Химическое (водородное) и электрохимическое аккумулирование энергии.

Химическое аккумулирование

Химические аккумуляторы можно разделить на два типа: органические и неорганические.

Термохимическое аккумулирование основано на использование энергии связей обратимых химических реакций:

$MgCO_3$(тв.) + 1,2 МДж/кг = MgO(тв.) + CO_2(г.)

$Ca(OH)_2$(тв.) +1,4 МДж/кг = CaO(тв.) + H_2O(г.)

SO_3(г.) +1,2 МДж/кг = SO_2(г.) +0,5O_2(г.)

CH_4(г.) + H_2O(г.) + 6,05 МДж/кг = CO(г.) +3H_2(г.)

H_2O(г.)+120 МДж/кг = H_2+0,5O_2

Водород является самым распространенным элементом на поверхности Земли, но при этом он не является источником энергии как природный газ, поскольку в основном находится в связанном состоянии в виде воды.

Поэтому водород это только энергоноситель.

Преимущества использование водородного аккумулятора:

- при сгорании водорода образуется только вода, которая может возвращаться в круговорот веществ в природе;
- водород легко улетучивается, а значит не возникает застойных взрывоопасных зон;
- теплота сгорания водорода в 2,8 раза выше по сравнению с бензином;
- в виде газа водород может быть накоплен и передан на большие расстояния без существенных затрат.

Недостатки:

- водород более взрывоопасен, чем метан,
- сложность хранения водорода (объемная теплота сгорания водорода в три раза меньше, чем у природного газа),
- все известные способы получения водорода из воды имеют низкий КПД (менее 60%).

Способы получения водорода:

1. химические,
2. электролитические,
3. термолитические.
4. фотокаталитические,
5. биохимические.

Химический способ получения водорода.

1. частичное окисление,

$CH_4 + 0,5O_2 = CO + 2H_2$

2. паровая конверсия

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$

3. термическое разложение спиртов

$CH_3OH = CO + 2H_2$

$C_2H_5OH = CO + H_2 + CH_4$

4. конверсия угарного газа,

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Электролитический способ получения водорода.

Преимущество – получение водорода высокой степени чистоты, в отличии от химического способа.

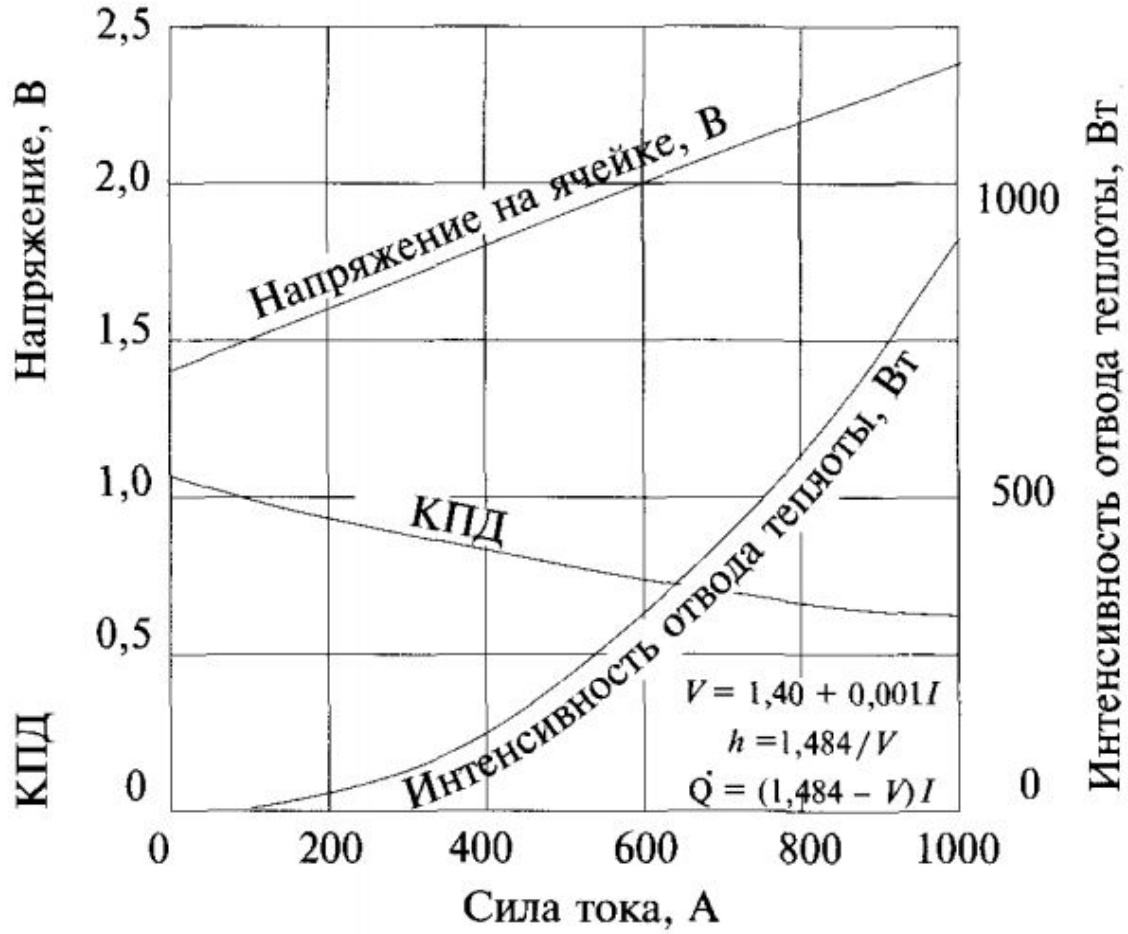
Конструктивно электролизеры делятся:

1. с жидким электролитом (кислотным и щелочным),
2. с твердополимерным электролитом
3. с керамическим электролитом

Эффективность электролизеров

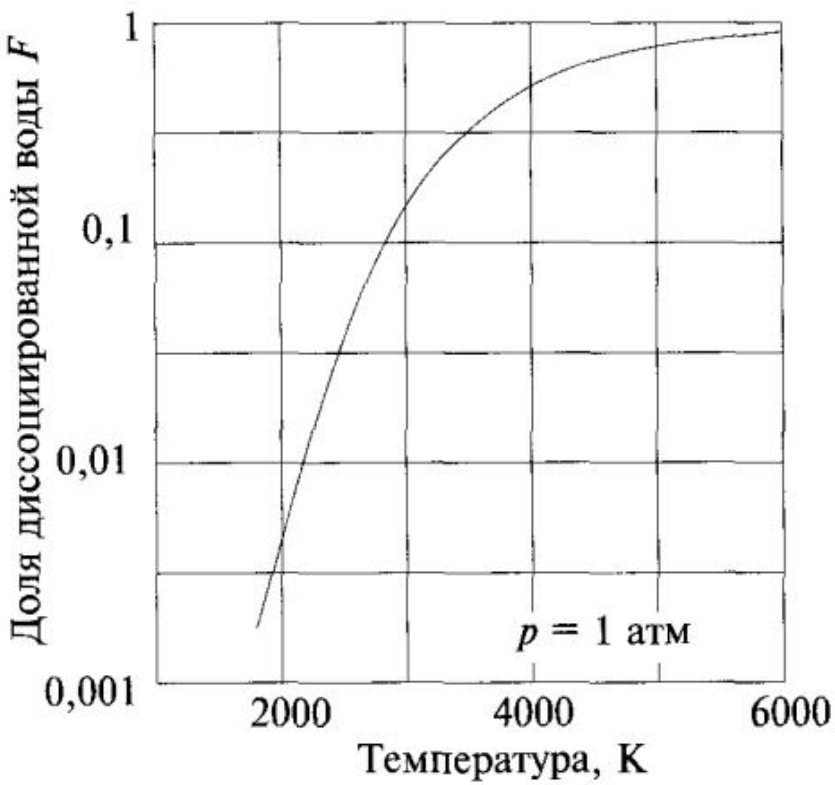
КПД электролизера

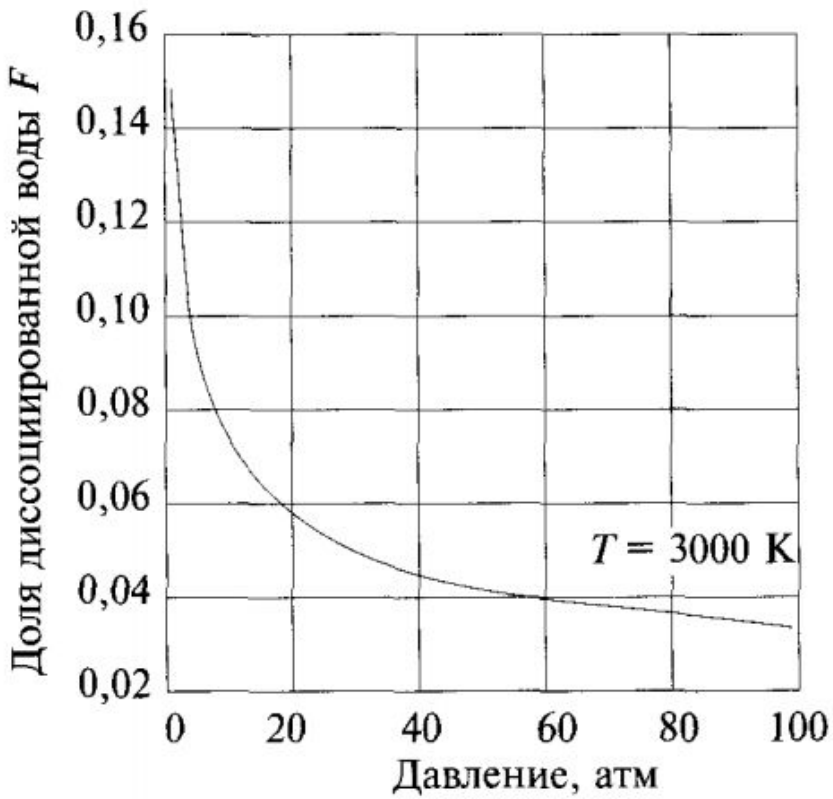
$\eta = 1{,}484 / V$



Термическое разложение (диссоциация) воды

$$H_2O = 0{,}5O_2 + H_2$$





Термохимическое разложение воды

$CaBr_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2HBr$

$Hg + 2HBr = HgBr_2 + H_2$

Реакции восстановления

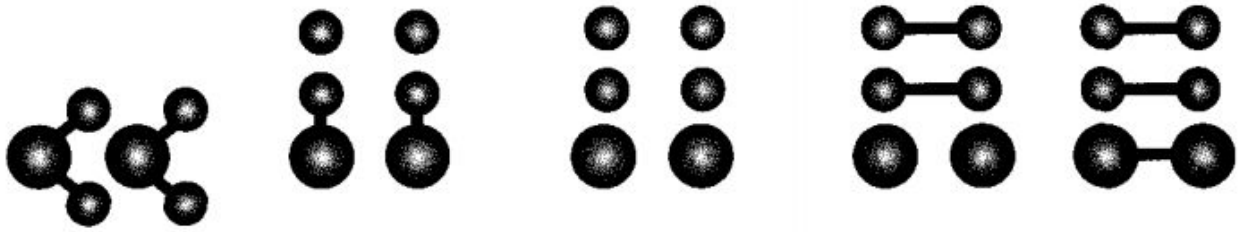
$HgBr_2 + Ca(H_2O) = CaBr_2 + 2H_2O + HgO$

$HgO = Hg + 0{,}5O_2$

Температура менее 900 С.

Фотокаталитическое разложение воды

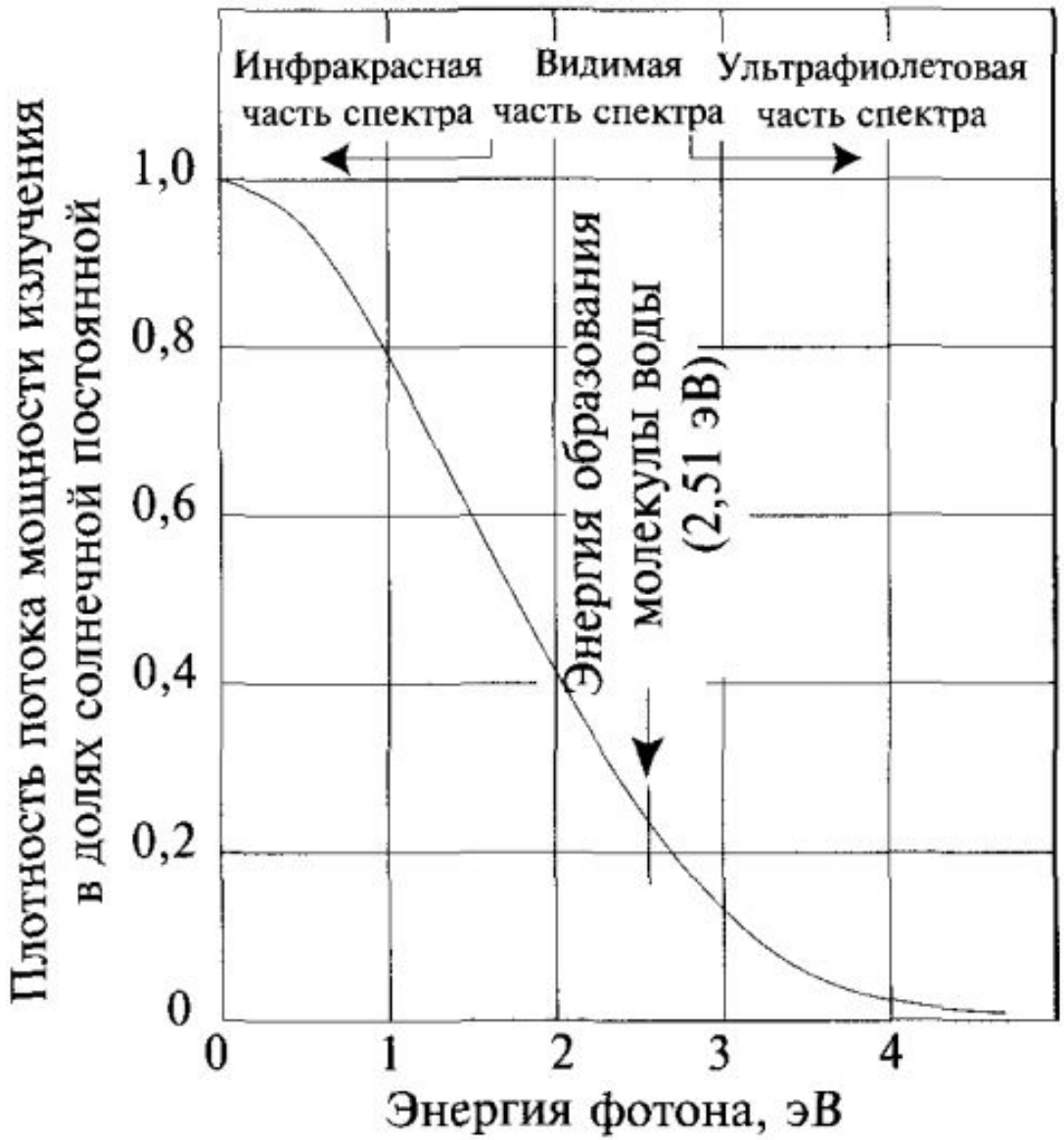
Реакция	эВ на одну молекулу	МДж/кмоль
$H_2O \rightarrow H + OH$	5,15	496,2
$OH \rightarrow H + O$	4,40	423,9
$H + H \rightarrow H_2$	–4,48	–431,7
$O + O \rightarrow O_2$	–5,12	–493,3
$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	2,51	241,8



$$2H_2O \rightarrow 2H + 2OH \rightarrow 4H + 2O \rightarrow 2H_2 + 2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

$$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$$

$$2 \cdot 5{,}15\ \text{эВ} + 2 \cdot 4{,}40\ \text{эВ} - 2 \cdot 4{,}48\ \text{эВ} - 50{,}12\ \text{эВ}$$


Инфракрасная часть спектра
Видимая часть спектра
Ультрафиолетовая часть спектра
Энергия образования молекулы воды (2,51 эВ)
Плотность потока мощности излучения в долях солнечной постоянной
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
1
2
3
4
Энергия фотона, эВ

Биохимическое разложение воды

Большинство растений на свету потребляют углекислый газ и выделяют кислород.

Однако в темноте происходит обратный процесс, потребляют кислород, необходимый для метаболизма.

Некоторые водоросли в темноте извлекают кислород из воды, выделяя водород.

КПД менее 8%, медленные процессы.

Способы хранения водорода.

Основной недостаток водорода как топлива – низкая плотность (около 0,06 кг/м^3)

1. В чистом виде:

- в сжатом состоянии,
- в сжиженном состоянии (температура конденсации 20 К).

2. В химических соединениях:

- адсорбции,
- соединения с сильной водородной связью (метанол, этанол и др.)
- в виде металлогидридов

Используют следующие оценки эффективности систем хранения водорода:

- массовая емкость, кг/кг
- объемная емкость, кг/м^3
- эффективность цикла,
- потери водорода в режиме длительного хранения.

Хранение водорода под давлением:

1. В алюминиевых баллонах 150 л при давлении 500 атм вмещает 6 кг водорода (860 МДж энергии) при сумарной массе 90 кг (массовая емкость 6,7%).
2. Подземные структуры.
3. Магистральный газопровод длиной 1000 км, диаметром 1,2 м и давлением 60 атм содержит 1000 ТДж энергии.

Хранение водорода при низких температурах.

Для конденсации 1 кг водорода необходимо затратить около 40 МДж энергии.

Плотность жидкого водорода 71 кг/м^3.

Хранение водорода в адсорбированном состоянии.

Водород хорошо адсорбируется углем.

Углеродные нанотрубки при температуре 120К и давлении 0,4 атм достигают массового содержания водорода около 10%.

Хранение водорода в химическисвязанном состоянии (в гидридах).

Предъявляемые требования:

1. Высокая емкость – плотность жидкого водорода 71 кг/м^3, содержание водорода в аммиаке (NH_3) – 111 кг на 1м^3, содержание водорода в гидразине (N_2H_4) – 126 кг на 1м^3.

2. Низкая энергия образования гидрида – энергия выделяемая при сжигании водорода 143 МДж, энергия разложения аммиака 15,4 МДж (эффективность цикла 90%).

3. Обратимость реакции.

4. Быстрота протекании реакции без катализаторов и особых условий.

5. Разделимость продуктов реакции.

Хранение водорода в металлогидридах.

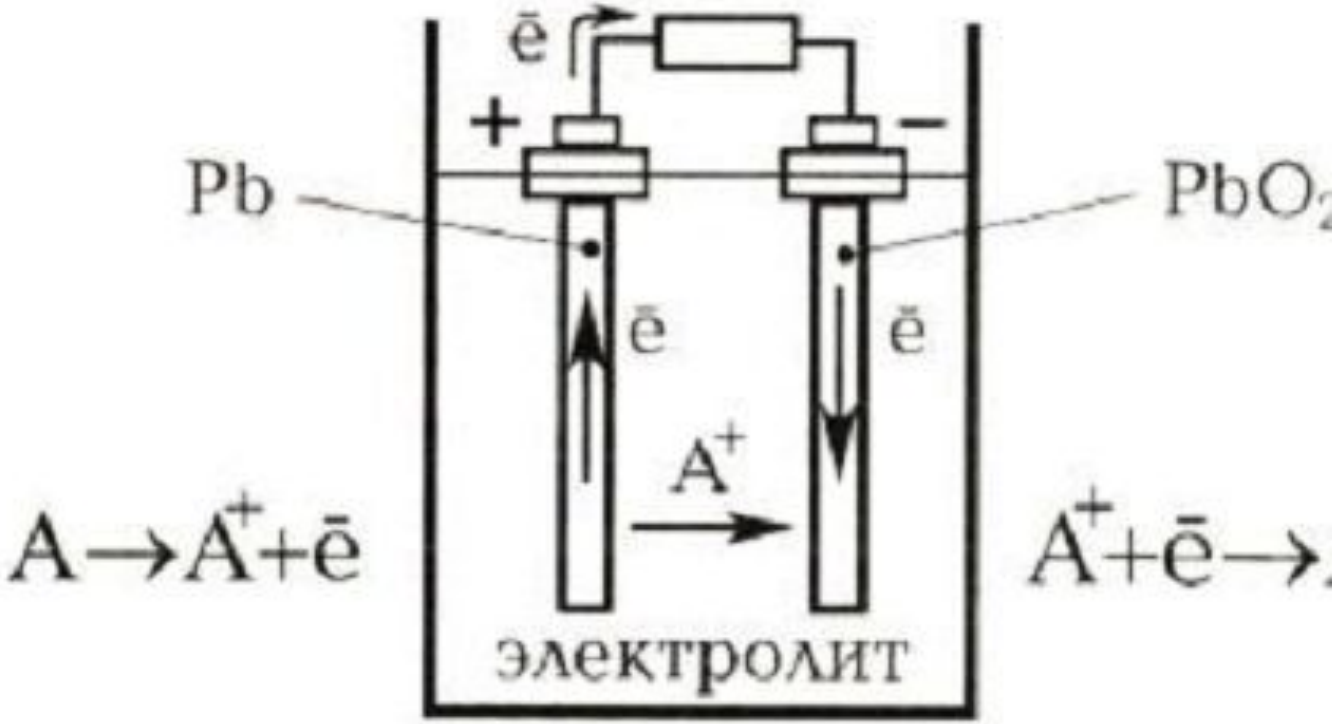
$$FeTiH_{1,7} \xrightarrow{t \approx 50^{o}C} FeTiH_{0,1} + 0,8H_2$$

Таблица 9.3. **Концентрация водорода в различных гидридах**

Вещество	Массовое содержание H_2 в гидриде,%	Массовое содержание H_2 в гидриде, кг/м^3	Плотность энергии, МДж/кг	Плотность энергии, ГДж/м^3
H_2 (жидкость)	100	71	143	10,2
H_2 (газ при 1 атм и 0 °C)	100	0,089	143	0,013
LaH_3	2,1	108	3,0	15,4
MgH_2	7,6	101	10,0	14,4
TiH_2	4,0	153	5,7	21,9
VH_2	3,8	95	3,0	13,6
ZrH_2	2,1	122	3,0	17,4
$LaNi_5H_5$	8,7	89	2,0	12,7
Mg_2NiH_4	3,6	81	4,5	11,6
$TiFeH_{1,95}$	1,85	101	2,6	14,4

Электрохимическое аккумулирование

Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из двух пластинок-электродов (свинец и диоксид свинца), помещенных в проводящий раствор-электролит (серная кислота).



$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

Достоинства свинцово-кислотного аккумулятора:

1. Простота обслуживания

2. Стабильность напряжения при изменении температуры и нагрузки

Свинцово-кислотный аккумулятор имеет ряд недостатков:

1. низкая плотность энергии на единицу веса аккумулятора,

   (≈0,06 МДж/кг – 15% от идеального кислотно-свинцового аккумулятора)

2. низкий КПД (не допускается полное разряжение),

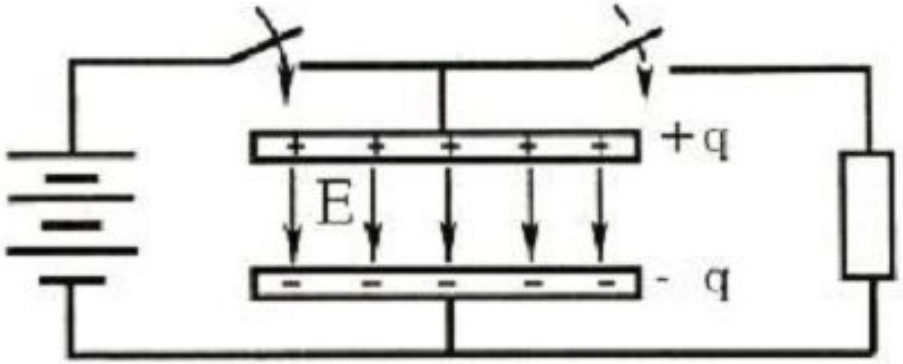
3. небольшой срок службы.

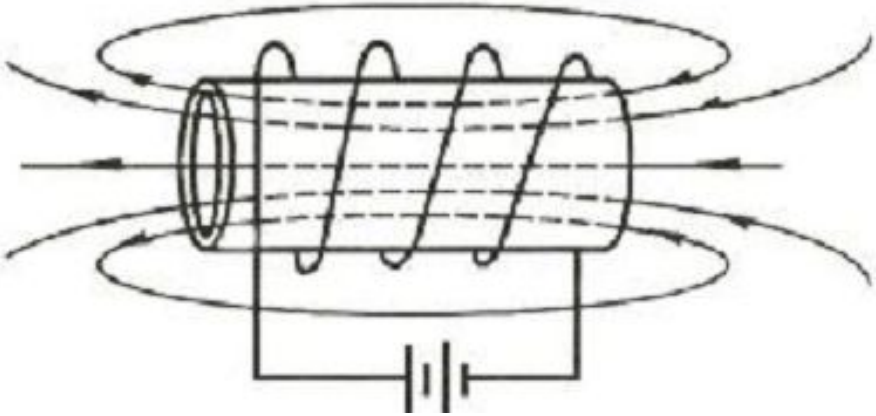
4. вырабатывает постоянный ток.

Электрохимические системы аккумуляторов				
Название аккумулятора	Положительные пластины	Электролит	ЭДС, В	Отрицательные пластины
Свинцовый	PbO_2	H_2SO_4	2,1	Pb
Серебряно-цинковый	AgO	KOH	1,85	Zn
Никель-цинковый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,85	Zn
Серебряно-кадмиевый	AgO	KOH	1,41	Cd
Железо-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,4	Fe
Кадмиево-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,36	Cd

Электрическое аккумулирование

Электроаккумуляторы делятся на электростатические и индуктивные.





Достоинства –

- простота,
- небольшой вес,
- качественная аккумулируемая энергия.

Недостатки –

- низкая плотность энергии на единицу объема,
- самопроизвольная разрядка.

Конденса́тор – устройство для накопления заряда и энергии электрического поля. В простейшем варианте конструкция состоит из двух электродов в форме пластин (называемых обкладками), разделённых диэлектриком, толщина которого мала по сравнению с размерами обкладок.

Практически применяемые конденсаторы имеют много слоёв диэлектрика и многослойные электроды, свёрнутые в цилиндр или параллелепипед.

Основная классификация конденсаторов проводится по типу диэлектрика в конденсаторе.

Тип диэлектрика определяет основные электрические параметры конденсаторов: сопротивление изоляции,
стабильность ёмкости,
величину потерь.

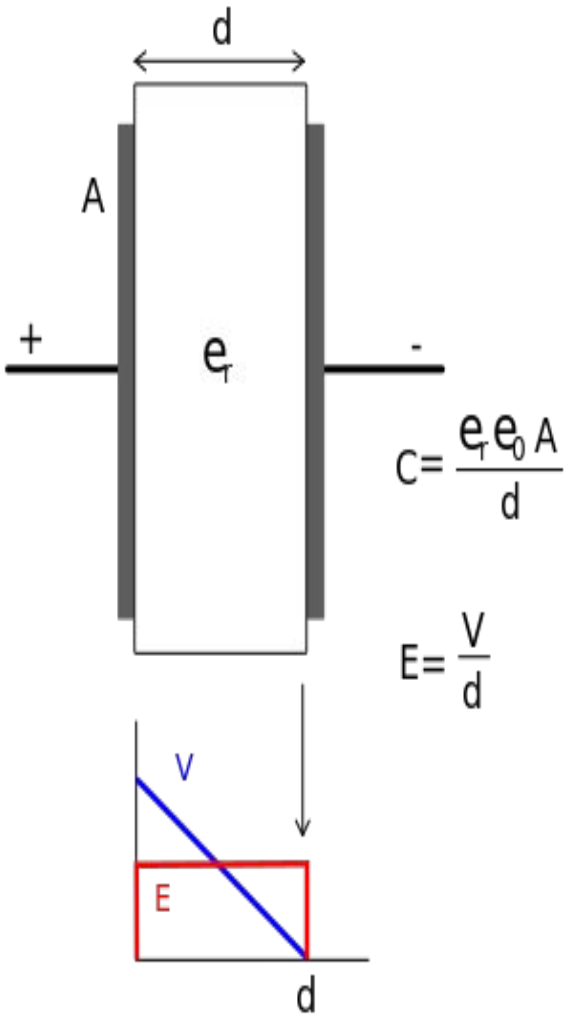
По виду диэлектрика различают:

1. вакуумные (между обкладками находится вакуум).
2. с газообразным диэлектриком.
3. с жидким диэлектриком.
4. с твёрдым неорганическим диэлектриком: стеклянные, слюдяные, керамические.
5. с твёрдым органическим диэлектриком: бумажные, металлобумажные, плёночные.
6. Электролитические.

Электролитические конденсаторы отличаются от всех прочих типов большой удельной ёмкостью.
В качестве диэлектрика используется оксидный слой на металлическом аноде.
Вторая обкладка (катод) — это или электролит, или слой полупроводника, нанесённый непосредственно на оксидный слой.
Время наработки на отказ – 3000-5000 часов при максимально допустимой температуре около 100С .

Суперконденсатор (электрохимический конденсатор, ионистор) – это гибрид химической аккумуляторной батареи и обычного конденсатора.
Главное отличие суперконденсатора от привычного конденсатора — в наличии у первого не просто диэлектрика между электродами, а двойного электрического слоя. В результате между электродами образуется очень маленькое расстояние, а его возможность накапливать электрическую энергию получается намного выше.

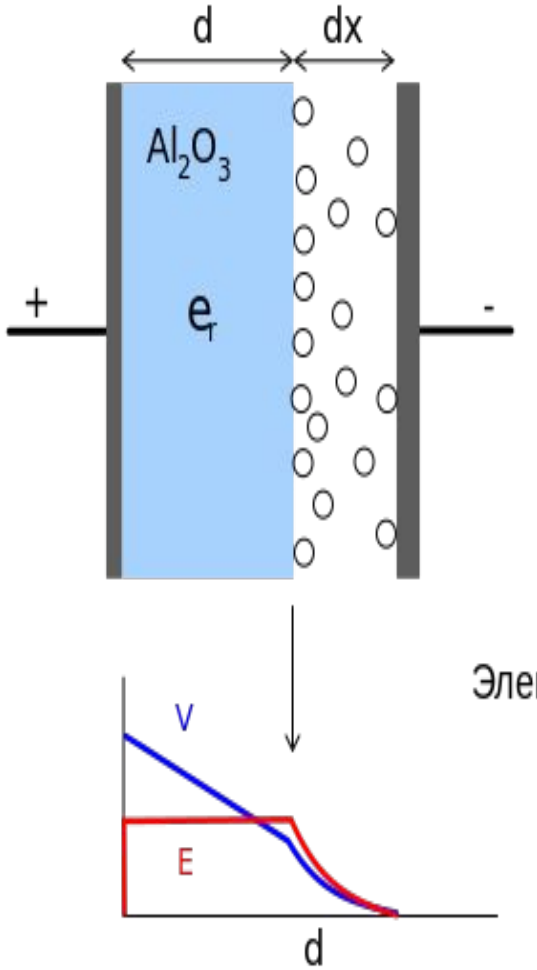
Электростатический



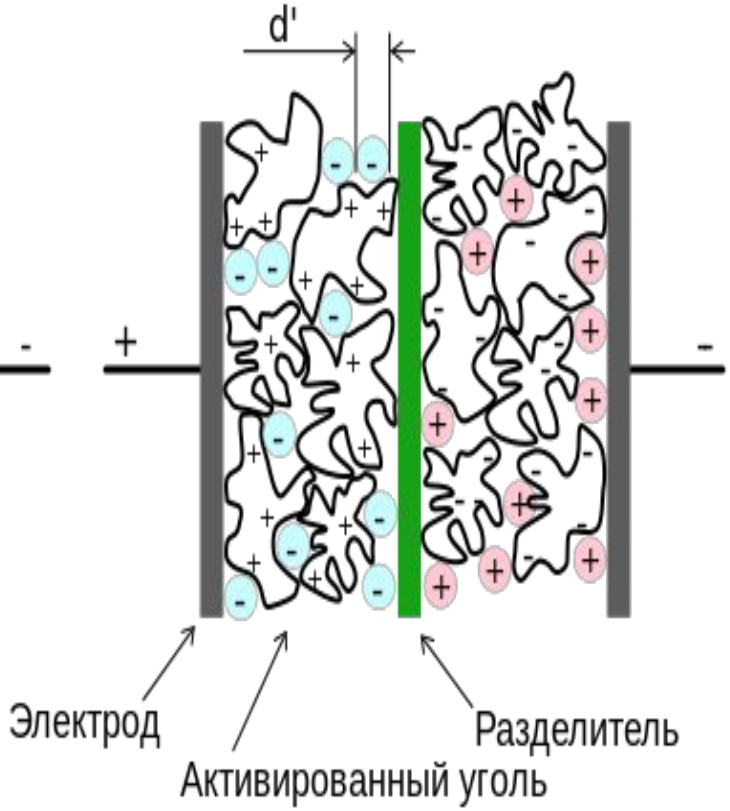
$$C = \frac{e_r e_0 A}{d}$$

$$E = \frac{V}{d}$$

Электролитический



С двойным электрическим слоем



Преимущества:

1. Большие максимальные токи зарядки и разрядки.
2. Малая деградация даже после сотен тысяч циклов заряда/разряда.
3 . Высокое внутреннее сопротивление у большинства ионисторов (препятствует быстрому саморазряду, а также перегреву и разрушению).
4. Ионистор обладает длительным сроком службы (около 40000 часов с незначительным снижением емкости).

5. Малый вес по сравнению с электролитическими конденсаторами подобной ёмкости.
6. Низкая токсичность материалов (кроме органических электролитов).
7. Неполярность.
8. Малая зависимость от окружающей температуры: могут работать как на морозе, так и на жаре.
9. Большая механическая прочность: выносят многократные перегрузки.

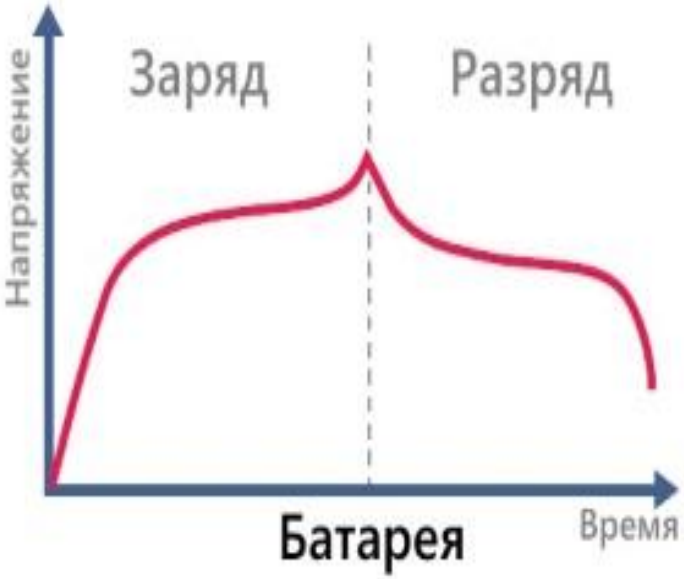
Недостатки:

1. Высокая цена ионисторов с большими разрядными токами.
2. Напряжение напрямую зависит от степени заряженности.
3. Низкое рабочее напряжение по сравнению с большинством конденсаторов других типов.
4. Больший саморазряд, по сравнению с электрохимическими аккумуляторами.
5. Меньше скорость отдачи заряда по сравнению с обычными конденсаторами.

Типовые характеристики суперконденсаторов
в сравнении с другими накопителями энергии

Характеристика	Электролитический конденсатор	Суперконденсатор	Аккумуляторная батарея
Время разрядки	10^{-6} - 10^{-3} секунд	1 - 30 секунд	0,3 - 4 часа
Время зарядки	10^{-6} - 10^{-3} секунд	минуты	0,5 - 5 часов
Удельная энергоемкость (Вт*ч/кг)	< 0.1	0.1 … 1	30 … 100
Удельная мощность (Вт/кг)	> 10 000	1 000 … 2 000	50 … 200
КПД	≈ 1	0.9 … 0.95	0.7 … 0.85
Ресурс	> 500 000	> 500 000	500 … 2 000

Суперконденсатор и аккумуляторная батарея имеют различные зарядно-разрядные характеристики. У аккумуляторной батареи график имеет характерную область постоянного напряжение, тогда как у суперконденсатора зависимость напряжения от времени заряда/разряда линейная



С мая 2017 в Минске эксплуатируют первые белорусские электробусы Белкоммунмаш Е433 Vitovt Max Electro. Электробусы "заправляются" на трёх зарядных станциях, расположенных в конечных точках маршрутов. Зарядка током 500 ампер длится 5-8 минут. Пустой электробус на одном заряде проезжает 20 км.
Ионисторы производит ООО «Чэнду Синьджу Шелковый Путь Развитие» в китайско-белорусском индустриальном парке «Великий камень».

Аккумулирующие системы и их характеристики

Система	Плотность энергии		Удельная стоимость, долл./МДж	Коэффициент отдачи энергии, %
	МДж/кг	МДж/л		
Тепловая				
1. с насыщ. и ненасыщ. жидкостью	0,2	0,2	0,01-0,3	70-90
2. с твердым телом (чугун)	0,05	0,4	5	50-90
3. с фазовым перехо-дом (пар p = 15 МПа)	2,2	0,02	0,1	60-70
4. Сорбционная	0,25	0,29	0,5	70-80
Теплохимическая водородная при p = 15 МПа	140	1	0,1-10	40-60

Система	Плотность энергии		Удельная стоимость, долл./МДж	Коэффициент отда-чи энер-гии, %
	МДж/кг	МДж/л		
Электрическая				
.конденсаторы	-	10^{-6}		70-80
.электромагниты	-	10^{-3}		90-95
Электрохимическая				
.свинцово-кислотная	0,1	0,29	10	70-80
.натрий-серная	0,65	350	10	70-80
.литиева-титановая (Li/NiS_2)	0,48	-	10	70-80
Механическая				
.гидравлическая	0,001	0,001	13	70-80
.инерционная	0,05	0,15-0,4	20	75-85
.пневматическая (воздух при p = 2 МПа)	0,02-2	2	3	45-50