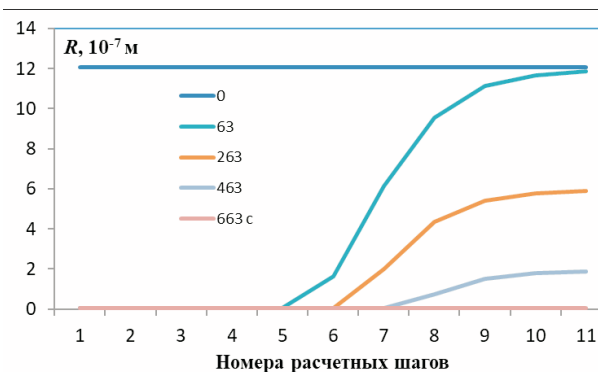
На рисунке 4 проиллюстрировано уменьшение диаметра алюминиевых ядер по глубине слоя порошка для указанных на рисунке моментов времени. Глубина слоя объемом 10 см<sup>3</sup> и диаметром 2 см разделена на 10 шагов. Ожидается быстрее происходит расход алюминия в верхних слоях порошка.

Аналогичным образом на рисунке 5 построены зависимости эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени. В начале



**Рисунок 4.** Уменьшение диаметра алюминиевых ядер по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

процесса эффективный радиус пор между частицами алюминия составляет 1.2 мкм равномерно по глубине. Но уже через 63 секунды на половине глубины эти поры забиваются продуктом реакции, который, хотя и пористый, но с радиусом пор настолько маленьким, что он на рисунке близок к нулю.



**Рисунок 5.** Зависимость эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена фильтрация воды вглубь слоя порошка, сопровождающаяся выходом газа (пароводородной смеси), при полном доминировании капиллярных сил. Математическая модель процесса построена с использованием уравнения движения жидкости по горизонтальному (т.е. без учета гравитации) цилиндрическому капилляру. Она позволяет проследить уменьшение диаметра алюминиевых ядер и эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

Результаты моделирования полноты реакции от времени не противоречат данным эксперимента.

Работу можно рассматривать как дополнение к инструментарию обработки экспериментов по различным аспектам алюмоводной технологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбензон Л С 1947 *Движение природных жидкостей и газов в пористой среде* (Москва-Ленинград: ОГИЗ, Государственное издательство технико-теоретической литературы)

2. Ентов В М 1998 *Соросовский образовательный журнал* **2** 127–128
3. Волков Д Ю, Козлов Е Р и Кирколуш В И 2007 *Журнал технической физики* **77** 24–27
4. Ivanov P P, Vlaskin M S and Zhuk A Z 2019 *Journal of Physics: Conference Series* **1385** 012047
5. Липатова И А, Покровский А Б, Мельникова О Н и Гольдберг Г Ю 2020 Разработка научно-технических основ энергоустановки на основе системы латентного хранения водорода и устройства для генерации водорода. Этап 3. Проведение испытаний составных частей опытного образца энергоустановки. Корректировка требования к реагентам и параметрам реакции *Отчет* (Москва: ОИВТ РАН)
6. Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson J M, Frost D L, Stowe R and Ringuelette S 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 14992–15002

# Оптимизация процесса получения метанола из продуктов газификации влажного биотоплива

А. З. Жук и П. П. Иванов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 30 мая 2021 г.

**Аннотация.** Рассмотрена энерготехнологическая установка синтеза метанола из продуктов газификации водоросли *Chlorella vulgaris*, состоящая из блока газификации с внутрицикловой сушикой, двухступенчатого реактора синтеза и газотурбинного утилизационного блока. В качестве альтернативы газификации с воздушным дутьем рассмотрен способ интенсификации процесса с помощью кислорода. В предпочтительном варианте с воздушным дутьем синтезированный метанол содержит одну треть теплотворной способности исходного топлива, остальное тепло преобразуется в электричество в газотурбинном цикле с к.п.д. 50%. <https://doi.org/10.33849/2021103>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Когда-то биотопливо было единственным видом топлива, в основном это были дрова. А в настоящее время интерес к биотопливу поддерживается и растет в рамках острого интереса к возобновляемым источникам энергии в противопоставлении ископаемым видам топлива с учетом возможности их исчерпания, их стоимости и их вовлеченности в политику. Немаловажным преимуществом биотоплива является тот факт, что процесс его производства сопровождается поглощением углекислого газа, и это является важным аргументом в борьбе против глобального потепления.

Прямое использование биомассы как топлива для энергетики практически невозможно, даже если речь идет о котельном агрегате паротурбинной установки, а не о газовой турбине или о топливном элементе. Как правило, биомасса подается в энергетическую установку через предварительный этап газификации [1–3]. Полученный в результате газификации биомассы синтез-газ, состоящий преимущественно из монооксида углерода и водорода, является уже не только универсальным топливом для производства электроэнергии, но и сырьем для химической технологии, в том числе для производства синтетического жидкого топлива. Жидкое топливо может быть получено из биомассы с помощью других, низкотемпературных процессов, например, гидротермального ожижения (hydrothermal liquefaction) [4] или ферментации [5], но двухступенчатая высокотемпературная технология через газификацию и процесс типа Фишера–Тропша продолжает оставаться самой популярной [6].

В настоящей работе рассматривается синтез метанола из продуктов газификации микроводоросли *Chlorella vulgaris*. В качестве основного варианта процесса газификации рассмотрен автотермический процесс с воздушным дутьем. В поисках оптимума рассмотрено также кислородное дутье. При многих положительных характеристиках хлореллы надо иметь в виду, что изначально она имеет большую влажность, и во избежание неприемлемого ухудшения эффективности в схеме газификации был использован элемент внутрицикловой сушики [1]. Отработавший в реакторе синтеза метанола синтез-газ может обладать значительной теплотворной способностью, и блок утилизации этого потенциала (здесь газовая турбина) должен присутство-

вать обязательно. Таким образом, установка для получения метанола из хлореллы превращается в энерготехнологическую установку, включающую в себя сушику и газификацию топлива, и вырабатывающую метанол и электроэнергию.

## 2. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

Модель синтеза метанола представляет собой одномерную систему уравнений течения газообразной смеси реагентов через пористый катализатор. Фазовыми координатами системы являются мольные расходы реагентов:

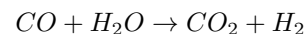
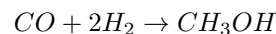
$$y_i \quad i = \{H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_3OH\} \quad (1)$$

Парциальные давления, определяющие скорости реакций:

$$p_i = \frac{p^0 y_i}{\sum y_i + y^0}, \quad (2)$$

где  $p^0$  — давление в реакторе (здесь 50 атм),  $y^0$  — число молей нейтральных компонент (не входящих в список  $y_i$ ).

В упрощенной кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда [7] рассматриваются 3 реакции:



Этим реакциям соответствуют скорости:  $R_{CO}$ ,  $R_{CO_2}$  и  $R_{RWGS}$  и дифференциальные уравнения относительно фазовых координат:

$$\frac{dy_i}{G_0 dt} = f_i(R_{CO}, R_{CO_2}, R_{RWGS}), \quad (4)$$

где  $G_0$  — масса катализатора в реакторе (кг),  $f_i$  — правые части дифференциальных уравнений (моль  $\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$ ):

$$f_0 = -2R_{CO} - 3R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (5)$$



$$f_1 = -R_{CO} - R_{RWGS} \quad (6)$$

$$f_2 = R_{CO_2} - R_{RWGS} \quad (7)$$

$$f_3 = -R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (8)$$

$$f_4 = R_{CO} + R_{CO_2} \quad (9)$$

Если в левой части уравнения (4) сделать подстановки  $dt = dx/u$  и  $G_0 = m_x L$ , где  $u$  — скорость протекания синтез-газа через пористый катализатор,  $L$  — толщина слоя катализатора,  $m_x$  — масса катализатора на единицу длины реактора, то уравнение (4) преобразуется к виду:

$$\frac{u}{L} \frac{dy_i}{m_x dx} = \frac{u}{L} \frac{dy_i}{dG} = f_i(R_{CO}, R_{CO_2}, R_{RWGS}) \quad (10)$$

Скорости реакций  $R_{CO}$ ,  $R_{CO_2}$  и  $R_{RWGS}$  приведены в [8]. Они удовлетворительно описывают эксперимент [9] со следующими параметрами: диаметр и длина реактора — 0.016 и 0.15 м, масса катализатора — 0.0348 кг, диаметр частиц катализатора — 0.0005 м, пористость насыпки — 0.5, расход синтез-газа —  $2.8 \times 10^{-5}$  кг/с, температура — 493.2 К, давление — 50 бар.

Предположим, что моделируемый процесс будет подобен процессу в эксперименте, если использовать те же параметры катализатора ( $S_V$  — удельная поверхность насыпки ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) и  $\rho_S$  — поверхностная плотность катализатора ( $\text{кг}/\text{м}^2$ )) и изменять сечение реактора  $F$  пропорционально расходу синтез-газа (для сохранения значений скорости). По приведенным выше параметрам эксперимента удельные параметры катализатора равны:  $S_V = 6000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и  $\rho_S = 0.0483 \text{ кг}/\text{м}^2$ . Масса катализатора на единицу длины реактора, использованная в формуле (10), равна  $m_x = FS_V\rho_S$ .

### 3. РАСЧЕТНЫЕ СХЕМЫ

Схема энерготехнологической установки по производству метанола и электроэнергии представлена рисунками 1 (синтез метанола и утилизация оставшегося в синтез-газе потенциала в газотурбинной установке) и 2 (газификация влажной биомассы с внутрицикловой сушкой). Параметры рабочих тел в меченых точках схемы приведены в таблице 1. Они соответствуют лучшему из вариантов, рассмотренных ниже в процессе поиска оптимума.

В части синтеза метанола (рисунок 1) на схеме нарисована двухступенчатая схема (в качестве альтернативы в поиске оптимума может быть рассмотрена и одноступенчатая). Синтез-газ поступает в реактор (позиция 11). Синтезированный метанол после первой ступени вымораживается (позиция 14), оставшийся газ подогревается до температуры реакции и подается во вторую ступень реактора. После второй ступени метанол вымораживается (позиция 19), оставшийся газ (позиция 1) направляется в камеру сгорания утилизационного газотурбинного блока.

Верхнее давление газотурбинного цикла (5.065 МПа) определяется давлением в реакторе синтеза. Для газотурбинного цикла это большое давле-

ние, поэтому предусмотрено двухступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением. С точки зрения теплового баланса в этом цикле источниками тепла являются горячий воздух на ветви 9–8 и выхлопные газы на ветви 3–2, а стоком тепла — нагреваемый воздух на ветвях 7–6 и 7–10. Температура воздуха, уходящего в газификатор (позиция 10), принята равной 1000 К. Эта цифра не является результатом оптимизации, это — допустимый предел для рекуперативных теплообменников. Температура подогрева воздуха, идущего в камеру сгорания (позиция 6), определяется в результате приведения минимального температурного напора между TQ-диаграммами для источников и стоков тепла к величине 35 К в рамках утилизационного блока.

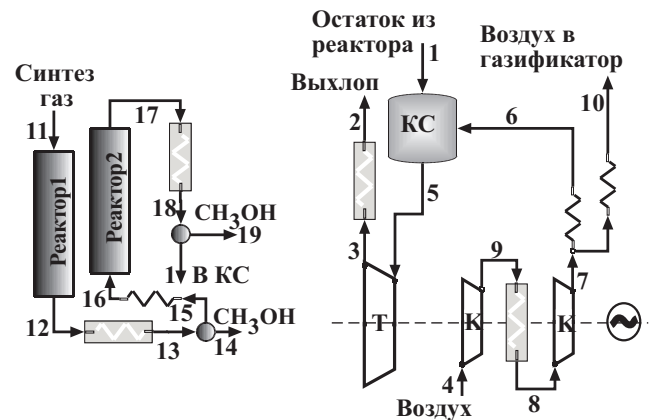


Рисунок 1. Схема производства метанола из синтез-газа с утилизацией тепла в газовой турбине. КС — камера сгорания, К — компрессор, Т — турбина.

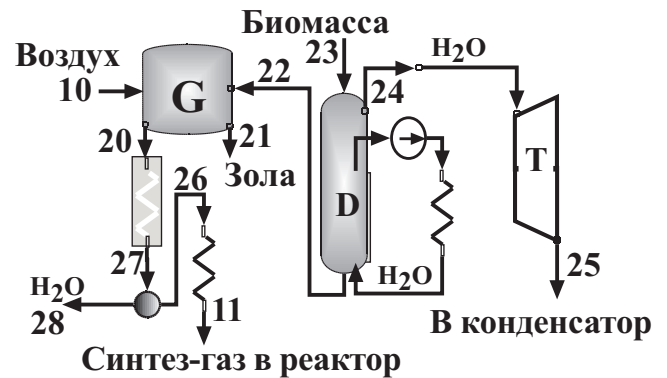


Рисунок 2. Схема автотермического процесса газификации влажной биомассы с внутрицикловой сушкой. G — газификатор, D — блок сушки, Т — турбина.

### 4. ПОИСКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Численное моделирование проводилось с помощью программы расчета равновесного состава и термодинамических свойств многокомпонентных гетерогенных систем с использованием свойств индивидуальных веществ, взятых из базы данных ИВТАНТЕРМО [10], а также данных по элементному составу [11] и высшей теплоте сгорания горючей массы *Chlorella vulgaris* (таблица 2).

**Таблица 1.** Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунков 1 и 2.

Позиция на рисунке	P, МПа	T, К	h, кДж/кг	m, г/с
1	5.065	293	-2532	1.419
2	0.1013	493.2	-1257	6.102
3	0.1013	734.3	-972.8	6.102
4	0.1013	288.2	290.6	5.583
5	5.065	1600	98.05	6.102
6	5.065	860.1	894.9	4.683
7	5.065	576.8	586.9	5.583
8	0.7163	300	302.6	5.583
9	0.7163	554.7	563.7	5.583
10	5.065	1000	1054	0.9
11	5.065	493.2	-2286	1.62
12	5.065	493.2	-2591	1.62
13	5.065	293	-2835	1.62
14	5.065	293	-5583	0.1575
15	5.065	293	-2539	1.462
16	5.065	493.2	-2303	1.462
17	5.065	493.2	-2394	1.462
18	5.065	293	-2623	1.462
19	5.065	293	-5583	0.0436
20	5.065	1123	-2179	1.776
21	5.065	1123	0	0
22	5.065	566.7	-3217	0.8757
23	5.065	298.2	-5815	1
24	5.065	566.7	-12197	0.1243
25	0.01013	318.9	-13160	0.1243
26	5.065	300	-2543	1.62
27	5.065	300	-3648	1.776
28	5.065	300	-15147	0.1557

**Таблица 2.** Элементный состав (% масс.) и высшая теплота сгорания *Chlorella vulgaris* (МДж/кг).

A	C	H	O	N	S	HHV
0	50.39	6.01	22.78	14.77	6.05	22.19

4.1. Воздушное и кислородное дутье

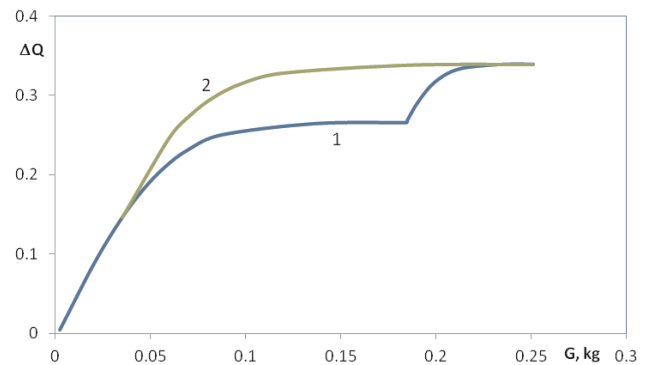
В таблице 3 представлены выход и характеристики синтез-газа для двух вариантов дутья: 1 — воздушного и 2 — кислородного. Для обоих вариантов расход биомассы влажностью 40% принят равным 1 г/с. Воздушный вариант синтез-газа по сравнению с кислородным имеет меньшую теплотворную способность, но больший выход, и в результате характеризуется меньшей потерей первичной теплотворной способности биомассы. В нем больше соотношение углерода, содержащегося в CO и CO<sub>2</sub>, к углероду в метане, нейтральном к процессу синтеза метанола. Мольное отношение H<sub>2</sub>/CO больше в кислородном варианте.

**Таблица 3.** Выход и характеристики синтез-газа.

№ варианта	Низшая теплотворная способность, кДж/кг	Выход, г/с	(CO+CO <sub>2</sub> )/CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO
1	7072	1.620	4.88	1.091
2	12266	0.928	3.83	1.142

4.2. Вопросы оптимизации процесса синтеза

Течение газа вдоль оси реактора сопровождается увеличением концентрации метанола, и интенсивность процесса снижается. Величина  $\epsilon$ , показывающая насколько снизилась эта интенсивность, может служить условием конца интегрирования уравнения (4) по  $G$ . На рисунке 3 процессы синтеза представлены в виде кривых  $\Delta Q = f(G)$ , где  $\Delta Q$  представляет собой долю теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола. Кривая 1 до излома демонстрирует процесс в первом реакторе, остановленный при  $\epsilon = 0.001$ . Видно, что из соображений экономии катализатора процесс можно было остановить намного раньше. После излома кривая 1 показывает продолжение процесса во втором реакторе. Логично принять критерий остановки  $\epsilon$  одинаковым для обоих реакторов и построить кривую 2 по данным после второго реактора. Эту кривую грубо можно представить как состоящую из двух участков: с большой и малой производной, с границей между ними около  $\epsilon = 0.1$ . Не вдаваясь глубоко в экономический анализ, можно принять  $\epsilon = 0.1$  в качестве условия для оптимума длины реактора.



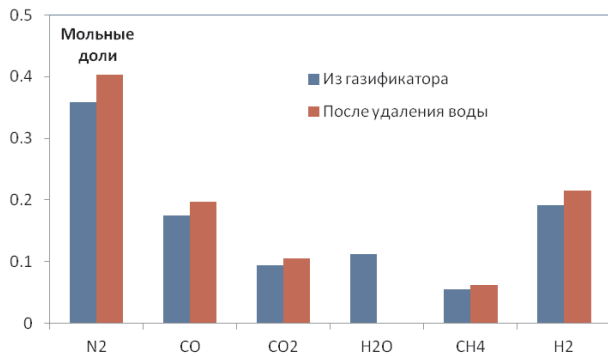
**Рисунок 3.** Зависимость доли теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола, от количества катализатора.

4.3. Влияние водяного пара на процесс синтеза метанола

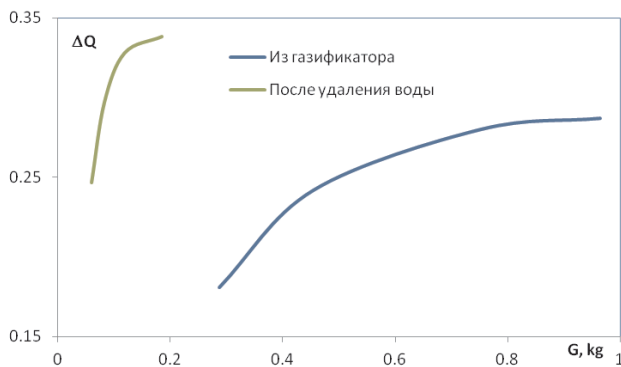
На схеме рисунка 2 и в таблице 1 показано, что синтез-газ из газификатора (позиция 20) охлаждается с 1123 К до 300 К и после сепарации конденсированной воды нагревается до температуры реактора 493.2 К. Было бы проще остановиться при охлаждении на температуре 493.2 К. Но, оказывается, наличие водяного пара на входе в реактор синтеза сильно ухудшает его характеристики. На рисунке 4 приведены составы синтез-газа с удалением воды и без удаления. На рисунке 5 показаны зависимости доли теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола  $\Delta Q$ , от количества катализатора  $G$  для этих двух случаев. Видно, что удаление воды из синтез-газа существенно повышает эффективность синтеза.

4.4. Сравнение воздушного и кислородного дутья с точки зрения процесса синтеза метанола

В этом разделе рассматриваются глобальные характеристики установки синтеза метанола из продуктов



**Рисунок 4.** Состав синтез-газа после газификатора и после удаления воды.



**Рисунок 5.** Кривые  $\Delta Q = f(G)$ , рассчитанные в интервале изменения  $\varepsilon = 0.1-0.5$  для состава синтез-газа на выходе из газификатора и после удаления воды.

газификации хлореллы, рассчитанные для рассмотренных вариантов схемы газификации. Расчеты проведены с вымораживанием воды из синтез-газа перед реактором при ограничении процесса интегрирования условием  $\varepsilon = 0.1$ . Расчет теплообменников проводился с использованием TQ-диаграмм для источников и стоков тепла, минимальный температурный напор между ними выдерживался равным 35 К.

Характеристики установки сведены в таблицы 4 и 5. Данные, приведенные в первых колонках таблицы 4, от  $Q_0$  до  $Q_3$ , позволяют проследить передачу теплотворной способности исходного сырья продуктам его переработки (размерности в кВт получены при умножении теплотворной способности продукта в кДж/кг на расход продукта в кг/с). Величина  $Q_0$  равна теплотворной способности хлореллы (влажность 40%). Величина  $Q_i$  равна теплотворной способности продукта ( $i = 1$  — синтез-газ,  $2$  — метанол,  $3$  — газ, направляемый в КС газотурбинного блока). Величины  $\eta$  и  $N$  (таблица 5) представляют собой к.п.д. утилизации газа, направляемого в газотурбинный блок, и генерируемую электрическую мощность. Таким образом, отношение  $Q_2/Q_0$  характеризует энергетическую эффективность рассмотренного процесса производства метанола из хлореллы. Количество катализатора  $G$  является мерой капиталовложений в установку.

Сравнение двух вариантов газификации по основному критерию — количеству синтезированного мета-

**Таблица 4.** Характеристики установки синтеза метанола из продуктов газификации хлореллы (продолжение в таблице 5)

№	$Q_0$ , кВт	$Q_1$ , кВт	$Q_2$ , кВт	$Q_3$ , кВт
1	12.52	11.51	4.106	6.756
2	12.52	11.43	3.694	7.158

**Таблица 5.** Характеристики установки синтеза метанола (продолжение)

№	$\eta$	$N$ , кВт	$\Delta Q$	$G$ , кг
1	0.506	3.42	0.328	0.119
2	0.534	3.82	0.295	0.119

нола (колонка  $\Delta Q = Q_2/Q_0$ ) — показывает преимущество воздушного дутья, в то время как по затратам на катализатор разницы между вариантами нет. Это значит, что применение кислородного дутья для газификации не повышает эффективности целевого процесса рассматриваемой установки — синтеза метанола. Возвращаясь к таблице 3, видим, что второй, кислородный вариант обеспечивает теплотворную способность в 1.75 раз выше по сравнению с воздушным вариантом. Но, по-видимому, преимущество воздушного варианта объясняется большей долей углерода в CO и CO<sub>2</sub> — в конструкторах метанола. Это видно из колонки  $(CO+CO_2)/CH_4$  таблицы 3.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено математическое моделирование установки синтеза метанола из продуктов газификации водоросли *Chlorella vulgaris*. Установка состоит из блока газификации с внутрицикловой сушкой, двухступенчатого реактора синтеза и газотурбинного утилизационного блока.

Разработанная модель включает в себя термодинамически равновесное описание процессов сушки и газификации. Процесс синтеза метанола моделируется одномерной системой обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение молей H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> и метанола вдоль оси реактора. Замена пространственной координаты приращением массы катализатора наглядно демонстрирует зависимость выхода полезного продукта (метанола) от массы катализатора, необходимой для проведения процесса.

Показано, что вымораживание воды из синтез-газа перед подачей в реактор чрезвычайно благоприятно сказывается на скорости и глубине реакции синтеза.

Показано, что интенсификация газификации и повышение теплотворной способности синтез-газа с помощью кислорода не повышают выход метанола и не снижают количество необходимого катализатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батенин В М, Иванов П П и Ковбасюк В И 2017 *ТВТ* 55 70
2. Seitarides T, Athanasiou C and Zabaniotou A 2008 *Renewable Sustainable Energy Rev.* 12 1251
3. Newby R and Keairns D 2011 Analysis of integrated gasification fuel cell plant configurations *Report DOE/NETL-2011-1482*

4. Jazrawi C, Biller P, Ross A B, Montoya A, Maschmeyer T and Haynes B S 2013 *Algal Research* **2** 268–277
5. Kosaric N, Ng D C M, Russell I and Stewart G S 1980 *Advances in Applied Microbiology* **26** 147–227
6. Speight J G 2015 *Synthetic liquid fuel production from gasification, in Gasification for Synthetic Fuel Production, Fundamentals, Processes and Applications* (Woodhead Publishing Series in Energy)
7. Seidel C, Jörke A, Vollbrecht B, Seidel-Morgenstern A and Kienle A 2018 *Chemical Engineering Science* **175** 130–138
8. Seidel C, Jörke A, Vollbrecht B, Seidel-Morgenstern A and Kienle A 2020 *Chemical Engineering Science* **223** 115724
9. Bussche K M V and Froment G F 1996 *J. Catal.* **161** 1–10
10. Belov G V, Iorish V S and Yungman V S 2000 *High Temperature* **38** 191–196
11. Raheem A, Dupont V, Channa A Q, Zhao X, Vuppaladadiyam A K, Taufiq-Yap Y H, Zhao M and Harun R 2017 *Energy Fuels* **31** 2959–2969

# Оценка конкурентоспособности технологий получения «зеленого» водорода: «безуглеродный» алюминий и электролиз воды

А. З. Жук, В. И. Борзенко, Е. А. Бузоверов и П. П. Иванов  
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 2 июня 2021 г.

**Аннотация.** Проведены расчетные исследования стоимости водорода, полученного электролизом воды и методом гидротермального окисления алюминия. Стоимости оказываются сопоставимыми, если цена электроэнергии в регионах производства энергоносителей находится на уровне трех центов за кВт·ч. Рассмотрена возможность повышения эффективности алюмоводного процесса получения водорода с помощью металлгидридных систем компримирования с использованием тепла, выделяющегося в реакции гидротермального окисления алюминия.  
<https://doi.org/10.33849/2021104>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

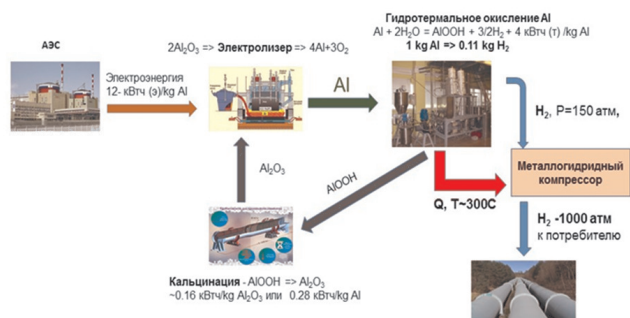
В настоящее время в большинстве экономически развитых стран активно реализуются программы широкого внедрения в экономику водородных энергетических технологий. При этом одной из наиболее актуальных задач является организация экономически эффективного массового производства высококачественного, химически чистого водорода, не сопровождающегося массивным выбросом в атмосферу парниковых газов. С этой точки зрения весьма перспективным оказывается технология гидротермального окисления алюминия (ГТОА).

В процессе гидротермального окисления алюминий взаимодействует с водой или паром. При этом выделяется водород без примеси углерода или его соединений и тепловая энергия. Продуктом окисления алюминия являются гидроокись или окись алюминия (в зависимости от температуры процесса). Полученная гидроокись алюминия восстанавливается до металла в процессе электролиза и снова возвращается в цикл для восстановления водорода из воды в реакции гидротермального окисления — рисунок 1.

родными анодами. В этом случае будет иметь место выделение углекислого газа, образующегося при взаимодействии кислорода и углеродного анода, что не позволяет считать технологию Холла–Эру экологически чистой. В связи с этим в мире интенсивно разрабатываются и внедряются технологии электролиза алюминия с использованием инертных анодов [1, 2]. Инертные аноды с кислородом не взаимодействуют. В этом случае в процессе электролиза выделяется не углекислый газ, а кислород. Если при этом для электролиза использовать электроэнергию, вырабатываемую на ГЭС или АЭС, то в процессе получения водорода появление парниковых газов исключено.

Целью данной работы является сравнительная оценка технико-экономической эффективности технологии электролиза воды и технологии гидротермального окисления алюминия. Предполагается, что электролитическое восстановление окиси алюминия производится с применением инертных анодов, т.е. в процессе электрохимической реакции выделяется не двуокись углерода, а кислород.

Оценивается влияние стоимости электроэнергии, капитальных и текущих затрат на стоимость производимого водорода. Также рассматривается влияние на конечную стоимость водорода технологии его сжатия до давления 90 МПа.



**Рисунок 1.** Схема производства водорода на основе реакции гидротермального окисления «безуглеродного» алюминия. Тепло, выделяющееся в реакции гидротермального окисления алюминия, используется для компримирования водорода.

В процессе электролиза алюминия может использоваться традиционная технология Холла–Эру с угле-

## 2. СТОИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ В РФ И ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ

### 2.1. Россия

С амортизированных АЭС электроэнергия отпускается примерно по 0.01–0.015 USD/кВт·ч. Отпускная цена с новых АЭС может достигать 0.1 USD/кВт·ч [3].

Электроэнергия, вырабатываемая ГЭС в первой и второй ценовых зонах, отпускается по цене от 0.01 до 0.02 USD кВт·ч (пересчет по курсу 64 руб./USD — 2019 г.) [4].

### 2.2. Страны Евросоюза

Предполагается, что электролизер подключен к сети и поэтому может производить водород с КИУМ 100% (соотношение фактической выработки электроэнергии к максимально возможной выработке электроэнергии).

### 2.3. Стоимость электроэнергии, генерируемой на основе ВИЭ

Поставка электроэнергии осуществляется в рамках долгосрочных соглашений о закупке электроэнергии, производимой только с применением ВИЭ. При этих условиях стоимость электроэнергии оценивается величинами, лежащими в интервале 0.09–0.22 USD/кВт·ч [5].

### 2.4. Оптовые цены на электроэнергию

Оптовые цены на электроэнергию (вне зависимости от типа генератора) в 2015–2019 гг. в странах Евросоюза колебались в интервале 0.01–0.09 USD/кВт·ч [6].

В дальнейших расчетах будем предполагать, что электроэнергия поставляется производителям алюминия и/или водорода по цене, лежащей в интервале 0.01–0.1 USD/кВт·ч.

## 3. МОДЕЛЬ РАСЧЕТА

При оценке стоимости производства водорода учитываются следующие характеристики технологий:

- капитальные затраты (*CAPEX*);
- эксплуатационные затраты (*OPEX*);
- стоимость вспомогательных систем и дополнительных технологических переделов;
- капитальные затраты на компрессорное оборудование (промежуточное сжатие до давления 5 МПа);
- ресурс оборудования;
- удельные энергетические затраты на производство вторичного энергоносителя (водорода или алюминия);
- стоимость электроэнергии в регионе производства водорода или алюминия;
- затраты на компримирование водорода до давления 90 МПа (будут рассмотрены в отдельном параграфе).

Стоимость водорода, получаемого методом электролиза воды и гидротермального окисления алюминия, рассчитана исходя из известной методики, основанной на использовании коэффициента возврата капитала *CRF*, учитывающего среднюю стоимость капитала и номинальную продолжительность жизненного цикла актива [7].

Для расчета себестоимости *C*, USD/кг, по обеим технологиям используется формула (1):

$$C = CAPEX * CRF + OPEX, \quad (1)$$

где *CAPEX* — капитальные затраты, USD/кг/год; *CRF* — коэффициент возврата капитала, безразмерная величина; *OPEX* — эксплуатационные затраты, USD/кг/год.

Коэффициент возврата капитала принимается равным 5% [8].

## 4. ОЦЕНКА СТОИМОСТИ ВОДОРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

### 4.1. Капитальные затраты

Известно весьма значительное число работ, посвященных оценкам будущей эволюции стоимости установок для электролиза воды мощностью от сотен киловатт до сотен мегаватт в период 2030–2050 гг. В целом

эти оценки неплохо согласуются между собой и дают величины, лежащие в интервале 500–2000 USD/кВт, в зависимости от типа электролизеров, объемов их производства и горизонта прогноза [5, 8–10]. В наших расчетах мы будем опираться на известную работу G. Glenk et al. [11], т.к. эти данные получены на основе прямого опроса производителей электролизеров и относятся к текущему периоду времени. *CAPEX* электролизера оценен величиной 2700 USD/кВт (данные [11] для Германии).

### 4.2. Эксплуатационные затраты

Эксплуатационные затраты на электролиз воды обычно выражаются в долях первоначальных капитальных затрат. Большинство исследований оценивают это значение в пределах 1–3% от *CAPEX* [12]. Мы следуем методологии моделирования, выбранной в [11], и принимаем фиксированную величину *OPEX* для Европы 50 USD/кВт [11].

### 4.3. Стоимость вспомогательных систем и дополнительных технологических переделов

Стоимость вспомогательных систем («balance of plant» в английской терминологии) учтена в работе [11] в составе *CAPEX*. Стоимость замены стэка (набора электролитических ячеек) установки для электролиза воды принимается равной 60% полной стоимости электролизной установки [12].

### 4.4. Капитальные затраты на компрессорное оборудование (промежуточное сжатие до давления 5 МПа)

По данным [13, 14] капитальные затраты на оборудование для сжатия водорода, полученного методом электролиза воды до давления 5 МПа, составляют 3 USD/кг H<sub>2</sub>/год.

### 4.5. Ресурс электролизных установок

По данным [5, 8] ресурс ячеек современных электролизных установок находится в пределах 50000–80000 часов. Выбираем среднее значение — 65000 часов. Общий срок службы электролизера составляет 20 лет.

### 4.6. Удельные энергетические затраты на производство водорода

В большинстве источников в качестве удельных энергетических затрат указывается расход энергии непосредственно на электролиз. Это значение для современных электролизеров лежит в диапазоне 47–66 кВт·ч/кг H<sub>2</sub> [5, 8, 10, 13]. При этом, как правило, не учитывают расход энергии на систему в целом. Более детальное рассмотрение электролизной установки с учетом вспомогательных систем приводит к диапазону характеристик 50–83 кВт·ч/кг H<sub>2</sub> [8, 15–17]. Для оценок примем среднее значение — 66.5 кВт·ч/кг.

## 5. ОЦЕНКА СТОИМОСТИ ВОДОРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ «БЕЗУГЛЕРОДНОГО» АЛЮМИНИЯ

### 5.1. Производство «безуглеродного» алюминия с использованием инертных анодов

Для получения «зеленого» водорода целесообразно организовать производство алюминия с минимальным «углеродным следом». Этого можно достигнуть, используя технологию инертных анодов и безуглеродные источники электроэнергии — ГЭС, АЭС. Использование инертных анодов для электролиза алюминия безусловно не является новой идеей. Впервые она была сформулирована Чарльзом Мартином Холлом в его знаменитом патенте 1886 года. В текущих условиях основным преимуществом инертных анодов является их экологичность. Предполагается, что использование в электролизе алюминия инертных анодов устранил выбросы окиси углерода и перфторуглеродных газов ( $CF_4$  и  $C_2F_6$ ). Кроме того, будут исключены выбросы фтора и пыли во время замены анодов. В идеале исчезают все затраты, напрямую связанные с производством угольных анодов. Эта экономия может быть значительной, достигая 25–30% [18, 19].

ОК РУСАЛ в настоящее время является единственной в мире компанией, которая имеет опыт промышленного производства алюминия с использованием инертных анодов [1]. Предполагается, что затраты на производство инертных анодов выше, чем затраты на производство угольных анодов. Расход электроэнергии на электролиз с использованием инертных анодов также несколько выше, чем в процессе Холла–Эру. С другой стороны, ресурс инертных анодов существенно больше, чем ресурс их угольных аналогов. Расчеты показывают, что в целом суммарные затраты электроэнергии и текущие расходы при эксплуатации анодов в обоих процессах могут оказаться примерно одинаковыми. Исходя из этого утверждения и ввиду отсутствия детальной информации о технико-экономических характеристиках электролиза с инертными анодами, в последующих расчетах мы будем использовать хорошо известные данные для процесса Холла–Эру.

### 5.2. Капитальные затраты

Капитальные затраты для запущенного РУСАЛом в 2021 г. Тайшетского алюминиевого завода составили 2 USD/кг Al в год [20], что эквивалентно 18 USD/кг H<sub>2</sub> в год.

### 5.3. Эксплуатационные затраты

Структура эксплуатационных расходов при производстве алюминия опубликованы в отчетах ОК РУСАЛ [21] и в работах [18, 22–25]. Эти данные позволяют оценить затраты на производство алюминия с учетом возврата гидроокиси алюминия в производственный цикл.

Зарплата персонала в РФ — 0.068 USD/кг Al или 0.62 USD/кг H<sub>2</sub> [21]. Расходы на аноды, криолит и фторид алюминия ( $Na_3AlF_6$  и  $AlF_3$ ) составляют 0.11 USD/кг Al или 1.02 USD/кг H<sub>2</sub> [18, 23, 24].

### 5.4. Стоимость вспомогательных систем и дополнительных технологических переделов

По данным [26–28] суммарные затраты на:  
- диспергирование Al (изготовление порошка) оценивается в 0.019 USD/кг Al или 0.18 USD/кг H<sub>2</sub>;  
- кальцинация гидроокиси алюминия — 0.01 USD/кг Al или 0.09 USD/кг H<sub>2</sub>;  
- затраты на реактор ГТОА составляют 0.33 USD/кг H<sub>2</sub> для установки производительностью 72 т H<sub>2</sub>/год. Капитальные затраты оцениваются величиной 300 USD/кВт тепловой мощности, срок эксплуатации около 40 лет. Оценки выполнены на основе результатов представленных в [29, 30].

Стоимость умягченной воды (12 кг воды на 1 кг водорода) и охлаждающей оборотной воды незначительна, и поэтому не учтена в расчете.

### 5.5. Капитальные затраты на компрессорное оборудование (промежуточное сжатие до давления 5 МПа)

Реакция гидротермального окисления алюминия в реакторе ГТОА происходит при давлении 14–16 МПа. После конденсации пароводородной смеси (разделение воды и водорода) остаточное давление водорода составляет 6 МПа [28]. Соответственно, затраты на компрессорное оборудование для промежуточного сжатия водорода до давления 5 МПа отсутствуют.

### 5.6. Ресурс оборудования

Период эксплуатации алюминиевого завода оценивается величиной не менее 40 лет [18]. Ресурс оборудования для кальцинации гидроокиси алюминия и диспергирования алюминия учтен в расчетах в параграфе «Стоимость вспомогательных систем и дополнительных технологических переделов».

### 5.7. Удельные энергетические затраты на производство водорода

Для современных алюминиевых заводов расход энергии на электролиз составляет 12.5–14 кВт·ч/кг Al [18, 21, 22] или не более 127 кВт·ч/кг H<sub>2</sub>. Установка ГТОА является энергонезависимой системой. Расходы электроэнергии на собственные нужды составляют около 1% от тепловой мощности реактора ГТОА и могут быть покрыты за счет преобразования теплоты реакции гидротермального окисления Al (см. ниже).

### 5.8. Результаты оценок производственных затрат без учета расходов на компримирования водорода до давления 90 МПа

Значения стоимости килограмма водорода, полученного с помощью электролизера и ГТОА, в зависимости от цены электроэнергии, приведены в таблице 1. Результаты расчетов показывают, что гидротермальный

Таблица 1. Сравнение стоимости производства

Цена электроэнергии, USD/кВт	Электролиз воды, USD/кг H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ГТОА, USD/кг H <sub>2</sub>
0.10	10.82	16.80
0.03	6.16	7.11
0.01	4.83	4.34

метод получения водорода в экономическом плане более чувствителен к цене электроэнергии и дает больший выигрыш при использовании дешевой электроэнергии (менее 0.03 USD/кВтч), что вполне достижимо при использовании электроэнергии АЭС или ГЭС.

## 6. КОМПРИМИРОВАНИЕ ВОДОРОДА ДО ДАВЛЕНИЯ 90 МПА

Одним из существенных недостатков водорода в качестве энергоносителя является его низкая плотность. Поэтому в большинстве приложений требуется его компримирование, что позволяет эффективно хранить и транспортировать водород. Для этой цели традиционно используются механические компрессоры, что значительно увеличивает стоимость водорода. Применяемые в настоящее время в промышленности механические компрессоры водорода (поршневые, мембранные) имеют ряд недостатков: сложность конструкции, недостаточная надежность, высокая стоимость обслуживания, вероятность утечки водорода и загрязнения водорода маслом, сильный шум и вибрация при работе.

По данным NREL [31] стоимость компримирования составляет до 70% общей стоимости доставки, хранения и выдачи («compression, storage and dispensing», CSD) водорода на выходе из заправочной станции, как в сценарии доставки водорода по трубе, так и при распределенном производстве водорода на месте. При этом практические значения затрат электроэнергии на сжатие на существующих пилотных водородных заправочных станциях, например, Linde Engineering, составляют 1.3–4.0 кВт·ч/кг при давлениях до 90.0 МПа [13, 32].

Альтернативой механическим компрессорам является металлгидридный термосорбционный компрессор водорода (ТСКВ), принцип действия которого основан на обратимом взаимодействии металлов или сплавов с водородом. Металлогидридный компрессор представляет собой систему компримирования, которая включает в себя модули с металлгидридом, устройства для их нагрева и охлаждения, распределительные газопроводы с запорно-регулирующей арматурой, систему контроля и управления. Основным преимуществом данной системы является использование низкпотенциального тепла вместо электроэнергии, что существенно удешевляет процесс. Дополнительно можно отметить возможность создания высокого давления нагнетания (свыше 100 МПа), масштабируемость, модульную конструкцию, простоту в ремонте и обслуживании, высокую чистоту компримированного водорода. К тому же в металлгидридном компрессоре нет движущихся частей, что упрощает конструкцию, повышает надежность и обеспечивает снижение шума и вибрации. Использование ТСКВ наиболее эффективно совместно с гидротермальной установкой окисления алюминия, поскольку последняя может служить источником низкпотенциального тепла.

## 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОБРАЗЕЦ ТСКВ (90 МПА)

Характеристики двухступенчатого ТСКВ, предназначенного для работы совместно с ГТОА, приведены в таблице 2. Схема состоит из двух ступеней по два реактора, работающих попеременно на сорбцию/десорбцию

водорода [33]. Охлаждение осуществляется хладагентом с комнатной температурой, а нагрев — теплоносителем (пропиленгликоль), предварительно подогретым в соответствующем парогазовом теплообменнике ГТОА до температуры 450 К. Для дополнительной очистки водорода возможна периодическая эвакуация свободного газового объема сорбирующего реактора. Для этого может быть предусмотрена отдельная сбросная линия, управляемая электроклапаном. Первая ступень низкого давления основана на использовании интерметаллида семейства  $LaNi_5$  а вторая ступень — на основе сплавов типа  $TiCr_{1.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25}$  [33, 34].

**Таблица 2.** Характеристики ТСКВ, сопряженного с установкой ГТОА, производительностью 70 тонн/год.

№	Параметр	Значение
1	Гидридообразующий материал	AB5 на основе $LaNi_5$ и AB2 на основе $TiCr_{1.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25}$
2	Тепловой эффект реакции гидрирования, кДж/моль	19–40
3	Массовый расход водорода, кг/с	0.00225
4	Объемный расход водорода, норм. м <sup>3</sup> /с	0.0252
5	Давление на входе в I ступень ТСКВ, МПа	6.0
6	Давление на выходе из I ступени ТСКВ, МПа	15.0
7	Давление на входе в II ступень ТСКВ, МПа	15,0
8	Давление на выходе из II ступени ТСКВ, МПа	100
9	Состав водорода, об. доли	$H_2O$ — $2,401 \times 10^{-4}$ $H_2$ — 0.9998
10	Мощность тепловыделения при сорбции, кВт	до 45 в I ступени, до 22 во II ступени
11	Характерное время единичного цикла сорбции, с	600
12	Характерное время единичного цикла десорбции, с	600
13	Максимальное содержание водорода в металлгидриде I ступени, масс. доли	0.0135
14	Максимальное содержание водорода в металлгидриде II ступени, масс. доли	0.015
15	Масса металлгидрида I ступени, не менее, кг	200
16	Масса металлгидрида II ступени, не менее, кг	180
17	Расход теплоносителя (450 К, теплоемкость 2.2 кДж/кг·К), кг/с	0.6
18	Расход хладагента (298 К, теплоемкость 2,2 кДж/кг·К), кг/с	0.6
19	Ресурс, ч	65 000

Оценка капитальных затрат на создание ТСКВ, основанная на опыте создания металлгидридных реак-



торов, накопленном в ОИВТ РАН, данных о биржевых ценах на чистые металлы [35], а также ценах на гидридообразующие сплавы представлена в таблице 3.

**Таблица 3.** Оценка капитальных затрат на создание ТСКВ.

Компонента	Кол-во, параметры	USD
1 Гидридообразующий сплав I ступени	200 кг	10 000
2 Гидридообразующий сплав II ступени	180 кг	5 400
3 Металлогидридные реакторы	300% от п. 1+п. 2	46 200
4 Газовая арматура	20% от п. 3	9 240
5 Системы нагрева и охлаждения, включая парожидкостный теплообменник	10% от п. 3	4 620
6 Система управления	10% от п. 3	4 620
	Итого	80 080

Операционные расходы ТСКВ связаны главным образом с затратами электроэнергии на прокачку теплоносителя/хладагента и энергообеспечение системы управления. Поскольку необходимо обеспечить два непрерывных потока, как теплоносителя, так и хладагента, в системе необходимо установить два циркуляционных насоса. Суммарная мощность подобных низконапорных насосов не превысит 400 Вт, таким образом с учетом затрат на АСУ ТП принята 1 кВт. В таблице 4 представлено сравнение технических и стоимостных характеристик ТСКВ и механического компрессора по данным [34] с учетом экстраполяции производительности последнего до параметров ТСКВ.

**Таблица 4.** Предварительные характеристики ТСКВ, сопряженного с установкой ГТОА производительностью 70 тонн/год на давление 100 МПа в соответствии с [36].

№	Параметр	ТСКВ	Механический компрессор
1	Объемный расход водорода	90.7 норм м <sup>3</sup> /ч	90.7 норм м <sup>3</sup> /ч
2	Давление на входе	60 бар	60 бар
3	Давление на выходе	1 000 бар	1 000 бар
4	Количество ступеней	Не менее 2	3
5	Масса металлогидрида, не менее	360 кг	-
6	Общая масса, не более	800 кг	5 760 кг
7	Объем системы	200 л	9 600 л
8	Расход горячего теплоносителя (450 К)	0.6 кг/с	0.001 кг/с
9	Расход хладагента	0,6 кг/с	0,033 кг/с
10	Требуемая тепловая мощность	67 кВт	-
11	Электрическая мощность	1 кВт	20 кВт
12	Капитальные затраты, оценка (в мелкой серии)	80 080 USD	145 000 USD
13	Операционные затраты, оценка	1 000 USD	8 000 USD

## 8. РАСЧЕТЫ ЗАТРАТ НА КОМПРИМІРОВАНИЕ

Расчет затрат на компримирование водорода с помощью ТСКВ и механического компрессора аналогичной производительности, в зависимости от цены электроэнергии, приведен в таблице 5.

**Таблица 5.** Сравнение стоимости компримирования.

Цена электроэнергии, USD/кВт·ч	Механический компрессор, USD/кг H <sub>2</sub>	ТСКВ, USD/кг H <sub>2</sub>
0.10	0.527	0.166
0.03	0.352	0.158
0.01	0.285	0.156

Стоимость компримирования с помощью традиционного компрессора существенно выше, чем посредством ТСКВ, и в обоих случаях имеет сопоставимую чувствительность к изменению цены электроэнергии.

## 9. ИТОГОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Значения стоимости водорода, полученного с помощью электролизера и ГТОА с учетом компримирования, в зависимости от цены электроэнергии, приведены в таблице 6.

**Таблица 6.** Сравнение итоговой стоимости производства водорода.

Цена электроэнергии USD/кВт·ч	Электролиз воды + компримирование механическим компрессором USD/кг H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ГТОА + компримирование ТСКВ, USD/кг H <sub>2</sub>
0.10	11.34	16.97
0.03	6.51	7.27
0.01	5.11	4.49

Расчет показал, что преимущество гидротермального способа получения водорода из алюминия по сравнению с электролизом воды при низкой стоимости электроэнергии увеличивается при учете затрат на компримирование.

## 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты представленных выше расчетов показывают, что стоимость водорода, полученного электролизом воды, и стоимость водорода, полученного методом гидротермального окисления алюминия, оказываются сопоставимыми, если цена электроэнергии в регионах производства энергоносителей находится на уровне 1–3 цента за кВт·ч. При цене электроэнергии ниже двух центов за кВт·ч, водород, полученный методом гидротермального окисления алюминия, оказывается дешевле, чем водород, полученный методом электролиза воды.

Экономические показатели гидротермального метода более чувствительны к цене электроэнергии. Данная ситуация обусловлена тем, что суммарный расход энергии при производстве водорода методом ГТОА выше, чем для электролиза воды, а приведенные капиталь-

ные затраты ниже для технологии ГТОА. Отсюда следует, что производство водорода по технологии ГТОА целесообразно в регионах, где имеется или может быть создано производство алюминия, использующее дешевую электроэнергию, получаемую, например, на крупных ГЭС или АЭС. При этом непосредственно на месте производства водорода наличие развитой энергетической инфраструктуры не требуется. К месту производства водорода алюминий может доставляться любым видом наземного или водного транспорта.

Тепло, выделяющееся в реакции гидротермального окисления алюминия, целесообразно использовать для компримирования водорода, что повышает энергоэффективность процесса.

Низкая стоимость реактора ГТОА, его энергонезависимость, а также возможность получения сжатого водорода в едином технологическом цикле делает технологию ГТОА привлекательной при создании локальных источников водорода в районах со слаборазвитой энергетической инфраструктурой, например, сети станций для заправки водородного транспорта, а также на объектах, где необходимо экологически чистое совместное производство тепловой и электрической энергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2020 РУСАЛ начал испытания электролизера с инертными анодами нового поколения. Аргументы и факты: Красноярск URL [https://krsk.aif.ru/money/rusal\\_nachal\\_ispytaniya\\_elektrolizera\\_s\\_inertnymi\\_anodami\\_novogo\\_pokoleniya](https://krsk.aif.ru/money/rusal_nachal_ispytaniya_elektrolizera_s_inertnymi_anodami_novogo_pokoleniya)
2. Padamata S K, Yasinskiy A S and Polyakov P V 2018 *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* **1** 18–30
3. Предложение о регулируемых тарифах на электроэнергию АЭС: URL <https://www.rosenergoatom.ru/upload/iblock/b69/b69622e1a7ccb0b4b8807ce3e4eff637.pdf>
4. Рус Гидро. Годовой отчет за 2019 г. url: URL <http://ar2019.rushydro.ru/sections/index.html>
5. Christensen A 2020 Assessment of hydrogen production costs from electrolysis: United states and europe. final release URL [https://theicct.org/sites/default/files/icct2020\\_assessment\\_of\\_hydrogen\\_production\\_costs\\_v1.pdf](https://theicct.org/sites/default/files/icct2020_assessment_of_hydrogen_production_costs_v1.pdf)
6. Dashboard for energy prices in the eu and main trading partners URL <https://ec.europa.eu/energy/data-analysis/energy-prices-and-costs/energy-prices-eu-member-states-and-main-trading-partners-en>
7. Ereev S and Patel M 2012 *Journal of Business Chemistry* **9** 31–48
8. 2020 Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5 oc climate goal URL <https://www.irena.org/publications/2020/Dec/Green-hydrogen-cost-reduction>
9. Mayyas A, Ruth M, Pivovar B, Bender G and K W Manufacturing cost analysis for proton exchange membrane water electrolyzers *NREL/TP-6A20-72740*
10. Schmidt O, Gambhir A and Staffell I e a 2017 *Int J. of Hydrogen Energy* **42** 30470–30492
11. Glenk G and Reichelstein S 2019 *Nature Energy* **4** 216–222
12. Brynolf S e a *Renewable and Sustainable Energy Reviews*
13. Penev M, Zuboy J and Hunter C Economic analysis of a high-pressure urban pipeline concept (hylene) for delivering hydrogen to retail fueling stations, in: Transportation research part d: Transport and environment 77 pp. 92-105
14. 2008 H2a hydrogen delivery infrastructure analysis models and conventional pathway options analysis results. interim report *DE-FG36-05GO15032* (US Department of Energy Washington DC)
15. Hystat hydrogen generators. hydrog(e)nic: Advanced hydrogen solutions URL <https://www.h2gentec.com/pdf/generators-hystat-10.pdf>
16. High capacity hydrogen systems m series pem electrolyzers URL [https://www.protononsite.com/sites/default/files/2016-10/pd-0600-0115\\_rev\\_a%20%281%29.pdf](https://www.protononsite.com/sites/default/files/2016-10/pd-0600-0115_rev_a%20%281%29.pdf)
17. Ivy J Summary of electrolytic hydrogen production: Milestone completion report *Preprint*
18. Kvande H and Drablos P A 2014 *JOEM* **56** S23–S32
19. Thonstad J, Fellner P and Haarberg G M e a 2001 *Aluminium Electrolysis – Fundamentals of the Hall-Heroult Process* 3rd ed (Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, Marketing and Kommunikation GmbH)
20. Обухова Е За секунду до алюминия. Как райцентр в Иркутской области готовится к запуску нового завода // Интернет-издание «Эксперт» URL <https://expert.ru/expert/2021/13/za-sekundu-do-alyuminiya/>
21. Uс rusal financial results presentation. 1h2020. 13.08.2020 URL <https://rusal.ru/en/investors/financial-stat/presentations/>
22. Александров А В и Немчинова Н В 2020 *Вестник Иркутского государственного технического университета* **24** 408–420
23. Yang S and Knickle H 2002 *Journal of Power Sources* **112** 162–173
24. Борисоглебский Ю В, Галевский Г В и Кулагин Н М et al 1999 *Металлургия алюминия* (Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН)
25. ООО ТК Промреагент. Пульс цен: Челябинск URL [https://www.xn--80agec5akbhjcl1a.xn--pp1ai/goods/3164591-kriolit\\_tekhnicheskii\\_40kg](https://www.xn--80agec5akbhjcl1a.xn--pp1ai/goods/3164591-kriolit_tekhnicheskii_40kg)
26. Волочко А, Овчинников В и Садоха М 2012 *Наука и инновации* **115-9** 12–14
27. Шишкин С Ф 2015 *Новые огнеупоры* **4** 12–15
28. Vlaskin M S, Shkolnikov E I and Zhuk A Z e a 2011 *Journal of Power Sources* **196** 8828–8835
29. Власкин М С, Школьников Е И, Берш А В, З Жук А, Лисицын А В, Сороковиков А И и Панкина Ю В 2011 *Известия Российской академии наук. Энергетика*
30. Grigorenko V, Shkolnikov E I, Zhuk A Z and Vlaskin M S 2018 *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **381** 012049, url=doi:10.1088/1757-899X/381/1/012049
31. Parks G, Boyd R, Cornish J and Remick R 2014 Hydrogen station compression, storage, and dispensing. technical status and costs *Independent Peer Review Team NREL. Technical Report NREL/BK-6A10-58564* (NREL Technical Monitor: Neil Popovich)
32. Linde hydrogen fueltech – driving the future of mobility. linde engineering. url=https://www.linde-engineering.com/en/plant-components/hydrogen-fueling-technologies/index.html
33. Lototskiy M V, Yartys V A, Pollet B G and Bowman R C J 2014 *International journal of hydrogen energy* **39** 5818–5851
34. Wang X, Liu H and Li H *International Journal of Hydrogen Energy* **36(15)**
35. ООО ПО «Трубное Решение Екатеринбург» URL <https://potreb.pulscen.ru/>
36. Stamatakis E, Zoulias E, Tzamalidis G, Massina Z, Analytis V, Christodoulou C and Stubos A 2018 *Renewable Energy* **127** 850–862