

# Основные направления развития водородной энергетики (Обзор).

О. П. Кулик, Л. И. Чернышев

## 1. Введение.

Основой современной энергетики и ее ближайшей перспективой являются природные ископаемые – нефть, природный газ и уголь, составляющие около 80% сегодняшних источников мирового производства энергии. Однако ископаемые топлива не могут быть источниками энергии неограниченно долго из-за увеличивающегося мирового спроса на энергию и ее потребления. Скорость мирового потребления первичной энергии достигла 1,166 Mtoe/ч в 2004 г., в то время как она была равной 0,757 Mtoe/ч в 1980 г. и 1,033 Mtoe/ч в 2000 г. Ожидалось, что в 2010 г. она достигнет 1,227 Mtoe/ч, а в 2020 г. возрастет до 1,391 Mtoe/ч (табл.1). К тому же изменились и количества используемых за последние 25 лет ископаемых топлив. Например, скорость мирового потребления ископаемых топлив составляла 1,022 Mtoe/ч в 2004 г., в то время как она была равной 0,694 Mtoe/ч в 1980 г. и 0,896 Mtoe/ч в 2000 г. Ожидалось, что в 2010 г. она достигнет 1,056 Mtoe/ч, а в 2020 г. возрастет до 1,186 Mtoe/ч (см.табл.1).

Таблица 1. Фактические и прогнозируемые данные по потреблению первичной энергии и ископаемых топлив для ее выработки [4]

Год	Фактические данные Mtoe/h				Проектируемые данные Mtoe/h			
	1980	1990	2000	2004	2007	2010	2015	2040
Мировое потребление первичной энергии	0.757	0.926	1.033	1.166	1.178	1.227	1.309	1.391
Мировое потребление нефти	0.338	0.358	0.402	0.430	0.440	0.454	0.479	0.503
Мировое потребление угля	0.207	0.255	0.244	0.316	0.294	0.304	0.320	0.336
Мировое потребление газа	0.149	0.205	0.250	0.276	0.283	0.298	0.322	0.347
Мировое потребление ископаемых топлив	0.694	0.818	0.896	1.022	1.017	1.056	1.121	1.186
Мировое потребление альтернативных энергий	0.063	0.108	0.137	1.44	0.161	0.171	0.188	0.205

Примечание:\* - эквивалентно млн.т нефти

Из-за продолжающегося роста народонаселения на планете и увеличения потребления энергии, особенно в развивающихся странах Азии и Южной Америки, ископаемые топлива со временем не смогут удовлетворять спрос на энергию из-за ограниченных их запасов [2]. Эксперты в области энергетики прогнозируют, что запасов нефти хватит не более, чем на 40 лет, природного газа — 60 лет и угля — 250 лет [3, 4].

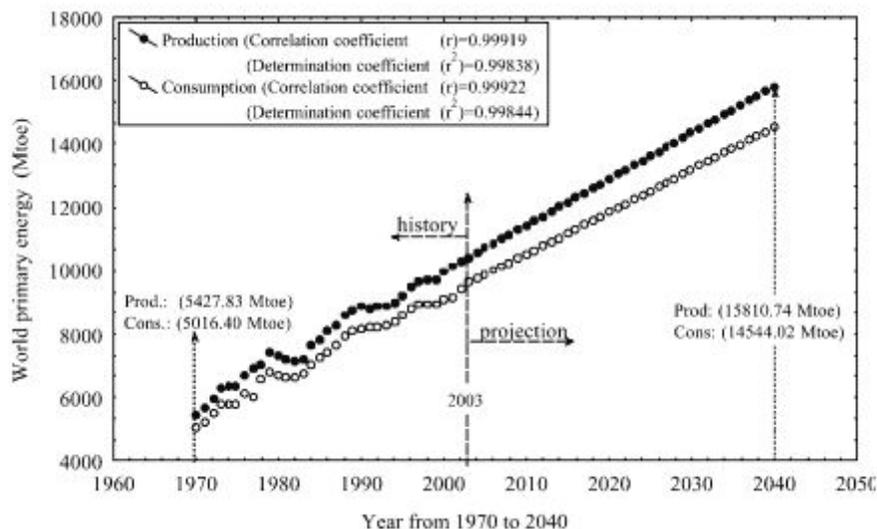


Рис. 1. Мировое потребление энергии в 1970-2000 гг. и прогноз на период до 2040 г. [11].

Фактические и прогнозируемые данные по мировому производству и потреблению энергии за период с 1971 г. по 2040 г. представлены на рис.1. Из этих данных видно, что производство энергии к 2040 г. достигнет 15810,7 Мтое, а ее потребление — 14544,02 Мтое [5–7].

Быстрый рост энергопотребления на фоне явного истощения запасов природных ископаемых неизбежно ведет к их удорожанию. Энергетический кризис грозит перерасти в главную мировую проблему, гораздо более сложную и жизненно важную, чем остальные “мировые” проблемы, включая экономические, продовольственные и другие, так как в основе реальных путей их решения лежит обладание достаточными ресурсами энергии [8].

Основным недостатком энергетики на основе ископаемых топлив является эмиссия огромного, порядка 30 млрд.т/год, количества углекислого газа, являющегося основным парниковым газом, отрицательно влияющим на окружающую среду и признанного мировым сообществом одним из главных факторов, по масштабам воздействия на климат планеты превосходящего все остальные антропогенные факторы и сравнимого с мощными природными силами [2]. Обеспокоенность масштабами наблюдаемых климатических изменений (в частности, повышением средней глобальной температуры за последние 100 лет на 0,6 °С) и тревожные прогнозы ожидаемого потепления (среднее ежегодное увеличение температуры на 1,25 °С в 2025 г., 2,2 °С в 2050 г., 3,5 °С в 2075 г. и 5,4°С в 2011 г. [3, 7] за счет увеличения концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере при использовании ископаемых топлив, делают экологическую политику, наряду с состоянием ресурсной базы, одним из основных регуляторов развития мировой энергетической отрасли [8]. Для контролируемого изменения климата на планете, включающего стабилизацию концентрации CO<sub>2</sub> ниже уровня 550 ppm, или ограничение глобального роста температуры окружающей среды на 2 °С выше промышленных уровней, требуется снизить уровень эмиссии CO<sub>2</sub> к 2050 г. на 60–80%, по сравнению с 1990 г.[9].

Нефть до сих пор является главным источником первичной энергии с более, чем 1/3 долей в общей энергетике и с более, чем 95%-ной долей в транспортном секторе. Поэтому любой сбой в поставках нефти должен сильно ударить по транспортному сектору во всем мире. Кроме того существует географическая зависимость местонахождения нефти, а также растущего ее импорта из нескольких, зачастую политически нестабильных стран (по крайней мере с точки зрения Запада) [9]. В долгосрочной перспективе уголь, запасов которого при нынешних темпах потребления хватит на долгие годы, может занять доминирующую позицию в мировой энергетике, как это было столетие тому назад (разумеется, на базе новых технологических решений) [10].

Беспокойство за экономические и геополитические последствия возможного дефицита ископаемых топлив, и в первую очередь, нефти и природного газа, как основы глобальной современной энергетике, и необходимость снижать эмиссию парниковых газов, особенно в транспортном секторе, и загрязнения окружающей среды положили начало поиску альтернативных источников энергии, которые могли бы удовлетворять увеличивающийся мировой спрос на энергию на фоне истощения запасов ископаемых топлив и их удорожания [7].

## 2. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Высокий уровень цен на нефть, как основного топлива для транспортного сектора в настоящее время, при снижении ее добычи рядом стран — членов ОПЕК, забота о бесперебойных поставках энергии при увеличивающемся спросе на нее во всем мире побуждают ряд стран делать значительные инвестиции в разработку альтернативных источников энергии — нефтеносных песков, сланцев, синтетических топлив, получаемых из угля и природного газа по реакции Фишера–Тропша, биотоплив, водорода. Общим для этих альтернативных топлив является то, что они имеют высокую плотность энергии и позволяют использовать уже существующие распределительные и заправочные станции [9].

Потенциальные возможности нетрадиционных ресурсов на основе нефтеносных песков и сланцев обширны, однако при извлечении нефти из них возникает намного больше проблем, чем при добыче традиционной нефти, в частности, связанных с интенсивностью выделения  $\text{CO}_2$ , что может привести к такому вредному воздействию на окружающую среду, как потеря биологической вариативности [9]. Перспективы для любого нетрадиционного источника нефти будут зависеть от стоимости традиционных углеводородов, а также от экологических проблем. Если стоимость нефти из нетрадиционных источников станет конкурентноспособной со стоимостью традиционной нефти, то в будущем эти топлива займут место ископаемых топлив [11].

Синтетические жидкие топлива (СЖТ) — это топлива, полученные из газа GTL (газ в жидкость) и угля CTL (уголь в жидкость) по реакции Фишера–Тропша [9, 12, 13]. Среди получаемых продуктов синтеза наибольший интерес представляет синтетическое дизельное топливо, имеющие превосходные экологические характеристики. Благодаря отсутствию ненасыщенных соединений содержание водорода в синтетическом дизельном топливе выше, чем в стандартном, что приводит к лучшему его сгоранию. Эмиссия оксидов азота и токсичных продуктов

неполного сгорания синтетического дизельного топлива существенно снижается по сравнению со стандартным:  $\text{NO}_x$  на 6–28%,  $\text{CO}$  на 18–91%,  $\text{CH}_x$  на 40–63% [14].

В ряде стран в качестве альтернативного топлива используются биотоплива, получаемые из возобновляемых источников сырья. Основными видами биотоплив являются биоэтанол (получается в основном из кукурузы в США, сахарного тростника в Бразилии, сахарной свеклы в странах ЕС) и биодизель (получается из масличных культур, а также из пальмового масла и из отходов при производстве пищевых жиров). Их преимуществами являются: 1) применение для производства возобновляемых видов сырья; 2) возможность получать экологически более чистое топливо (вредные выбросы снижаются почти в двое, по сравнению с традиционными топливами из нефти; 3) уменьшение зависимости от импорта дорожающей нефти.

Биотоплива привлекательны тем, что при их использовании практически не требуются изменения в инфраструктуре топливопотребления, а их эксплуатационные характеристики и стоимость транспортных средств, работающих на биотопливе, лишь незначительно отличаются от таковых, использующих топливо из природных ископаемых [9].

К основным недостаткам биотоплив следует отнести высокую стоимость исходного сырья и ограниченность некоторых его видов. Учитывая то обстоятельство, что доля затрат на сырье в производстве биотоплива составляет 70–80% суммарных затрат, при современных ценах на зерно, сахарный тростник, сахарную свеклу, сою, рапс, пальмовое масло стоимость производства практически всех видов биотоплив более высокая, чем традиционных бензина и дизтоплива из нефти [13].

Потенциально расширить сырьевую базу и избежать вовлечения пищевой цепочки могут биотоплива “второй генерации”, такие как, например, лигноцеллюлозный биоэтанол, получаемый из отходов переработки древесины [9].

По мнению экспертов только топлива второго поколения, основанные на непродовольственных видах сырья и более сложных процессах их превращения, технически возможные и экологически оправданные, могут диверсифицировать энергетический портфель мира [15, 16].

Но при использовании биотоплив не могут быть решены двойственные проблемы, возникающие при росте спроса на энергию для транспортных средств и снижения эмиссии вредных веществ в окружающую среду. Наличие биомассы, конкурентоспособность при конечном использовании, а также социально-экономические и экологические последствия, имеющие место, ограничивают использование биотоплив [9].

Среди альтернативных топлив при современном уровне знаний наиболее перспективным представляется водород, имеющий большие потенциальные возможности использования. Он вносит значительный вклад в решение трех наиболее важных задач, касающихся использования энергии: снижение эмиссии парниковых газов, повышение энергетической безопасности и снижение загрязнения воздуха.

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной (93% (ат.) и одним из самых распространенных на Земле (15,52% (ат.%)). Основным источником водорода на Земле являются вода и органические соединения, включая

нефть, природный газ и биомассу [17, 18]. Он имеется в изобилии и распространен в мире без учета национальных границ.

В природе водород в свободном состоянии не встречается и, таким образом, не является прямым источником энергии, а подобно электричеству, является энергоносителем. Но в отличие от электричества, которое является носителем электронов, водород является источником химической энергии и потенциально более эффективен как средство накопления энергии, особенно при использовании в энергосистемах с возобновляемой энергией, таких как энергия солнца и ветра.

Ни использование водорода как энергоносителя, ни рассмотрение водородной энергетики не являются новыми. Вплоть до 1960-х гг. водород использовался во многих странах в форме бытового газа для освещения улиц, а также для домашних нужд (приготовление пищи, обогрев и освещение помещений). До сих пор большая часть получаемого водорода используется в химической (гидрокрекинг сырой нефти) и пищевой (гидрирование растительных масел) промышленности, а также в ряде других отраслей, что основано на способности водорода вступать при повышенных температурах в каталитические реакции гидрирования. Восстановительные свойства водорода используются в химической технологии, порошковой металлургии, машиностроении, микроэлектронике. Благодаря тому, что среди всех известных газов водород имеет самую высокую теплопроводность (0,182 Вт.М/К при комнатной температуре и атмосферном давлении) и самую низкую вязкость (коэффициент динамической вязкости газообразного  $H_2$  в тех же условиях составляет  $8,92 \cdot 10^{-6}$  Па·с), он эффективно применяется для уменьшения трения в движущихся частях установок (например, в турбогенераторах в тепловой и атомной энергетике) [19].

Таблица 2. Теплота сгорания различных топлив [19]

Топливо	Энергия, ккал/г
Водород	34,0
Нефть	10,3-8,4
Уголь	7,8
Касторовое масло	9,4
Древесина	4,2

Особый интерес водород вызывает как многообещающее топливо будущего, так как является самым легким топливом с наибольшей энергией на единицу массы (см. табл. 2), которое легко может быть превращено в химическую, механическую или электрическую энергию.

К настоящему времени в мире сложилось мнение, что благодаря неограниченным ресурсам, высокой энергонасыщенности, технологической гибкости и экологической чистоте процессов преобразования энергии с участием водорода его следует рассматривать как наиболее перспективный энергоноситель будущего [17].

Идея энергосистем на основе водорода была сформулирована уже после нефтяного кризиса 1970-х гг. Но особенно возрос интерес к водороду после создания топливных элементов (ТЭ) с полимерной мембраной на основе

сульфированного полистирола. С этого момента началась интенсивная разработка твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) и создание полимерных мембран [20–22].

ТЭ — радикально новый подход к созданию высокоэффективных энергетических установок. По существу ТЭ являются электрохимическими ячейками, работающими по тому же механизму, что и батареи. Но в отличие от батарей, которые в ходе работы разряжаются и требуют перезарядки, ТЭ теоретически имеют неограниченный срок службы, а работа их обеспечивается благодаря постоянному подводу к электродам новых порций реагентов и отводу продуктов реакции [23].

ТЭ и созданные на их основе энергоустановки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с тепловыми генераторами [21]:

- возможность снижения вредных выбросов более чем на порядок;
- высокий КПД превращения топлива в электричество (вплоть до 90%);
- бесшумность работы;
- возможность использования различных видов топлива.

При использовании водорода в ТЭ в качестве топлива электричество вырабатывается при его электрохимическом окислении (обычно кислородом воздуха) в электрохимической ячейке, в отличие от традиционного генерирования электричества в трехстадийном процессе конверсии: химическая энергия — термическая энергия — электричество. Если используется чистый водород, то не происходит загрязнения окружающей среды, так как побочными продуктами реакции являются только вода и выделяющаяся теплота. Правда, при этом образуется небольшое количество оксидов азота  $\text{NO}_x$ . Эмиссия  $\text{CO}_2$  при электрохимической конверсии незначительна из-за высокой эффективности процесса [23].

Существуют различные классификации ТЭ, одна из них приведена ниже и основана на природе электролита [17, 21, 24, 25].

Электролит является одним из основных компонентов ТЭ: он обеспечивает перенос ионов между электродами и в то же время препятствует переносу топлива из анодной области в катодную и диффузии окислителя в противоположном направлении, что предотвращает их прямое взаимодействие [21].

В щелочных ТЭ в качестве электролита используется 35%-ный водный раствор щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Эти ТЭ работают при температуре 100–120 °С; при работе с концентрированными растворами щелочей (до 85%) рабочие температуры могут быть повышены до 250 °С. Этот тип ТЭ наиболее разработан и широко применяется в автономных энергосистемах в космонавтике и военно-морском флоте. Их основным недостатком является недопустимость наличия  $\text{CO}_2$  в топливе и окислителе, а также необходимость использования дорогостоящей платины. Срок службы таких ТЭ до 10000 ч.

В ТЭ с фосфорнокислым электролитом используют несущую матрицу из карбида кремния  $\text{SiC}$ , которую пропитывают концентрированной (98%-ной) фосфорной кислотой. Диапазон рабочих температур этого типа ТЭ 150–220 °С, срок службы до 50000 ч. Основными их недостатками являются чувствительность к отравляющим примесям, необходимость использования дорогостоящей платины, трудность предотвращения деградации слоев катализатора на электродах и

разрушения пористой матрицы, используемой для иммобилизации фосфорной кислоты. В настоящее время эти ТЭ вытесняются другими, более эффективными и экономичными.

Электролитная часть ТЭ на основе расплавов карбонатов представляет собой керамическую матрицу ( $\text{LiAlO}_2$ ), пропитанную расплавом смеси карбонатов щелочных металлов (лития, натрия, калия). ТЭ данного типа работают при температурах 600–700 °С без электрокатализаторов. По своим техническим характеристикам этот тип ТЭ аналогичен фосфорнокислым. Срок их службы составляет до 20000 ч. Применение карбонатно–расплавных ТЭ ограничено сложностью удержания расплава в пористой матрице и недостаточной устойчивостью конструкционных материалов при рабочих температурах 700–1000 °С. В силу потенциальной дешевизны эти ТЭ планируют применять в будущем в стационарных энергоустановках.

Твердотельные ТЭ в качестве электролита используют керамику на основе  $\text{ZrO}_2$ , модифицированного добавками оксидов редкоземельных элементов (обычно  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Такие ТЭ работают при 900–1000 °С и наиболее перспективны для использования в крупных стационарных энергоустановках. Высокотемпературные ТЭ в качестве окислителя используют воздух, а в качестве топлива — водород, метан и другие, причем они крайне непривередливы к их качеству. Единственным недостатком таких ТЭ, как и электролизеров с твердооксидным электролитом для получения водорода, является нежелательность частых пусков/остановок, сопряженных с нагревом до рабочих и охлаждением до комнатных температур. Срок их службы до 60000 ч.

При разработке твердотельных электролитов на основе стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  важными проблемами для технологических решений являются высокие температуры спекания ( $\geq 1920$ – $1970$  К), возможный рост электронной составляющей проводимости и при высоких, и при низких парциальных давлениях кислорода, связанные как с фундаментальными характеристиками  $\text{ZrO}_2$ , так и с присутствием примесей и химическим составом стабилизатора, не всегда достаточная стабильность высокотемпературных фаз во времени. Возможными путями решения указанных проблем является синтез наноразмерных частиц стабилизированного  $\text{ZrO}_2$ , как исходного реагента для создания на их основе объемных и пленочных материалов, а также разработка новых стабилизаторов структуры, которые повышают стабильность высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$  во времени [26].

Материал катода должен иметь достаточную пористость, высокую каталитическую активность, высокую проводимость, быть совместимым с ТЭ. На сегодняшний день наиболее перспективными являются катодные материалы на основе гетерозамещенных сложных оксидов лантана со структурой перовскита  $[\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3]$  с наноразмерными частицами [26, 27].

В настоящее время наибольшие успехи достигнуты в создании ТЭ с электролитами в виде полимерных мембран [21, 22]. В таком ТЭ основной частью является протонпроводящая полимерная мембрана в виде тонкой пленки на основе перфторированных полимеров, которые содержат в своем составе в качестве доноров протонов сульфокислотные группы типа “нафион” с нанесенным на обе стороны катализатором (обычно металлы Pt-группы). Рабочая температура данного

типа ТЭ составляет 60–80 °С. Дальнейшее повышение эффективности полимер-электролитных мембранных ТЭ связано с возможностью их функционирования в области температур 100–200 °С в условиях низкой влажности или при ее отсутствии.

Одним из перспективных путей создания протонпроводящих мембран с улучшенными характеристиками является изготовление мембран на основе гибридных органо–неорганических золь–гель материалов. Перспективность такого подхода состоит в том, что поскольку органо–неорганические гибридные материалы представляют собой взаимопроникающие органическую и неорганическую сетки или органическую сетку, модифицированную неорганическим наполнителем, то за счет подбора компонентов можно варьировать в широких пределах свойства композиционного материала [22]. Для гибридных органо–неорганических систем с разными “функциями” органической и неорганической фаз возможно использование следующих комбинаций полимерной и неорганической составляющих: полимерная матрица выполняет протонпроводящую функцию, неорганическая составляющая композита улучшает механические свойства, термостойкость, химическую устойчивость и влагосодержание; полимерная матрица имеет прекрасные механические и термические свойства и является связующим компонентом, а неорганический наполнитель выполняет протонпроводящую функцию; как полимер, так и наполнитель имеют протонную проводимость и другие необходимые эксплуатационные свойства; полимер и неорганические частицы имеют синергетическое влияние друг на друга, благодаря чему в целом улучшают свойства композита. При использовании золь–гель технологии неорганический компонент ковалентно или за счет физического взаимодействия соединяется с органической составляющей с образованием нанокompозитных материалов, которые характеризуются равномерным распределением неорганического компонента в полимерной матрице и отсутствием существенной сегрегации фаз [28, 29].

В настоящее время водородно–кислородные ТЭ по техническим характеристикам находятся на пороге коммерциализации, но их высокая стоимость в значительной степени сдерживает этот процесс. Это определяется в первую очередь необходимостью использования Pt-катализаторов в процессе превращения в электрическую энергию топлива ( $H_2$ ) и окислителя ( $O_2$ ). Наряду с главным недостатком платины — высокой стоимостью, следует отметить ограниченность ее мировых запасов и небольшой срок службы ТЭ из-за отравления платиновых катализаторов примесями CO и содержащими серу соединениями. Поэтому чрезвычайно важным для создания конкурентноспособных водородно–кислородных ТЭ является разработка новой генерации эффективных, доступных электрокатализаторов, которые бы за счет минимального содержания драгоценных металлов или даже полного их отсутствия имели бы низкую стоимость, а также были способными стабильно функционировать при работе ТЭ [30, 31]. В особенности это касается катализаторов катодного процесса в ТЭ, поскольку медленная реакция восстановления кислорода требует ~~наличия~~ б содержания Pt в катализаторе, чем быстрое окисление водорода на аноде [32].

Для замены Pt в катализаторах существует два пути [33]. Первый базируется на использовании вместо платины других благородных металлов — в первую очередь палладия или рутения. Другим путём является применение в качестве катализаторов материалов, где благородные металлы не используются вообще: сплавов на основе переходных металлов, различных халькогенидов, а также металл-N4-макроциклов (фталоцианинов, порфиринов, оснований Шиффа и др.) на основе Fe, Co, Ni или Cu [30]. Правда, их каталитическая активность все же уступает активности традиционных Pt-катализаторов [30, 33].

Среди катализаторов нового поколения для ТЭ следует отметить недавно разработанные гибридные нанокompозиты на основе электропроводящих полимеров (полианилина, полипиролла), легированные кислотами Кеггина, и оксидов переходных металлов ( $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Co_3O_4$ ), а также их бифункциональные аналоги, которые дополнительно содержат в своем составе до 5% (мас.) наноразмерной Pt или Pd, что приводит к значительному повышению их активности [31, 34, 35].

В настоящее время ТЭ с протонными мембранами в качестве электролита довольно дорогие, но, благодаря малым размерам и удобству использования, они успешно могут применяться в малых и средних по размеру энергоустановках, в частности, в транспортных средствах, работающих на водороде. Их срок службы составляет 20000–30000 ч [17].

Сегодня КПД конверсии ТЭ, работающих на водороде, для легковых автомобилей составляет около 40% (в будущем может достичь 50%), по сравнению с 25–30% для ДВС, работающих на бензине. Работая при неполной загрузке, системы с ТЭ имеют более высокий КПД, чем при полной, что говорит об их большей пригодности для применения в транспортных средствах, которые обычно работают при неполной загрузке, например, при передвижении в городе. Кроме того, выхлопные газы от автомобилей с ТЭ, работающими на водороде, имеют нулевую эмиссию парниковых газов. В городах также может быть значительно снижен уровень шума от движущегося транспорта. К тому же транспортные средства с ТЭ на водороде, возможно, могут работать как генераторы электроэнергии, будучи припаркованными возле домов и офисов при наличии дополнительной поставки топлива [9].

Для эффективного использования водорода в транспортном секторе главной задачей является снижение стоимости ТЭ от более, чем 200 долл./кВт, до менее, чем 100 долл./кВт. Не менее важным является также удовлетворение требований по сроку службы и безопасности транспортных средств с ТЭ на водороде. Успех реализации устройств, работающих на водороде, в транспортном секторе, будет зависеть от конструирования и коммерциализации конкурентноспособных транспортных средств с ТЭ [9].

Использование водорода и ТЭ, являющихся основой так называемой водородно-ориентированной энергетики, открывает уникальный путь к интегрированным “открытым энергосистемам”, которые отвечают всем основным требованиям энергетики и охраны окружающей среды.

Водородно-ориентированные системы могут стать “мостиками” в будущее, несмотря на то, что реализация экономически эффективного перехода к водородной энергетике сопряжена с огромными трудностями. В настоящее время

разрыв между современным состоянием методов производства, хранения и использования водорода и таковым, необходимым для конкурентноспособной водородной энергетики, слишком велик. Чтобы преодолеть это, требуется фундаментальный прорыв в этой области, что возможно только на основе фундаментальных научных исследований [11].

### 3. ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

#### 3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

Хотя водород является одним из наиболее распространенных элементов во Вселенной, в свободном состоянии он почти не встречается (в атмосфере он присутствует в концентрациях менее 1 части на миллион). В основном водород находится в связанном состоянии в форме химических соединений, поэтому для широкомасштабного применения он должен быть извлечен из них. Поскольку в процессах извлечения потребляется значительное количество энергии, то водород следует рассматривать не как источник энергии, а как энергоноситель. Кроме того, в ближайшем будущем он может стать средой для хранения энергии, в частности, электроэнергии [36]. Одно из его преимуществ основано на том, что почти любой источник энергии может быть конвертирован в водород [37], давая возможность его производства для локального использования в различных регионах Земли.

В настоящее время общее ежегодное производство водорода в мире составляет около  $368 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$  (по состоянию на 2008 г.) [38]. Из этого количества около 40% используется в химической промышленности, 40% — на нефтеперегонных заводах, а остальные 20% — в разнообразных процессах, включая и использование водорода как энергоносителя [36].

Следует отметить, что только 62% водорода производится как целевой продукт, остальные 38% являются побочным продуктом других производств (нефтепереработка, коксохимия и т.п.). К последним относится почти весь электролитический водород, получаемый в настоящее время при производстве хлора и каустической соды [17].

Из производимого в настоящее время значительного объема водорода только 5% является коммерческим продуктом. Как правило, крупные потребители водорода сами производят его для собственных нужд [3, 10], что обусловлено экономическими факторами (высокие цены на товарный водород), а также технологическими трудностями, связанными с хранением и транспортировкой больших количеств водорода.

Разработка эффективных, экономически выгодных, конкурентноспособных и безопасных технологий производства водорода является основой будущего водородной энергетики. Выбор методов производства водорода будет зависеть от наличия промышленного сырья или ресурсов, а также требуемых качества и чистоты изготавливаемого продукта.

В настоящее время существует много методов промышленного производства водорода, что является одним из главных преимуществ водородной энергетики, так как повышает энергетическую безопасность и снижает зависимость от отдельных видов ископаемого сырья.

Существующие в настоящее время технологии производства водорода разделяются на три категории [39–42]:

- термохимические процессы;
- электролитические процессы;
- фотолитические процессы.

К термохимическим процессам производства водорода относятся:

- паровой риформинг природного газа;
- частичное окисление метана;
- газификация угля и биомассы.

К электролитическим процессам производства водорода относятся:

- электролиз воды;
- обратимые топливные элементы/электролизеры.

К фотолитическим процессам производства водорода относятся:

- фотоэлектролиз;
- фотобиологические процессы.

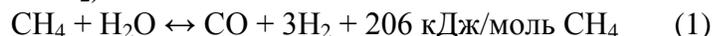
Сегодня паровой риформинг природного газа, газификация угля и электролиз воды являются хорошо отработанными технологиями производства водорода и используются в промышленных масштабах. В 2005 г. 48% мирового спроса на водород удовлетворялось за счет парового риформинга природного газа, около 30% — риформинга отходящих газов нефтехимической промышленности, 18% — газификации угля, 3,9% — электролиза воды и 0,1% за счет других источников [43].

### 3.1.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

#### 3.1.1.1. РИФОРМИНГ ПРИРОДНОГО ГАЗА.

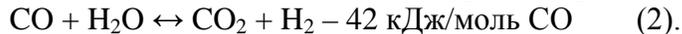
Основной технологией производства водорода в мире в настоящее время является паровой риформинг природного газа (конверсия природного газа (главным образом) при воздействии различных окислителей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , воздух и их смеси) с образованием продукта с высоким содержанием  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ) [44–50]. По данной технологии получают около 85% производимого в мире (в США — 95%) водорода, что обусловлено достаточно высокой эффективностью процесса, приемлемой стоимостью и отлаженной инфраструктурой транспортировки исходного сырья.

Производство водорода при паровом риформинге природного газа (или метана из других источников) происходит в три стадии. Вначале метан подвергается риформингу при повышенных температурах (обычно 500–950 °С) и давлении (около 3 МПа) в присутствии катализатора (обычно Ni) с образованием синтез-газа (смесь  $\text{CO} + 3\text{H}_2$ ):



Реакция риформинга обычно эндотермическая и требует подвода тепла извне, которое часто получается при сжигании части входящего природного газа (вплоть до 25%) или отходящих газов, таких как промывочный газ из системы очистки водорода. Обычно массовое отношение пар/углерод составляет около трех и более, чтобы избежать “закоксовывония” или нароста нагара на катализаторе (при низких отношениях углерод может осаждаться на катализаторе).

Образующийся синтез-газ затем взаимодействует с избытком водяного пара с образованием дополнительного количества водорода по реакции:

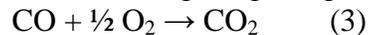


Эта реакция протекает при более низких температурах (обычно ниже 600 °С), чем реакция риформинга, в несколько стадий, каждая из которых проходит при более низкой температуре, чем предыдущая. Более высокая температура (350–475 °С) способствует большей конверсии СО в водород; на этой стадии может быть использован катализатор на основе железа. На последующих стадиях при более низких температурах (200–250 °С) может применяться катализатор на основе меди; концентрация СО в синтез-газе при этом снижается до нескольких процентов и ниже.

Полученный при паровом риформинге газ состоит главным образом из Н<sub>2</sub> (70–80%) с небольшими количествами СН<sub>4</sub> (2–6%), СО (7–10%) и СО<sub>2</sub> (6–14%) [45, 46].

На последней стадии проводится очистка полученного водорода, степень которой зависит от области возможного применения водорода. Для этого обычно применяются системы адсорбции с изменяющимся давлением для удаления паров воды, СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и СО, или Pd-мембраны. При такой очистке получается водород чистотой 99,999% [45].

Если водород предназначен для применения в ТЭ, то содержание СО должно быть снижено до менее, чем 10 ppm. В этом случае используется система предпочтительного окисления. При этом полученный газ с добавкой воздуха пропускается над слоем катализатора. При определенной температуре реакция:



более предпочтительна, чем окисление Н<sub>2</sub>, так что содержание СО снижается до уровня нескольких ppm [44].

Недавно предложено повышать эффективность парового риформинга с помощью сорбента (окись кальция), который способствует удалению выделяющихся при конверсии СО<sub>2</sub> и СО и повышению содержания водорода. Образующийся при риформинге метана в присутствии сорбента газ имеет состав: 90% Н<sub>2</sub>, 10% СН<sub>4</sub>, 0,5% СО<sub>2</sub> и <50 ppm СО, так что не требуется последующей обработки и очистки (если только водород не предназначен для использования в ТЭ), которые могут быть дорогими, особенно в риформирах с небольшими объемами производства [44].

Стоимость водорода, полученного паровым риформингом природного газа, является самой низкой, по сравнению с другими методами изготовления и существенно снижается по мере увеличения производительности риформера от 1,3 долл./кг Н<sub>2</sub> для сравнительно малых промышленных установок мощностью 270 тыс.м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/сутки до 0,66 цента/кг Н<sub>2</sub> для крупных (мощностью 7–25 млн м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/сутки) [51].

Использование катализаторов с повышенным сроком службы и разработка мембран для отделения водорода и систем очистки с высокими эксплуатационными характеристиками могут сделать метод парового риформинга более эффективным [52] с повышением КПД риформеров от 69% в настоящее время до ≈ 83% в 2015 г. [53].

Основным недостатком получения водорода из природного газа является зависимость от поставок сырья, запасы которого распределены всего между несколькими регионами (Ближний Восток — 40,8%, Россия — 26,7%, Иран — 15,2%, Катар — 14,7%).

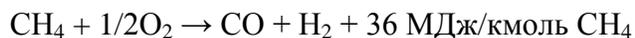
Серьезную проблему составляют и выбросы в атмосферу больших количеств  $\text{CO}_2$ , утилизация которого требует значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов, что существенно повышает стоимость водорода.

Кроме того, метод паровой конверсии природного газа плохо адаптируется на установки малой производительности для децентрализованного производства водорода (например, заправочных станций, автономных энергосистем и т.п.). Еще одним недостатком этого метода является наличие в водороде примесей  $\text{CO}$ , что предъявляет дополнительные требования к его очистке, особенно при использовании в ТЭ.

Согласно прогнозам специалистов, этот метод получения водорода будет использоваться на начальной стадии перехода к водородной энергетике, что упростит решение проблемы, когда из-за отсутствия инфраструктуры нет спроса на “водородные” автомобили, а при отсутствии последних не создается инфраструктура [54].

### 3.1.1.2. ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Вторым коммерческим методом для производства водорода из углеводородов является частичное окисление. Метан или некоторые другие углеводородные ископаемые (например, нефть) окисляются кислородом с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  по реакции:



Реакция экзотермическая и не требует подвода тепла извне, поэтому нет необходимости в использовании теплообменников. Из-за высокой температуры не нужен и катализатор, однако выход  $\text{H}_2$  на моль  $\text{CH}_4$  (и КПД системы) можно значительно повысить при его использовании.

Реактор частичного окисления более компактен, чем паровой риформер, а его КПД относительно высокий (70–80%) [44]. Хотя сам реактор частичного окисления более дешевый, чем паровой риформер, но рабочий реактор и системы очистки водорода более дорогие. По этой причине при использовании данного метода для постоянного производства водорода требуется разработка дешевых технологий его очистки [40, 44, 45].

### 3.1.1.3. АВТОТЕРМАЛЬНЫЙ РИФОРМИНГ

Этот метод является сочетанием парового риформинга и частичного окисления природного газа. Температура на выходе из реактора находится в области 950–1100°C, а давление газов может достигать более 100 МПа [40]. В отличие от парового, автотермальный риформинг не требует подвода тепла, поскольку реакция экзотермическая, что позволяет упростить и удешевить автотермальные риформеры. Однако необходимость очистки выходящих газов все же увеличивает стоимость производства водорода и снижает КПД до 65–75% [46].

Следует отметить, что с точки зрения экологии получение водорода из природного углеводородного сырья мало чем отличается от его непосредственного сжигания. Если в последнем случае вредные выбросы в атмосферу появляются на стадии использования топлива, то в первом мы имеем те же выбросы, но на стадии изготовления водорода. Поэтому основными составляющими новых технологий производства водорода из природных ископаемых являются процессы улавливания

сопутствующих газов, в первую очередь  $\text{CO}_2$ . В этом плане перспективным представляется получение водорода парогазовой конверсией угля.

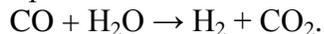
#### 3.1.1.4. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ПАРОГАЗОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ УГЛЯ

Водород можно получать из угля с помощью различных процессов газификации (например, в неподвижном, жидком слое или газификацией в потоке). На практике предпочтительны высокотемпературные процессы газификации в потоке, поскольку максимально увеличивают превращение угля в газ и, таким образом, позволяют избежать образования значительного количества легковоспламеняемого остатка смолы и фенолов [40].

Газификация угля обычно протекает при температурах 1200–1350 °С и описывается уравнением реакции [40–45]:



Реакция эндотермическая и требует подвода тепла извне, как и при риформинге природного газа. Образующийся СО затем может быть дополнительно конвертирован в водород при взаимодействии с водяным паром по реакции:



Исследованию процессов получения водорода из твердых топлив в настоящее время уделяется значительное внимание во всем мире, поскольку запасы угля огромные (по данным корпорации British Petroleum, в 2008 г. они составляли 826 млрд.т, в том числе в Украине 339 млрд.т [55]) и находятся во многих частях мира. Например, в США разрабатывается национальная программа “Водород из угля”, в которой указано, что внедрение водородных энерготехнологий в промышленность является прямым путем к сокращению эмиссии парниковых газов в окружающую среду и увеличению энергетической эффективности и экологической чистоты промышленного производства [56].

В Институте угольных энерготехнологий НАН Украины в рамках выполнения целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы водородной энергетики” выполнялись два проекта:

- Исследование процессов получения водорода из низкосортного украинского твердо топлива;
- Получение водорода из возобновляемого сырья: гетерогенно–каталитическая конверсия отходов древесины в синтез–газ с высоким содержанием водорода.

Установки парогазовой конверсии угля на сегодняшний день являются наиболее экологически чистыми и по сравнению с другими существующими твердотопливными энергоустановками отличаются повышенным кпд (39–44%). Недостатком их является относительно низкое содержание водорода в синтез–газе (обычно не выше 40% (об.)) [55]. Увеличить его (от 50 до 80% (об.)) можно путем применения новейших технологий паровой газификации угля с использованием технологий химических циклов, а повысить кпд выше 50% — с помощью ТЭ [57, 58]. Использование технологий химических циклов может обеспечить не только повышение содержания водорода в полученном газе, высокий кпд твердотопливных парогазовых установок, но и позволит удалять  $\text{CO}_2$

непосредственно в газификаторе или на выходе из него при высоких температурах [55].

Кроме того, совместное производство водорода и энергии на централизованных заводах с использованием технологий химических циклов с поглощением и консервированием углерода имеет потенциальные возможности производить рентабельный, не содержащий CO<sub>2</sub> водород [59, 60].

В настоящее время водород может быть получен парогазовой конверсией угля при стоимости поставки 2–2,5 долл./кг со снижением ее до 1,5 долл./кг в будущем [46].

### 3.1.2. РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ

#### 3.1.2.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Водород может быть получен также расщеплением воды с помощью таких процессов [40]:

- электролиз;
- фотоэлектролиз;
- высокотемпературное разложение;
- фотобиологические методы.

В настоящее время наиболее перспективной технологией получения водорода является стандартный электролиз, разлагающий воду на ее составляющие — водород и кислород при пропускании электрического тока:



Заряд, проходящий между двумя полюсами в воде, разрывает химическую связь между водородом и кислородом и расщепляет их на противоположно заряженные частицы (рис. 2). Из-за противоположных зарядов отрицательный полюс (катод) притягивает положительно заряженные частицы (с молекулами водорода), а положительный полюс (анод) — отрицательно заряженные частицы (с молекулами кислорода). Когда заряженные частицы достигают полюсов, то выделяющиеся газообразные H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> собираются отдельно. Для получения 1 кг H<sub>2</sub> расходуется около 53 кВт·ч электроэнергии при КПД электролизера 75% [61].

Наиболее привлекательными особенностями метода получения водорода электролизом воды является его экологическая чистота (при условии, что производство первичной энергии, используемой в процессе, не сопряжено с загрязнениями окружающей среды), возможность создания установок с большим диапазоном производительности (от нескольких литров до сотен кубических метров водорода в час), простота эксплуатации и удобство в работе, высокая чистота получаемого водорода и наличие ценного и чистого побочного продукта — газообразного кислорода.

В настоящее время разработаны три технологии электролитического производства водорода из воды [48, 51, 62, 63], отличающиеся типом используемого электролита (щелочные растворы, твердые полимерные электролитные мембраны, которые используются и в ТЭ с протонной мембраной) и условиями проведения электролиза (табл. 3). Разложение воды в электролизерах с различными электролитами происходит по несколько отличающимся реакциям.

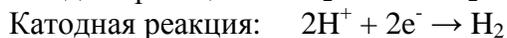
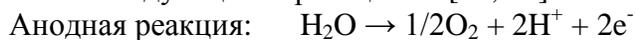
Таблица 3. Основные характеристики процессов получения водорода в различных электролизерах [23]

Тип электролизера, электролит	Температура электролиза, °С	Энергозатраты на 1 м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> кВт.ч	Особенности процесса	Производители
Воднощелочные (20–30%-ный р-р KOH, NaOH)	50–200	4–6	Производительность до 500 м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /ч, (P=0,1–5 МПа) Допустимый уровень нагрузки от 20 до 100 от номинальной производительности	ИМЕТ им. Байкова (Россия), The Electrolyzer Corp. (Канада); Morsko Hydro (Норвегия); De Nota (Италия); НПО “Уралхиммаш” (Россия) и др.
С твердым полимерным электролитом — протонно-ионная мембрана	80–200	4–6	Производительность до 100 м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /ч, (P=0,1–15 Мпа). Малые габариты, безопасность, возможность работать в нестационарных режимах, простота обслуживания, нет коррозионноактивных веществ. Но они в 5-7 раз дороже воднощелочных с аналогичными характеристиками	Proton Energy Systems, Inc. (Канада); Hamilton Standard (США); H-Tee (Германия); РНЦ “Водород” (Россия) и др.
С твердым оксидным электролитом — Zr–Y–керамика с кислородной ионной проводимостью	800–1000	3,5–4	Может работать только в стационарном режиме. Перспективны для получения электроэнергии в крупных стационарных установках	Экспериментальные и опытные образцы

В электролизере со щелочным электролитом протекают следующие химические реакции [62]:



В электролизере с полимерной протонно-ионной мембраной вода разлагается в соответствии со следующими реакциями [62, 64]:



Твердооксидные электролизеры в качестве электролита используют твердооксидные керамические материалы (обычно стабилизированный оксидом иттрия ZrO<sub>2</sub>). В таких электролизерах на катоде вода связывает электроны из внешней цепи с образованием водорода и отрицательно заряженных ионов кислорода, которые на аноде, отдавая электроны во внешнюю цепь, превращаются в газообразный кислород [64].

Следует отметить, что электролизеры с твердооксидными керамическими электролитами работают при высоких температурах (около 800–1000 °С), по сравнению с электролизерами с протоионной мембраной, которые функционируют при 80–200 °С, и щелочными, работающими при 50–200 °С. Это позволяет использовать в них тепло, выделяющееся при высоких температурах от других источников (включая и ядерную энергию), и тем самым снижать количество потребляемой при электролизе электроэнергии [65].

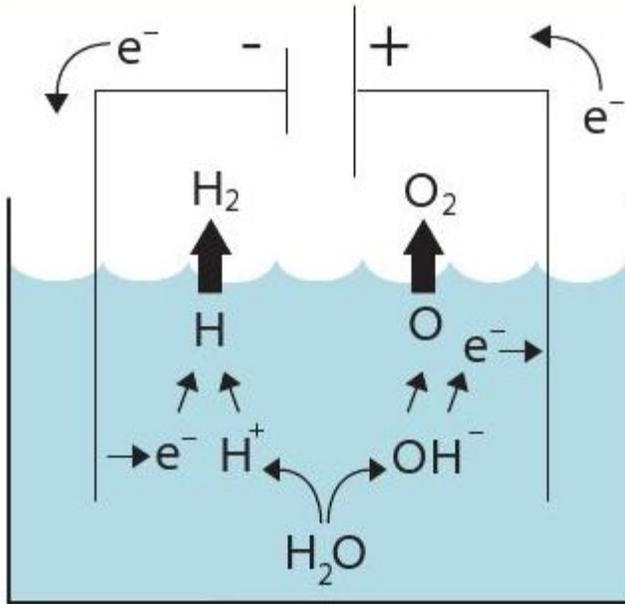


Рис.2. Схема процесса стандартного электролиза воды

Потери электроэнергии в процессе получения водорода электролизом воды относительно умеренные — кпд электролизеров средних размеров составляет 65%, а больших — 80–85%.

Стоимость получаемого электролизом водорода зависит от типа электролизера (и соответственно, от его кпд и капитальных затрат), а также от стоимости потребляемой электроэнергии, которая вносит основной вклад (70–90%) в стоимость электролитического водорода [48, 62]. В отличие от метода получения водорода из природного газа, с ростом производительности электролизной установки цена получаемого водорода существенно не снижается и основным фактором, определяющим конкурентноспособность электролизера, является эффективность его работы (кпд). В то же время при наличии дешевой электроэнергии (например, в “провальные” периоды ее потребления) электролитическое получение водорода может стать рентабельным [23]. В настоящее же время этот метод используется только на небольших заводах, которые производят 4000 м<sup>3</sup>/ч со стоимостью изготовления 2,4–3,6 долл./кг H<sub>2</sub>. Полагают, что высокая стоимость электролитического водорода ограничит его выход на рынки в ближайший и средний периоды.

Основное внимание в современных разработках технологий получения водорода электролизом воды следует направить на поиск новых электродных

материалов и электролитов, которые способны повышать эффективность процесса за счет снижения энергозатрат. Среди таких материалов особенно перспективными представляются наноструктурированные электродные материалы и катализаторы. Недавно были разработаны новые стеклоуглеродные материалы, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), наночастицами металлов (Ni, Pd) и УНТ с нанесенными на них наночастицами металлов (Ni, Co, Pd) [65]. Использование таких электродов позволяет снизить их поляризацию и тем самым повысить эффективность процесса получения водорода электролизом за счет уменьшения энергозатрат.

Применение нового катализатора QSI-Nano NiFe (tm), разработанного Dopp Stein Enterprises (DSE) и Quantum Sphere, Inc. (QSI), дало возможность примерно в 1000 раз увеличить удельную поверхность электродов благодаря уникальным физическим свойствам наночастиц [66, 67]. В настоящее время срок службы электродов, покрытых QSI-Nano NiFe (tm), превышает 1000 ч при жестких условиях электролиза (33%-ный раствор KOH, 1 А/см<sup>2</sup>). Кпд этого процесса в щелочном электролизере составляет 85% при обычных условиях работы, что делает этот процесс коммерчески перспективным в сравнении с методами получения водорода, основанными на природных ископаемых [67].

### 3.1.2.2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Как отмечалось ранее, основной проблемой при производстве водорода из воды стандартным электролизом является высокая стоимость используемой электроэнергии, поэтому необходимо разрабатывать такие технологии генерирования электроэнергии, которые позволили бы снизить ее стоимость, а, следовательно, и стоимость полученного водорода. К таким технологиям относятся, в первую очередь, технологии генерирования электричества из альтернативных источников энергии — солнца, ветра, гидротермальной энергии и др. Особенно перспективным представляется применение солнечной энергии, что позволит получать электричество и водород из полностью возобновляемых источников — воды и солнца. “Солнечный” водород не является энергией, но является химическим энергоносителем, который делает возможным свободное от потерь хранение и транспортировку с низкими потерями макроэкономически важных количеств вторичной энергии — теплоты и электричества. “Солнечный” водород открывает возможность для солнечной энергии стать предметом торговли на мировых энергетических рынках. Этот рынок может, таким образом, сохранить только в памяти то время, когда ископаемые углеводороды использовались в энергетике [63].

Количество солнечной энергии на Земле достаточное, чтобы поставлять человечеству в тысячи раз больше энергии, чем требуется. Однако поставки этой энергии или непостоянны, или неравномерно распределены на земном шаре. Обычно места, где потребление энергии человечеством самое большое, не являются местами с максимальным солнечным излучением. Если поставляемая обычно в дневное время солнечная энергия должна использоваться ночью или если она поставляется летом, а должна использоваться зимой, если солнечная энергия имеется в избытке в местах с небольшим спросом на нее, но нужна в местах с большим спросом на энергию, тогда физически невозможно удовлетворить

потребности в первичной энергии за счет солнечной энергии. В этом случае очень важным становится применение водорода, полученного с помощью солнечной энергии, в качестве чистого энергоносителя.

Солнечная энергия, накопленная в водороде, имеется в наличии в любое время и в любом месте на Земле, невзирая на то, когда и где было превращено солнечное излучение в энергию. “Солнечный” водород делает солнечную энергию хранимой и транспортируемой, но без отрицательного воздействия на окружающую среду. Он сочетает преимущества углеводородов (возможность хранения и транспортировки) с преимуществами солнечной энергии (экологическая приемлемость, возобновляемость и низкий риск) и является связующим звеном между допромышленной солнечной эрой, первой солнечной цивилизацией, которая использовала накопленную солнечную энергию в форме биомассы и гидроэнергетики, и эрой после природных ископаемых — второй солнечной цивилизацией, имеющей в своей основе водород как главный источник энергии. Теория водородной цивилизации (H<sub>2</sub>Ci) — новое видение будущего человечества, охватывающее все сферы жизни человечества [68–70]. Это единственный способ предотвратить глобальную климатическую и экологическую катастрофу и сохранить способность биосферы к поддержанию человеческого существования — стабильное развитие по направлению “Водородная энергетика > Водородная экономика > Водородная цивилизация”, которая является общественным идеалом, ставящим на первый план вопрос шекспировского Гамлета в мировом масштабе: “Быть или не быть человечеству: вот в чем вопрос” [70].

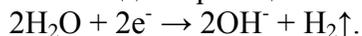
Концепция водородной цивилизации является уже вполне сформировавшимся “зародышем” для осмысления конкретными науками будущего исторического развития человечества. Причем этот “зародыш” уже прошел свое собственное историческое развитие. В своих истоках (XIX век) он восходит к фантастической для того времени идее Жюль Верна (роман “Таинственный остров”, 1874 г.) о возможности в будущем отапливаться водородом. Далее эта идея во второй половине XX века возродилась на новом уровне уже как очень смелая научно-техническая гипотеза (70-е годы). Затем на этой базе сформировалась жизнеспособная концепция экологически чистой водородной энергетике, стало формироваться мировое водородное движение (80-е годы). В 90-е годы началась коммерциализация водородной техники и технологий и наступил этап развития и вхождения в жизнь водородной экономики. Наконец, уже в начале нынешнего века исходная идея Жюль Верна получила свою завершенность в концепции водородной цивилизации будущего, в которой заложен прошедший историческое развитие человеческий идеал — сохранить Землю и биосферу в благоприятном для жизни состоянии. Полагают, что развитие этого нового исторического этапа будет поддерживаться все более и более широким прямым использованием энергии Солнца (и его производных) при производстве водорода для энергетического обеспечения человечества [71].

При фотоэлектрохимическом расщеплении воды из анода, обычно представляющего собой полупроводниковое соединение, под воздействием света на границе с электролитом генерируются электронно-дырочные пары, которые стимулируют протекание реакций окисления и восстановления воды, результатом которых является разложение воды на водород и кислород. Первую такую

фотоэлектрохимическую ячейку, состоящую из полупроводникового  $\text{TiO}_2$ -фотоанода и Pt-катода, соединенных между собой и помещенных в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , описали Фудзисима и Хонда в 1972 г. [72]. Получаемый этим способом водород более дешевый, чем тот, который изготавливают с использованием твердотельных солнечных элементов и электролизера. Однако до сих пор не удалось реализовать этот процесс с эффективностью, достаточной для промышленного получения водорода этим способом (кпд  $\approx 10\%$ ) [72].

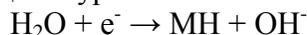
Для повышения эффективности выделения “солнечного” водорода из воды с использованием полупроводниковых фотоэлектродов в настоящее время проводятся исследования двухфазных и гетерофазных структур и композитов с разной шириной запрещенной зоны и разнотипных полупроводниковых структур, а также модифицированных оксидов металлов, допированных как металлическими, так и неметаллическими примесями [63, 73, 74].

Известно, что в процессе фотоэлектролиза для получения водорода воду не нужно полностью разлагать на водород и кислород, поскольку кислород не всегда является необходимым продуктом реакции. Для получения водорода достаточно обеспечить протекание катодной реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}$ :



Свободные электроны, которые нужны при протекании этой реакции, можно получить не в анодной реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}$ , а в других реакциях, например, в реакции окисления сульфид-ионов или других веществ [75]. Благодаря этому в качестве фотоанода можно использовать не широкозонные полупроводниковые оксиды металлов с шириной запрещенной зоны от 2,7 до 3,2 эВ, которые традиционно используются для разложения  $\text{H}_2\text{O}$ , а соединения с меньшей шириной запрещенной зоны, которые хорошо поглощают свет (например,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{SnS}$  и др.). Теоретически это позволяет в несколько раз увеличить эффективность превращения солнечной энергии в энергию водорода [72]. Подтверждением этого служит эффективный фотоэлектрод, предложенный в [76]. Новая система состоит из золотого электрода, покрытого слоем наночастиц фосфида индия  $\text{InP}$ , в который введен комплекс  $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{CO})_6$ . Если опустить эту электрокаталитическую систему в воду и облучить видимым светом при пропускании относительно небольшого тока, то она производит водород с кпд 60%. Новая система состоит исключительно из неорганических веществ, фотокаталитические электроды эффективные, дешевые и не содержат токсичных тяжелых металлов. Полагают [77], что этот метод может стать перспективным альтернативным методом промышленного производства водорода.

Главной особенностью фотоэлектрохимических систем является возможность аккумулировать “солнечный” водород на катоде, минуя стадию получения газообразного водорода. Для этой цели перспективным является использование в качестве катада сплавов, которые могут образовывать соединения с водородом — металлгидридов (МН). Преимуществом таких сплавов является то, что протекание реакции переноса заряда по уравнению:



и дальнейшее поглощение водорода реализуется большими скоростями, чем выделение водорода на Pt-электроде, и поэтому для реализации общего электрохимического процесса требуется более низкое перенапряжение. К тому же

металлогидриды МН являются перспективными материалами для хранения водорода, поэтому их применение позволяет запастись водород сразу в удобной технологической форме. Фотоэлектрические системы, в которых можно использовать полупроводниковые аноды, чувствительные к видимому спектру солнечного света, и катоды, которые эффективно поглощают водород, представляют собой новое направление в создании систем для получения и аккумулирования “солнечного” водорода [72].

Стоимость производства водорода при фотоэлектрохимическом разложении воды выше, чем при использовании большинства других методов и изменяется в зависимости от того, соединена ли фотоэлектрическая станция с электросетью (41,7 долл./ГДж) или является автономной (51–166 долл./ГДж) [78–80]. Кроме того, стоимость получаемого водорода зависит от стоимости фотоэлектрических систем и электролизеров и при снижении их стоимости может достигнуть 6,39–25,84 долл./кгH<sub>2</sub> [62].

Стоимость производства водорода с помощью ветровой энергии изменяется в зависимости от того, соединены ли электролизеры с ветряными мельницами (34,0 долл./ГДж) или с изолированными системами (75,2 долл./ГДж) [81]. При использовании для электролиза воды источников гидроэнергетики стоимость получаемого водорода находится в области 45–66 долл./ГДж [43, 78].

Исследования, относящиеся к получению водорода с использованием геотермальной энергии и энергии отливов и приливов, предсказывают высокую его стоимость — 75,7 и 53,4 долл./ГДж, соответственно [43, 78].

Среди способов получения водорода с использованием ядерной энергии наиболее перспективной для крупномасштабного производства представляется термическая конверсия воды. Полагают, что стоимость поставки получаемого этим способом водорода составит 2,33 долл./кг [62].

### 3.1.2.3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ

Для генерирования значительных количеств водорода прямым термолизом воды по реакции: 
$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$$
 требуются температуры — выше 2500 °С и эффективные методы разделения образующихся водорода и кислорода, чтобы избежать их рекомбинации [29, 45].

Решить проблему разделения водорода и кислорода и оперировать при относительно умеренных температурах можно с помощью термохимических циклов [40, 45, 46] или термохимических гибридных процессов термического разложения воды [29, 45], используя тепло от ядерных реакторов и других источников, например, от солнечных коллекторов [77].

В термохимическом процессе получения водорода из воды используется цикл реакций с химически активными соединениями, например, йода и брома, которые протекают при высоких температурах. Предложено более 100 видов химических циклов, включающих системы на основе ZnO/Zn, работающие при 1500 °С [82], сера — иод при 850 °С [83], бромид кальция при 750 °С [84], хлорид меди при 550 °С [13] и др.

Среди этих циклов наиболее многообещающим процессом для термохимического производства водорода является расщепление воды с помощью цикла сера—иод, предложенное в середине 1970 гг. фирмой General Atomics. В

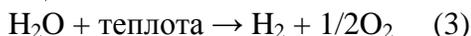
этой системе вода связывается с  $\text{SO}_2$  с иодом ( $\text{I}_2$ ) с образованием серной кислоты и иодида водорода (HI):



При подводе тепла от ядерного реактора при 800–1000 °С серная кислота разлагается на воду,  $\text{SO}_2$  и кислород, а HI превращается в водород и иод:



Суммарная реакция:

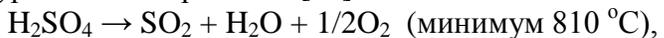


Иод и  $\text{SO}_2$  повторно используются в реакции (1), а кислород выпускается или собирается для промышленного использования.

S—I цикл может быть соединен с модулярным высокотемпературным реактором с несколькими рабочими температурами. В современных конструкциях реакторов максимальная рабочая температура может составлять  $\approx 827$  °С [47].

По оценкам, стоимость производства водорода в этой системе должна быть ниже 1,30 долл./кг (59,15 долл./ГДж), если при расчетах принять, что общие капитальные затраты для теплового ядерного реактора составляют 686 долл./кВт, а для завода по производству водорода 315 долл./кВт при кпд системы 50% [85]. По другим оценкам, стоимость производства водорода с помощью этого цикла неопределенная, но, как полагают, может составлять примерно 60% от стоимости производства электролизом воды [86].

Термохимический гибридный процесс является комбинированным циклическим процессом, включающим термохимические и электролитические реакции расщепления воды и открывающим возможность протекания низкотемпературных реакций при использовании электричества [47]. Источниками первичной энергии могут быть современные ядерные реакторы или концентраторы солнечной энергии. Крупномасштабное производство водорода на основе гибридного термохимического процесса может внести основной вклад в удовлетворение потребностей водородной экономики [87]. Гибридный S—I цикл, известный как Westinhouse Cycle или как Ispra Mark II Cycle, включает такую же высокотемпературную реакцию, как и в цикле S—I, и заканчивается электрохимическим окислением  $\text{SO}_2$  до серной кислоты. Этот цикл описывается следующими уравнениями реакций [88]:

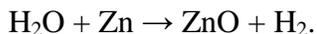


Суммарная реакция:



Кпд гибридного S — I цикла составляет 48.8% [85].

Весьма перспективным представляется получение водорода расщеплением воды с использованием термохимического цикла ZnO/Zn [82]. При взаимодействии с водой кислород в этом цикле связывается с цинком, высвобождая водород:



Реакция протекает при относительно невысокой температуре (350 °С). Основной проблемой является то, что современное промышленное производство чистого цинка из оксида ZnO и электролизом, и плавкой характеризуется потреблением большого количества энергии, поскольку протекает при высоких

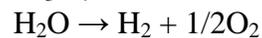
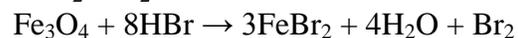
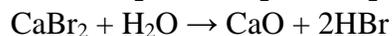
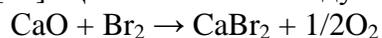
температурах (обычно 1750 °С). Добавки небольшого количества углерода в виде угля позволяют снизить температуру получения цинка до 1200 °С.

В будущем предполагается использовать в качестве источника энергии солнечную энергию, а уголь полностью заменить биомассой и таким образом сделать весь процесс экологически чистым, не выделяющим загрязнений. Кроме того, основным материалом требующимся для процесса, является недорогой ZnO, который почти полностью рециклируется в конце процесса.

Другим важным преимуществом этого метода является то, что водород может быть получен на месте там, где он требуется, например, на локальных заправочных станциях, вместо транспортировки больших количеств этого взрывоопасного продукта на большие расстояния, подвозя на грузовиках безопасный порошок цинка, где его можно подвергнуть относительно простой обработке водяным паром с получением водорода.

Однако из-за отсутствия развитой водородной инфраструктуры в настоящее время почти нет ни водородных заправочных станций, ни автомобилей, работающих на водороде. Все это препятствует развитию и внедрению в промышленность такого простого и экономически эффективного метода производства водорода [82].

Одним из наиболее изученных в мире термохимических циклов для производства водорода является процесс УТ-3 (Ca—Br—Fe-цикл). В его основе лежат две пары химических реакций: первая обеспечивает образование бромистоводородной кислоты с выделением кислорода, а вторая — восстановление воды бромидом [83]. Цикл включает следующие четыре реакции газ–твердое:



Кинетически самой медленной среди четырех реакций является реакция взаимодействия CaBr<sub>2</sub> с водой и, таким образом, она является лимитирующей скоростью этого процесса. Поскольку необходимо, чтобы для непрерывной работы цикла все реакции протекали при одинаковой скорости, то медленная скорость гидролиза бромида кальция неблагоприятно влияет на эффективность всего процесса. Другой нежелательной особенностью цикла УТ-3 является то, что процесс типа газ–твердое состоит из двух пар реакций гидролиза (эндотермические) и восстановления брома (экзотермические), которые протекают в четырех типах реакторов, поэтому требуются дальнейшие усовершенствования этого процесса, т.к. КПД его составляет всего 40–50% [84].

### 3.1.3. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ БИОМАССЫ

Биомасса, главным образом в виде древесины, является самой старой формой энергии, используемой человечеством. Традиционно биомасса может быть использована прямым сжиганием, и этот процесс все еще широко используется в некоторых регионах мира. Наиболее важными источниками для получения энергии из биомассы являются древесина и отходы деревообрабатывающей промышленности, сельскохозяйственные зерновые культуры и отходы после их

переработки, городские твердые отходы, отходы от переработки пищевых продуктов, водоросли и др.

Биомасса особенно привлекательна для производства водорода. Во-первых биомасса является одним из вариантов использования возобновляемых ресурсов, которые могут быть получены в больших количествах. По оценкам The International Institute for Applied Systems Analysis, мировой потенциал биомассы в настоящее время оценивается примерно в 250 млрд. ГДж с увеличением его до 350 млрд. ГДж в 2050 г. [62]. Эти значения сравнимы с использованием ископаемых топлив в настоящее время в мире на уровне примерно 300 млрд. ГДж и проектируемым мировым спросом на неэлектрическое топливо на уровне около 286 млрд. ГДж в 2025 г. и 289 млрд. ГДж в 2050 г. [62].

Во-вторых биомасса является субстанцией, состоящей из органических компонентов, первоначально полученной при абсорбции диоксида углерода из атмосферы в процессе фотосинтеза растениями. Поскольку первоначальные разновидности биомассы воспроизводимы, это позволяет реализовывать в атмосфере круговорот  $\text{CO}_2$  и других форм углерода, которые мы используем в виде энергии или материалов. Поскольку концентрация  $\text{CO}_2$  в этом круговороте в атмосфере остается теоретически постоянной, то можно ожидать, что биомасса станет одним из ключевых источников возобновляемой энергии в будущем [90].

В-третьих, в отличие от некоторых возобновляемых ресурсов для производства водорода, которые ограничены географическими местонахождениями, биомасса относительно широко распространены по всему миру.

В-четвертых, в дополнение к отходящему теплу при производстве водорода из биомассы можно также получать ценные побочные продукты, такие как адгезивы, сажу, активированный уголь, полимеры, удобрения, этанол, различные кислоты, дизтопливо Фишера–Тропша, парафины, метанол.

Энергия и ресурсы из биомассы могут внести значительный вклад в растущий спрос на них в будущем.

Процессы получения водорода из биомассы можно разделить на две группы: термохимические и биохимические.

К термохимическим процессам относятся пиролиз, газификация, паровая газификация, паровой риформинг биомасел и газификация с использованием сверхкритической воды.

К биологическим процессам относятся прямой и непрямой биофотосинтез, биологическая обратимая реакция вода — газ, фотоферментация в темноте [91, 92].

### 3.1.3.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ИЗ БИОМАССЫ

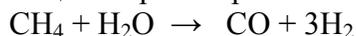
#### 3.1.3.1.1. ПИРОЛИЗ БИОМАССЫ

Пиролиз — это нагревание биомассы при температуре 650–800 К и давлении 0.1–0.5 Мпа в отсутствие воздуха. В результате этого процесса образуются жидкие и твердые продукты [92]. Газообразные продукты включают  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и другие газы, в зависимости от природы подвергаемой пиролизу биомассы. Жидкие продукты включают смолу и ~~масло~~ некоторые остаются в жидкой форме при комнатной температуре. Твердые продукты в основном состоят из

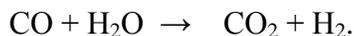
легковоспламеняемых остатков ректификации угля, почти чистого углерода и некоторых других инертных веществ.

Хотя процессы пиролиза биомассы предназначены главным образом для производства биотоплива, но при пиролизе при высокой температуре и времени, достаточном для устойчивости летучей фазы, также может быть получен и водород по реакции: биомасса + теплота  $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} +$  другие продукты.

Метан и пары других получаемых углеводородов затем могут быть конвертированы с помощью пара с образованием водорода:



с последующим увеличением его количества за счет реакции CO с водой:



Для производства водорода могут быть использованы также жидкие продукты пиролиза. Исходя из растворимости в воде, они могут быть разделены на 2 фракции: растворимая в воде фракция применяется для получения водорода, в то время как нерастворимая фракция — для изготовления адгезивов [93].

При получении водорода пиролизом биомассы благоприятными являются высокие температура и скорость нагрева и продолжительное время устойчивости летучей фазы. Эти параметры можно регулировать выбором соответствующих типов реакторов и способов теплопереноса, таких как конвекционный перенос газ–твердое и твердое–твердое [94].

В последние годы для производства водорода начали использовать отходы сельскохозяйственного производства [95], кожуру земляных орехов [93], мелкозернистые отходы, такие как пластики, отработанные горюче-смазочные материалы, смеси биомассы и синтетических полимеров [96] и рапса [97].

Схема процесса пиролиза показана на рис.3.

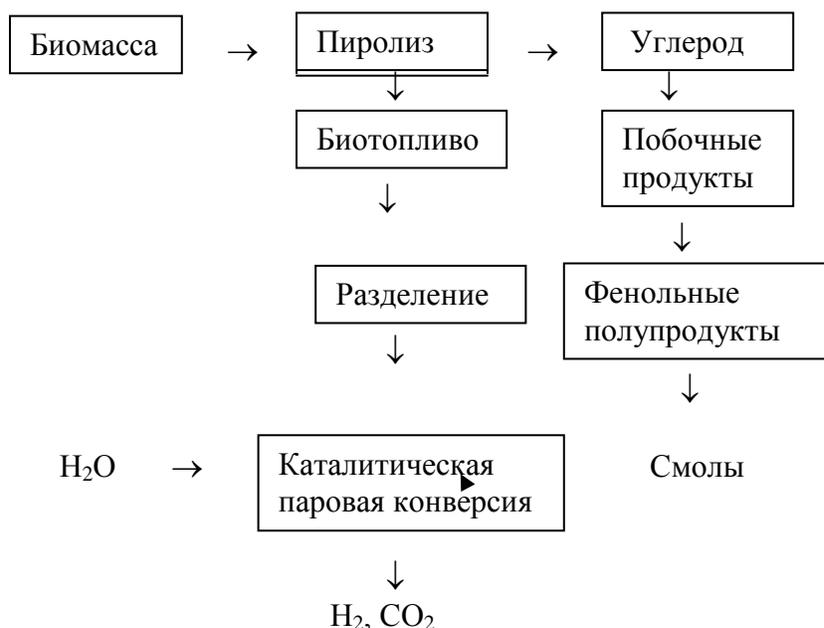


Рис.3. Получение  $\text{H}_2$  пиролизом биомассы [93].

Экспериментальные исследования показали, что если применять Ni–катализатор, то максимальный выход водорода при пиролизе может достигать 90%.

С дополнительной конверсией водяным паром и использованием реакции взаимодействия CO с водой выход водорода может быть значительно увеличен [93].

Оценено [98], что стоимость производства водорода пиролизом биомассы находится в области 8,86–15,52 долл./ГДж, в зависимости от размера оборудования и типа биомассы.

### 3.1.3.1.2. ГАЗИФИКАЦИЯ БИОМАССЫ

Газификация — это термическая обработка биомассы, которая приводит к образованию большого количества газообразных продуктов и небольших количеств смолы и золы. Этот процесс во многом похож на газификацию угля и протекает в области температур 950–1500 К [99, 100].

В отличие от пиролиза, газификация биомассы осуществляется в присутствии кислорода или воздуха. В результате этого процесса образуется большое количество газообразных продуктов и небольшое количество смолы и золы. Этот процесс конверсии биомассы может быть описан следующей реакцией [91, 92]:

биомасса + теплота + пар  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + CO + CO<sub>2</sub> + легкие и тяжелые углеводороды + легковоспламеняемый остаток от ректификации угля.

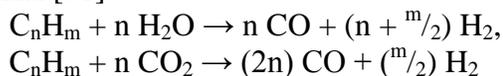
Газификацию можно рассматривать как вид пиролиза, но она протекает при более высоких температурах, чтобы оптимизировать производство газообразной фазы, в то время как пиролиз направлен на получение биомасел. Полученные при газификации газообразные продукты затем подвергаются конверсии водяным паром с образованием водорода, количество которого может быть увеличено за счет реакции CO + H<sub>2</sub>O, как описано ранее.

Состав газообразных продуктов очень сильно зависит от процесса газификации и условий его проведения, газифицирующего агента, состава сырья и типа реактора [101–102]. Большинство применяемых на практике систем включают газификаторы с неподвижным (восходящим или нисходящим) или претворенным слоем, а также газификаторы, работающие в потоке. Так, при использовании газификатора с кипящим слоем и соответствующим катализатором можно достичь производства водорода до 60% [92].

Технологии газификации дают возможность конвертировать возобновляемую биомассу в топливный или синтетический газы. Синтетический газ (син-газ) содержит в основном H<sub>2</sub> и CO и самой большой областью его применения является производство водорода [91].

Биомасса может быть конвертирована в син-газ с помощью некаталитических процессов и паровой газификацией, которая является многообещающей технологией термохимического производства водорода из биомассы.

Паровой риформинг и так называемый сухой CO<sub>2</sub>-риформинг протекают по следующим реакциям [91].



и обычно активируются при использовании катализаторов, в качестве которых используют доломит, соединения на основе Ni, оксиды щелочных металлов [92]. Выход водорода при паровой газификации увеличивается с повышением отношения вода — образец (W/S) и температуры процесса [45, 102]. Так, выход

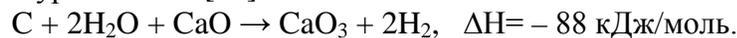
водорода при паровой газификации початков кукурузы увеличивается от 29 до 45% для  $W/S = 1$  и от 29 до 47% для  $W/S = 2$  при увеличении температуры процесса от 975 до 1225 К [103].

Одной из основных проблем при газификации биомассы является борьба с образованием смолы, которая может образовывать аэрозоли и полимеризоваться с получением более сложной структуры, которые являются неблагоприятными факторами при производстве водорода паровым риформингом биомассы. В настоящее время существуют три метода для сведения к минимуму образование смолы: 1) выбор подходящего типа газификатора; 2) надлежащий контроль рабочих параметров процесса газификации; 3) добавки/катализаторы. Смола может быть термически разложена при температурах выше 1273 К. Применение некоторых добавок (доломит, оливин, древесный уголь) также способствует восстановлению смолы. Так, при использовании доломита может быть достигнуто 100%-ное ее удаление [104]. Катализаторы не только снижают содержание смолы, но также улучшают качество газообразного продукта и эффективность конверсии [92].

Другой проблемой при газификации биомассы является образование золы, которая может вызывать спекание, отшлаковывание, агломерацию. Чтобы снизить этот процесс внутри реактора, использовали фракционирование и выщелачивание [105].

Традиционный процесс газификации применим к биомассе, содержание влаги в которой менее 35% [106]. Если же биомасса содержит большое количество влаги, то для ее газификации разработан новый метод HyPr-RING (Hydrogen Production Integrated Novel Gasification), который объединяет в одном реакторе реакции углеводород-вода, CO-вода и абсорбцию  $CO_2$  и других примесей в условиях докритической и суперкритической воды ( $T > 347$  °C,  $P > 22$  МПа [107–111]).

Разложение отходов биомассы при гидротермальных условиях включает гидролиз, растворение, пиролиз, и все же предпочтительными являются разложение и газификация. Процесс при гидротермальных условиях имеет не только сходство с другими методами, но также и значительные различия вследствие присутствия воды как реагента, реакционной среды и катализатора. Хотя подробные пути химической реакции с хорошо установленными простыми стадиями процесса не могут описать разложение биомассы в докритической и суперкритической воде, все же полагают, что основная реакция газификации может быть описана уравнением [92]:



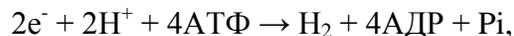
Реакция эта экзотермическая и конверсия биомассы при этом может достигать >99% с довольно высоким выходом водорода (>50% (об.)) при относительно низких температурах (923–973 К) в присутствии подходящего катализатора [90, 92, 108]. И хотя газификация биомассы в докритической и сверхкритической воде все еще находится на ранней стадии разработки, она уже сейчас показывает свою экономическую конкурентоспособность с другими методами производства водорода. Оценено [112], что стоимость водорода, полученного газификацией биомассы в субкритической воде, в настоящее время составляет 3 долл./ГДж (0,35 долл./кг  $H_2$ ).

Производство водорода из биомассы с помощью термохимических процессов уже сейчас привлекательно с экономической точки зрения, несмотря на то, что требуются методы его отделения и очистки от других, одновременно образующихся продуктов, что связано с дополнительными затратами. Ожидают, что термохимические процессы конверсии биомассы, особенно недавно разработанные новые методы, в ближайшем будущем будут доступными для крупномасштабного производства водорода [92].

### 3.1.3.2. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

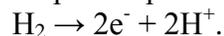
Биохимическое производство водорода (биоводорода), как побочного продукта метаболизма микроорганизмов, является сравнительно новой областью технологических разработок, которая открывает новые потенциальные возможности для получения водорода из возобновляемых ресурсов, что может внести значительный вклад в будущее развитие приемлемой водородной экономики [91].

Производство биоводорода можно разделить на несколько групп: 1) прямой биофотоллиз; 2) непрямой биофотоллиз; 3) биологическое смещение реакции газ — вода; 4) ферментация [113]. Все процессы контролируются производящими водород ферментами, такими как гидрогеназа и нитрогеназа. Нитрогеназа способна использовать аденозинтрифосфат магния (MgATФ) и электроны, чтобы восстановить множество субстратов (включая протоны). Эта химическая реакция приводит к получению водорода системой на основе нитрогеназы по уравнению [114]:



где АДР и Р<sub>і</sub> относятся к аденозиндифосфату и неорганическому фосфату, соответственно.

Гидрогеназы существуют в большинстве фотосинтетических микроорганизмов и могут быть классифицированы на 2 группы: 1) поглощающие гидрогеназы и 2) обратимые гидрогеназы. Поглощающие гидрогеназы (NiFe и NiFeSe гидрогеназы) действуют как катализаторы потребления водорода:



Обратимые гидрогеназы способны как производить, так и потреблять водород, в зависимости от условий реакции:



#### 3.1.3.2.1. ПРЯМОЙ БИОФОТОЛИЗ

Прямой биофотоллиз производства водорода — это биологический процесс, использующий фотосинтетические системы микроводорослей, чтобы превратить солнечную энергию в химическую энергию в форме водорода [114].



Для процесса фотосинтеза важны две фотосинтетические системы: 1) фотосистема I (PSI), производящая восстановитель для CO<sub>2</sub>, и 2) фотосистема II (PSII) расщепления воды и выделения кислорода. В биофотолитическом процессе два протона от воды могут или восстанавливать CO<sub>2</sub> с помощью PSI, или образовывать водород в присутствии гидрогеназы. Поскольку в зеленых растениях

нет гидрогеназы, то в них имеет место только восстановление  $\text{CO}_2$ . Напротив, микроводоросли, такие как зеленая и *Cyanobacteria* (сине-зеленая), содержат гидрогеназу и, таким образом, способны производить водород. В этом процессе электроны, генерируемые при абсорбции световой энергии системой PSII, переносятся к ферредоксину (Fd) при использовании солнечной энергии, абсорбированной PSI, чтобы производить водород.

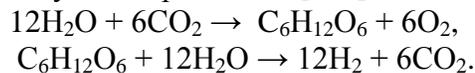
Поскольку гидрогеназа чувствительна к кислороду, необходимо поддерживать его содержание на низком уровне ( $< 0,1\%$ ), чтобы производство водорода было продолжительным [115]. Производительность этого процесса низкая, ее можно повысить при использовании мутантов, выделенных из микроводорослей, имеющих хорошую переносимость по отношению к кислороду.

Оценено [116], что стоимость водорода, полученная прямым биофотосинтезом, должна быть равной 20 долл./ГДж при условии, что капиталовложения составляют 60 долл./ $\text{м}^2$  при общем КПД конверсии солнечной энергии 10%.

#### 3.1.3.2.2. НЕПРЯМОЙ БИОФОТОСИНТЕЗ

Согласно авторов работы [117], концепция непрямого биофотолиза включает следующие 4 стадии: 1) производство биомассы фотосинтезом; 2) концентрирование биомассы; 3) анаэробная глубокая ферментация, дающая 4 моля  $\text{H}_2$ /моль глюкозы в клетке водоросли, наряду с 2 молями ацетата; 4) конверсия двух молей ацетата в водород.

В типичном непрямом биофотосинтезе используются цианобактерии, чтобы получить водород по следующим реакциям [113]:

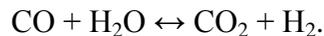


Скорость производства водорода непрямым биофотолизом сравнима со скоростью производства на основе гидрогеназы с помощью зеленых водорослей. Стоимость получаемого водорода оценивается в 10 долл./ГДж  $\text{H}_2$  [115].

Однако следует подчеркнуть, что технология непрямого биофотолиза все еще находится на стадии активного исследования и разработки.

#### 3.1.3.2.3. БИОЛОГИЧЕСКИЙ СДВИГ РЕАКЦИИ ВОДА — ГАЗ

Некоторые фотогетеротропные бактерии, такие как *Rhodospirillum rubrum*, могут существовать в темноте, используя в качестве единственного источника углерода моноокись углерода CO, чтобы генерировать аденозинтрифосфат при объединении окисления CO с восстановлением  $\text{H}^+$  до водорода [117]:



В равновесии преобладающими продуктами являются  $\text{CO}_2$  и водород, поэтому этот процесс является благоприятным для производства водорода.

В анаэробных условиях моноокись углерода вызывает синтез нескольких протеинов, включая CO дегидрогеназу, Fe-S протеин и CO-толерантную гидрогеназу. Электроны, полученные от окисления CO, переносятся Fe-S протеином к гидрогеназе для производства водорода [118].

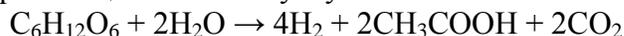
При сравнении биологического сдвига реакции CO — газ с традиционными реакциями оказалось [119], что биологический сдвиг становится экономически

конкурентноспособным, когда концентрация метана ниже 3%. Стоимость производства водорода, полученного биологическим сдвигом реакции вода — газ, находится в области от 1,75 долл./кг (14,6 долл./ГДж) до ~2,25 долл./кг (18,8 долл./ГДж) при концентрации метана между 1 и 10%. Это ниже, чем для термохимических процессов сдвига реакции вода — газ из-за исключения из системы риформира и связанного с ним оборудования.

#### 3.1.3.2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ФЕРМЕНТАЦИЕЙ

Водород может быть получен ферментацией богатых на углеводы веществ (например, глюкозы, крахмала и др.) с помощью анаэробных бактерий при температурах от 30 до 80 °С и атмосферном давлении, особенно в условиях темноты [91, 120].

В отличие от процесса биофотоллиза, в котором получается только водород, продуктами ферментации являются, главным образом, водород и CO<sub>2</sub>, наряду с другими газами, такими как CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, в зависимости от реакции процесса и используемого материала. На количество получаемого водорода оказывают влияние направление ферментации и жидкие конечные продукты. Так, при использовании глюкозы получается 4 моля H<sub>2</sub>/моль глюкозы, когда конечным продуктом ферментации является уксусная кислота:



Если же конечным продуктом ферментации является эфир масляной кислоты, то получается 2 моля H<sub>2</sub>/моль глюкозы:



Однако на практике обычно не получается 4 моля H<sub>2</sub>/моль глюкозы, так как продукты ферментации содержат и уксусную кислоту, и эфир масляной кислоты [121].

Количество производимого ферментацией в темноте водорода зависит от pH среды, времени гидравлического удерживания и парциального давления газа. Для оптимального выхода водорода pH нужно поддерживать в области 5–6 [91].

Источниками сырья для ферментативного производства водорода, кроме чистого сахара и промышленного сырья, такого как отходы сельскохозяйственного и пищевого производств, могут быть и твердые органические отходы, включая городские и сельскохозяйственные отходы и осадки из сточных вод. Однако непрерывное производство водорода из этих источников имеет ряд недостатков, одним из которых является низкий выход водорода, в настоящее время реализованный с использованием ферментации даже простейших сахаров [122]. Комбинированием темновой и фотоферментации в двухстадийной гибридной системе можно увеличить выход водорода в два раза. Анаэробные бактерии разлагают глюкозу или крахмал с помощью ацетатного ферментативного метаболизма на первой стадии и фотосинтетического бактериального конвертирования полученного ацетата с образованием водорода на второй стадии [123].

Уникальные особенности, такие как мягкие условия ферментации (температура в пределах от 30 до 80 °С и атмосферное давление), относительно высокий выход водорода, привлекательная стоимость производства (примерно 2 долл./кг H<sub>2</sub>) открывают широкие потенциальные возможности для применения этого процесса

для мобильных применений. При усовершенствовании технологии и интегрировании с топливными элементами эта технология также решает сложные задачи, связанные с накоплением водорода, его распределением и инфраструктурой в водородной энергетике [120].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Основные методы производства водорода из различных источников энергии представлены на рис. 4.

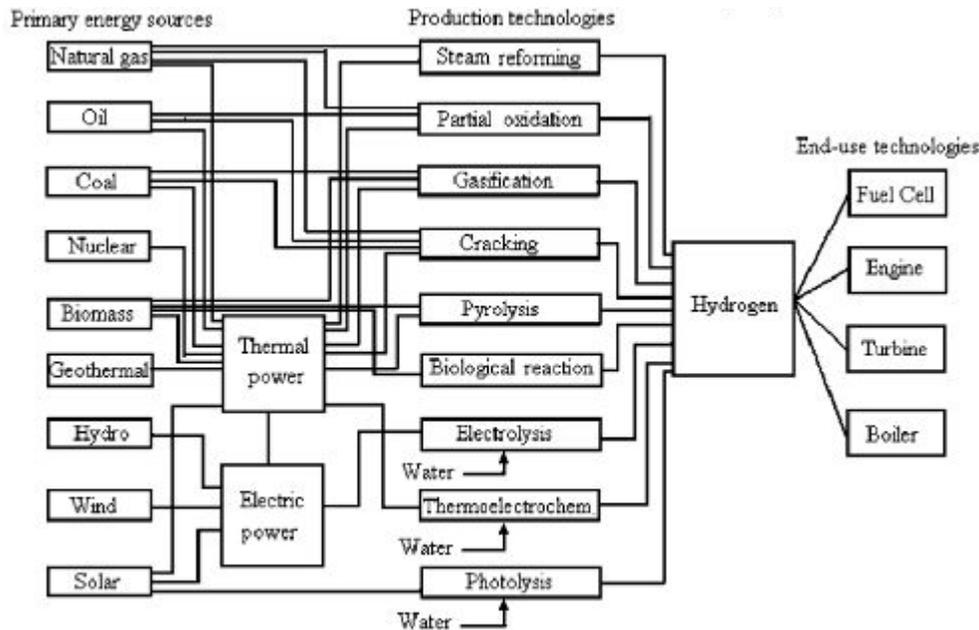


Рис.4. Основные альтернативные методы производства водорода из источников энергии.

В промышленных масштабах в настоящее время используются только паровая конверсия природного газа, газификация угля и электролиз воды. Паровая конверсия природного газа является самым дешевым методом и среди всех других методов производства водорода из ископаемых топлив имеет самое низкое выделение  $\text{CO}_2$ . Электролиз воды является более дорогим процессом и применяется только для получения водорода высокой чистоты. При предполагаемом увеличении стоимости природного газа газификация угля станет альтернативным методом производства водорода примерно с 2030 г.

Газификация и пиролиз биомассы для получения водорода в настоящее время все еще находятся на стадии исследований и разработок, но ожидают, что в ближайшее десятилетие эти технологии станут альтернативными технологиями для поставок водорода из возобновляемых ресурсов. Согласно долгосрочному прогнозу International Energy Agency (IEA) (см.табл. 4), водород, полученный газификацией биомассы, станет вполне конкурентноспособным по стоимости с водородом, полученным из ископаемого сырья с поглощением и захоронением углерода, и с самой низкой стоимостью среди всех методов получения водорода из возобновляемых источников.

Газификация биомассы открывает самый легкий и наиболее экономически выгодный путь для производства возобновляемого водорода. Полагают, что эта технология в будущем станет доминирующей [125].

Получение водорода с помощью возобновляемой энергии (ветровой, солнечной, гидротермальной и др.) является экономически выгодным в странах с большими ресурсами возобновляемой энергии на базе или при отсутствии природных ископаемых, для отдаленных и малонаселенных регионов (например, островов) или для накопления избытка электроэнергии от прерывистой возобновляемой энергии.

Таблица 4. Стоимость водорода, полученного различными методами, применяемая в долгосрочном прогнозе IEA [124]

Метод получения водорода	Цена сырья	Стоимость сырья, долл./ГДж H <sub>2</sub>	Производственные затраты, долл./ГДж H <sub>2</sub>	Транспортировка, долл./ГДж H <sub>2</sub>	Заправка, долл./ГДж H <sub>2</sub>	Общая стоимость, долл./ГДж H <sub>2</sub>
Конверсия природного газа с CCS <sup>*)</sup>	3–5 долл./ГДж	3,8–6,3	1,2–2,7	2	5–7	12–18
Газификация угля с CCS <sup>*)</sup>	1–2 долл./ГДж	1,3–2,7	4,7–6,3	2	5–7	13–18
Газификация биомассы	2–5 долл./ГДж	2,9–7,1	5–6	2–5	5–7	14–25
Электролиз с помощью энергии ветра с моря	3–4 цента/кВт·ч	9,8–13,1	5	2–5	5–7	22–30
Электролиз с помощью энергии ветра с берега	4–5,5 цента/кВт·ч	13,1–18,0	5	2–5	5–7	27–37
Электролиз с помощью солнечной и термической энергии	6–8 цента/кВт·ч	19,6–26,1	5	2–5	5–7	32–42
Электролиз с помощью энергии солнечных батарей	12–20 центов/кВт·ч	39,2–65,4	5	2–5	5–7	52–82
Электролиз с помощью ядерной энергии	2,5–3,5 центов/кВт·ч	8,2–11,4	5	2	5–7	20–27

Примечание: CCS – поглощение и консервирование CO<sub>2</sub>.

Несомненно, что в отдаленном будущем водород нужно производить с помощью процессов, исключая или с минимальными выбросами CO<sub>2</sub>. Возобновляемый водород, изготовленный электролизом с применением электроэнергии, генерируемой с помощью солнца, ветра, гидротермальной энергии и др., является максимальным вариантом, но не обязательным условием для введения водорода как энергоносителя. До тех пор, пока будет достигнута эта цель, водород из природных ископаемых будет превалировать, но улавливание и консервирование

CO<sub>2</sub> становится обязательным условием, особенно с точки зрения экологической безопасности. В этот период удельные затраты на производство водорода с использованием возобновляемых ресурсов (за исключением биомассы), очевидно, не будут конкурировать с большинством других альтернативных методов [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Work Book 2005. Putting energy in spotlight: BP statistical review of world energy (<http://www.bp.com/centres/energy>).
2. Ball M., Wietschel M., Renz O. Integration of hydrogen economy into the German energy system: an optimising modelling approach // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2006. — **32**, No. 10–11. — P.1355—1368.
3. TUSIAD. Evaluation of energy strategy of Turkey towards 21st century. No. TUSIAD – T/98–12/239, Istanbul, Turkey, 1998.
4. Middili A., Dincer I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2007. — **32**, No. 5. — P.511 — 524.
5. Annual Energy Review 2002. World primary energy production by source 1970 – 2001 (<http://www.eia.doe.gov>. Oct. 2004).
6. Statistical Review of World Energy 2003. Primary energy consumption (Mtoe) by type of fuels (<http://www.bp.com/centres/energy>, June 2003).
7. Midilli A., Ay M., Dincer I., Rosen M. A. On hydrogen and hydrogen energy strategies. I. Current status and needs // *Renewable Sustainable Energy Rev.* — 2005. — **9**, No. 3. — P. 255—271.
8. Арутюнов В. С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // *Рос. хим. журн.* — 2008. — **52**, № 6. — С. 4—11.
9. Ball M., Wietschel M. The future of hydrogen — opportunities and challenges // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2009. — **34**. — P. 615—627.
10. Козин Л. Ф. Волков С. В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – Киев: Наук. Думка, 2006. — 775 с.
11. Crabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V. The hydrogen economy. // *Phys. Today*. — 2004. — **57**, No. 12. — P. 39—44.
12. Елисеев О.Л. Технология “газ в жидкость” // *Рос. хим. журн.* — 2008. — **52**, № 6. — С. 53—62.
13. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России // *Там же*. — 2008. — **52**, № 6. — С. 137—147.
14. McCormick B., Alleman T. // *ARB/CEC Alternative Diesel Fuel Symp.*, Sacramento, Calif., Aug. 19, 2003.
15. Burke J. // *Нефтегазовые технологии*. — 2008. — № 6. — С. 61.
16. Carcone R. // *Там же*. — 2008. — № 1. — С. 84.
17. Тарасов Б. П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, будущее // *Рос. хим. журн.* — 2006. — **50**, № 6. — С. 5 — 18.
18. Jain I. P. Hydrogen fuel for 21st century // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2009. — **34**, No. 17. — P. 7368—7378.

19. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение: Справочник. Под ред. Д. Ю.Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. — М.: Химия, 1989. — 672 с.
20. Zawodziski T. A., Deronin C., Radsinski S. et al. // *J. Electrochem. Soc.* — 1993. — **140**. — P. 1041.
21. Иванчев С. С., Мякин С. В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // *Успехи химии*. — 2010. — **79**, No. 2. — С. 117—133.
22. Шевченко В. В., Клепко В. В. Термостабільні протон-провідні мембрани для паливних елементів // В: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. — Київ: Видавництво “КІМ”, 2010. — С. 361—384.
23. Dincer I. Hydrogen and fuel cell technologies for sustainable future // *Jordan J. Mech. Ind. Eng.* — 2008. — **2**, No.1. — P. 1—14.
24. Коровин В.Н. // *Альтернат. енерг., екол.* — 2004. — № 10. — С. 8.
25. Багоцкий В. С., Осетрова А. М., Скундин А. М. // *Электрохимия*. — 2003. — **39**. — С. 1027.
26. Білоус А. Г., В'юнов О. І., Солопан С. О., Коваленко Л. Л. Електролітні та електродні матеріали для низькотемпературних (600 °С) паливних елементів // В: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. Київ: Видавництво “КІМ”, 2010 — С. 409—424.
27. Kim J.-W., Virkar A. V., Fung K.-Z. et al. Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — **146**. — P. 69—78.
28. Kreuzer K.-D., Paddison S. J., Schuster E. M. Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions and phenomenology // *Chem. Rev.* — 2004. — **104**. — P. 4637—4678.
29. Li Q., He R., Jensen J. O., Bjerrum N. J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // *Chem. Mater.* — 2003. — **15**, No. 26. — P. 4896—4915.
30. Bezerra C.W. B., Zhang L., Lee K. et al. A review of Fe—N/C and Co—N/C catalyst for the oxygen reduction reaction // *Electrochim. Acta.* — 2008. — **53**. — P. 4937—4951.
31. Курись Я. І., Додон О. С., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. Наноконпозиційні каталізатори на основі електропровідних полімерів для паливних елементів // В: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. — Київ: Видавництво “КІМ”, 2010. — С. 385—408.
32. Appleby A. J. Electrocatalysis of aqueous dioxygen reduction // *J. Electroanal. Chem.* — 1993. — **357**. — P. 117—179.
33. Bashyam R., Zelenay P. A class of non-precious composite catalyst for fuel cells // *Nature Lett.* — 2006. — **443**. — P. 63—65.
34. Malinauskas A., Malinauskienė J., Ramanavičius A. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects // *Nanotechnology*. — 2005. — **16**. — P. R51—R62.

35. Qi. Z., Pickup P. G. A high performance conducting polymer supported oxygen reduction catalyst // Chem. Commun. — 1998. — P. 2299—2300.
36. Prospects for hydrogen and fuel cells. Energy Technology analysis. International Energy Agency, 2005.
37. Krewit W. Future technology options for electricity generation: technical trends, costs and environmental performance // Proc. Conf. “External Costs of Energy Technologies”, Brussels, 16–17 Febr. 2009.
38. Cryogas International ([http://www.cryogas.com/feature ListCart.php?data = 2009. 02](http://www.cryogas.com/featureListCart.php?data=2009.02); February 2009).
39. Hydrogen production using photoelectrochemical water splitting (<http://www.renewable-energy-sources.com/2008/12/03/hydrogen-production-using...>).
40. Riis T., Hagen E. F., Vile P. J. S., Ulleberg O. Hydrogen production and storage // IEA Hydrogen Coordination Group. — 2006. — 38 p.
41. Hydrogen production ([www.hydrogencarsnow.com/hydrogen production.htm](http://www.hydrogencarsnow.com/hydrogen-production.htm)).
42. Hydrogen production technologies ([http://www.fuelfromthe water com /Production htm](http://www.fuelfromthewater.com/Production.htm)).
43. Ewan B. C. R., Allen R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. — 2008. — **30**, No. 8. — P. 809—812.
44. Odgen J. M. Review of small stationary reformers for hydrogen production // Report to the International Energy Agency. — 64 p. ([http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/ Odgen of Review\\_of\\_small\\_stationary...](http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/Odgen_of_Review_of_small_stationary...))
45. Balat M. Possible methods for hydrogen production // Energy Sources. Part A. — 2009. — **31**. — P. 39—50.
46. Lipman T. E. What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy. Analysis and Report prepared by Natural Resources Defense Council, Institute of Transportation Studies. Publication No. UCD-ITS-04-10. — 2004.
47. Yildiz B., Kazimi M. S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technology // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — **31**. — P. 77—92.
48. McHugh. Hydrogen Production methods. Conference papers, MPR Associates, Inc., MPR-WP-0001, Febr. 2005.— 41 p. ([www.mpr.com/pubs](http://www.mpr.com/pubs)).
49. Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang J. Overview of hydrogen production technologies // Catalysis Today. — 2009. — **139**, No. 4. — P. 244—260.
50. Kothari R., Buddhi D., Sowhney R. L. Sources and technology for hydrogen production: a review // Int. J. Global Energy Issues. — 2004. — **21**, No.1–2. — P. 154—178.
51. Hadson M., Marvin S. Technology Characterization of the Hydrogen Economy. Worp. Pap. 1, May, 2004, Centre for Sustainable Urban and Regional Futures (SURF) (<http://www.surf.salford.ac.uk>).
52. Iaquaniello G., Giacobbe F., Morico B. et al. Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen production costs. Part II. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2008. — **33**, No. 22. — P. 6595—6601.

53. Distributed hydrogen production via steam methane reforming. Hydrogen program([http://www.hydrogen.energy.gov/docs/cs\\_distr\\_steam\\_methane...](http://www.hydrogen.energy.gov/docs/cs_distr_steam_methane...))
54. Перспективы развития водородной энергетики ([http://www.export.by/?act=s\\_docs & mode = view & id=8119 & type = by](http://www.export.by/?act=s_docs & mode = view & id=8119 & type = by)).
55. Дудник О. М., Соколовська І. С. Отримання водню шляхом парової конверсії твердого палива // В: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. — Київ: Видавництво “КІМ”, 2010. — С. 56—76.
56. Hydrogen from Coal Program. Research, Development and Demonstration Plan for the period 2009 through 2016. External Draft. September 2009. Washington: U.S. Department of Energy. — 81 p.
57. Дудник О. М. Процеси газифікації твердого палива та одержання водню // В: *Теплова енергетика — нові виклики часу*. — Львів: НВФ “Українські технології”, 2009. — С. 133—146.
58. Дудник О. М. Напрямки використання та розвитку енергетичних установок на паливних елементах // Там же. — С. 331—343.
59. Energy technology perspectives. Scenarios & strategies to 2050. International Energy Agency, 2008.
60. Lemus R. G., Duart J. M. M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2010. — **35**. — P. 3929—3936.
61. Renewable hydrogen production using electrolysis // *Fact sheet series*. 1.008. — 3 p.
62. Lipman T. E. What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy // *Final Report UCD-ITC-RR-04-10*, July 12, 2004. — 74 p.
63. Morirlan M., Veziroglu T. N. Current status of hydrogen energy // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* — 2002. — **6**. — P. 141—149.
64. Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Euverink G. J. M. et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2006. — **31**. No. 12. — P. 1632—1640.
65. Тітов В.Е., Лопушанська В.А., Бондаренко В.М., Дядюн В.С., Кошечко В.Г. Нові електрохімічні процеси отримання водню // В: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. — Київ: Видавництво “КІМ”, 2010. — С. 92—113.
66. Dopp R. B. Hydrogen generation via water electrolysis using highly efficient nanometal electrodes. Apr. 2007 ([http://www.qsinano.com/white\\_papers/Water\\_Electrolysis April 07.pdf](http://www.qsinano.com/white_papers/Water_Electrolysis_April_07.pdf)).
67. Quantum Sphere Announces breakthrough in clean hydrogen industrial and transportation use. 28.03.2008 (<http://www.nanotechwire.com/news.asp?nid=5606>).
68. Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Li M. A review of hydrogen production using aluminium and aluminium alloys // *Renewable and Sustainable Energy Revs.* — 2009. — **13**, No. 4. — P. 845—853.
69. Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen — a review // *Solar Energy*. — 2005. — **78**, No. 5. — P. 603—615.

70. Водородная цивилизация. Обзор В. Гольцова (<http://www.uahe.net.ua/index.php?option=comcontent&task=view&id=84Item=60&lang=ru>) 20.10.2010.
71. Гольцов В. А. Философский аспект концепции водородной цивилизации ([http://www.nbu.gov.ua/portal/Soc\\_Gum/Niz/2006\\_7/golcov.htm](http://www.nbu.gov.ua/portal/Soc_Gum/Niz/2006_7/golcov.htm)).
72. Колбасов Г. Я., Щербакова Л. Г. Фотоэлектрохимические системы для отримання і акумулювання водню // В: Фундаментальні проблеми водневої енергетики. — Київ: Видавництво “КІМ”, 2010. — С. 77—91.
73. Bak T., Nowotny J., Rekas M. et al. Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2002. — **27**. — P. 991—1022.
74. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup // *Ibid.* — 2007. — **32**. — P. 2664—2672.
75. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. — М.: “Химия”, 1990. — 176 с.
76. Nann T., Pickett Ch. J. Water splitting by visible light: A nanophotocathode for hydrogen production. Febr.9, 2010 (<http://www.nanowerk.com/news/newid=14748.php>).
77. Wegner K., Ly H. C., Weiss R. J. et al. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H<sub>2</sub> production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2006. — **31**, No.1. — P. 55—61.
78. Mueller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitta M., Peters S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term // *Ibid.* — 2007. — **32**, No.16. — P. 3797—3810.
79. Mason J. S. World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later? // *Energy Policy*. — 2007. — **35**, No. 2. — P. 1315—1329.
80. Lemus R. G., Duart J. M. M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2010. — **35**. — P. 3929—3936.
81. Greiner C. J., Korpas M., Holen Dt. A Norwegian case study on the production of hydrogen from wind power // *Ibid.* — 2007. — **32**, No.10—11. — P. 1500—1507.
82. Zinc powder will drive your hydrogen car // *Isra Cast*, Sept. 09, 2005.
83. Mathias P. M., Brown L. C. Thermodynamics of the sulphur — iodine cycle for thermochemical hydrogen production // 68th Annual Meet. of the Society of Chem. Eng., The University of Tokyo, Japan, March 23–25, 2003.
84. Huang C., T-Raissi A. Analysis of a new solar thermochemical water-splitting cycle for hydrogen production // 15th World Hydrogen Energy Conf., Yokohama, Japan, June 27 – July 2, 2004.

85. Henderson A. D. Hydrogen from nuclear // Presentation at National Academy of Sciences Committee Meeting, U.S. DOE Office of Advanced, Nuclear Research, Washington, D.C., Dec. 2, 2002.
86. Production of hydrogen using nuclear energy // Presentation to National research Council Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, Washington, D.C., Jan. 22, 2003.
87. Summers W. A., Buckner M. R. Hybrid sulfur thermochemical process development. 2005 Progress Report, DOE Hydrogen Program, U.S. Department of Energy, Nov. 22, 2005, P. 323—328.
88. Brown L. C., Besenbruch G., Schültz E. et al. Nuclear production of hydrogen using electrochemical water-splitting cycles // Int. Congr. on Advanced Nuclear Power Plants (ICAPP), Hollywood, FL., USA, June 9–13, 2002.
89. Lemort F., Lafon C., Girold C. Thermodynamic and technological assessment of the U-3 hydrogen production cycle // 1st Eur. Hydrogen Energy Conf. (EHEC), Grenoble, France, Sept. 2–5, 2003. Pap. No. C01/95.
90. Kong L., Li G., Zhang B. et al. Hydrogen production from biomass wastes by hydrothermal gasification // Energy Sources. Part A. — 2008. — **30**. — P. 1166—1178.
91. Balat H., Kirtay E. Hydrogen from biomass — Present scenario and future prospects // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — **35**. — P. 7416—7426.
92. Ni Meng, Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass // Fuel Proc. Technology. — 2006. — **87**. — P. 461—472.
93. Evans R., Boyd L., Elam C. et al. Hydrogen from biomass — catalytic reforming of pyrolysis vapors. // FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory, 2003.
94. Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effect of catalyst on hydrogen yield // Energy Conversion and Management. — 2002. — **43**. — P. 897.
95. Abedi J., Yeboah Y.D., Realff M. et al. An integrated approach to hydrogen production from agricultural residues for use in urban transportation // Proc. of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535, National Renewable Energy Lab., 2001.
96. Czemik S., French R., Evans R., Chomet E. Hydrogen from post-consumer residues // U.S. DOE Hydrogen and Fuel Cells Merit Review Meeting, Berkley, CA, May 19–23, 2003.
97. Onay O., Kockar O.M. Fixed-bed pyrolysis on rapeseed // Biomass and Bioenergy. — 2004. — **26**. — P. 289—299.
98. Padro C. E. G., Putsche V. Survey of the economics of hydrogen technologies. Technical Report NREL/TP-570-27079, National Energy Lab., Sept. 1999.
99. Abudadata A., Dincer I. Efficiency evaluation of dry hydrogen production from biomass gasification // Thermochim. acta. — 2010. — **507–508**. — P. 127—134.

100. Ly P., Chuangzhi Wu, Longlong Ma, Zhenhong Yuan. A study on the economic efficiency of hydrogen production biomass residues in China // *Renewable Energy*. — 2008. — **33**, No. 8. — P. 1874—1879.
101. Stevens D. J. Hot gas conditioning: recent progress with large-scale biomass gasification systems // NREL Subcontractor Report: NREL/SR-510-29952, Golden, Colorado, Aug. 2001.
102. Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2. Reactions of gasification // *Energy Sources. Part A*. — 2008. — **30**. — P. 636—648.
103. Demirbas M. F. Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes // *Ibid.* — 2006. — **28**. — P. 245—252.
104. Sutton D., Kellener B., Ross J. Review of literature on catalysts for biomass gasification // *Fuel Proc. Technol.* — 2001. — **73**. — P. 155—177.
105. Arvelakis S., Koukios E. G. Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods // *Biomass and Bioenergy*. — 2002. — **22**. — P. 331—348.
106. Demirbas A. Hydrogen production from biomass by the gasification process // *Energy Sources*. — 2002. — **24**. — P. 59—68.
107. Lin S. Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. Hydrogen production from hydrocarbons by integration of water — carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr—RING) method // *Energy and Fuel*. — 2001. — **15**. — P. 339
108. Lin S. Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. Development an innovative method, HyPr—RING, to produce hydrogen from hydrocarbons // *Energy and Management*. — 2002. — **43**. — P. 1283.
109. Lin S. Y., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. Gasification of organic material/CaO pellets with high-pressure steam // *Energy and Fuel*. — 2004. — **18**. — P. 1014.
110. Lin S. Y., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. Process analysis for hydrogen production by reactions integrated novel gasification (HyPr—RING) // *Energy Conversion and Management*. — 2005. — **46**. — P. 869.
111. Sato S., Lin S.Y., Suzuki Y., Hatano H. Hydrogen production from heavy oil in the presence of calcium hydroxide // *Fuel*. — 2003. — **82**. — P. 561 — 567.
112. Spritzer M. H., Hong G. T. Supercritical water partial oxidation. FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory, 2003.
113. Levin D. B., Pin L., Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2004. — **29**. — P. 173.
114. Hydrogen production challenges when directly coupling photosystem I to a hydrogenase/ Nate McIntee — Chmielewski // *MMG 445 Basic Biotech e Journal*. — 2010. — **6**, No. 1.  
([http://ejournal.vudat.msu.edu//index.php/mmg\\_445/article/view Article//MMG-445.4643111/400](http://ejournal.vudat.msu.edu//index.php/mmg_445/article/view Article//MMG-445.4643111/400)).

115. Hallenbeck P. C., Benemann J. R. Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2002. — **27**. — P. 1185.
116. Benemann J. R. Process analysis and economics of biohydrolysis of water // IEA/H2/10/TR2–98, 1998.
117. Kerby R. L., Ludden P. W., Roberts G. P. Carbon monoxide–dependent growth of *Rhodospirillum rubrum* // *J. Bacteriology*. — 1995. — **177**. — P. 2241.
118. Ensign S. A., Ludden P. W. Characterization of the CO oxidation/H<sub>2</sub> evolution system of *Rhodospirillum rubrum*. Role of a 22–kDa iron–sulfur protein in mediating electron transfer between carbon monoxide, dehydrogenase and hydrogenase // *J. Biolog. Chem.* — 1991. — **266**. — P. 18395.
119. Wolfrum E., Manese P. C., Wan A. et al. Biological water — gas shift. DOE Hydrogen, Fuel Cell, and Infrastructure Technologies Program Review. 2003.
120. Zhang Y.-H. P., Evans B. R., Mielenz J. R. et al. High–yield hydrogen production from starch and water by a synthetic enzymatic pathway // *PLOS ONE*. — 2007. — **2**, No. 5. — P. 456.
121. Hawkes F. R., Dinsdale R., Hawkes D. L., Hüseyi I. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2002. — **27**. — P. 1339.
122. Zheng H., O’Sullivan C., Mereddy R. et al. Production of bio–hydrogen using a membrane anaerobic reaction: limitation due to diffusion // In: *Proc. Environmental Res. Event 2009, Noosa Heads, Queensland, Australia, May 10–13, 2009*.
123. Kotay S. M., Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource — prospects and potentials // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2008. — **33**. — P. 258–263.
124. Gielen D., Simbolotti G. Prospects for hydrogen from biomass // In: *IEA Energy Technology Analysis Series. Vol. 2.* — Paris: OECD/IEA, 2005.
125. Barreto L., Makihiro A., Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2003. — **28**. — P. 267–284.