УДК 536.46: 622.612

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ У ПРОМИСЛОВИХ ПРОЦЕСАХ СПАЛЮВАННЯ

Сігал О.І., канд.техн.наук, Ніжник Н.А.

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. М. Капніст, 2а, Київ, 03680, Україна

<https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2020.8>

Описано перспективи використання водню та проблеми з цим пов'язані. Наведено результати досліджень впливу розчинів, що містять водень на процес утворення оксидів азоту і доокислення NO в NO₂ у процесах горіння. Надані рекомендації щодо напрямків розвитку та використання «зеленого» водню для України.

Описаны перспективы использования водорода и проблемы с этим связанные. Приведены результаты исследований влияния растворов, содержащих водород на процесс образования оксидов азота и доокисления NO в NO₂ в процессах горения. Даны рекомендации по направлениям развития и использования «зеленого» водорода для Украины.

Prospects for the use of hydrogen and related problems are described. The results of researches of influence of solutions containing hydrogen on the process of formation of nitrogen oxides and additional oxidation of NO in NO₂ in combustion processes are given. Recommendations on the directions of development and use of «green» hydrogen for Ukraine are given.

Бібліографія 10, рис. 3, табл. 1.

Ключові слова: воднева енергетика, «зелений» водень, оксиди азоту.

ВЕС – вітрова електростанція;
СЕС – сонячна електростанція;
АЕС – атомна електростанція (ЗАЕС Запорізьська АЕС, ЮУАЕС – Южно-Українська АЕС, РАЕС – Рівненська АЕС, ХАЕС – Хмельницька АЕС);
ВДЕ – відновлювальні джерела енергії;

(P2G) – «Power to Gas» (технологія спалювання палива);
 α – коефіцієнт надлишку повітря;
C – концентрація компоненту у суміші.
W – швидкість реакції;
R – універсальна газова стала;
T – температура.

Традиційно, в світі енергоносії це горючі корисні копалини: нафта, природний газ, вугілля, тобто природний ресурс, при спалюванні якого виділяється парниковий вуглекислий газ CO₂, другий за поширеністю парниковий газ (на першому місці – водяна пара, на третьому – метан). Використання вуглецевого палива призводить до забруднення навколишнього середовища і є однією з причин глобального потепління. Екологічна проблема, яка наразі є глобальною, з кожним наступним роком загострюється, про це свідчать виступи міжнародних експертів. Проілюструвати ситуацію з парниковими газами можна наступним чином.

Другою проблемою є те, що викопні корисні копалини є вичерпним ресурсом і їх реальна вартість з кожним роком стає вищою. Запаси викопного палива обмежені і, за різними даними, можуть бути вичерпані найближчим часом.

Сумісне розв'язання екологічної та енергетичної задач – є єдиним раціональним шляхом до сталого розвитку.

Сьогодні, все частіше переходять до використання альтернативних джерел енергії. Презентована

Міністром енергетики України у січні 2020 року Модель «Концепція «зеленого» енергетичного переходу України до 2050 року» направлена на декарбонізацію економіки шляхом підвищення енергоефективності та енергозбереження; збільшення частки використання ВДЕ; раціональне поводження з відходами. Інформація останніх років говорить про стрімкий розвиток в нашій державі сонячної та вітрової енергетики, як одних із найперспективніших і таких, що динамічно розвиваються, відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Щороку приріст потужності електрогенерації, яка вводиться в експлуатацію, становить приблизно 90...250 % від значень попереднього року. Усього за останні п'ятнадцять років частка сонячної електрики в світовій енергетиці перевищила позначку в 5%. Удосконалення технології виготовлення фотоелектричних модулів призвело до істотного зниження собівартості обладнання.

На 11-й Форумі та Виставці Сталої Енергетики Центральної та Східної Європи SEF 2019 KYIV, що відбулися у Києві 16-18 жовтня, обговорювали поточний стан розвитку «зеленої» енергетики в Україні та окреслили ряд проблемних питань стосовно перспектив та планів розширення галузі [1].

Рис. 1. Підвищення температури поверхні Землі з кінця XIX століття.

15 січня 2020 року у Мінекенерго відбулася нарада з обговорення потенціалу розвитку водневої енергетики в Україні. Одним із пунктів порядку денного було створення секції Науково-технічної ради “Воднева енергетика” при Міністерстві. Актуальність створення секції обумовлена прийняттям «New Green Deal» Європейською комісією, світовим трендом на декарбонізацію енергетики та наявним в Україні потенціалом для впровадження сучасних енергетичних технологій.

Актуальні прогнози розвитку ВДЕ та її впливу на трансформацію світової енергетики свідчать про подальше та незворотне зменшення вжитку технологій прямого спалення вуглеводнів, використання вугілля, нафти та, зрештою, і природного газу, що згубно впливають на глобальну екологічну ситуацію та зростання частки ВДЕ в енергетичному балансі країни передбачене "Енергетичною стратегією України до 2035 року". Наразі в загальному енергобалансі країни генерація з ВДЕ становить 3,7% (але в грошовому еквіваленті – понад 8%). Потужність об'єктів відновлювальної енергетики в Україні за 2017 рік зросла на 30% до 290 МВт, за 2018 рік – на 66% до 849 МВт, а за три квартали 2019 року – утричі до 2,6 ГВт. Цьому сприяє один з найвищих серед країн Євросоюзу "зелений" тариф для ВЕС та СЕС. Слід додати що, українське законодавство не вимагає від власника ВЕС та СЕС встановлення накопичувачів енергії – найдорожчих елементів станції.

У той же час у 2019 році системний оператор об'єднаної енергосистеми Країни НЕК "Укренерго" заявив про брак резервів пікових потужностей енергосистеми для підтримки її сталості. Одна з причин – великі об'єми виробництва нерегульованої електроенергії від сонячної та вітрової генерації – профіцит у часі локальної потужності і відсутність достатньої кількості маневрових потужностей.

Підсумовуючи все це з однієї сторони, ми маємо розвиток ВДЕ, як один з можливих перспективних сценаріїв для покращення екологічної та енергетичної ситуацій, заміщення блоків АЕС, що виводяться з експлуатації та здолання енергетичної бідності в нашій країні. З іншої – цей самий стрімкий розвиток, через не адаптивність до сучасної енергосистеми України робить «пікові» значення у виробництві електроенергії ще більшими і неминуче призводить до руйнації енергосистеми.

Сьогодні в Україні працює 15 атомних блоків. Майже всі вони збудовані за радянських часів, і терміни їх роботи підходять до завершення. Станом на 01.07.2019 10 з 15 реакторів досягли проектної межі у 30 років. Протягом 2011-2019 рр. строк експлуатації 9 енергоблоків АЕС вже продовжено на 10-20 років у понадпроектний термін. До 2030 року для більшості українських атомних енергоблоків закінчатися дозволені чинними ліцензіями терміни роботи.

Таблиця 1. Стан продовження термінів експлуатації енергоблоків українських АЕС (станом на 2019 рік)

АЕС	Е/Блок	Тип реактора	Закінчення проектного/перепризначеного терміну експлуатації
ЗАЕС	1	ВВЕР-1000/В-320	23.12.2015/23.12.2025
	2	ВВЕР-1000/В-320	19.02.2016/19.12.2026
	3	ВВЕР-1000/В-320	05.03.2017/05.03.2027
	4	ВВЕР-1000/В-320	04.04.2018/04.04.2028
	5	ВВЕР-1000/В-320	27.05.2020
	6	ВВЕР-1000/В-320	21.10.2026
ЮУ АЕС	1	ВВЕР-1000/В-302	02.12.2013/02.12.2023
	2	ВВЕР-1000/В-338	12.05.2015/31.12.2025
	3	ВВЕР-1000/В-320	10.02.2020
РАЕС	1	ВВЕР-440/В-213	22.12.2010/22.12.2030
	2	ВВЕР-440/В-213	22.12.2011/22.12.2031
	3	ВВЕР-1000/В-320	11.12.2017/11.12.2037
	4	ВВЕР-1000/В-320	07.06.2035
ХАЕС	1	ВВЕР-1000/В-320	13.12.2018
	2	ВВЕР-1000/В-320	07.09.2035

Європейський досвід та проблематика використання водню. Поряд з цим у Європі зростає інтерес до водню. І не дарма, адже використання H_2 призводить до т.з. «нульових» забруднень, на виході – тільки енергія і вода. А виснажити запаси водню дуже складно, це найпоширеніший хімічний елемент, на Землі він входить до складу води, якою покрито дві третини поверхні планети. Але для отримання цього цінного та доступного на перший погляд ресурсу необхідно витратити енергію – на електроліз води чи інші варіанти її деструкції. Процес цей технічно досить простий, але дуже енергоємний, вочевидь він потребує більшої енергії ніж потім виділяється при спалюванні водню. Однак, якщо використовувати для нього надлишки електроенергії, що виробляється з тих же поновлюваних джерел - вітер і сонце, які дуже складно зберегти, то виходить нешкідливе для клімату паливо, вироблене без викидів в атмосферу CO_2 , так званий «зелений» водень. Це частково надасть можливість знизити екстремуми в пікових значеннях добових графіків електрогенерації.

Слід брати до уваги, що при виробництві водню в результаті електролізу води є не менш важливий і високовартісний супутній продукт – кисень O_2 . Його значно складніше транспортувати до споживача, через його вибухонебезпечні властивості. Тому доцільно установи з електролізу води установлювати саме в локаціях потенційних споживачів кисню.

Поширення в Європі цієї технології, яка отримала назву Power to Gas (P2G), почалося кілька років тому, і вона лежить в основі європейського інтересу до водню, що постійно зростає.

Однак говорячи про «нешкідливість» водневої енергетики забувають що горіння водню в атмосферному повітрі є джерелом розвитку високої температури, тобто генератором процесу з'єднання кисню і азоту (78 %), що є складовими атмосферного повітря і призводить до утворення оксидів азоту. Загалом процес утворення оксидів азоту при спалюванні водневого палива у промислових умовах вивчався недостатньо. Саме цей аспект може стати однією з проблем на шляху до впровадження водневої енергетики у світі. Ще однією проблемою може стати додатковий внесок водяної пари у потепління клімату – адже за використання «зеленого» водню доведеться платити парою, що утворюватиметься додатково. Цікаві також процеси «міграції води» (виробництво водню у одному ореолі і використання в іншому), і відповідний вплив на проблему «адаптації до змін клімату».

Авторами [1-5] описано використання водню, як палива для теплової машини, де в робочому середовищі двигуна тиск значно вищий аніж при спалюванні палива при нормальних умовах, наприклад, у котлах і печах. Припускають, що добавка водню до базового палива знижує емісію таких шкідливих речовин як CO і CH

[4, 5, 9]. При використанні водню у якості монопалива, вказаних компонентів не виникає, що дає можливість створення практично екологічних чистих теплових машин. Однак, порівнянні процеси стиснення водню вивчені недостатньо і пряме співставлення з метаном є некоректним.

Проте, внаслідок високої температури горіння водню, при наявності вільного кисню в камері згорання суттєво збільшується емісія оксидів азоту, за рахунок збільшення термічних оксидів азоту. По даним [2] Я.Б. Зельдовича, П.Я. Садовникова і Д.А. Франк-Каменецького, енергія активації утворення NO перевищує $5 \cdot 10$ кДж/моль. Це означає, що підвищення максимальної температури горіння T від 2500 до 2600 К призводить при інших рівних умовах до збільшення швидкості реакції 2,6 разів, а зниження T від 2500 до 2300 К відповідно до зменшення швидкості утворення NO у 8 разів. Зниження викидів оксидів азоту NO_x

може бути досягнуто збідненням горючої суміші (збільшенням коефіцієнту надлишку повітря до 2-х) і пониженням температури згорання суміші за допомогою рециркуляції газів, добавки води тощо.

На рис. 2 приведені дані розрахунків теоретичних циклів при роботі на різних паливах. Швидке згорання воднево-повітряних сумішей впливає на підвищення температури цих сумішей при спаленні більше, аніж на вуглецево-повітряних того ж складу

Дослідження та результати. З метою виявлення впливу домішок водню, який подавався у водному розчині перекису водню на процес утворення оксидів азоту і доокислення NO в NO_2 у процесах горіння авторами у Інституті технічної теплофізики НАН України було проведено серію експериментів, результати яких представлені на рис. 3 та рис 4. Розчин перекису водню різної концентрації (до 30%) подавався у вигляді краплі рідини у фронт полум'я ламінарного факелу метану.

Рис. 2. Залежності концентрацій оксидів азоту у продуктах згорання двигунів від коефіцієнту надлишку повітря при використанні різних палив : а – розрахункові при постійному об'ємі [7], б – для одноциліндрового двигуна [9], в – для одноциліндрового двигуна при $n=900$ об/хв. [8], г – для одноциліндрового двигуна при $n=2600$ об/хв. [9]: 1 – водень, 2 – бензин (або ізооктан), 3 – метан, 4 – пропан, 5 – водень 50%, CH_4 50%.

Рис. 3. Вміст NO у продуктах спалення по товщині фронту полум'я ламінарного факелу метану: 1 – H₂O; 2 – 3% розчин H₂O₂; 3 – 7% розчин H₂O₂; 4 – 15% розчин H₂O₂; 5 – 30% розчин H₂O₂.

З рис. 3 видно, що характер залежностей алогічний розподілу концентрації при введенні дистильованої води. Інтенсивне зростання концентрації оксидів азоту спостерігається вже у початкових перетинах фронту полум'я з моменту початку розігрівання суміші ще до досягнення максимальної температури. При чому чим вища концентрація вноситься у фронт факела розчину H₂O₂, тим інтенсивніше відбувається зростання вмісту оксидів азоту. При внесенні у фронт полум'я 30% розчину H₂O₂ рівень концентрації NO практично досягає початкового, тобто одержаного без внесення краплинної вологи (90-95 мг/м³) тоді як внесення у фронт полум'я H₂O приводить до зниження концентрації NO на 35-40 % тобто до 65 мг/м³. Це можливо пояснити тим, що перекис водню інтенсивніше ніж вода утворює радикал OH, що бере активну участь у окисленні вуглеводнів і CO. Радикал OH утворює з H₂O₂ гідропероксид-радикал HO₂, який дисоціює з утворенням супероксид-іона O₂⁻, що дає з H₂O₂ радикал OH. Швидкість реакції визначається виразом [10]:

$$W = 4,4 \cdot 10^6 T^{\frac{1}{5}} \exp\left(\frac{3,1}{RT}\right). \quad (2)$$

При температурах менших 1000 °K вона близька до 1011 см/моль·с. При температурах більших 1000 °K різко зростає, за рахунок чого інтенсифікує догорання CO і зростає тепловий ефект реакції. Таким чином, збільшення концентрації розчину H₂O₂ до 30% призводить до збільшення сумарного виходу монооксиду азоту на 35...45% для даних умов за рахунок інтенсивнішого утворення радикалів OH, OH₂ і збільшення рівня температур при догоранні CO.

Відокремлені вимірювання NO і NO₂ показали, що залежність частки NO₂ від концентрації розчину H₂O₂, що вводиться у фронт полум'я є неоднозначною і істотно залежало від місця відбору проби в перетині фронту полум'я. Температура вище 800 °K істотно впливає на швидкості реакції і змінює кінетику процесів, що відбуваються з участю перекису водню, причому у різних перетинах фронту ці зміни різні за характером, що можна пояснити зменшенням часу існування H₂O₂ у полум'ї до 20 мс і менше. Вагомим також є факт, що ступінь дії перекису водню на процес доокислення NO в NO₂ для різних температур має свій екстремум по концентрації речовини, що вводиться. З рисунку 4 видно, що цей екстремум для H₂O₂ досягається при концентрації біля 15%.

Рис. 4. Вплив вмісту окислювача на утворення NO_2 у фронті полум'я ламінарного факелу метану:
 1 – передполум'яна область; 2 – передня межа фронту; 3 – середній перетин фронту; 4 – задня межа фронту.

Із цього можна зробити висновок, що найсприятливішими умовами доокислення NO в NO_2 є введення 15% концентрації H_2O_2 у температурному інтервалі 800-1000 °К. Цим умовам найбільш відповідає заповнювана область (а не фронт полум'я). Проте ці припущення потребують додаткового вивчення. Тому при спаленні водню у топці котла буде відповідно зростати концентрації NO , доля відповідно NO_2 зменшиться.

Висновки. Сьогодні воднева енергетика має ряд невирішених задач. Але якщо ці проблеми вдасться вирішити, то основними напрями розвитку водневої енергетики України, можуть стати:

1.1. Розробка та впровадження ефективних енергосистем на основі відновлюваних джерел енергії, забезпечених системами акумулювання, виробництва, зберігання, транспортування та використання водню різного виду та потужності – так званий зелений водень, або у традиційній енергетиці для накопичення пікової електроенергії – промисловий водень, чи у транспортній галузі – (автомобільний та залізничний транспорт досвід Німеччини).

1.2. Крім того потрібно визначити оптимальну частку водню, що може бути присутня у в газотранспортній системі України, дослідивши системи трубопровідного транспортування водню, у тому числі як домішок до природного газу.

1.3. Необхідно також розробити та впровадити механізми державного управління і регулювання у сфері водневої енергетики, в тому числі розробити законодавчі та нормативно-правові акти, спрямовані на розвиток водневої енергетики.

1.4. Розробити вимоги та заходи щодо безпеки в процесі виробництва, зберігання, транспортування та споживання водню.

1.5. Створити системи аналітично-інформаційного забезпечення науково-технічного розвитку водневої енергетики.

1.6. Таким чином, збільшення використання потенціалу відновлюваної енергетики в поєднанні з водневими технологіями дозволить Україні постійно зменшувати частку імпортованого природного газу в енергобалансі, а це крок до енергетичної незалежності Країни та вирішення частини екологічних проблем. Слід також відзначити, що ми знаходимося на перших кроках шляху, який потребує фінансових вкладень, кваліфікованих кадрів та часових ресурсів.

2. Створити системи водневої логістики для підприємств з вироблення водню, тобто виробляти водень там, де є можливість використовувати кисень (як супутній продукт вироблення водню), наприклад на теплових електростанціях на ТПВ, металургійних виробництвах, підприємствах хімічної та добривної промисловостей та ін.

3. Слід розглянути також т.з. макроводневий баланс території розташування виробництва водню, аби ситуацію із осушенням та зневодненням регіонів та «адаптації до змін клімату» не загострювати ще більше.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Звіт DNV GL “Energy Transition Outlook 2019”*, вересень 2019р. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://aw-therm.com.ua/sef-2019-kyiv-vidnovlyuvana-energetika-na-zlami-eri-vuglevodniv/>
2. *Ассад М.С, Пенязьков О.Г., ред. Малахова Г.В.* Продукты сгорания жидких и газообразных топлив: образование, расчет, эксперимент – Минск: Белорусская наука - 2010. – 305 с.
3. *Кудрявцев Н.Ю.* Численный анализ образования оксидов азота в метанно-воздушном пламени различных кинетических механизмов горения. Тр.Моск.энерг. Инст.1991.- вып.632 - С.12-17.
4. *Ассад, М. С.* Альтернативные моторные топлива: тенденции развития, феноменологические аспекты развития. РИО БарГУ, 2008. – С. 328.
5. *Ассад, М. С.* Состав продуктов сгорания водосодержащих топлив на режиме холостого хода двигателя внутреннего сгорания. – Горки, 1995. – С. 147.
6. *Starkman E.* Alternative fuels for control of engine emission. Air Pollution Control Association. 1970 N2. – P.87-92.
7. *Furuham S., Yamane K.* Combustion characteristics of hydrogen fueled spark ignition engine, J. ARI Techn. Mem.-1972.-N 10.- P.143-165.
8. *Murray R., Schoepel R.,* Emission and performance characteristics of an air breathing hydrogen-fueled internal combustion engine. Intersec. Energy Convers. Eng/Conf. – Boston, N.Y.1971. - P.47-51
9. *Schaffrath, M.* Nichtkonventionelle Energiesysteme MTZ. -1974. –Bd.35, N10. – P.325-335
10. *Закиров К.З., Айрих Р.А.* Эффективность совместного влияния ввода влаги и рециркуляции дымовых газов на образование оксидов азота при сжигании сероводородосодержащего газа в топке котла ТГМП-114-В. Оксиды азота в продуктах сгорания и их преобразование в атмосфере.: Сб. науч. Тр. К. Наукова думка, 1987, - С.93-97

PROSPECTS OF HYDROGEN USE IN INDUSTRIAL COMBUSTION PROCESSES

Sigal O.I., Nizhnik N.A.

Institute of Technical Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, M.Kapnist str., 2a, Kyiv, 03680, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2020.8>

The state of the energy complex of Ukraine and its ecological component is considered in this paper. Data on the prospects for the production of "green hydrogen" due to the use of excess maneuvering capacity of "green energy" and the problems associated with it presented. The issues related to the extension of the service life of Ukrainian nuclear power plants is described.

Prospects for the use of hydrogen in industrial combustion processes, rather than as a process gas, are considered.

Original experimental data on the combustion of natural gas with impurities of different hydrogen concentrations are presented. Data were obtained on the effect of oxidant content on the formation of nitrogen oxides in the flame front of the laminar torch. Influence of the solutions containing hydrogen on process of nitrogen oxides formation and additional oxidation of NO in NO₂ in combustion processes is studied and results are presented. The most favorable conditions (concentration of hydrogen solution content and temperature regime) of NO oxidation in NO₂ are determined.

Recommendations on the main directions of development of hydrogen energy of Ukraine are given. The need to determine the optimal proportion of hydrogen that may be present in the gas transmission system of Ukraine is emphasized.

References 10, figures 3, tables 1.

Key words: hydrogen energy, "green" hydrogen, nitrogen oxides.

1. *DNV GL Report "Energy Transition Outlook 2019"*, September 2019. - [Electronic resource]. Access mode: <https://aw-therm.com.ua/sef-2019-kyiv-vidnovlyuvana-energetika-na-zlami-eri-vuglevodniv/>

2. *Assad M.S., Penyazkov O.G., ed. Malakhova G.V.* [Combustion products of liquid and gaseous fuels: formation, calculation, experiment] - Minsk: Belaruskayz nauka [Belarusian Science], 2010, 305 p.

3. *Kudryavtsev N.Y.* [Numerical analysis of the formation of nitrogen oxides in a methane-air flame of various kinetic mechanisms of combustion], Instytut 1991. [Inst.1991], V. 632, P.12-17.

4. *Assad M.S.* [Alternative motor fuels: development trends, phenomenological aspects of development], RIO Bar GU [RIO Bar SU], 2008, P. 328.

5. *Assad M.S.* [The composition of the combustion products of water-containing fuels in the idling mode of the internal combustion engine], Gorki [Gorki], 1995. P. 147.

6. *Starkman E.* [Alternative fuels for control of engine emission.], Air Pollution Control Association [Air Pollution Control Association]. 1970 N2. P.87-92.

7. *Furuhami S., Yamane K.* [Combustion characteristics of hydrogen fueled spark ignition engine], J. ARI Techn. Mem [Air Pollution Control Association]. 1972, № 10. P.143-165.

8. *Murray R., Schoepel R.*, [Emission and performance characteristics of an air breathing hydrogen-fueled internal combustion engine]. Intersec. Energy Convers. Eng / Conf. [Intersec. Energy Convers. Eng / Conf] - Boston, N.Y.1971, P.47-51.

9. *Schaffrath, M.* [Nichtkonventionelle Energiesysteme MTZ]. 1974. Bd.35, № 10. P.325-335.

10. *Zakirov K.Z., Airich R.A.* [The efficiency of the combined effect of moisture input and flue gas recirculation on the formation of nitrogen oxides during the combustion of hydrogen sulfide gas in the furnace of the boiler TGMP-114-B. Nitrogen oxides in combustion products and their conversion in the atmosphere. : Sb. scientific Tr], Naukova dumka [Scientific Opinion], 1987, P.93-97.

Отримано 23.06.2020

Received 23.06.2020