

Н.В. Павлов

000 «НПО Мониторинг», ул. 16-ая Парковая, 26, г. Москва, РФ, 105484

e-mail: pavlov@monitoring-ooo.ru

СОЗДАНИЕ АВТОРЕЦИПИЕНТОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ВЫДАЧИ СЖАТОГО ВОДОРОДА

Возрастающее использование водорода в различных отраслях промышленности и прогнозируемый в недалёком будущем переход к водородной экономике делают актуальным создание автомобильных реципиентов для транспортирования и хранения сжатого до высоких давлений водорода. Для обоснования разработки автомобильного водородного реципиента проводится сравнение ряда показателей (удельное потребление энергии, удельный объём) трёх возможных систем хранения: компримированного водорода; водорода в жидком виде при криогенных температурах; водорода в связанном с помощью металлгидридов состоянии. Проанализированы характеристики автомобильных систем транспортирования сжатых природного газа и водорода. Сообщается о создании специальных автомобильных реципиентов для доставки 2500 нм³ водорода с давлением 31,3 МПа. Это оборудование прошло освидетельствование и получило заключение о возможности его использования для перевозки и хранения водорода в сжатом состоянии.

Ключевые слова: Водород. Природный газ. Жидкий водород. Компримированный водород. Металлогидрид. Баллон. Реципиент. Транспортирование. Хранение. Безопасность.

N. V. Pavlov

CREATION OF AUTORECIPIENTS FOR STORAGE, TRANSPORTATIONS AND DELIVERIES OF THE COMPRESSED HYDROGEN

Growing use of hydrogen in various industries and predictable in the near future a change to hydrogen economy make actual the creation of automobile recipients for transportation and storages of the hydrogen compressed up to high pressures. For substantiation of development of automobile hydrogen recipient the comparison of some parameters (specific consumption of energy, specific volume) three possible systems of storage: compressed hydrogen; hydrogen in liquid kind at cryogenic temperatures; hydrogen at condition of connected metal-hydride is carried out. Characteristics of automobile systems for transportation compressed natural gas and hydrogen are analysed. It is informed on creation of special automobile recipients for delivery 2500 nm³ of hydrogen under pressure 31,3 MPa. This equipment has passed survey and received the conclusion about an opportunity of its use for transportation and storages of hydrogen in the compressed condition.

Keywords: Hydrogen. Natural gas. Liquid hydrogen. Compressed hydrogen. Metal-hydride. Cylinder. Recipient. Transportation. Storage. Safety.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растёт интерес к водороду как эффективному и экологически чистому энергоносителю [1]. Водород является также ценным сырьём в химической и нефтеперерабатывающей отраслях [2]. На его основе создаются защитные атмосферы в металлургии, при металлообработке и в процессах производства стекла [3]. Водород — наиболее перспективное топливо для различных видов транспорта.

Для более широкого применения водорода в ук-

занных областях и в др. сферах необходима организация технически и экономически эффективного его хранения и транспортирования,

2. АНАЛИЗ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Водород может как храниться, так и транспортироваться в следующих видах: сжиженном состоянии при криогенных температурах [4]; в связанном состоянии в форме металлгидридов [5,6];^b сжатом газооб-

разном состоянии. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, по практическому значению имеют все способы применительно к конкретным задачам и условиям.

Вопросы хранения и транспортирования водорода в сжиженном состоянии при криогенных температурах и в связанном состоянии в форме металлгидридов подробно описаны в [5,6]. Поэтому в данной статье эти способы не будут рассматриваться.

Хранение и транспортирование водорода в сжатом газообразном состоянии является наиболее распространённым способом. Следует различать их масштабы.

Крупномасштабное (от 10^6 до 10^9 м^3) хранение водорода осуществляется в естественных подземных резервуарах, таких как выработанные месторождения нефти и газа, соляные каверны, хранилища, созданные подземными взрывами [7]. В США насчитывается более 300 подземных его хранилищ. В подземном хранилище в Гронингеме (Голландия) можно хранить такое количество водорода, которое достаточно для удовлетворения всех энергетических нужд Западной Европы в течение продолжительного срока [2]. В Англии для хранения водорода создано хранилище в соляных кавернах вместимостью $6,6 \cdot 10^6$ м^3 водорода под давлением 5 МПа. Капитальные затраты при таком способе хранения невелики, потери водорода от утечки не превышают 5 % от полного объёма хранилищ [8].

Транспортирование больших количеств водорода наиболее рационально и экологически оправдано с помощью магистральных трубопроводных систем. В США, ФРГ, Англии имеются промышленные трубопроводы для транспортирования чистого водорода; их протяжённость достигает 300 км. В Рурском регионе (ФРГ) длина трубопроводов для водорода ещё в 1984 г. составляла 875 км (давление 2,5-3,0 МПа). Одна из крупнейших газовых компаний «Air Liquide» имеет в Западной Европе водородную трубопроводную систему, достигающую протяжённости 1700 км [9].

Мелкомасштабное (до 10^6 м^3) хранение газообразного водорода осуществляется в металлических или в металлокомпозитных сосудах высокого давления (10-70 МПа), соединённых трубопроводами. При этом объём отдельных сосудов может составлять от десятков литров до десятков кубометров.

Хранение водорода в сжатом газообразном состоянии имеет лучшие показатели по затратам энергии. Из таблицы видно, что при его хранении с давлением 15 МПа энергозатраты на 1 кг газа существенно ниже, чем при хранении в виде металлгидридов и тем более в жидком состоянии при криогенных температурах [10]. В этой же таблице приводятся данные об удельных объёмах хранения водорода в случае использования уже указанных способов хранения.

Из таблицы следует, что при хранении водорода в жидком состоянии при криогенных температурах

Значения удельных затрат энергии и удельных объёмов при различном хранении водорода

Характеристика	Способ хранения		
	В сжатом (до 15 МПа) газообразном состоянии	В виде металлгидридов	В жидком состоянии при криогенных температурах
Удельное потребление энергии, кВт·ч/кг H_2	0,93	1,16	10,5
Удельный объём, $\text{дм}^3/\text{кг } H_2$	81	76,9	14

удельный объём будет значительно ниже. Однако неопоставимы будут капитальные затраты на оборудование. Криогенное хранение к тому же требует кроме энергозатрат на охлаждение водорода ещё дополнительные затраты на создание условий для его хранения без потерь [11].

Необходимо отметить, что удельный объём хранения газообразного водорода в сжатом состоянии зависит от давления, при котором находится водород. Количественная зависимость характеризуется рис. 1.

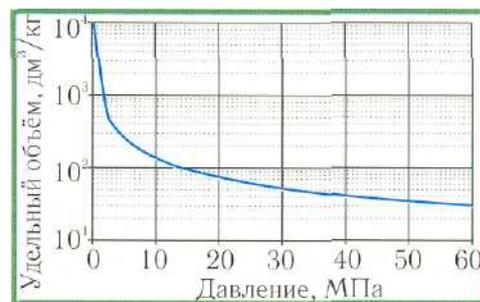


Рис. 1. Зависимость удельного объёма хранения водорода в газообразном состоянии от давления (с учётом коэффициента сжимаемости)

Как видно из рис. 1, с ростом давления удельный объём значительно снижается. При этом естественно увеличивается материалоемкость сосуда и, как следствие, капитальные затраты на систему хранения.

Современные технологии производства сосудов, работающих под высоким давлением, в частности из композитных материалов, позволяют создавать конструкции со значительно более низкой материалоемкостью, чем при использовании цельнометаллических сосудов из обычно применяемых для этих целей сталей: углеродистая Ст. 45, хромокремнемарганцовистая 30ХГСА и хромистая 38ХА. Ряд предприятий в России выпускает металлокомпозитные баллоны (фото 2) с объёмами от 2 до 2500 л. В промышленных масштабах производство металлокомпозитных баллонов освоили компании: НПФ «Реал-Шторм», ЗАО «Ижевские баллоны», Казанское ОКБ «Союз», ОАО «Орский машиностроительный завод», ЗАО «НПП Маштест».

При изготовлении таких баллонов используется тонкостенная металлическая оболочка (лейнер) из нержавеющей стали, алюминия, которая существенно усиливается оболочкой из композитного материала.

Такая конструкция позволяет существенно снизить материалоёмкость баллонов. По сравнению с цельнометаллическим удельный вес баллона снижается в 2-3 раза. В России производятся металлокомпозитные баллоны с рабочим давлением до 32 МПа.



Фото 2. Металлокомпозитные баллоны производства ООО НПП «Реал-Шторм»

Компания «Quntum-Tecstar» разработала для водорода металлокомпозитные заправочные баки для автомобильного транспорта на рабочее давление 70 МПа [12]. При таком давлении удельный объём хранения газообразного водорода приближается к удельному объёму его хранения в жидком состоянии. Стоимость сосуда и затраты на компримирование водорода до такого давления становятся существенно ниже суммарных затрат на охлаждение, хранение водорода и его реконденсацию.

Нужно, правда, учитывать, что при небольших объемах производства стоимость металлокомпозитных баллонов выше (в 1,5-2 раза) цельнометаллических. Кроме того срок службы металлокомпозитных баллонов, производимых в России, составляет 15 лет, в то время как цельнометаллических — 40 лет.

3. АВТОРЕЦИПИЕНТЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ СЖАТЫХ ГАЗОВ

Удельный вес баллонов значительно сказывается на затратах при транспортировании газа. Развитию производства металлокомпозитных баллонов и транспортных сборок на их основе, так называемых ПАГЗов (передвижных автогазозаправочных станций), содействовала программа «Использование природного газа в качестве моторного топлива для автотранспортных средств» на 2001-2005 гг. На фото 3 показан один из таких заправщиков, в котором

используются металлокомпозитные баллоны для природного газа



Фото 3. ПАГЗ- 5000-25, производимый Казанским ОКБ «Союз»

В настоящее время разными компаниями налажено производство транспортных баллонных сборок из металлокомпозитных баллонов с объёмами транспортируемого природного газа от 1200 до 5000 nm^3 при давлении от 32 МПа. К сожалению, ни один из указанных изготовителей не выпускает сборки для транспортирования водорода.

В России также производятся транспортные сборки для перевозки природного газа на основе цельнометаллических баллонов большого объёма. ОКБ «Союз» выпускает ПАГЗ 3000-25Ж на основе 400-литровых цельнометаллических баллонов производства Первоуральского новотрубного завода.

На фото 4 показан ПАГЗ для транспортирования сжатого природного газа, выпускаемый ООО «Орион-Д» (Украина). Он создаётся на основе цельнометаллических баллонов производства компании «Tenaris» (Италия). Объём перевозимого этим заправщиком газа — 3500-6000 nm^3 при рабочем давлении 25 МПа.



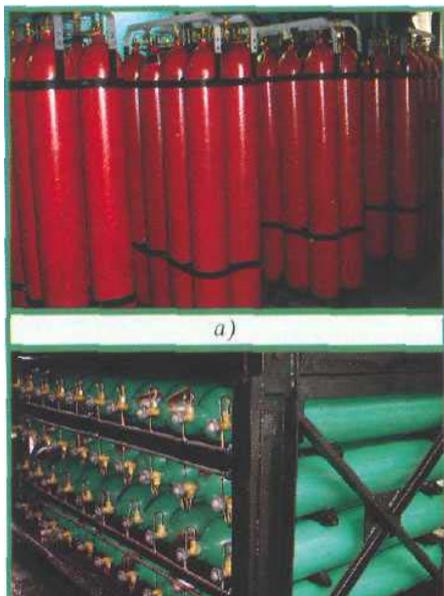
Фото 4. Передвижная автогазозаправочная станция компании ООО «Орион-Д»

За рубежом для транспортирования значительных количеств водорода изготавливаются баллонные сборки из цельнометаллических баллонов объёмом от 67 до 2500 л. Фото 5 даёт представление о полуприцепе с баллонными сборками из 284 баллонов, каждый из которых ёмкостью 67 л. Его производитель — компания «Rylands Ltd.». Два таких полуприцепа используются в России известной газовой компанией «Air Products». Общий объём перевозимого водорода составляет 2900 nm^3 при рабочем давлении 17,2 МПа.

Российскими компаниями газообразный водород в сжатом состоянии перевозится в сборках из 36 шт. 40-литровых баллонов с рабочим давлением 15 МПа.



Фото 5. Полуприцепы для перевозки компримированного водорода



а)

б)

Фото 6. Моноблоки из 8-ми шт. (а) и 40-ка шт. (б) баллонов

Для транспортирования малых количеств водорода нами серийно производятся баллонные сборки (моноблоки) из 8 шт. 40- или 50-литровых баллонов на рабочие давления 15 или 20 МПа, а так же баллонные сборки из 40 шт. 50-литровых баллонов на такие же рабочие давления (фото 6). Эти сборки маловмести-

тельны (44-360 нм³) и подходят в основном для доставки потребителям небольших количеств водорода. Одна из наших сборок была изготовлена для Национальной ассоциации водородной энергетики. Ее использовали для обеспечения сжатым водородом автомобиля ГАЗ-3302, работающего как на смеси водород-бензин, так и на чистом водороде. Натурные испытания проводились на маршруте Москва-Казань-Москва.

4. СОЗДАНИЕ ВОДОРОДНОГО АВТОРЕЦИПИЕНТА ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ БОЛЬШИХ

В рамках осуществляемой под эгидой Национальной ассоциации водородной энергетики программы по созданию экологически чистого автомобильного парка, работающего на водородном топливе, нашей компании поручена разработка и изготовление водородного автозаправочного комплекса. Основными элементами этого комплекса являются передвижные автореципиенты для транспортирования больших количеств сжатого газообразного водорода.

Нами разработан проект такого автореципиента АРВ-2500/32, рассчитанного на транспортирование и хранение 2500 нм³ водорода при давлении 31,3 МПа. Реципиент выдаёт газообразный водород потребителю с давлением до 31,3 МПа. Можно также отбирать до 300 нм³/ч редуцированного до 0,5...5,0 МПа газообразного водорода. На рис. 7 приведена технологическая схема автореципиента.

Как видно из рис. 7, основу реципиента составляют 10 шт. сферических сосудов высокого давления. Сосуды разбиты на группы (по 2 сосуда в каждой), соединённые трубопроводами и арматурой с арматурным шкафом. Разбивка на группы позволяет с одной стороны снизить потери в случае утечки водорода в каком-либо месте конструкции, а с другой — повысить коэффициент использования водорода при заправке потребителя водородом без применения дожимающего компрессора. Вся запорно-регулирующая арматура располагается в закрытом арматурном шкафу. Узлы заправки и выдачи водорода снабжены фильтрами для защиты от механических примесей.

В качестве сосудов в реципиентах использованы сферические баллоны объёмом 0,9 м³ на рабочее давление 31,3 МПа производства ОАО «Сумское машиностроительное НПО им. Фрунзе». Сосуды

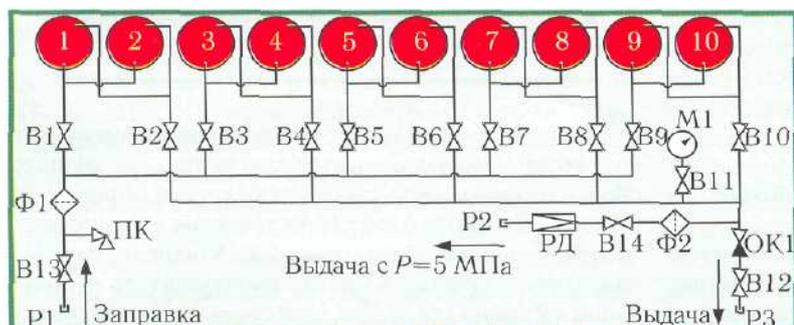


Рис. 7. Технологическая схема водородного автореципиента: 1-10 — сферические сосуды; V1-V14 — вентили; Ф1, Ф2 — фильтры; ОК1 — обратный клапан; ПК — предохранительный клапан; P1, P3 — разъёмы для заправки реципиента водородом и выдачи его потребителю, соответственно; РД — редуцирующее устройство; P2 — разъём для подачи редуцированного газа

изготовлены из стали 12ХН2МДФ-Ш. Они предназначались для хранения и транспортирования сжатого природного газа. Поэтому совместно с компанией ООО «Фэтром-Д» и предприятием ОАО «НИИХИММАШ» наши специалисты произвели ультразвуковую диагностику сварных соединений корпусов 20-ти сосу-

дов, толщинометрию, техническое освидетельствование на рабочее давление 31,3 МПа. На основе этого ОАО «НИИХИММАШ» произвело необходимые расчёты и дало заключение о возможности использования шарообразных ёмкостей для хранения водорода. В настоящее время производится сборка двух автореципиентов АРВ-2500/32 и их монтаж на полуприцепах (см. рис. 8). В рабочем состоянии автореципиент будет закрываться солнцезащитным тентом.

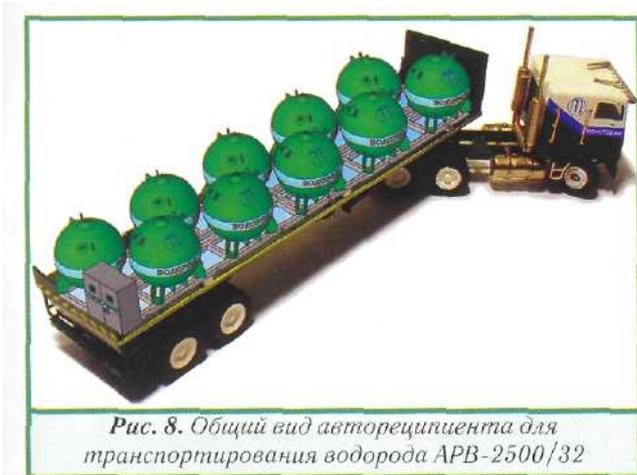


Рис. 8. Общий вид автореципиента для транспортирования водорода АРВ-2500/32

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Передача в эксплуатацию водородных автореципиентов кроме обеспечения водородом автозаправочных комплексов позволит осуществлять поставки его крупных партий потребителям, не имеющим собственного производства водорода. Автореципиенты могут использоваться и в режиме страховых поставок водорода потребителям в случае выхода из строя их собственного оборудования или его остановки для проведения ремонтных работ. С целью обеспечения таких поставок **компримированного** водорода нами заключён контракт с крупным производителем газообразного водорода

электролизным методом, который имеет достаточные резервы для изготовления дополнительных количеств этого высоколиквидного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. The EU paves the way to a hydrogen economy// Gas World. — 2008. — Issue 32. — P.24.
2. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ, изд./ Д.Ю. Гамбург, В.П. Семёнов и др. — М.: Химия, 1989. — 672 с.
3. **Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И.** Теория и технология бескоксовой металлургии. — К.: Наукова думка, 2003. — 535 с.
4. **Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А.** Получение жидкого водорода. — М.: Химия, 1967. — 199 с.
5. **Варшавский И.Л.** Энергоаккумулирующие вещества и их использование. — К.: Наукова думка, 1980. — 240 с.
6. **Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г.** Введение в водородную энергетику. — М.: Энергоатомиздат, 1984.— 264 е.
7. **Иоффе В.Б.** Основы производства водорода. — Л.: Гостехиздат, 1960. — 430 с.
8. **Carden P.O., Paterson L.** Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage// Int. J. Hydrogen Energy. — 1979. — V. 4. — № 6. — P. 559-569.
9. **Carpetis C.** Comparison of the expenses required for the on board fuel storage systems of hydrogen powered vehicles//Int. J. Hydrogen Energy. — 1982. — V. 7. — № 1.- P. 61-77; 191-203.
10. Hydrogen forum — China// Gas World. — 2006. - V. 18. — № 11. —P. 33.
11. **Кузьменко И.Ф., Румянцев Ю.Н., Сайдадь Г.И.** Современные тенденции в конструировании и изготовлении резервуаров для хранения и транспортирования жидкого водорода// Технические газы. — 2008. — № 1. — С. 53-58.
12. **Аманда Якоб.** Рост популярности углеродных волокон// Композитный мир. — 2006. — № 3. — С. 10-13.