

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Современные и перспективные технологии производства, транспортировки и использования жидкого водорода

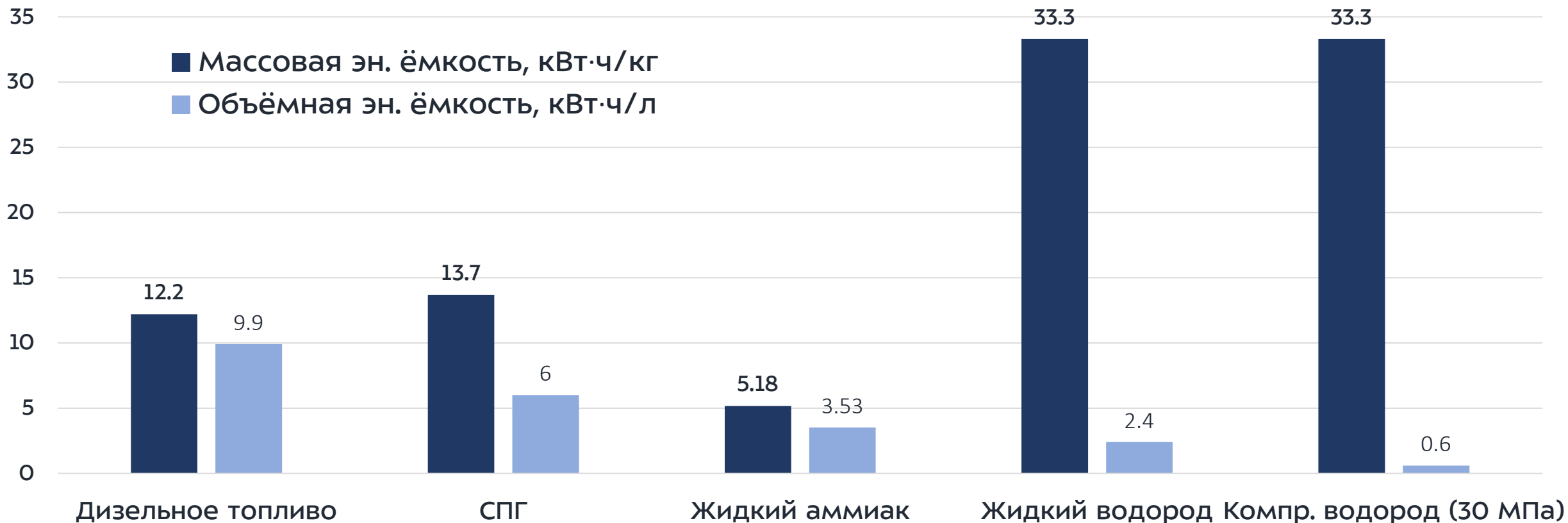
Александр Кротов, доцент каф. Э4 МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н.

Школа-конференция Центра компетенций НТИ
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»
26 ноября - 1 декабря 2023 г.
Шерегеш, Кемеровская область



Преимущества использования сжиженного водорода

Сравнение параметров объёмной и массовой энергетической ёмкости



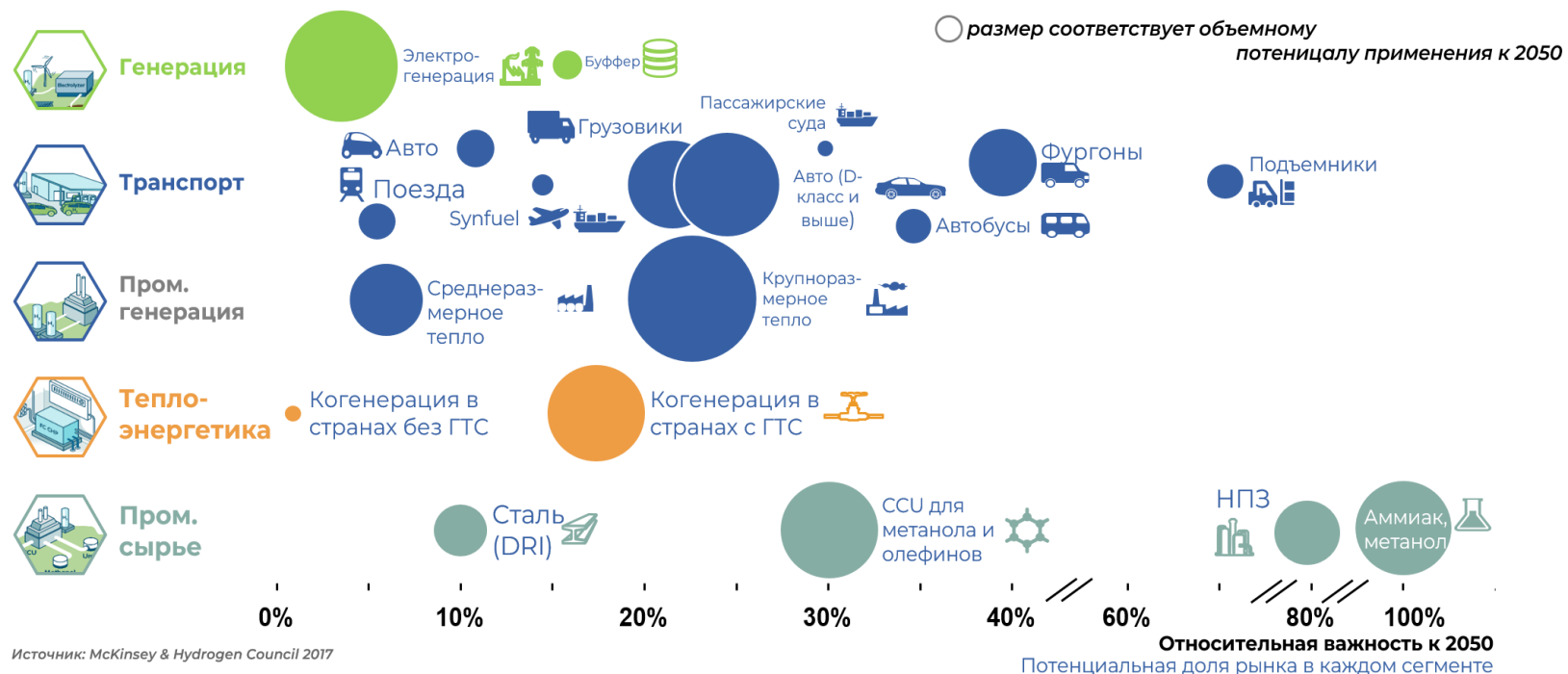
Самая высокая удельная массовая энергетическая ёмкость в сравнении с традиционными топливами и более высокая объёмная энергетическая ёмкость в сравнении с компримированным водородом

Тенденция потребности в водороде

Водород может использоваться для декарбонизации в следующих отраслях:

- Промышленность (металлургическая / химическая);
- Энергетика (как накопитель энергии);
- Транспорт (как топливо для PEM топливных элементов)

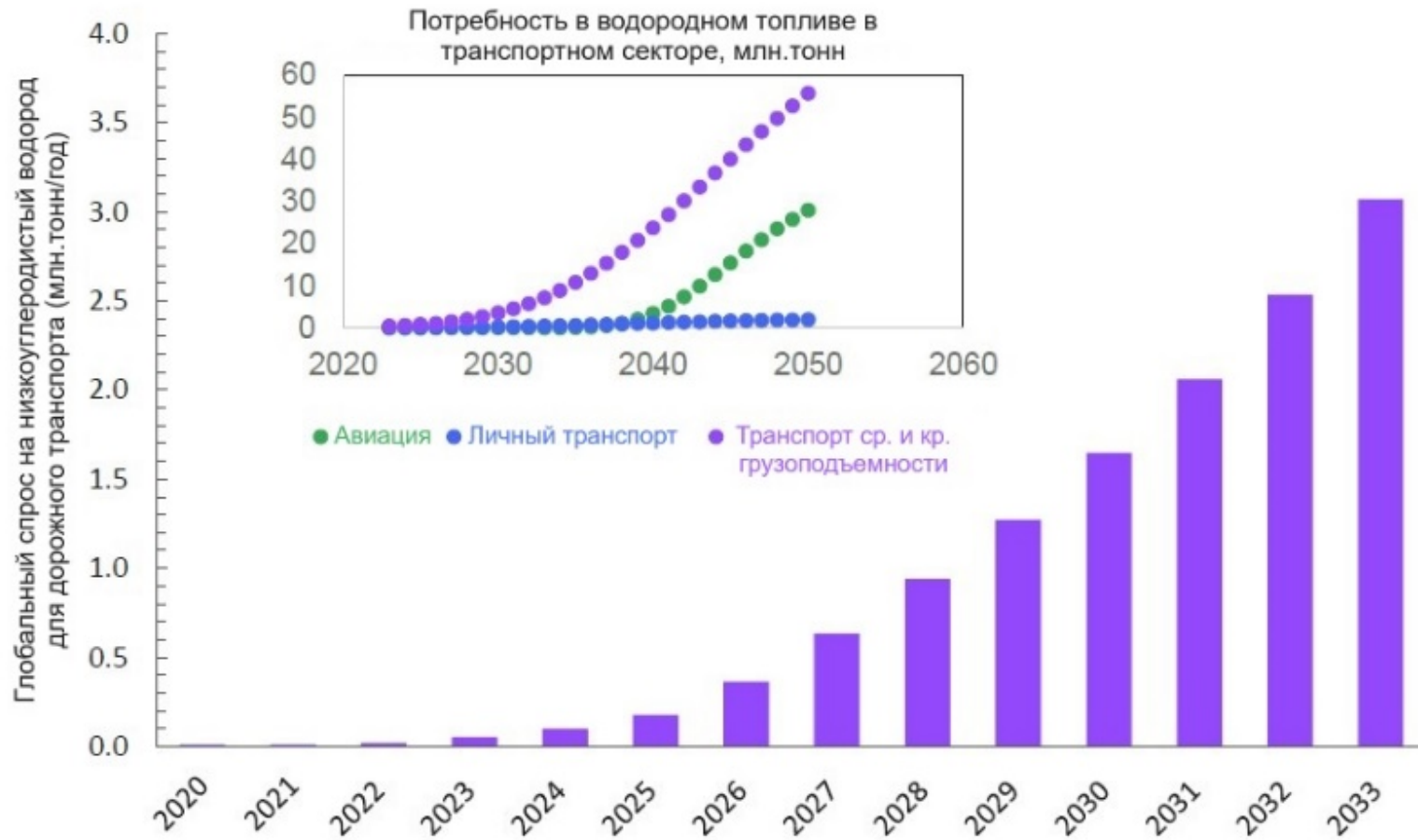
Развитие применений водорода в мире к 2050 году



Ниша применения жидкого водорода:

- топливо на крупном транспорте;
- крупнотоннажные перевозки для случаев, когда водород невозможно произвести рядом с местом потребления

Прогноз роста спроса на низкоуглеродный водород с секторе транспорта



Источник: данные компании Plug Power

1 млн. тонн/год = 2700 тонн/сутки – потребление в секторе транспорта к ~ 2028 г.

8500 тонн/сутки – потребление в секторе транспорта к 2033 г.

На крупном транспорте (авиа, ЖД, грузовики, карьерная техника и т.п.) рационально применение жидкого водорода по следующим причинам:

- возможность обеспечить больший запас топлива при меньших по массе и габаритам размерах топливного бака по сравнению со сжатым водородом;
- возможность обеспечить высокую скорость заправки

Значительную долю рынка водорода на транспорте займет именно жидкий водород, потому что транспорт, использующий водород преимущественно крупный

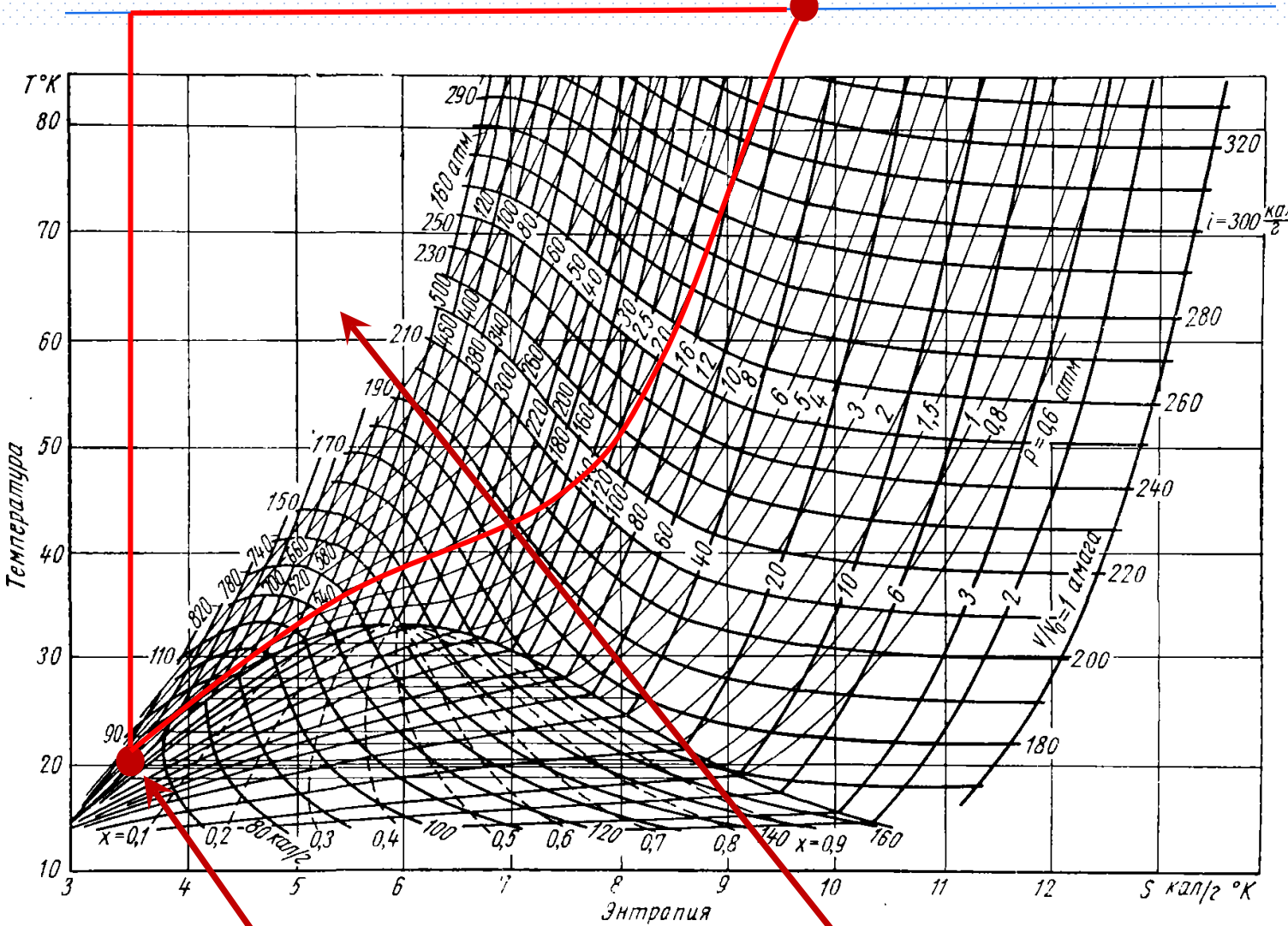
Акт. стоимость жидкого водорода составляет 10-24 \$ за кг.

При этом для потребителя важна не просто стоимость топлива, а стоимость всей цепочки его использования

Производство жидкого водорода



Газообразный водород из электролизера
2,0 МПа, чистота 99,99%



Жидкий водород потребителю
0,1 МПа, 20К

Идеальный цикл ожижения

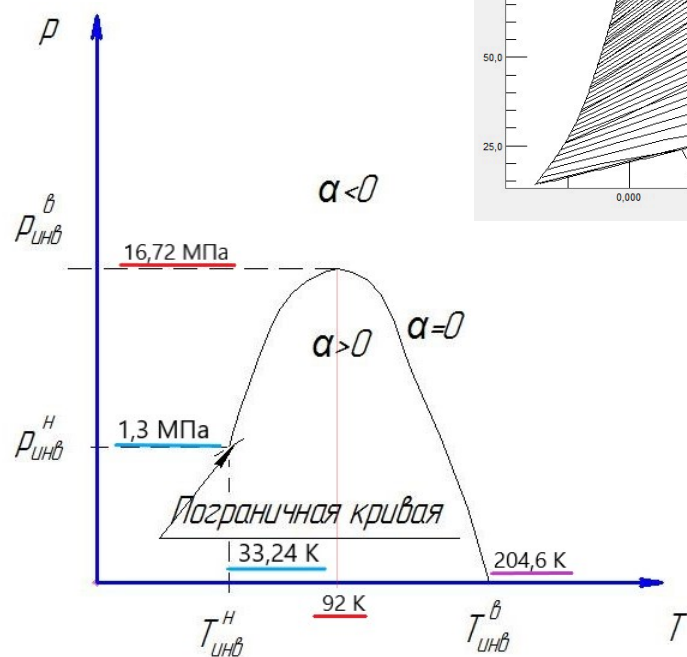
$$L_{\min} = Q (T_{\text{oc}} - T_x) / T_x$$

«Стоимость» холода увеличивается с понижением температуры пропорционально отношению температур

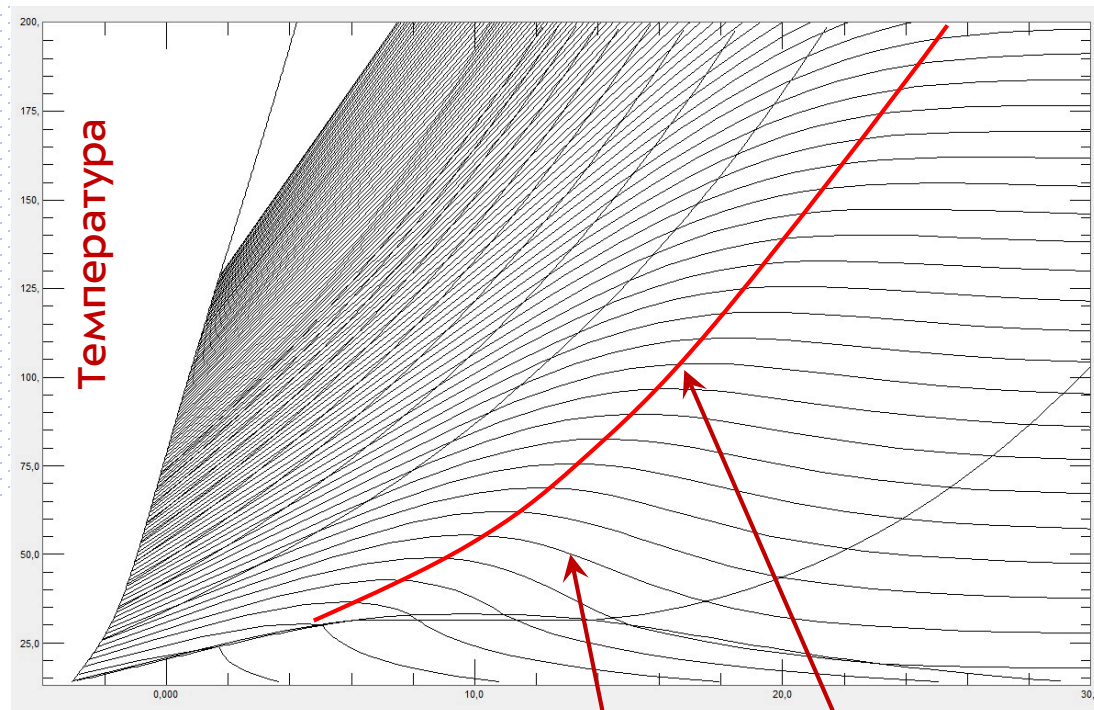
Общие сведения о циклах ожижения водорода

- Процесс ожижения H2 энергозатратен: от 25 до 45% энергии ожижаемого H2 расходуется на процесс ожижения
- Минимальные удельные затраты энергии на ожижение водорода составляют около 4 кВт·ч/кг (зависит от параметров водорода на входе и выходе), в реальных установках значительно выше
- От 15 до 30% энергозатрат на сжижение расходятся на процесс орто-пара конверсии водорода

Свойства водорода не позволяют ожить его в простом дроссельном цикле, так как он нагревается при дросселировании



Кривая инверсии в P-T координатах, показывает при каких параметрах водород нагревается или охлаждается при дросселировании



Энтропия

Кривая инверсии

Линии постоянной энтальпии

Параметры водорода, важные для его оживания

- Температура кипения: 20,39 К при 1 атм.
- Температура плавления: 13,96 К при 1 атм.
- Критическая точка: 33,24 К и 1,3 МПа
- Тройная точка: 13,95 К и 7,2 кПа
- Плотность льда: 86,7 кг/м³
- Плотность жидкости: 70,886 кг/м³
- Плотность газа при 293 К и 1 атм.: 0,08374 кг/м³

- Удельные теплоты при 1 атм:
- кипения 455 кДж/кг;
- плавления 58,7 кДж/кг;

- Удельные теплоёмкости при 1 атм:
- жидкости 9,7 кДж/кг×К
- газа при 293К 14,27 кДж/кг×К

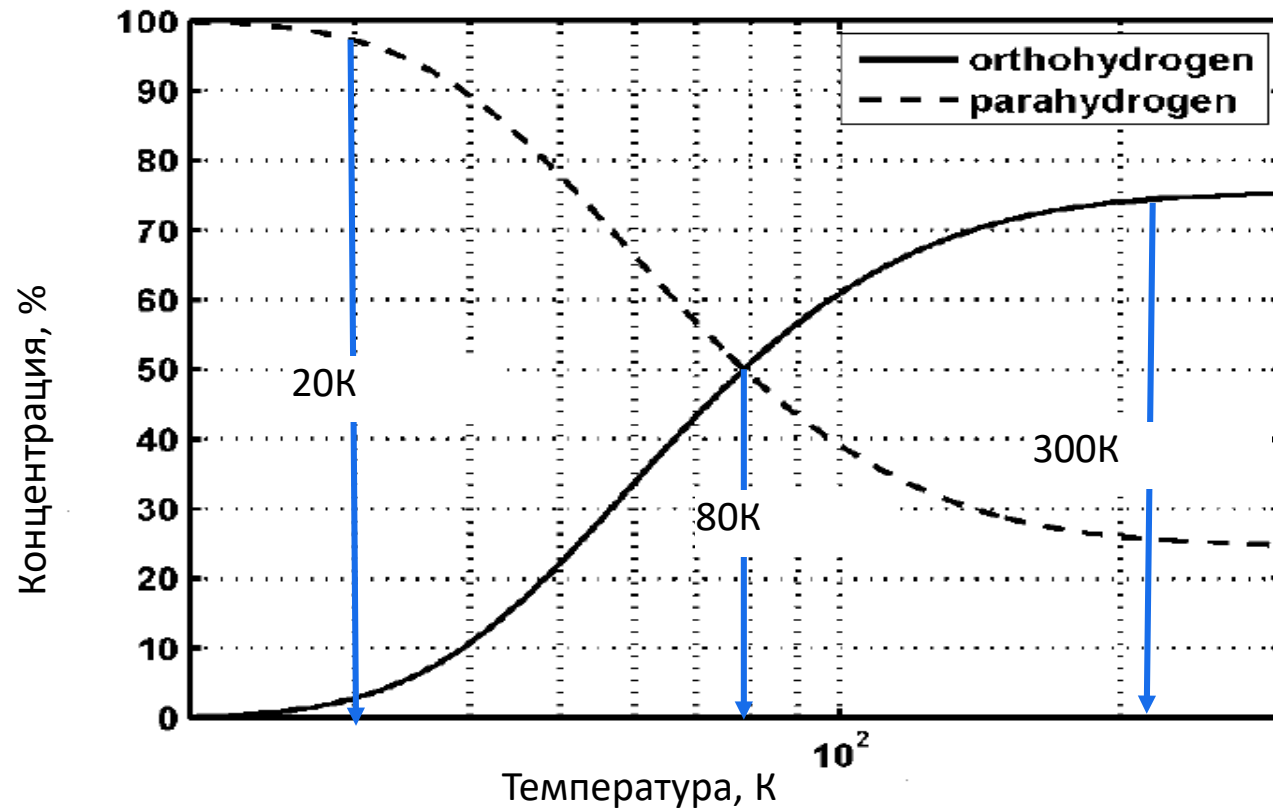
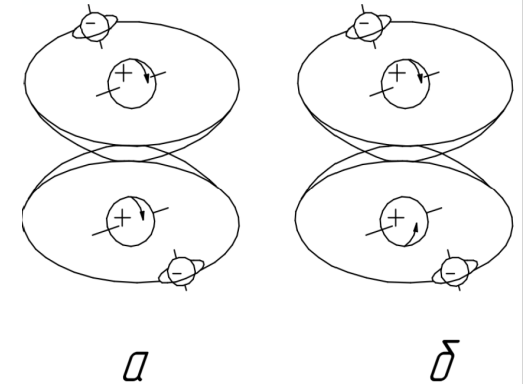
Орто-пара конверсия водорода

Существуют две модификации водорода:

ортоводород (o-H₂), (рис. а);

параводород (p-H₂), (рис. б).

Модификации различаются направлением вращения ядер, т.е. ядерными спинами, обладают разными теплофизическими свойствами



Кривые изменения долей пара и орто водорода в зависимости от температуры

Орто-пара конверсия водорода

В жидком водороде содержится 99,8% пара модификации 0,2% орто модификации, т.е. равновесный жидкий водород практически является параводородом.

В газообразном состоянии орто-пара конверсия возможна только в присутствии катализаторов. В жидкой фазе она протекает самопроизвольно, но достаточно медленно

T, K	20,39	39	40	70	120	200	250	300
Доля параводорода в равновесном водороде, %	99,8	97,02	88,73	55,88	32,96	25,97	25,26	25,07

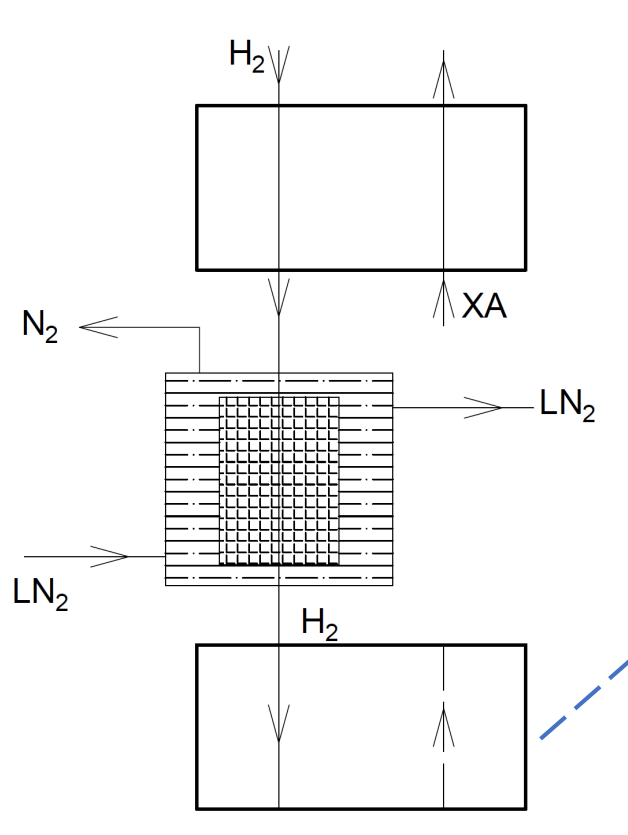
Сжиженный нормальный водород в начале имеет состав исходного газообразного водорода, но доля молекул параводорода (п-Н₂) увеличивается с течением времени последующей зависимостью (τ – время в часах):

$$\chi_{\text{п-Н}_2} \approx \frac{0,25 + 0,00855\tau}{1 + 0,00855\tau}$$

Орто-пара конверсия водорода в Установках ожижения

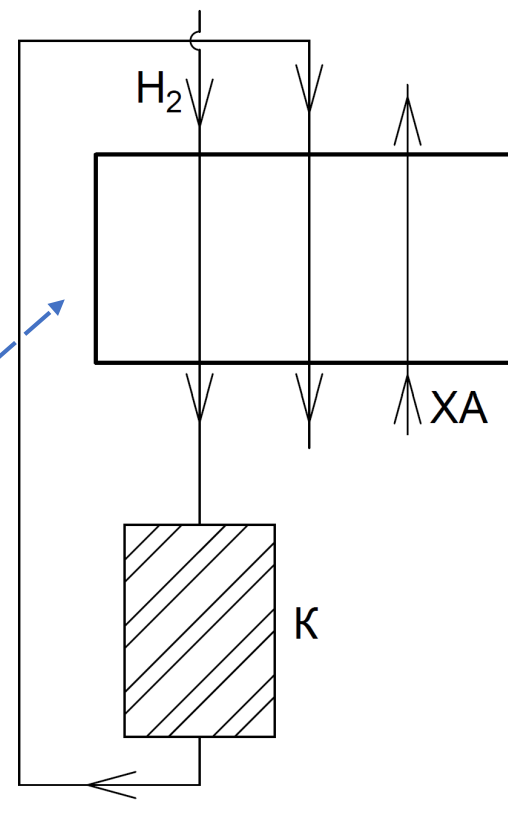
Эффективные катализаторы:
Гидроксид железа; оксид
хрома на алюминиевых
гранулах

Изотермическая конверсия



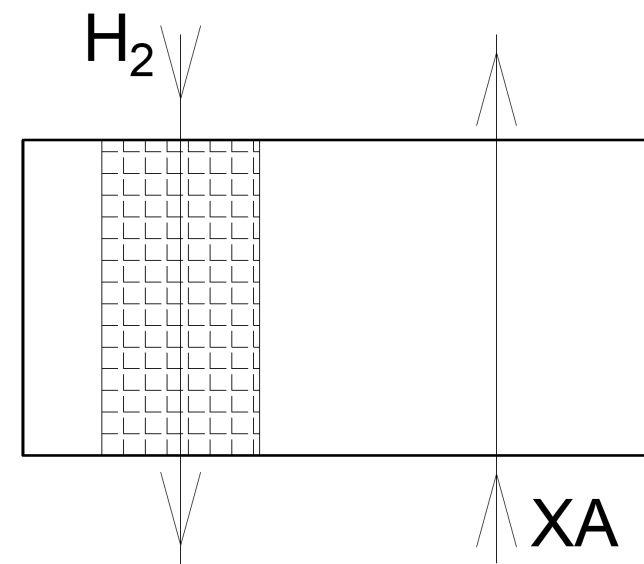
Конверсия внутри ванны с кипящим хладагентом, им может быть жидкий азот или жидкий водород

Адиабатическая конверсия



Конверсия внутри теплоизолированного реактора. Нагревшийся в результате реакции водород повторно направляется на охлаждение в ТОА

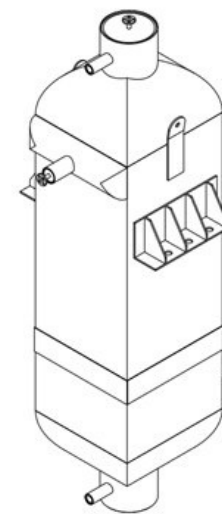
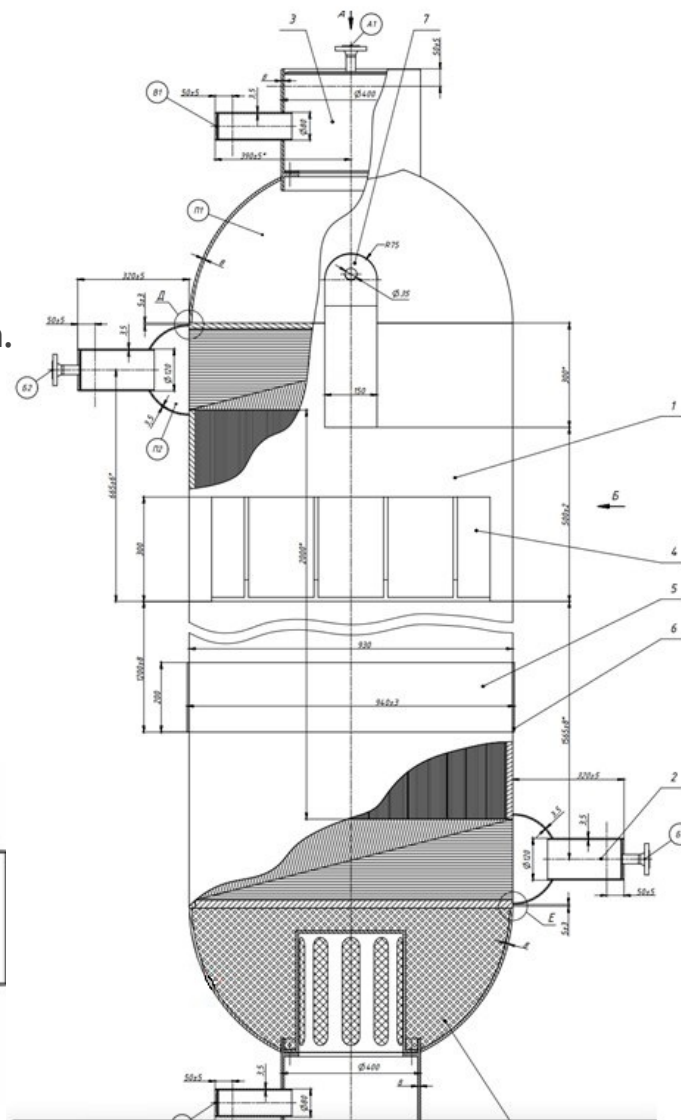
Политермическая конверсия



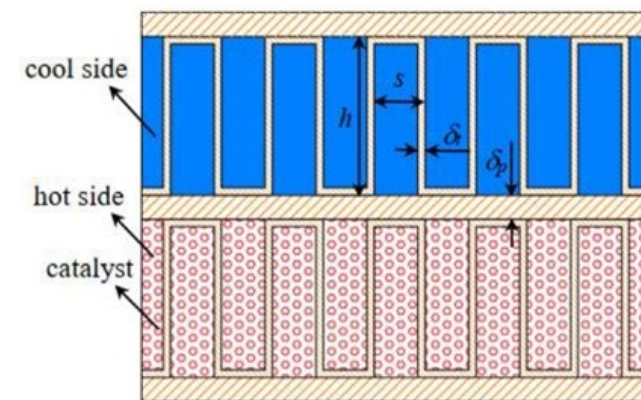
Конверсия внутри теплообменного аппарата

Орто-пара конверсия в ПРТ

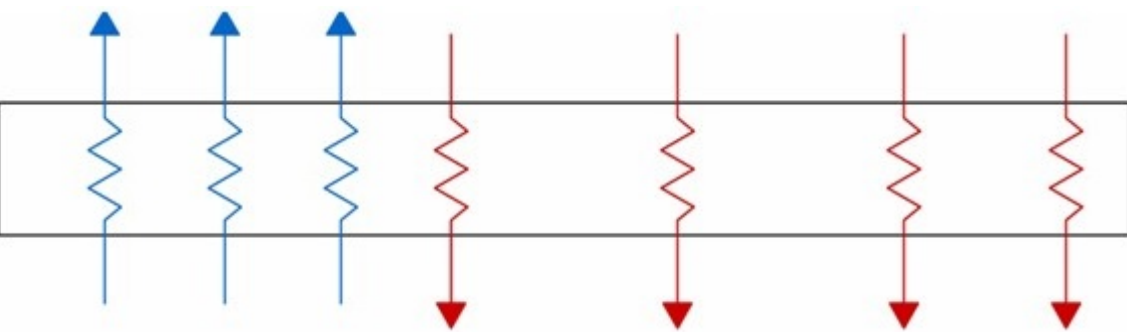
- Компактное и эффективное решение за счет совмещения теплообмена и конверсии.
- Засыпка катализатора в каналы продукционного потока.
- Возможно исполнение в качестве многопоточного теплообменника.
- Возможный катализатор – оксид железа (IONEX).
- Габаритные размеры ТОА по результатам расчета для разработки эскизных решений криостата и колдбокса.



Каналы ТОА в разрезе с засыпкой катализатора



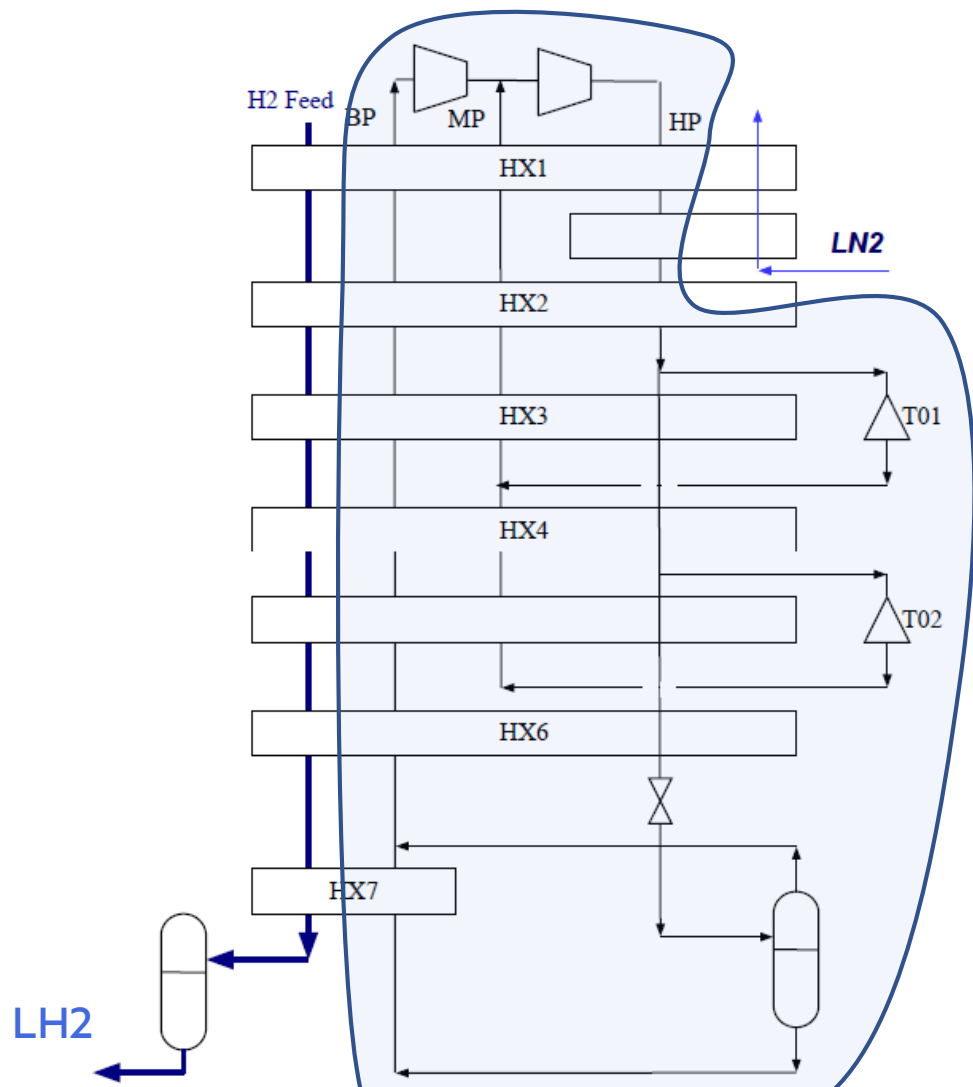
Катализатор IONEX



Организация потоков в ТОА

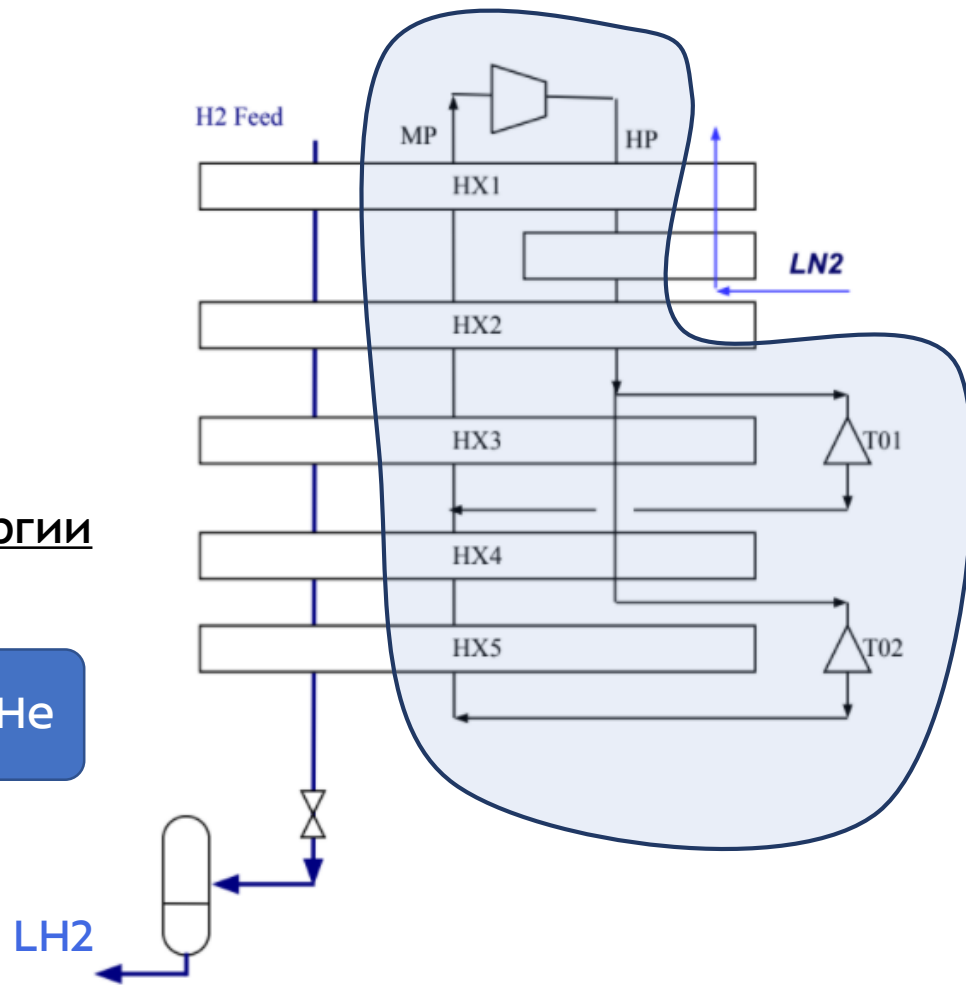
Применены многопоточные ТОА с засыпкой катализатора со стороны продукционного потока

Современные циклы ожижения водорода



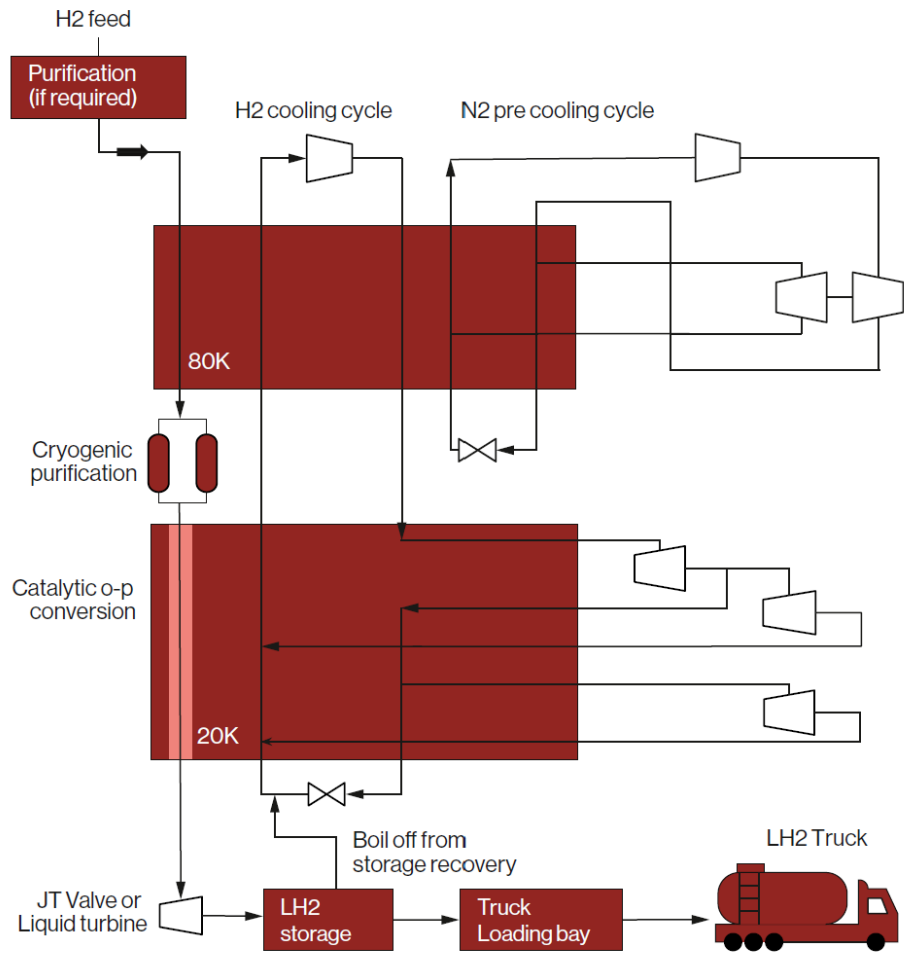
Ожижитель водорода с водородным криогенным циклом, «AirLiquide»

Затраты энергии

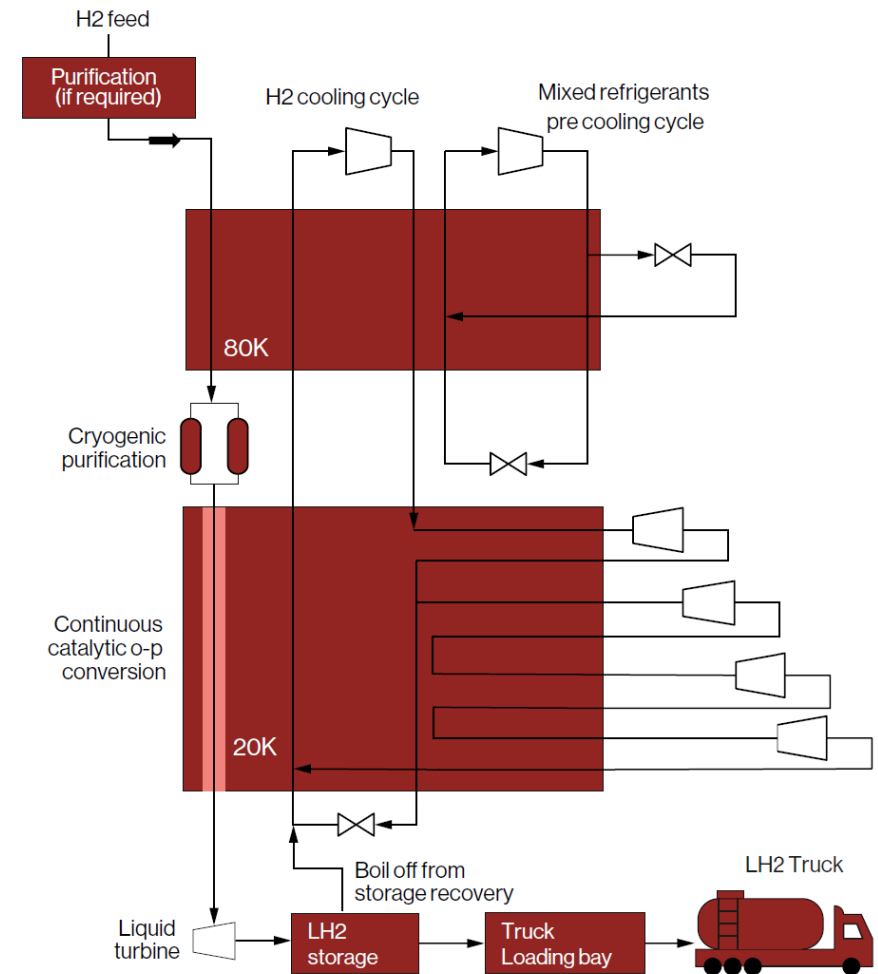
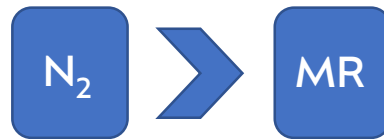


Ожижитель водорода с гелиевым криогенным циклом, «AirLiquide»

Варианты предварительного охлаждения



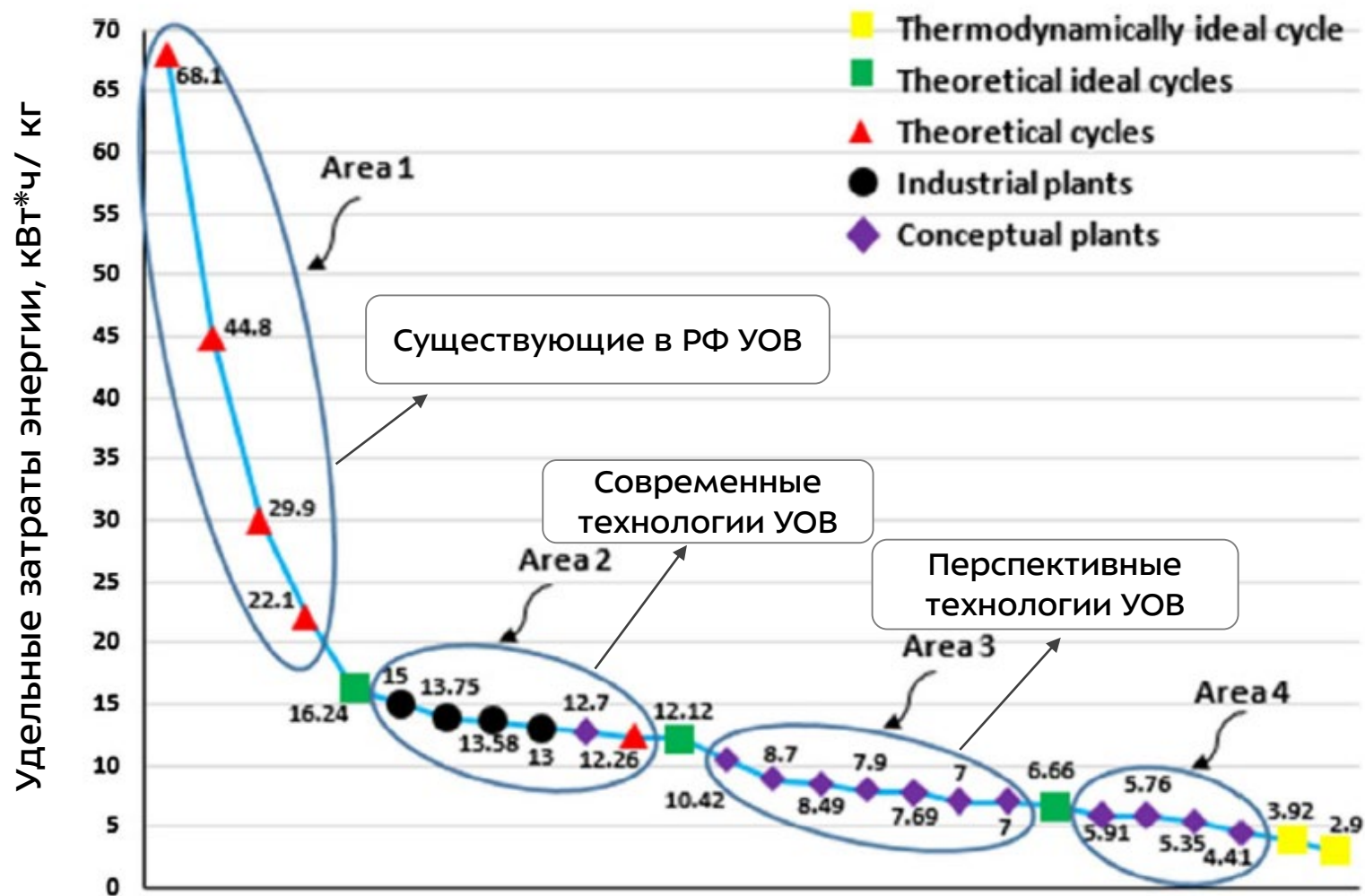
Затраты энергии



Ожижитель водорода с предварительным охлаждением азотом и водородным циклом, «AirLiquide»

Ожижитель водорода с предварительным охлаждением смесевым хладагентом и водородным циклом, «AirLiquide»

Энергопотребление ожижителей водорода



Ожижение водорода. Крупнотоннажные установки

Предв. охлаждение

- 1 Азотные компрессора
- 2 Блок предв. охлаждения
- 3 Азотные детандеры
- 4 Колдбок с перлитом

Ожижение

- 5 Вакуумный колдбок
- 6 Водородные детандеры
- 7 Компрессора водородного контура охлаждения

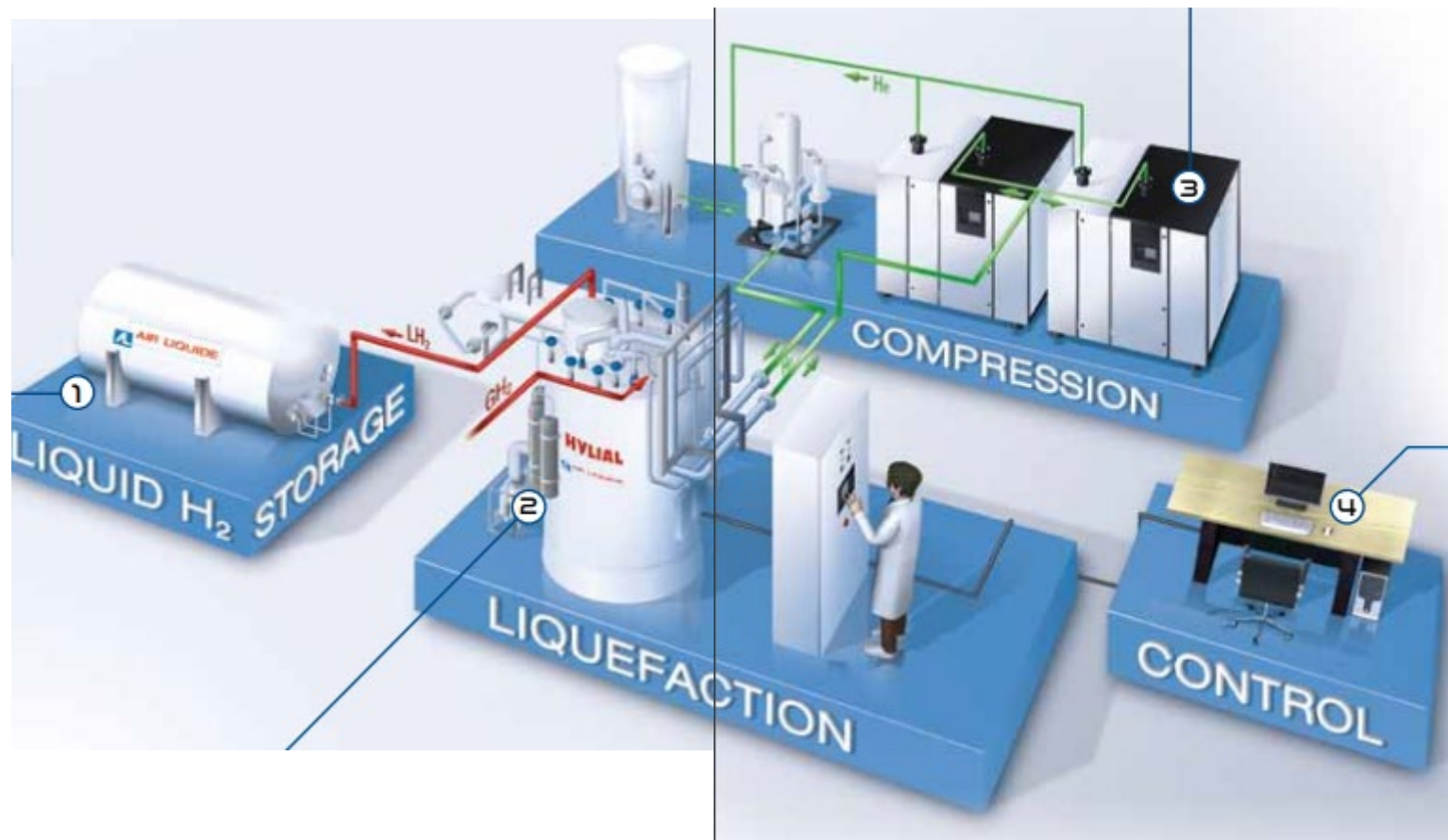


Концепция линии ожижения PlugPower, 15..30 т/сутки

Ожижение водорода. Малотоннажные установки



Ожижитель водорода Linde на гелиевом внешнем цикле производительностью 20 кг/ч



Ожижитель водорода HYLIAL (Air Liquide) производительностью от 40 до 100 кг/час

Ожижение водорода. Микротоннажные установки

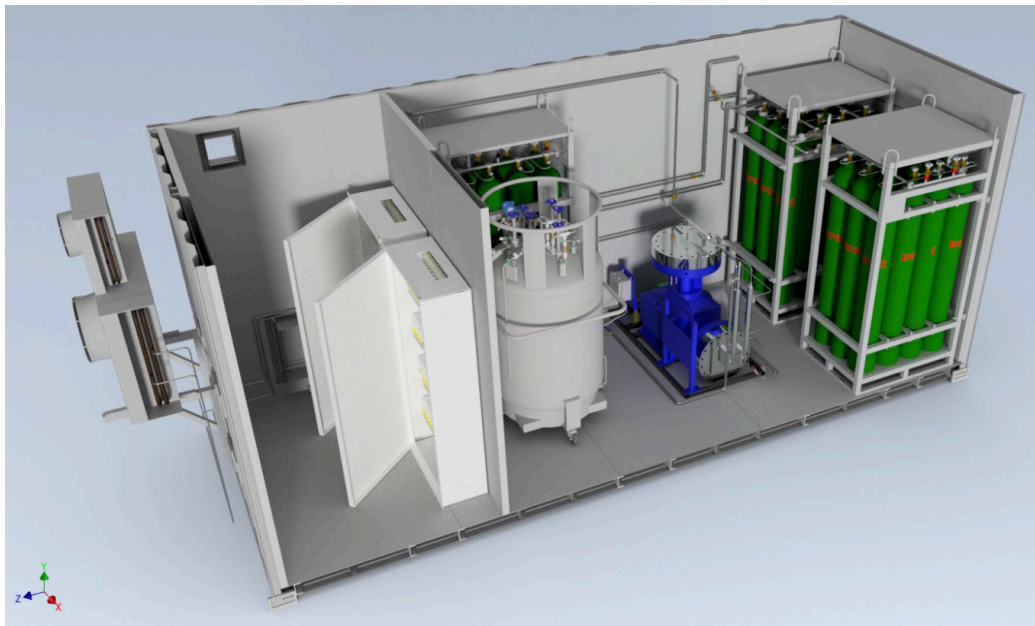


Cryomech AL-330 одноступенчатая машина по принципу Гиффорда-Макмагона, ~ 0,1 кг/час



Sumitomo RDK-408S (50 Hz) GM refrigerator двухступенчатая машина по принципу Гиффорда-Макмагона, ~ 0,1 кг/час

Микротоннажная установка МГТУ им. Н.Э. Баумана



Комплекс сжижения, транспортировки жидкого водорода и его газификации

Производительность блока ожижения – 0,3 кг/час;

Транспортная ёмкость на 250 литров + 400 литров жидкого водорода в криостате ожижения

Газификация и закачка в баллоны 200 бар

Срок завершения изготовления – конец 2023 г.

Транспортировка и хранение жидкого водорода



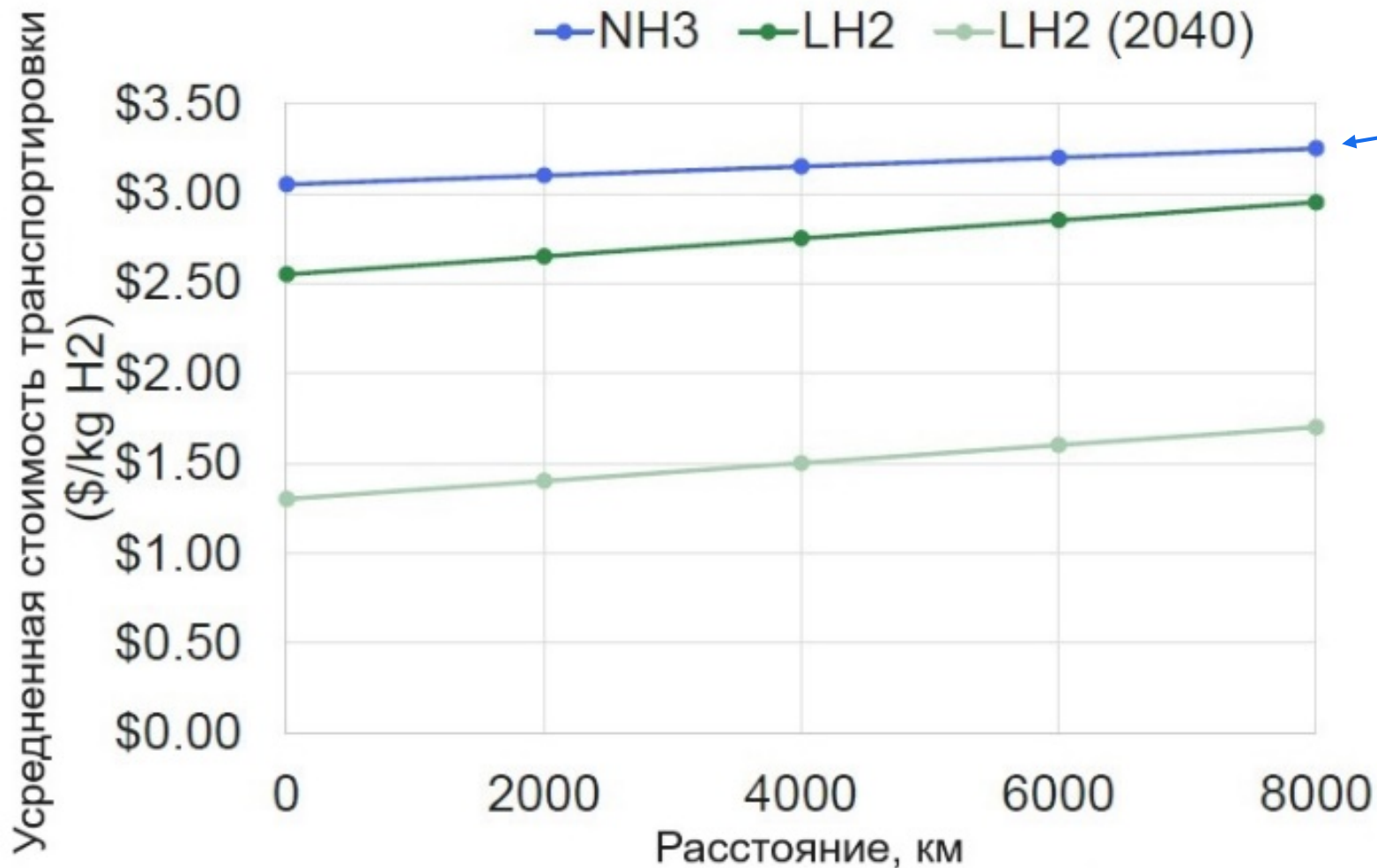
Преимущества использования жидкого водорода



	Трейлер газообразного водорода	Трейлер сжиженного водорода	Газовый трубопровод	Аммиак (хранение в связанном виде)	Танкер сжиженного водорода
Кап. затраты	Низкий	Средний	Высокий	Высокий	Средний
Экспл. затраты	Высокий	Средний	Низкий	Высокий	Средний
Стоимость транспортировки на 1 кг	Высокий	Низкий	Низкий	Низкий	Средний
Расстояния	160 км	800 км	1600 км	>1600 км	>1600 км
Возможный масштаб	1..10 т/сутки	10..500 т/сутки	100+ т/сутки	100+ т/сутки	100+ т/сутки

Преимущества использования жидкого водорода

Усредненная стоимость доставки водорода (2030)



Связанное хранение водорода в аммиаке дороже

Источник: данные компании Plug Power

Транспортировка в сжиженном виде танкерами

Kawasaki Heavy Industries (KHI):

Длина судна около 110 метров;
Размещение сжиженного водорода в двух
грузовых танках объёмом по 1250 м³.
Грузовые танки с двойными стенками,
заполненные вакуумом, чтобы поддерживать
температуру сжиженного водорода в 20К.

LH2 Europe & C-Job:

Длина судна 141 метр;
Объем ёмкостей 37500 м³.



Транспортировка криогенными цистернами

The Plug TL-5000K

Вес ёмкости (+/-3%): 20921 кг

Масса жидкости (при 0,1МПа): 4501 кг

Диапазон температур: 20,2..338,5 К

Испаряемость: 0,5%/сутки



Chart ST-17600H

Вес ёмкости: 23780 кг

Масса жидкости (при 0,1МПа): 4340 кг

Испаряемость: 0,5%/сутки



Cryolor LT18-155 PSIG

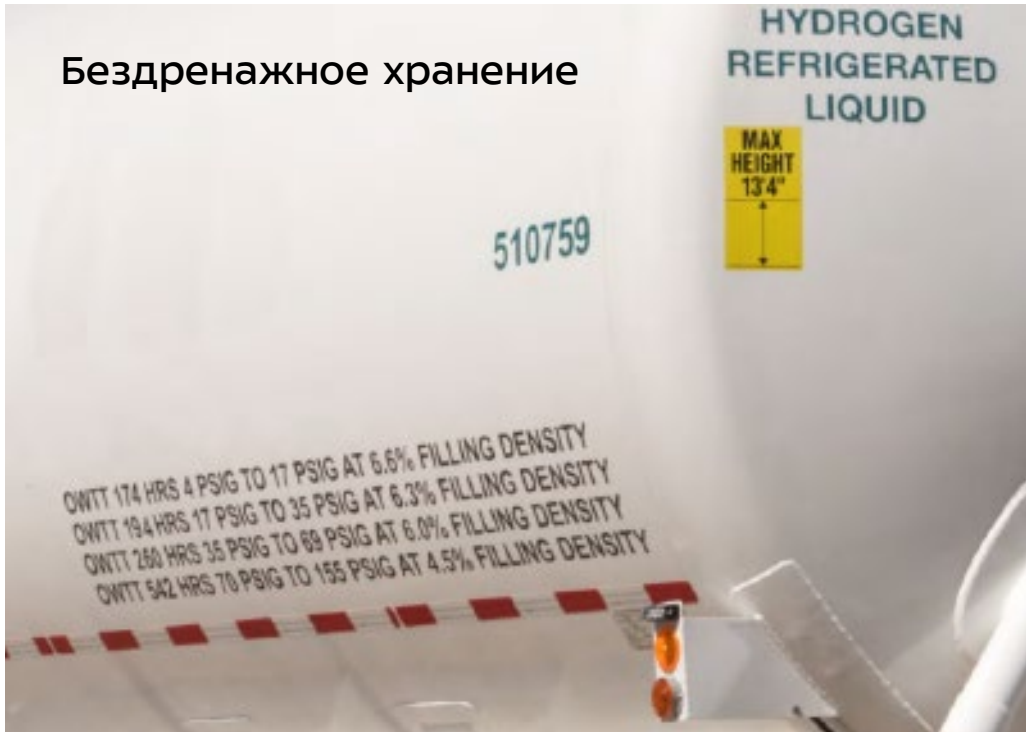
Вес ёмкости: 23745 кг

Масса жидкости (при 0,1МПа): 4451 кг

Испаряемость: <0,8%/сутки

Хранение водорода в сжиженном виде

Бездренажное хранение



Вертикальная емкость хранения жидкого водорода

- 44 to 75 m³
- 9.9 to 12 barg
- LH₂ capacity up to 4 tons

Незаполняемый объем: 10%
Испаряемость: <1%/сутки

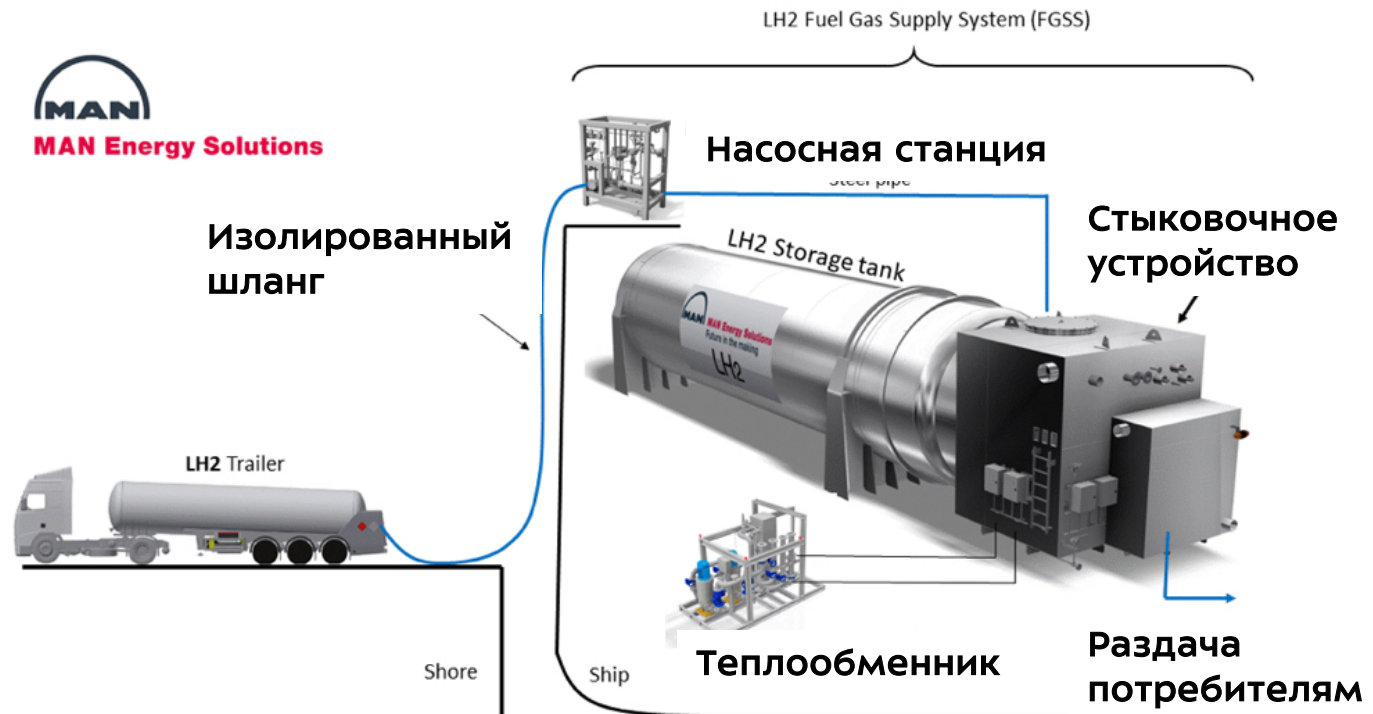
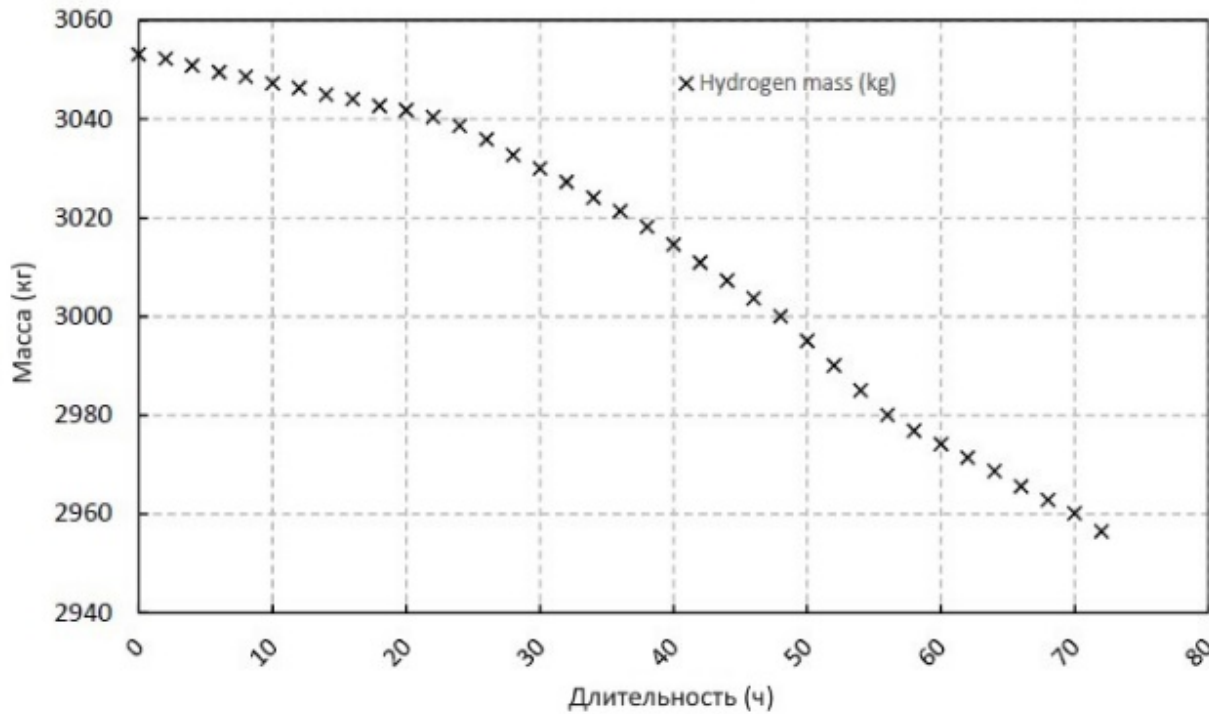
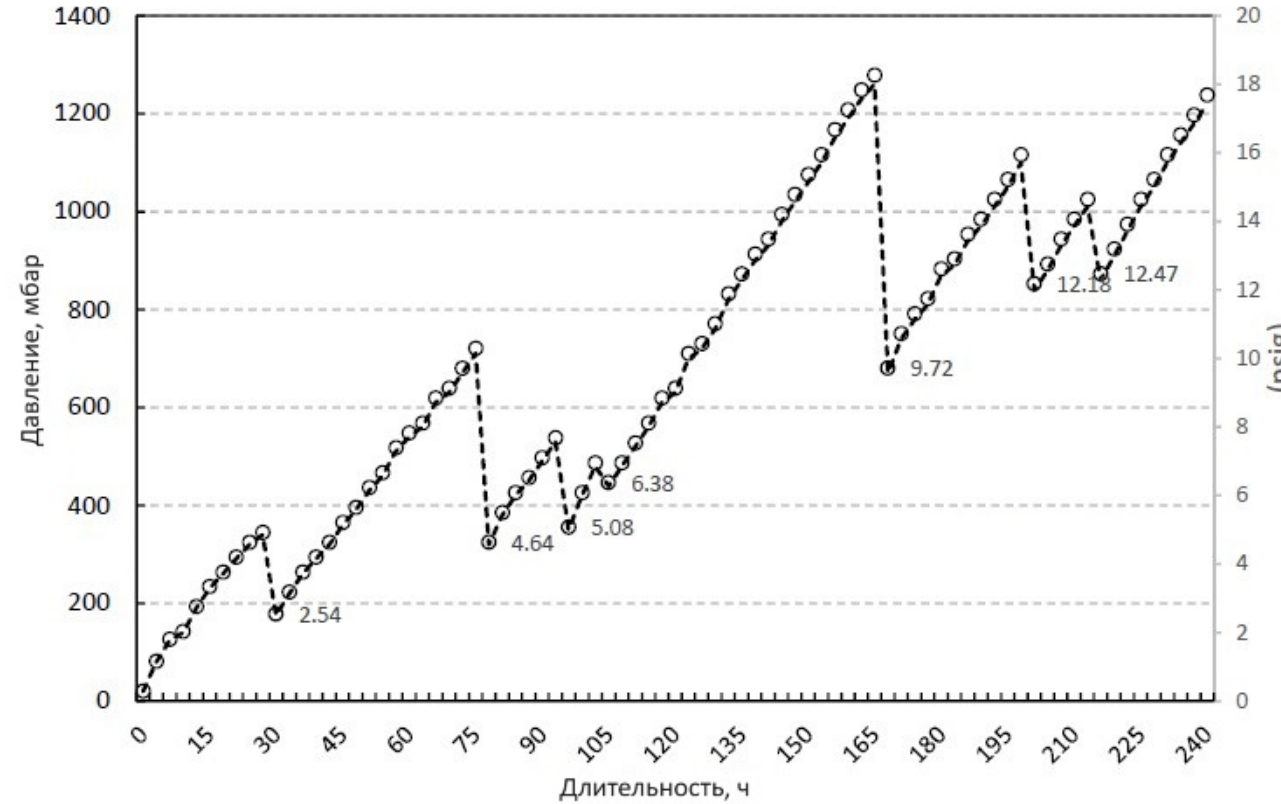


Схема перекачивания на транспортировку

Экспериментальное исследование испаряемости из транспортных цистерн

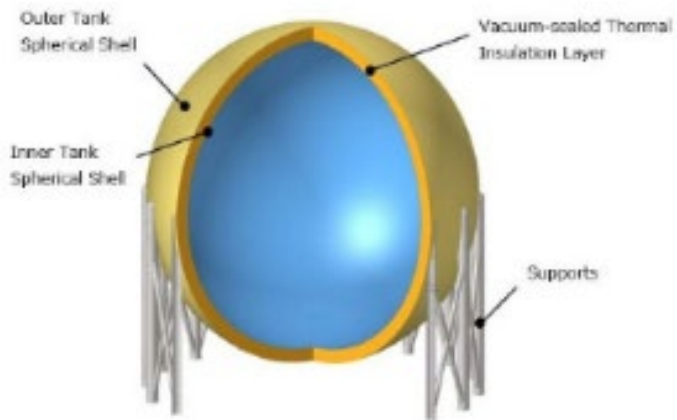


Испарение при заполнении емкости и стабилизации до 72 ч.
Предварительная обработка газообразным гелием и водородом.



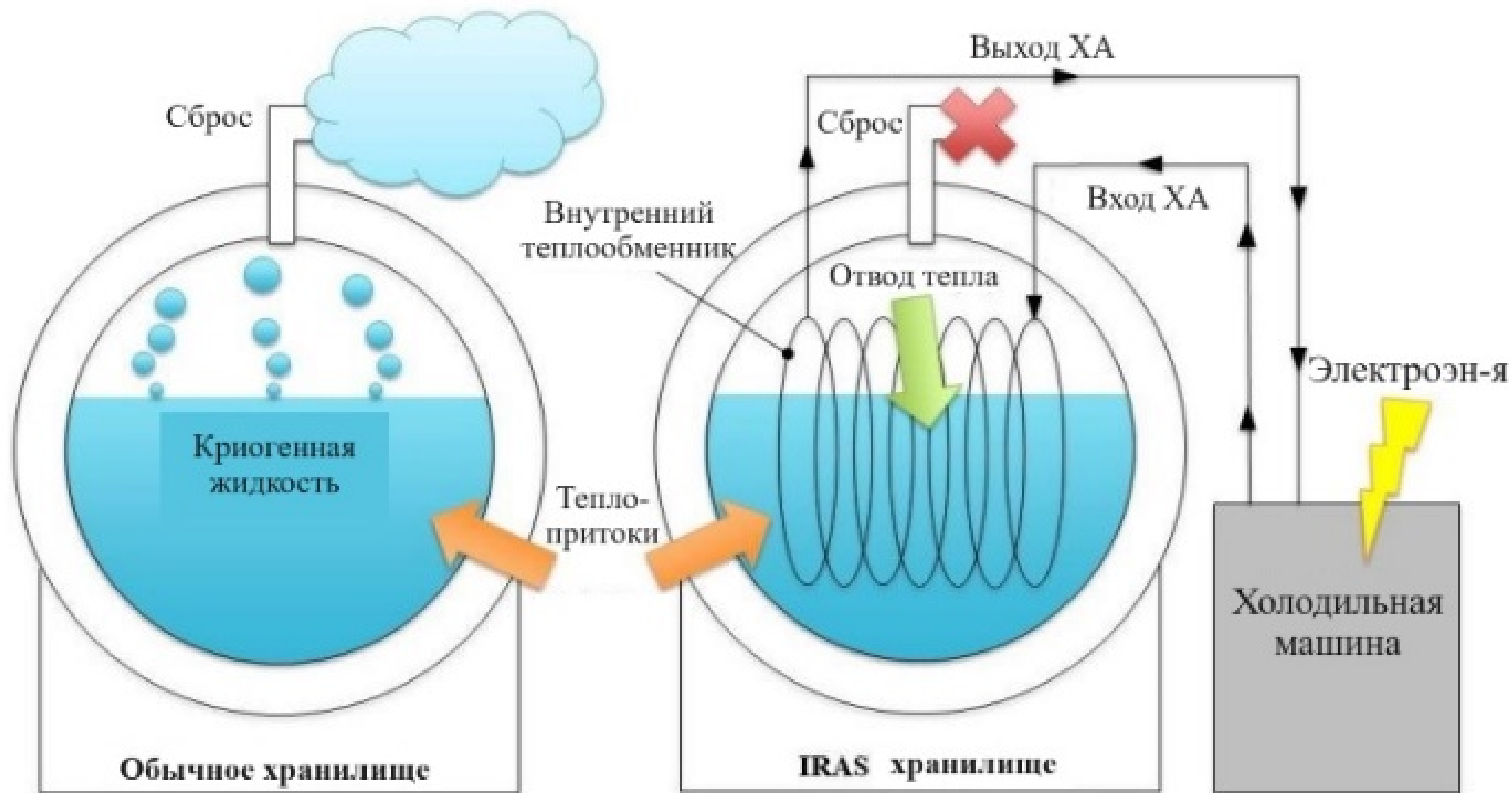
Эффект «выплескивания» водорода, после пика нарастания давления и сброса паров в атмосферу.
Установление равновесных условий.

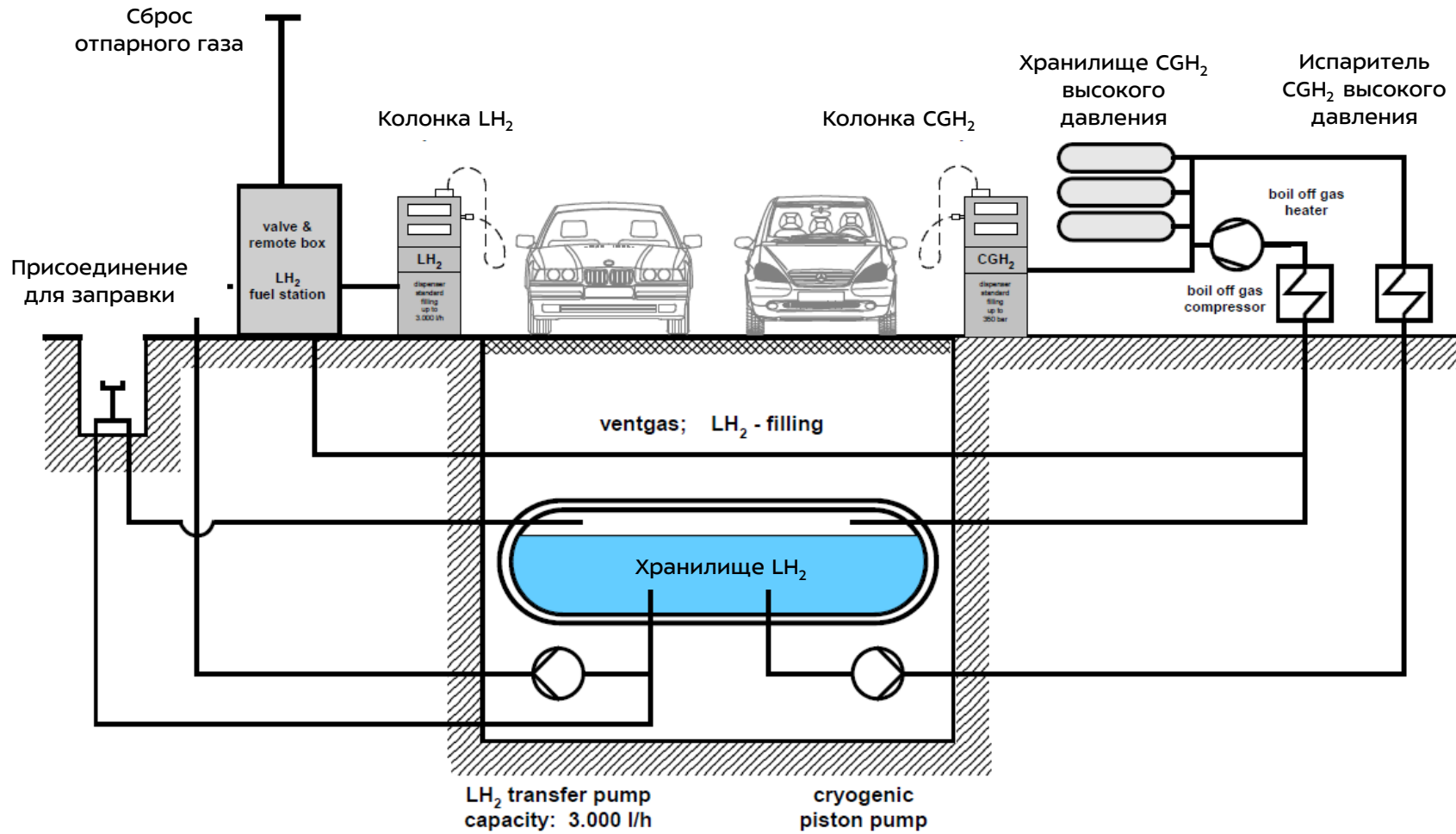
Хранение водорода в сжиженном виде



Космический центр Кеннеди НАСА, объем 4732 м^3
Наружный диаметр 24 м

Хранение водорода в сжиженном виде без утечек





Picture: www.H2Mobility.org

Заправочные станции на сжиженном водороде

Доставка топлива до места заправки автоцистернами

Кротов Александр Сергеевич,
доцент кафедры «Холодильная и
криогенная техника, системы
кондиционирования и
жизнеобеспечения», к.т.н.

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Научно-учебный комплекс
«Энергомашиностроение»

105005, г. Москва, Лефортовская
набережная, д.1

Тел.: (499) 263-64-13

krotov@bmstu.ru

Спасибо!

