

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ЭКОЛОГИЯ

Научно-технический центр "ТАТА" (Саров)

Номер: **4-6 (252-254)** Год: **2018**

Название статьи	Страницы	Цит.
I. ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 1. СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 1-5-4-0 ГЕЛИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ.		
 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК В МОСКВЕ	12-24	0
<i>Коломиец Ю.Г., Тарасенко А.Б., Тебуев В.В., Сулейманов М.Ж.</i>		
 ИНФОРМАЦИЯ О КОНФЕРЕНЦИИ: МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ"	24	0
II. НЕВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 9. АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 9-1-0-0 АТОМНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА.		
 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОЧЕГО РЕСУРСА ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ВОДОРОДНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО КРИТЕРИЮ ПРЕДЕЛЬНОГО ЧИСЛА ЦИКЛОВ НАГРУЖЕНИЯ	25-36	0
<i>Байрамов А.Н.</i>		
 ИНФОРМАЦИЯ О КОНФЕРЕНЦИИ: VII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ "ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА"	36	0
IV. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12-2-1-0 РЕКОМБИНАТОРЫ ВОДОРОДА.		
 ИНЖЕНЕРНАЯ РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕКОМБИНАТОРА ВОДОРОДА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛНОМАСШТАБНЫХ РАСЧЕТОВ	37-56	0
<i>Авдеенков А.В., Сергеев В.В., Степанов А.В., Малахов А.А., Кошманов Д.Е., Соловьев С.Л., Бессарабов Д.Г.</i>		
IV. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12-4-0-0 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА.		
 СРАВНЕНИЕ УДЕЛЬНЫХ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ В ЦИКЛАХ РЕКОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ВОДОРОДА ДЛЯ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ	57-69	0
<i>Архаров И.А., Архаров А.М., Навасардян Е.С.</i>		
IV. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12. ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА. 12-7-1-1 МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.		
 ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННОМ АНОДЕ ТОТЭ: ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И "IN- SITU" ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	70-81	0
<i>Бредихин С.И., Агарков Д.А., Аронин А.С., Бурмистров И.Н., Матвеев Д.В., Цыбров Ф.М., Хартон В.В.</i>		
XI. КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ. 23. ОБРАЗОВАНИЕ И НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЦЕНТРЫ.		
 ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЕКТОВ И ВНЕДРЕНИИ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	82-94	0
<i>Путилов В.Я., Путилова И.В.</i>		
 INFORMATION ABOUT THE CONFERENCE: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGY 2018	94	0
XII. ТРАНСПОРТНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА. 32. ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ.		
 РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА: ТЕОРИЯ МОНОПРИСТОГО КАТОДА, РОЛЬ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССА РАСХОДА КИСЛОРОДА	95-107	0
<i>Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А.</i>		

XXII. ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ. 41. ИНФОРМАЦИЯ. 41-3-0-0 НАУЧНЫЕ БИОГРАФИИ УЧЁНЫХ МИРА.

<input type="checkbox"/>	ФИГОВСКИЙ О.Л. НАГРАЖДЕНИЕ	108-109	0
--------------------------	-----------------------------------	---------	---



XXII. ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ. 41. ИНФОРМАЦИЯ. 41-5-0-0 МЕЖДУНАРОДНЫЕ НАУЧНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ.

<input type="checkbox"/>	<u>IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, МАГИСТРАНТОВ, АСПИРАНТОВ, УЧЕНЫХ И СОРУДНИКОВ IT-КОМПАНИЙ "ТРАНСГРАНИЧНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ"</u>	110	0
--------------------------	--	-----	---



<input type="checkbox"/>	III(XVIII) ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ "МОЛОДАЯ МЫСЛЬ - РАЗВИТИЮ ЭНЕРГЕТИКИ"	111	0
--------------------------	---	-----	---



<input type="checkbox"/>	УЧАСТНИКИ ФОРУМА "ЭКОТЕХ"	111-112	0
--------------------------	----------------------------------	---------	---



<input type="checkbox"/>	МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "РАЗВИТИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РОССИИ"	112	0
--------------------------	--	-----	---



XXII. ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ. 41. ИНФОРМАЦИЯ. 41-6-0-0 РЕКЛАМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ, ИНВЕСТИЦИОННЫХ ФИРМ И ФИРМ-ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ.

<input type="checkbox"/>	ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ОБРАЗ РОССИИ БУДУЩЕГО	113-114	0
--------------------------	--	---------	---



<input type="checkbox"/>	"ХЕВЕЛ": 6 НОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ПОРТФЕЛЬНОЙ КОМПАНИИ РОСНАНО "ХЕВЕЛ" НАЧАЛИ ОТПУСК ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ В СЕТЬ	115	0
--------------------------	---	-----	---



<input type="checkbox"/>	ПЕРВЫЙ ОТКРЫТЫЙ "ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ УРОК ФИЗКУЛЬТУРЫ" ПРОШЕЛ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ	115-116	0
--------------------------	---	---------	---



<input type="checkbox"/>	РОСНАНО: 17 КОМПАНИЙ СТАЛИ ОБЛАДАТЕЛЯМИ ЗНАКА "РОССИЙСКАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ"	116	0
--------------------------	---	-----	---



XXII. ИНФОРМАЦИЯ В ОБЛАСТИ АЭЭ. 41. ИНФОРМАЦИЯ. 41-15-0-0 НОВОСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ.

<input type="checkbox"/>	НОВОСТИ	117-132	0
--------------------------	----------------	---------	---





СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

SOLAR ENERGY

ГЕЛИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

SOLAR ENERGY UNITS

Статья поступила в редакцию 09.08.17. Ред. рег. № 1077-2145-3-SM The article has entered in publishing office 09.08.17. Ed. reg. No. № 1077-2145-3-SM

УДК 620.92

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ
ЭНЕРГОУСТАНОВОК В МОСКВЕ*****Ю.Г. Коломиец¹, А.Б. Тарасенко¹, В.В. Тебуев², М.Ж. Сулейманов¹**

¹Объединенный институт высоких температур РАН
стр. 2, д. 13, ул. Ижорская, Москва, 125412, Россия
тел.: +7(495)485-93-90; e-mail: KolomietsYG@gmail.com
²МГУ имени М.В.Ломоносова, географический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.012-024

Заключение совета рецензентов: 05.09.17 Заключение совета экспертов: 12.10.17 Принято к публикации: 15.12.17

В условиях мегаполиса одним из самых значимых факторов снижения выработки электроэнергии фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является загрязнение их поверхностей. В работе проведен анализ различных литературных источников по видам загрязнений и их влиянию на работу ФЭП, а также методов борьбы с этими загрязнениями. Основными источниками загрязнения солнечных установок являются: частицы почвы; птичий помет; листья; снег; загрязнители воздуха, поступающие от промышленных предприятий; различные виды пыли, связанные с деятельностью человека; выбросы от автомобильного транспорта и т.д. Анализ этих работ показал, что производительность ФЭП снижается в первую очередь из-за углеродного загрязнения, далее – из-за почвенных частиц и частиц карбоната кальция.

В рамках настоящей работы проведено экспериментальное исследование влияния различных видов загрязнений на эффективную эксплуатацию солнечных энергоустановок в Москве. Серия экспериментов была поставлена в осенне-зимний период, в основном в условиях низкой инсоляции. Один из ФЭП при каждом эксперименте был покрыт слоем пыли (зола, снега), второй (контрольный) – очищен. Температура воздуха составляла 0–2 °С. Каждый эксперимент длился 60–90 мин. Кроме того, перед основной серией экспериментов осуществлялась верификация как чистых модулей, так и одновременно загрязненных. Экспериментальные исследования проводились для следующих типов загрязнения: пыль, зола и снег. В результате эксперимента были сделаны следующие выводы. Средняя погрешность измерения чистых модулей составляет 3 %, что согласуется с паспортными данными самих установок. Сухое запыление в Москве не играет существенной роли для выработки ФЭП. Влажное запыление углеродными частицами является главным источником снижения выработки электроэнергии на ФЭП (до 30 %). Оснежнение приводит к существенному снижению расчетных значений мгновенного КПД модулей (свыше 10 %). При низких значениях инсоляции происходит резкий рост погрешности измерений производительности ФЭП.

Ключевые слова: солнечная энергетика; фотоэлектрический преобразователь (ФЭП); загрязнение; пыль; сажа; снег.

*Коломиец Ю.Г., Тарасенко А.Б., Тебуев В.В., Сулейманов М.Ж. Исследование влияния различных видов загрязнений на эффективность эксплуатации солнечных энергоустановок в Москве // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):12-24.



INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF VARIOUS POLLUTION TYPES ON OPERATIONAL EFFICIENCY OF SOLAR POWER INSTALLATIONS IN MOSCOW

Y.G. Kolomiets¹, A.B. Tarasenko¹, V.V. Tebuev², M.J. Suleymanov¹

¹Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya St., Moscow, 125412, Russia
tel.: +7 (495) 485 93 90, e-mail: KolomietsYG@gmail.com

²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography
GSP-1, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.012-024

Referred 5 September 2017 Received in revised form 12 October 2017 Accepted 15 December 2017

One of the most significant factors in the megapolis environment in reducing the electricity generation from photoelectric converters (PV) is the contamination of their surfaces. The paper carries out the analysis of various literature sources on the types of pollution and their effect on the operation of the PV, and also the methods for dealing with pollution. The main contamination sources of solar installations are shown to be the soil particles, bird droppings, leaves, snow, air pollutants coming from industrial enterprises, various types of dust associated with human activities, emissions from road transport, etc. The analysis of these studies has indicated that the productivity of the PV is reduced primarily due to carbon contamination, then due to soil particles and calcium carbonate particles.

We carried out an experimental study of the influence of various pollution types on the operational effective of solar power plants in Moscow. A series of experiments was carried out in the autumn-winter period, under conditions primarily of low insolation. We covered one of the PV with a layer of dust (ash, snow) at each experiment, the second one (the control one) – was cleaned. The air temperature was 0–2 °C. Each experiment was conducted for 60–90 min. In addition, before the main series of experiments, we have verified the clean modules, and with their simultaneous contamination. Experimental studies were conducted for the following types of pollution – dust, ash and snow. The experiment showed that: The average error in measuring pure modules is 3% that is consistent with the passport data of the installations. Dry dust in Moscow does not play a significant role in the development of the PV. Wet dust by carbon particles is the main source of reduced power generation by PV (up to 30%). Snowfall leads to a significant decrease in the calculated values of the instantaneous efficiency of modules (over 10%). At low values of insolation, there is a sharp increase in the error in measuring the productivity of the PV.

Keywords: solar power; photoelectric converter (PV); pollution; dust; soot; snow.



Юлия Георгиевна
Коломиец
Yulia Kolomiets

Сведения об авторе: канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии ОИВТ РАН.

Образование: электроэнергетический факультет МЭИ (ТУ) (2004 г.); аспирантура ОИВТ РАН (2007 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; оценка ресурсов ВИЭ; экономика возобновляемой энергетики.

Публикации: более 30, в том числе патенты.

h-index (по РИНЦ): 7

Researcher ID: D-6102-2014

SPIN-код: 7695-1191

Идентификатор ученого в ИС Карта российской науки: 00016152

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Scientific Worker at Renewable Energy Sources Laboratory of Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences.

Education: Moscow Power Engineering Institute, the Electricity Department, 2004; postgraduate study in JIHT of RAS, 2007.

Research interests: renewable energy sources; assessment of renewable energy resources; renewable energy economy.

Publications: more than 30 including patents.



Алексей Борисович
Тарасенко
Alexey Tarasenko

Сведения об авторе: научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии ОИВТ РАН.

Образование: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (2005 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; фотопреобразователи; накопители энергии.

Публикации: более 40, в том числе патенты.

h-index (по РИНЦ) 6

Researcher ID: E-2683-2014

SPIN-код: 6346-1356

Идентификатор ученого в ИС Карта российской науки: 00020379

Information about the author: Scientific Worker at Renewable Energy Sources Laboratory of Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences.

Education: National Research Nuclear University MEPH, 2005.

Research interests: renewable energy sources; PV; energy stores.

Publications: more than 40 including patents.



Владимир
Владимирович Тебеев
Vladimir Tebuev

Сведения об авторе: инженер лаборатории НИЛ ВИЭ географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образование: Московский авиационный институт (МАИ) (2001 г.).

Область научных интересов: источники электроэнергии, в т.ч. возобновляемые; энергосбережение и рекуперация.

Публикации: 8, в том числе 5 патенты.
h-index (по РИНЦ): 2

Information about the author: Engineer at the Research Laboratory of the Geographical Faculty of the Lomonosov Moscow State University.

Education: Moscow Aviation Institute (MAI), 2001.

Research interests: energy sources including renewable sources; energy economy and recuperation.

Publications: more than 8 including 5 patents.



Муси Жамалутдинович
Сулейманов
Musi Suleymanov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии ОИВТ РАН.

Образование: Дагестанский государственный педагогический университет, физический факультет (2002 г.); аспирантура ОИВТ РАН (2007 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; оценка ресурсов ВИЭ; экономика возобновляемой энергетики.

Публикации: более 30, в том числе патенты.
h-index (по РИНЦ) 3

Researcher ID: D-3322-2014

SPIN-код: 2220-1227

Идентификатор ученого в ИС Карта российской науки: 00015729

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Scientific Worker at Renewable Energy Sources Laboratory of Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences.

Education: Dagestan State Pedagogical University, 2002; postgraduate study in IJHT of RAS, 2007.

Research interests: renewable energy sources; assessment of renewable energy resources; renewable energy economy.

Publications: more than 30 including patents

Введение

Развитие технологий энергетического использования возобновляемых источников энергии, прежде всего повсеместно доступной солнечной энергии, обеспечило расширение масштабов применения автономных систем улично-дорожного освещения, электропитания светофоров, дорожных знаков и т.п. в разных странах мира. Сейчас в Москве действуют порядка 1,5 тысяч фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), от которых работают такие установки, как паркоматы, велопарковки, светофоры, уличные и дворовый фонари, Wi-Fi станции [1].

Данные системы являются весьма актуальными для Москвы, поскольку, в частности, территория Москвы по суммам поступающей солнечной радиации практически не уступает европейским странам (среднегодовая дневная сумма суммарной солнечной радиации, приходящей на горизонтальную поверхность, составляет около 2,8 кВтч/(м²·день), летом дневные суммы превышают 5,2 кВтч/(м²·день)) [2].

В рамках настоящей работы рассматривалось влияние одного из самых значимых в условиях мегаполиса факторов снижения выработки электроэнергии ФЭП – загрязнение поверхностей преобразователей.

Влияние различных видов загрязнений на эффективную эксплуатацию солнечных энергоустановок изучалось в ряде исследований [3–11], однако практически все эксперименты проходили в условиях ясного неба и высоких значений солнечной радиации. В предлагаемой работе экспериментальные исследования по следующим видам загрязнений: пыль, зола и снег – проводились в условиях облачности, которая характерна для осенне-зимнего периода в Москве. Кроме того, с целью снижения погрешности получаемых результатов каждый эксперимент длился в течение часа с записью данных каждые 10 с, в то время как скважность измерений, представленных в других работах, обычно составляет порядка 10 мин [3–5]. Это позволило более точно определить изменение эффективности работы ФЭП при одновременном измерении уровня падающей солнечной радиации.

Список обозначений

Аббревиатуры

MPPT	Максимально возможная мощность на выходе (maximum power point tracking)
ШИМ	Широтно-импульсная модуляция
ФЭП	Фотоэлектрический преобразователь

Теоретические основы влияния загрязнения на работу солнечных энергоустановок

Классификация загрязнений и их влияние на работу ФЭП

Загрязнение – это осаждение грязи на солнечные модули, которое снижает количество солнечной радиации, достигающей солнечных батарей, и приводит к снижению генерации электроэнергии.

Загрязнение может быть вызвано как естественными природными источниками, так и деятельностью человека.

1. Загрязнения от природных источников:

- песок и частицы почвы, перемещаемые ветром;
- птичий помет;
- пыльца;
- опавшие листья, перемещаемые ветром и прилипающие к поверхности модуля ФЭП;
- снег.

2. Загрязнения, возникающие в результате деятельности человека:

- загрязнители воздуха, поступающие от промышленных предприятий (сажа и т.д.);
- пыль и другие загрязнители воздуха, вызванные сельскохозяйственной деятельностью (обработка почвы, опрыскивание, сбор урожая);
- пыль, образующаяся при движении по грунтовой дороге;
- загрязнение выбросами от автомобильного транспорта (резиновая пыль, сажа и т.д.);
- продукты сгорания от традиционных систем отопления жилых помещений.

Загрязнения классифицируются и по расположению на солнечной панели:

1) Локальное загрязнение (рис. 1), причиной которого является главным образом птичий помет. Такое загрязнение может вызвать резкое снижение электрической мощности панели, поскольку активная поверхность модулей солнечных элементов соединена последовательно.



Рис. 1 – Локальное загрязнение ФЭП [6]
Fig. 1 – Local contamination of the PV [6]

2) Поверхностное загрязнение (рис. 2), при котором загрязнители распределены по всей поверхности солнечного модуля на совокупной основе. Ввиду разнообразия, источники загрязнения и за-

грязняющих веществ могут наслаиваться друг на друга и оказывать дополнительный негативный эффект на выработку электрической мощности.



Рис. 2 – Поверхностное загрязнение ФЭП
Fig. 2 – Surface contamination of the PV



3. Накопление грязи в углах солнечной панели (рис. 3).



Рис. 3 – Накопление грязи в углах солнечной панели [7]
Fig. 3 – Accumulation of dirt in the corners of the solar panel [7]



Наиболее распространенным видом загрязнения является пыль, которая может состоять из смеси различных загрязняющих веществ, типичных для конкретной географической области. Термин «пыль» является общим для любого диаметра твердых частиц менее 500 мкм. Важными характеристиками пыли являются размер и распределение ее частиц, плотность, форма, химический состав и т.д. Размер и форма частиц пыли, а также скорость накопления пыли зависит от географического положения, климатических условий и степени урбанизации конкретного места. Основными условиями окружающей среды, которые могут повлиять на производительность и поведение пыли, являются влажность воздуха, скорость и направление ветра [8–10].

До настоящего времени были проведены широкие исследования влияния пыли на энергетическую эффективность солнечных модулей [3–6, 10–15]. В результате был сделан вывод о том, что все виды пыли могут отрицательно влиять на эффективность использования энергии солнечными модулями, но наибольшее влияние оказывают золы, известняк (карбонат кальция) и песок [3].

В одном из первых исследований о влиянии пыли на энергетическую эффективность фотоэлектрических систем [11] были использованы три типа лабораторных моделей пыли, которые часто присутствуют в атмосфере, – известняк, цемент и уголь. В этом исследовании было показано, что ухудшение характеристик фотоэлектрического модуля зависит не только от осаждения пыли, но и от типа пыли и распределения ее частиц по размерам. Так, накопление тонкой пыли (30 мкм) на поверхности солнечных модулей имеет гораздо большее отрицательное влияние на их производительность, чем накопление грубой пыли (100 мкм). Это связано с тем, что тон-

чайшие частицы пыли распределены более равномерно, поэтому пространство между частицами, через которые может проходить свет, в более тонкой пыли меньше, чем между частицами крупнозернистой пыли. Кроме того, было отмечено, что тип пыли также определяет снижение производительности солнечных модулей: например, углеродные частицы поглощают солнечное излучение более интенсивно, чем известняк и цемент [3]. Согласно [3], у загрязненного углеродной пылью модуля выработка электроэнергии снизились в среднем на 37,8 % по сравнению с чистым солнечным модулем; у загрязненного карбонатом кальция – на 6,7 %; у загрязненного частицами почвы – на 7,3 %. На основании этих результатов можно сделать вывод о том, что максимальное влияние на производительность ФЭП оказывает углеродное загрязнение, затем почвенные частицы и минимальное – карбонат кальция.

Отдельно можно выделить такой вид загрязнений, как снег [16–18].

Очищение поверхности ФЭП от загрязнений

Очищение поверхности ФЭП происходит либо естественным путем (осадками), либо искусственным (с помощью человека).

Естественное очищение

При очищении поверхности ФЭП дождем можно выделить два определяющих эффективность очистки фактора: 1) количество осадков, выпадающих одновременно; 2) сезонный фактор выпадения дождей.

Значительная очистка ФЭП и, следовательно, уменьшение потерь производительности происходит только благодаря большому количеству осадков (рис. 4).

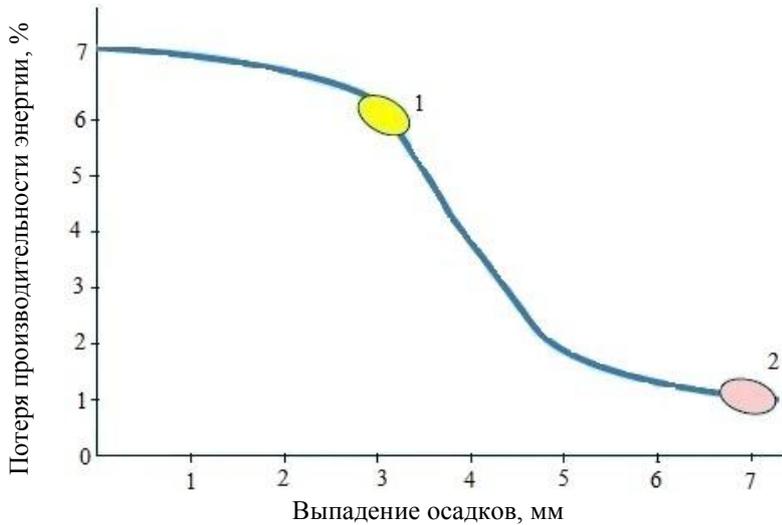


Рис. 4 – Влияние атмосферных осадков на снижение потерь энергии ФЭП [6]:

1 – начало интенсивного очищения;
2 – без очищения

Fig. 4 – Effect of precipitation on the decrease in energy losses of the PV [6]:

1 – the beginning of intensive purification;
2 – without purification

Опыт тестирования влияния осадков на производительность показывает:

1. При загрязненности панели солнечных батарей с уровнем потерь производительности от 7 % до 7,5 % эффективное очищение происходит при выпадении более 4 ÷ 5 мм осадков (дождя);

1. Для снижения потерь производительности до 1 ÷ 1,5 % необходимо, чтобы уровень выпавших осадков (дождя) был не менее 7 ÷ 8 мм;

2. Любое количество осадков не приводит к 100%-му очищению (практически не очищаются, например, нижние углы панели) [6].

3. Сезонный фактор выпадения дождя.

Интенсивность загрязнения фотоэлектрических модулей наиболее велика, как правило, в летний засушливый период. В этом случае очищающий эффект дождя минимален. Поскольку уровень радиации летом является самым высоким, загрязнение панелей в этот период вызывает наибольшие потери в производительности ФЭП. Это можно проиллюстрировать измерениями, выполненными в различных климатических условиях, где показаны средние потери производительности для двух городов, расположенных в Аризоне (США) – Булхед Сити и Джила Бенд (рис. 5). Несмотря на то что количество осадков в обоих городах сопоставимо, и солнечная инсоляция, и потери производительности энергии выше в Булхенд Сити [6].

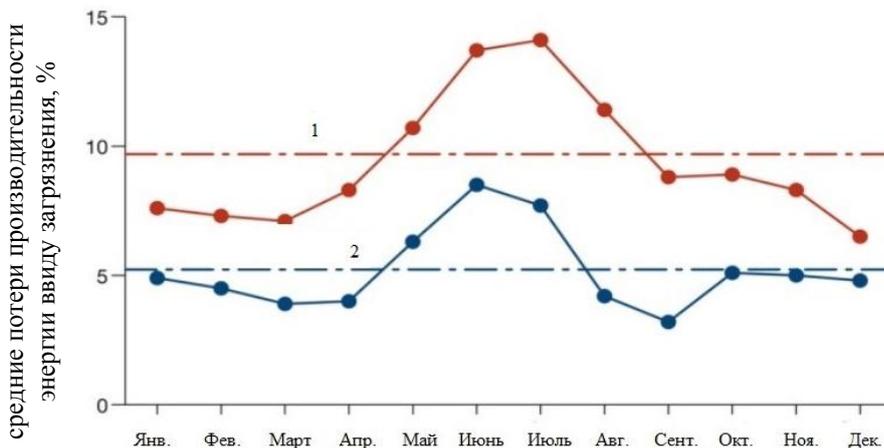


Рис. 5 – Динамика потерь производительности ФЭП ввиду загрязнения в течение года [6]:

1 – средние потери производительности энергии в Булхед Сити;
2 – средние потери производительности энергии в Джила Бенд

Fig. 5 – Dynamics of PV productivity losses due to pollution during the year [6]:

1 – average losses of energy efficiency in Bulhead City;
2 – average losses of energy efficiency in Gila Bend

Таким образом, количество и время выпадения осадков существенно влияют на выбор стратегии очистки фотоэлектрических панелей. Если в предыдущем году очистка солнечных модулей не проводилась, влияние дождя на очистку в текущем году становится менее значимым. Так, при наличии только естественного удаления загрязнений (дождь) солнечные модули очищаются лишь частично. Поэтому в

случаях, когда в какой-то год очистка фотоэлектрических панелей не проводится, в следующем году процесс загрязнения начинается уже с более высокого уровня. Слои грязи слипаются на поверхности панелей, их удаление становится всё более сложным и дорогим, следовательно, из года в год происходит очень большая потеря энергии. Механизм потери производительности показан на рис. 6.



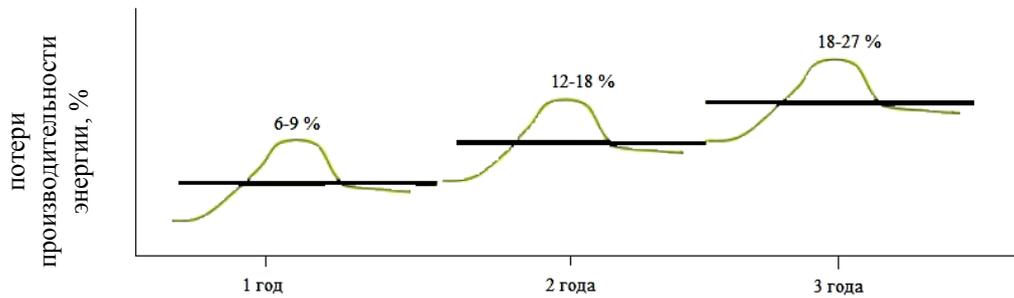


Рис. 6 – Увеличение потерь энергии ФЭП при отсутствии борьбы с загрязнением [6]
 Fig. 6 – Increase in energy losses of the PV in the absence of pollution control [6]

На рис. 6 видно, как увеличиваются потери производительности энергии ФЭП при отсутствии борьбы с их загрязнением. Причем с каждым годом эти потери возрастают, и к концу третьего года ФЭП недодает потребителю уже порядка трети возможной выработки.

Искусственное очищение

Очистка солнечных модулей осуществляется с помощью различных средств. Наиболее часто применяется ручная (сухая и влажная) очистка, а также различные автоматизированные способы, такие как системы с насадками, щетками и т.д. [6, 19–21].

В области очистки ФЭП развивается метод так называемой наночистки, в соответствии с которым поверхность солнечного модуля покрывают специальным гидрофобным составом. При этом, согласно [21–24], возникающий самоочищающийся эффект предотвращает прилипание пыли к ФЭП, и вся грязь легко удаляется после небольшого дождя или после ручного распыления воды на панели. Этот способ сохраняет панели чистыми, а также поддерживает их эффективность и обеспечивает получение максимального количества электроэнергии. Тем не менее в засушливом климате очистку панелей необходимо проводить регулярно путем принудительного распыления на них воды [21–24].

Кроме того, были разработаны методы электростатической очистки ФЭП, когда под действием наведенного электростатического поля пыль перемещается к краям панели. Несмотря на то что этот способ был протестирован на марсоходах, он еще не попал на рынок гелиоэнергетики [25].

Способы борьбы с оснежением предложены в [26–28].

Экспериментальное исследование влияния загрязнений в условиях г. Москвы

Описание экспериментальной установки

Следует напомнить, что производительность ФЭП уменьшается в первую очередь из-за углеродного загрязнения, далее – из-за почвенных частиц и частиц карбоната кальция. В Москве главным источником углеродного загрязнения являются автомобили, на долю которых в общем загрязнении воздуха приходится свыше 90 % [29]. В связи с этим особое внимание при проведении экспериментов уделялось загрязнению зольными частицами. Помимо этого, изучалось влияние снега на производительность ФЭП.

Исследования проводились на стенде, принципиальная схема которого представлена на рис. 7.

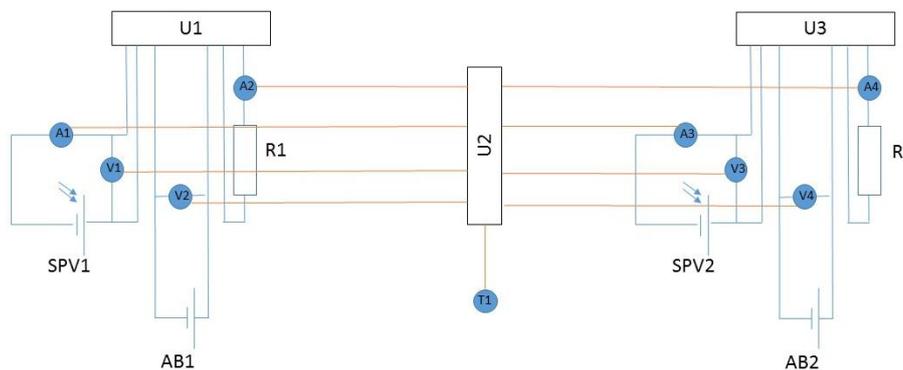


Рис. 7 – Принципиальная электрическая схема установки: синий цвет – силовые линии; красный – сигнальные: SPV1,2 – фотоэлектрические модули TPS107S_60W; U1,3 – контроллеры заряда EPSolar Tracer 1210/1215RN MPPT 12/24В 10А; U2 – 12-канальный модуль аналогового ввода «АККОН»; AB1,2 – аккумуляторные батареи DTM1217; R1,2 – резисторы силовые АН-25, 25 Вт, 6,4 Ом, 5 % и АН-25, 25 Вт, 1 Ом, 5 %

Fig. 7 – Basic electrical diagram of the installation: blue – force lines; red – signal lines:

SPV1,2 – photovoltaic modules TPS107S_60W; U1,3 – charge controllers EPSolar Tracer 1210 / 1215RN MPPT 12 / 24V 10A; U2 – 12-channel analog input module «ACCON»; AB1,2 – rechargeable batteries DTM1217; R1,2 – power resistors АН-25, 25 W, 6.4 Ohm, 5% and АН-25, 25 W, 1 Ohm, 5%

В установку входят два фотоэлектрических мини-модуля, располагающихся в одной плоскости. Для проекта были выбраны модули TPS107S_60W (60 Вт, 12 В). Сравнивалась выработка энергии обоими модулями за одинаковые периоды времени. Для управления модулями отбор мощности осуществлялся МРРТ-контроллерами. Применение МРРТ-контроллеров обусловлено доступной частотой измерения на модулях аналогового ввода, регистрирующих силу тока и напряжение в цепях установки, так как частота изменения этих параметров для ШИМ-контроллеров требует применения осциллографа. С целью минимизации затрат были выбраны наименее мощные контроллеры EPSolar Tracer 1210/1215RN МРРТ 12/24В 10А. Для питания собственных нужд контроллера использовались аккумуляторные батареи. Для комплектации установки были выбраны аккумуляторы DTM1217. В роли нагрузки выступает балластное сопротивление, подключенное к нагрузочному входу резистора, обеспечивающее ток разряда аккумулятора в 0,1 С при напряжении 12 В и рассеивающее генерируемую тепловую мощность. Мини-модули размещаются на опорной конструкции, допускающей изменение угла наклона к горизонту. Несущей рамой для мини-модулей являются два алюминиевых профиля НОР, на которые быстросъемными винтовыми зажимами НОР-АЕС крепятся модули.

Система измерений обеспечивает регистрацию мощности и энергии, отбираемой от обоих мини-модулей. В связи с уличным размещением установки система измерений построена на 12-канальном модуле аналогового ввода компании АККОН. Регистрации подлежат сила тока и напряжение в цепи обоих модулей, напряжение на аккумуляторах (контрольный параметр), сила тока в цепи нагрузки (контрольный параметр), температура окружающей среды. Эксперименты проводились при угле наклона фотоэлектрических модулей, равном 55°. Для измерения уровня солнечной радиации использовался пиранометр QMS101 фирмы Kipp&Zonen, установленный в рабочей плоскости модуля.



Рис. 8 – Экспериментальная установка при загрязнении (снег) обоих ФЭП

Fig. 8 – Experimental installation with contamination (snow) of both PV

Серия экспериментов проводилась в осенне-зимний период, в основном в условиях низкой инсоляции. Один из ФЭП при каждом эксперименте был покрыт слоем пыли (зола, снега), второй (контрольный) – очищен. При этом температура воздуха составляла $0 \div 2$ °С, а каждый эксперимент проводился в течение $60 \div 90$ мин. Кроме того, перед основной серией экспериментов была проведена верификация и чистых модулей, и одновременно загрязненных (рис. 8).

Верификация показала: средняя погрешность измерения чистых модулей составляет 3 %, что согласуется с паспортными данными самих установок. При одновременном загрязнении отдельные зафиксированные значения разницы измерений достигали 8 %.

Результаты и их обсуждение

Влияние наличия загрязнения (зола) на выработку ФЭП

Запыление осуществлялось вручную, посредством рассыпания на поверхность ФЭП дорожной пыли. Поверхность модуля была предварительно протерта ветошью насухо. Данный эксперимент рассмотрен как «сухое запыление» (рис. 9).



Рис. 9 – Солнечные модули в ходе эксперимента с «сухим запылением»: запыленный модуль справа; виден смонтированный на рамке модуля пиранометр для измерения солнечной радиации в плоскости солнечной батареи

Fig. 9 – Solar modules during the experiment with dry dust: dusty module on the right; a pyranometer mounted on the frame of the module for measuring solar radiation in the plane of the solar battery is shown

Результаты измерений показывают, что запыление модуля не оказывает существенного влияния на выработку энергии. Более того, значительный угол наклона модуля и малая шероховатость фронтального покрытия ФЭП способствуют скатыванию частиц пыли с поверхности. По существу, пыль задерживается только рамкой модуля. С учетом зарубежного опыта эксплуатации фотоэлектрических станций в условиях пустыни на то, чтобы поверхность модуля сильно покрылась пылью, требуется около месяца

[30]. Такая ситуация была смоделирована посредством увеличения степени загрязнения модуля. В этом случае исходно увлажненная поверхность ФЭП-2 была покрыта зольными частицами, при этом увлажнение существенно улучшило адгезию зольных частиц к поверхности модуля («влажное запыление»).

Внешний вид модулей во время эксперимента представлен на рис. 10.

Даже в условиях пониженной инсоляции (в среднем 35 Вт/м^2) разница между производительностью чистого и загрязненного модулей существенно возросла. Результаты расчета отношения мгновенных мощностей модулей в условиях «сухого» и «влажного» запыления представлены на рис. 11.



Рис. 10 – Солнечные модули в ходе эксперимента с «влажным запылением»: запыленный модуль справа
Fig. 10 – Solar modules during the experiment with wet dusty module – on the right

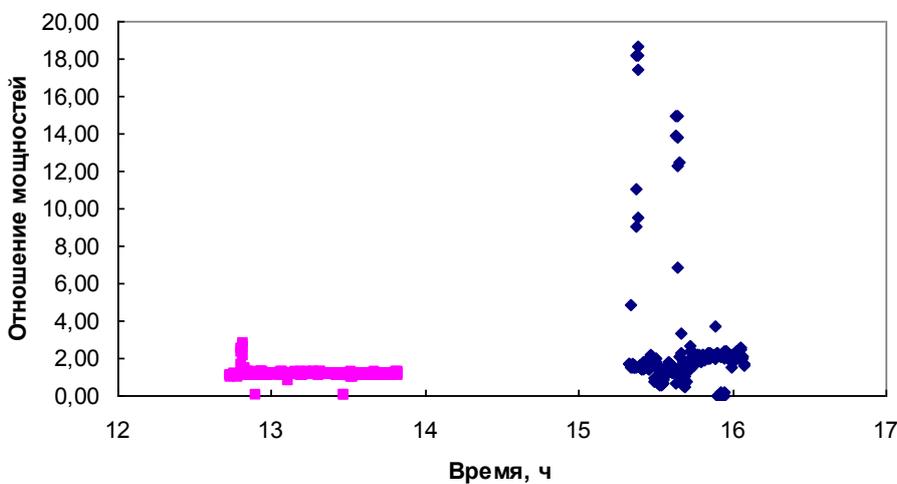


Рис. 11 – Соотношение мгновенных мощностей чистого и загрязненного фотоэлектрических модулей в условиях сухого и влажного запыления:
♦ – влажное запыление;
■ – сухое запыление
Fig. 11 – The ratio of instantaneous power of clean and contaminated photovoltaic modules under conditions of dry and wet dust:
♦ – wet dust;
■ – dry dust

Таким образом, при сухой поверхности фотоэлектрического модуля для достижения существенного для производительности солнечной батареи загрязнения требуется довольно много времени. При влажной поверхности солнечной батареи процесс осаждения загрязнения на поверхность идет достаточно быстро и способен привести к понижению выработки солнечной батареи в $3 \div 10$ раз, что хорошо соотносится с полученными ранее результатами. Причем существует зависимость – при более высоких значениях инсоляции наблюдается более значительная разница в выработке чистого и запыленного ФЭП. Гладкая текстура фронтальной поверхности модуля и повышенные углы наклона способствуют самоочищению солнечной батареи под воздействием ветра и жидких осадков, в то время как рамка модуля затрудняет процесс очистки.

Влияние снега на выработку ФЭП

Серия экспериментов по оснежению была поставлена в условиях незначительной толщины снежного покрова. Один из ФЭП при каждом эксперименте был покрыт слоем снега, второй (контрольный) очищен (рис. 12).



Рис. 12 – Экспериментальная установка при оснежении одного ФЭП
Fig. 12 – Experimental setup for snowfall of a single PV

Инсоляция во время проведения экспериментов варьировалась незначительно (рис. 13). Температура воздуха составляла $0 \div 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Каждый эксперимент проводился в течение $60 \div 90$ мин так, чтобы за единственный эксперимент снежный покров оставался однородным и значительные колебания инсоляции не происходили.

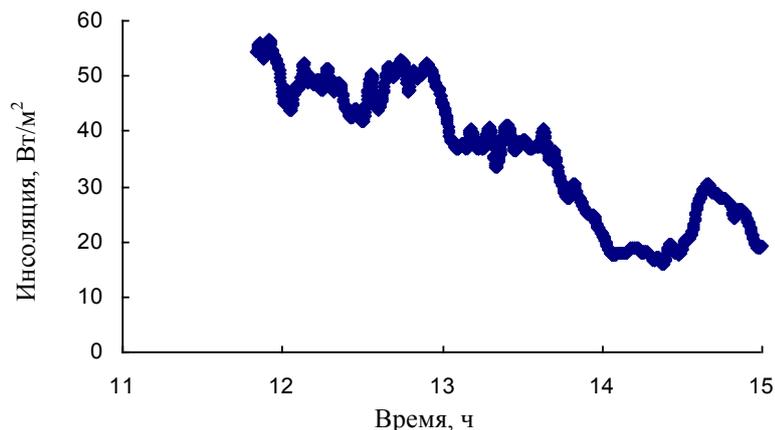


Рис. 13 – Характерная зависимость инсоляции от времени при проведении экспериментальных исследований
 Fig. 13 – The characteristic insolation dependence of time during experimental studies

Значения производительности (выработки энергии) модулей за время экспериментов приведены в таблице.

Интегральные показатели экспериментов

Таблица

Integral indicators of experiments

Table

Эксперимент	Время измерений, ч	Выработка модуля 1, Втч	Выработка модуля 2, Втч	Разница в выработке, %
Модуль 2 очищен	1,55	10,9	12,4	13,5

Таким образом, в условиях низкой инсоляции разница в выработке за счет очистки модуля за время эксперимента составила порядка 13 %. Полученные данные свидетельствуют о существенном снижении выработки модулей при низкой инсоляции (в среднем около 35 Вт/м²).

При этом оснежение приводит к значительному снижению расчетных значений мгновенного КПД модулей – главным образом ввиду отражения или поглощения значительной доли упавшего на поверхность солнечного излучения слоем снега, что приводит к существенной разнице в значениях интенсивности излучения, достигшего активной поверхности ФЭП и пиранометра. Кроме того, нельзя исключать влияния слоя снега на спектральный состав проходящего через него излучения.

Более подробные экспериментальные исследования по влиянию оснежения на выработку ФЭП, а также способы борьбы с ним планируется провести зимой 2018 г.

Заключение

При низких значениях инсоляции происходит резкий рост погрешности измерений производительности ФЭП, что связано, по-видимому, с исходным разбросом характеристик модулей и увеличением приборной погрешности на нижнем пределе шкалы приборов.

Главным источником снижения выработки электроэнергии на ФЭП (до 30 %) является влажное запыление углеродными частицами. В этом случае для эффективной эксплуатации солнечных энергоуста-

новок необходимо очищение поверхности ФЭП. При этом сухое запыление в Москве не играет существенной роли для выработки ФЭП, поскольку в данных климатических условиях для накопления пыли на установке требуется больше времени.

К значительному снижению расчетных значений мгновенного КПД модулей (свыше 10 %) приводит оснежение – в основном из-за того, что слой снега отражает или поглощает значительную долю упавшего на поверхность солнечного излучения. Это приводит к существенной разнице в значениях интенсивности излучения, которое достигает активной поверхности ФЭП и пиранометра. Слой снега может также влиять на спектральный состав проходящего через него излучения.

Для определения необходимой частоты очистки ФЭП и выбора максимально эффективного в условиях Москвы способа ее проведения требуется дальнейшее экспериментальное исследование.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории № 2.1.3.2. ОИВТ РАН в.н.с. С.В. Киселевой и стажеру-исследователю С.В. Михайлину за существенный вклад в создание экспериментальной установки и помощь при проведении и организации исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (грант 15-38-70036 мол_а_мос).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг. (ГР АААА-А-16-116051810073-5).

Acknowledgements

The authors are grateful to the staff of the Laboratory No. 2.1.3.2. OIVT RAS – Kiseleva S.V. and an intern-researcher. Mikhailina S.V. for a significant contribution to the creation of an experimental facility and assistance in conducting and organizing research.

The work was supported by the RFBR and the Moscow Government (grant 15-38-70036 mol_a_mos).

The work was carried out with partial financial support of the Program of Fundamental Scientific Research of the State Academies of Sciences for 2013-2020 (GR AAAA-A-16-116051810073-5).

Список литературы

[1] Коломиец, Ю.Г. Исследование влияния затенения на эффективность эксплуатации солнечных энергоустановок в условиях плотной городской застройки [Текст] / Ю.Г. Коломиец [и др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2017. – № 19–21. – С. 16–25.

[2] Коломиец Ю.Г. Актинометрические данные для проектирования солнечных энергоустановок в Московском регионе. [Текст] / Коломиец Ю.Г. [и др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2016. – № 21–22. – С. 12–24.

[3] Radonjić, I. Influence of different types of dust on PV modules energy efficiency [Text] / I. Radonjić [et al.] // Proceedings of 1st Virtual International Conference on Science, Technology and Management in Energy eNergetics, Publisher: Research and Development Center “ALFATEC”, Nis, Serbia. – 2015. – 02–03 July. – P. 94–99.

[4] Mani, M. Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: Research status, challenges and recommendations [Text] / M. Mani, R. Pillai // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – P. 3124–3131.

[5] Darwish, Z.A. Effect of dust pollutant type on photovoltaic performance [Text] / Z.A. Darwish [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 41. – P. 735–744.

[6] Solar panels cleaning [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rollingwash.net/docs/Solar%20panels%20cleaning.pdf> – (дата обращения 05.08.2017).

[7] Recgroup [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.recgroup.com – (Дата обращения 06.07.2017).

[8] Sarver, T. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches [Text] / T. Sarver [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 22. – P. 698–733.

[9] Goossens, D. Aeolian dust deposition on photovoltaic solar cells: the effects of wind velocity and airborne dust concentration on cell performance [Text] /

D. Goossens, E. Van Kerschaver // Solar Energy. – 1999. – Vol. 66. – P. 277–289.

[10] Said, S.A.M. Fundamental studies on dust fouling effects on PV module performance [Text] / S.A.M. Said, H.M. Walwil // Solar Energy. – 2014. – Vol. 107. – P. 328–337.

[11] El-Shobokshy, M.S. Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells [Text] / M.S. El-Shobokshy, F.M. Hussein // Solar Energy. – 1993. – Vol. 51. – No 6. – P. 505–511.

[12] Ali, H.M. Effect of dust deposition on the performance of photovoltaic modules in Taxila, Pakistan [Text] / H.M. Ali [et al.] // Thermal Science. – online first, doi: 10.2298/TSCI140515046A.

[13] Bashir, M.A. An experimental investigation of performance of photovoltaic modules in Pakistan [Text] / M.A. Bashir [et al.] // Thermal Science. – 2015. – Vol. 19. – Suppl. 2. – P. S525–S534.

[14] Mekhilef, S. Effect of dust, humidity and air velocity on efficiency of photovoltaic cells [Text] / S. Mekhilef [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 16. – P. 2920–2925.

[15] Sayyah, A. Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels [Text] / A. Sayyah [et al.] // Solar Energy. – 2014. – Vol. 107. – P. 576–604.

[16] Велькин, В.И. Влияние снежного покрова на эффективность функционирования солнечных ФЭП / В.И. Велькин [Текст] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2012. – № 3. – С. 59–62.

[17] Wirth, G. Satellite-based snow identification and its impact on monitoring photovoltaic systems [Text] / G. Wirth [et al.] // Solar Energy. – 2010. – Vol. 84. – P. 215–226.

[18] Rob W. The effects of snowfall on solar photovoltaic performance [Text] / W. Rob [et al.] // Solar Energy. – 2013. – Vol. 92. – P. 84–97.

[19] Moharram, K.A. Influence of cleaning using water and surfactants on the performance of photovoltaic panels [Text] / K.A. Moharram [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2013. – Vol. 68. – P. 266–272.

[20] Mavroidis, C. Robotic device for cleaning photovoltaic panel arrays. Department of Mechanical and Industrial Engineering / C. Mavroidis [et al.]. – Northeastern University, Green Project – Sustainable Technology and Energy Solutions, Patent Number 61/120097, 2009.

[21] Park, Y.-B. Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications [Text] / Y.-B. Park [et al.] // J. Mater. Chem. Korea Adv. Inst. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 21. – P. 633–639.

[22] Nanopool [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nanopool.eu/en/ – (Дата обращения 08.08.2017).

[23] Nanoshell [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nanoshell.co.uk/protective-coatings/solar-panel-pv – (Дата обращения 08.08.2017).



[24] Percenta- nanoproducts [Электронный ресурс]. – Режим доступа: percenta-nanoproducts.com/nano-coating-for-solar-panels.html – (Дата обращения 08.08.2017).

[25] Biris, A.S. Electrodynamics removal of contaminant particles and its applications [Text] / Biris A.S. [et al.]. – University of Arkansas at Little Rock, Applied Science Department, IEEE; 2004.

[26] Соломин, Е.В. Противообледенительная система солнечного модуля на основе инфракрасного излучателя [Текст] / Е.В. Соломин, В.В. Долгошеев, М.А. Ларцев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2015. – № 2. – С.10–15.

[27] Долгошеев, В.В. Электротепловая система противообледенения солнечного модуля [Текст] / В.В. Долгошеев [et al.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2017. – № 10–12. – С. 222–224.

[28] Самоочистка солнечных батарей от снега использующая эффект Вентури [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.teslatehnika.biz/samoochistka-batarei-venturi.html> – (Дата обращения 09.08.2017).

[29] Чем дышит Москва [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http:// https://moslenta.ru/city/eco-1.htm](http://https://moslenta.ru/city/eco-1.htm) – (Дата обращения 15.08.2017).

[30] Ruidong, Xu. Analysis of the optimum tilt angle for a soiled PV panel [Text] / Ruidong Xu [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2017. – Vol. 148. – P. 100–109.

References

[1] Kolomiets Yu.G., Kiseleva S.V., Rafikova Yu.Yu., Shakun V.P. Study of the effect of shading on the efficiency of solar power plants in dense urban areas (Issledovanie vliyaniya zateneniya na effektivnost' ekspluatatsii solnechnykh energoustanovok v usloviyakh plotnoi gorodskoi zastroiki). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2017;19–21:16–25 (in Russ.).

[2] Kolomiets Y.G., Gorbarenko E.V., Kiseleva S.V., Mordynskiy A.V., Frid S.E., Shilovtseva O.A. Solar radiation data for the design of solar power plants in the Moscow region (Aktinometricheskie dannye dlya proektirovaniya solnechnykh energoustanovok v Moskovskom regione). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2016;21–22:12–24 (in Russ.).

[3] Radonjić I., Pavlovic T., Mirjanic D., Radonjić M., Milosavljevic D., Pantic L. Influence of different types of dust on PV modules energy efficiency. *Proceedings of 1st Virtual International Conference on Science, Technology and Management in Energy eNergetics. Publisher: Research and Development Center "ALFATEC". Nis, Serbia, 2015;02–03 July:94–99 (in Eng.)*.

[4] Mani M., Pillai R. Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: Research status, challenges and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010;14:3124–3131 (in Eng.).

[5] Darwish Z.A., Hussein A.K., Sopian K., Al-Goul M.A., Alawadhi H. Effect of dust pollutant type on photovoltaic performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015;41:735–744 (in Eng.).

[6] Solar panels cleaning. Available on: <http://rollingwash.net/docs/Solar%20panels%20cleaning.pdf> (05.08.2017).

[7] Recgroup. Available on: www.recgroup.com (06.07.2017).

[8] Sarver T., Al-Qaraghuli A., Kazmerski L.A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013;22:698–733 (in Eng.).

[9] Goossens D., Van Kerschaever E. Aeolian dust deposition on photovoltaic solar cells: the effects of wind velocity and airborne dust concentration on cell performance. *Solar Energy*, 1999;66:277–289 (in Eng.).

[10] Said S.A.M., Walwil H.M. Fundamental studies on dust fouling effects on PV module performance. *Solar Energy*, 2014;107:328–337 (in Eng.).

[11] El-Shobokshy M.S., Hussein F.M. Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells. *Solar Energy*, 1993;6(51):505–511 (in Eng.).

[12] Ali H.M., Bashir M.A., Zafar M.A., Siddiqui A. Effect of dust deposition on the performance of photovoltaic modules in Taxila, Pakistan. *Thermal Science*, online first, doi: 10.2298/TSCI140515046A (in Eng.).

[13] Bashir, M.A., Ali H. M., Ali M., Siddiqui A. M. An experimental investigation of performance of photovoltaic modules in Pakistan. *Thermal Science*, 2015;19(2):525–534 (in Eng.).

[14] Mekhilef S., Saidur R., Kamalisarvestani M. Effect of dust, humidity and air velocity on efficiency of photovoltaic cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012;16:2920–2925 (in Eng.).

[15] Sayyah A., Horenstein M. N. and Mazumder M. K. Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels. *Solar Energy*, 2014;107:576–604 (in Eng.).

[16] Vel'kin V.I. Effect of snow cover on the efficiency of solar photovoltaic panels (Vliyanie snezhnogo pokrova na effektivnost' funkcionirovaniya solnechnykh FEP). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2012;3:59–62 (in Russ.).

[17] Wirth G., Schroedter-Homscheidt M. Satellite-based snow identification and its impact on monitoring photovoltaic systems. *Solar Energy*, 2010;84:215–226 (in Eng.).

[18] Rob W., Pollard A., Pearce J. The effects of snowfall on solar photovoltaic performance. *Solar Energy*, 2013;92:84–97 (in Eng.).

[19] Moharram K.A., Abd S., Kandil H., El-Sherif H. Influence of cleaning using water and surfactants on the



performance of photovoltaic panels. *Energy Conversion and Management*, 2013;68:266–272 (in Eng.).

[20] Mavroidis C., Hastie J., Grandy A., Anderson M., Sweezy A., Markpolous Y. Robotic device for cleaning photovoltaic panel arrays. Department of Mechanical and Industrial Engineering, Northeastern University. Green Project – Sustainable Technology and Energy Solutions, Patent. Number 61/120097, 2009 (in Eng.).

[21] Park Y.-B., Im H., Im M., Choi Y.-K. Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *J. Mater. Chem. Korea Adv. Inst. Sci. Technol.*, 2010;21:633–639.

[22] Nanopool. Available on: www.nanopool.eu/en/ (08.08.2017).

[23] Nanoshell. Available on: www.nanoshell.co.uk/protective-coatings/solar-panel-pv (08.09.2017).

[24] Percenta-nanoproducts. Available on: www.percenta-nanoproducts.com/nano-coating-for-solar-panels.html (08.08.2017).

[25] Biris A.S., Saini D., Srirama P.K., Mazumder M.K., Sims R.A., Calle C.I., Buhler C.R. Electrodynamic removal of contaminant particles and its applications.

University of Arkansas at Little Rock. Applied Science Department. IEEE; 2004 (in Eng.).

[26] Solomin E.V. Anti-icing system of the solar module based on infrared emitter (Protivoobledenitel'naya sistema solnechnogo modulya na osnove infrakrasnogo izluchatelya). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2013;2(166):10–15 (in Russ.).

[27] Solomin E.V. Electrothermal de-icing system of solar module (Elektroteplovaya sistema protivooledeneniya solnechnogo modulya). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017;10–12:222–224 (in Russ.).

[28] Samoochistka-batarei-venturi. Available on: <http://www.tesla-tehnika.biz/samoochistka-batarei-venturi.html> (09.08.2017).

[29] What breathes Moscow (Chem dyshit Moskva). Available on: <http://moslenta.ru/city/eco-1.htm> (15.08.2017).

[30] Ruidong Xu, Kai Ni, Yihua Hu, Jikai Si, Dongsheng Yu. Analysis of the optimum tilt angle for a soiled PV panel. *Energy Conversion and Management*, 2017;148:100–109 (in Eng.).

Транслитерация по BSI



**Межрегиональная научно-практическая конференция
«Актуальные проблемы особо охраняемых природных территорий»**

12–13 апреля 2018 года будет проведена Межрегиональная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы особо охраняемых природных территорий».

Целью конференции является развитие системы особо охраняемых природных территорий и популяризации заповедной системы, актуализация вопросов изучения и охраны природных комплексов и развитие туризма на ООПТ.

На конференцию приглашаются представители органов власти, экологических служб, специалисты ООПТ, сотрудники НИИ, преподаватели, магистранты и студенты ВУЗов и другие заинтересованные лица.

Основные направления работы:

- историко-культурное наследие и традиционное природопользование на ООПТ: изучение, инвентаризация и сохранение;
- охрана биологического разнообразия, организация и проведение мониторинга;
- опыт ООПТ: территориальное планирование;
- меры по обеспечению экологической безопасности;
- взаимодействие с недропользователями;
- особенности социально-экономического партнерства;
- экологический туризм на ООПТ;
- проблемы организации и перспективы развития ООПТ; и др.

Для участия в конференции необходимо заполнить и прислать регистрационную форму до 10 апреля 2018. Статьи для публикации (объемом не более 5 страниц), оформленные в соответствии с требованиями, необходимо прислать не позднее 1 апреля 2018 по электронной почте: Mproopt@mail.ru с пометкой в теме письма «Материалы на Конференцию».

Заявки принимаются до 10 апреля 2018г.

Организаторы Конференции: Министерство природных ресурсов и экологии Республики Дагестан, ФГБУ «Государственный заповедник «Дагестанский», ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный педагогический университет», ДРОО «Дагестанский научно-краеведческий центр».

<http://dgpu.net/ru>



performance of photovoltaic panels. *Energy Conversion and Management*, 2013;68:266–272 (in Eng.).

[20] Mavroidis C., Hastie J., Grandy A., Anderson M., Sweezy A., Markpolous Y. Robotic device for cleaning photovoltaic panel arrays. Department of Mechanical and Industrial Engineering, Northeastern University. Green Project – Sustainable Technology and Energy Solutions, Patent. Number 61/120097, 2009 (in Eng.).

[21] Park Y.-B., Im H., Im M., Choi Y.-K. Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *J. Mater. Chem. Korea Adv. Inst. Sci. Technol.*, 2010;21:633–639.

[22] Nanopool. Available on: www.nanopool.eu/en/ (08.08.2017).

[23] Nanoshell. Available on: www.nanoshell.co.uk/protective-coatings/solar-panel-pv (08.09.2017).

[24] Percenta-nanoproducts. Available on: www.percenta-nanoproducts.com/nano-coating-for-solar-panels.html (08.08.2017).

[25] Biris A.S., Saini D., Srirama P.K., Mazumder M.K., Sims R.A., Calle C.I., Buhler C.R. Electrodynamic removal of contaminant particles and its applications.

University of Arkansas at Little Rock. Applied Science Department. IEEE; 2004 (in Eng.).

[26] Solomin E.V. Anti-icing system of the solar module based on infrared emitter (Protivoobledenitel'naya sistema solnechnogo modulya na osnove infrakrasnogo izluchatelya). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2013;2(166):10–15 (in Russ.).

[27] Solomin E.V. Electrothermal de-icing system of solar module (Elektroteplovaya sistema protivooledeneniya solnechnogo modulya). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017;10–12:222–224 (in Russ.).

[28] Samoochistka-batarei-venturi. Available on: <http://www.tesla-tehnika.biz/samoochistka-batarei-venturi.html> (09.08.2017).

[29] What breathes Moscow (Chem dyshit Moskva). Available on: <http://moslenta.ru/city/eco-1.htm> (15.08.2017).

[30] Ruidong Xu, Kai Ni, Yihua Hu, Jikai Si, Dongsheng Yu. Analysis of the optimum tilt angle for a soiled PV panel. *Energy Conversion and Management*, 2017;148:100–109 (in Eng.).

Транслитерация по BSI



**Межрегиональная научно-практическая конференция
«Актуальные проблемы особо охраняемых природных территорий»**

12–13 апреля 2018 года будет проведена Межрегиональная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы особо охраняемых природных территорий».

Целью конференции является развитие системы особо охраняемых природных территорий и популяризации заповедной системы, актуализация вопросов изучения и охраны природных комплексов и развитие туризма на ООПТ.

На конференцию приглашаются представители органов власти, экологических служб, специалисты ООПТ, сотрудники НИИ, преподаватели, магистранты и студенты ВУЗов и другие заинтересованные лица.

Основные направления работы:

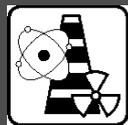
- историко-культурное наследие и традиционное природопользование на ООПТ: изучение, инвентаризация и сохранение;
- охрана биологического разнообразия, организация и проведение мониторинга;
- опыт ООПТ: территориальное планирование;
- меры по обеспечению экологической безопасности;
- взаимодействие с недропользователями;
- особенности социально-экономического партнерства;
- экологический туризм на ООПТ;
- проблемы организации и перспективы развития ООПТ; и др.

Для участия в конференции необходимо заполнить и прислать регистрационную форму до 10 апреля 2018. Статьи для публикации (объемом не более 5 страниц), оформленные в соответствии с требованиями, необходимо прислать не позднее 1 апреля 2018 по электронной почте: Mproopt@mail.ru с пометкой в теме письма «Материалы на Конференцию».

Заявки принимаются до 10 апреля 2018г.

Организаторы Конференции: Министерство природных ресурсов и экологии Республики Дагестан, ФГБУ «Государственный заповедник «Дагестанский», ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный педагогический университет», ДРОО «Дагестанский научно-краеведческий центр».

<http://dgpu.net/ru>



АТОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

ATOMIC ENERGY

АТОМНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

ATOMIC HYDROGEN ENERGY

Статья поступила в редакцию 26.01.18. Ред. рег. № 2642-2

The article has entered in publishing office 26.01.18. Ed. reg. No. 2642-2

УДК 621.039:62-622:620.169.1

**ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОЧЕГО РЕСУРСА ОСНОВНОГО
ОБОРУДОВАНИЯ ВОДОРОДНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
КОМПЛЕКСА ПО КРИТЕРИЮ ПРЕДЕЛЬНОГО
ЧИСЛА ЦИКЛОВ НАГРУЖЕНИЯ****А.Н. Байрамов*

ФГБУН «Саратовский научный центр РАН»
Отдел энергетических проблем ШЦ РАН
оф. 13, д. 77, ул. Политехническая, Саратов, 410054, Россия
тел.: +7(8452)56-91-95; факс: +7(8452)52-55-10; e-mail: oerpran@inbox.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.025-036

Заключение совета рецензентов: 05.02.18 Заключение совета экспертов: 12.02.18 Принято к публикации: 16.02.18

Представлена актуальная проблема обеспечения атомной электростанции (АЭС) базисной электрической нагрузкой во внепиковые часы ночного минимума электропотребления. В поисках решения этого вопроса анализировались технологии аккумулирования энергии, например, такие, как гидроаккумулирующая электростанция. Но, поскольку сооружение данной станции сопряжено с разного рода рисками (техническими, экологическими, сейсмическими и т.д.) и вблизи АЭС невозможно, зарядку гидроаккумулирующей электростанции можно осуществлять только из энергосистемы по тарифу, в 2–3 раза превышающему себестоимость электроэнергии АЭС, что существенно влияет на стоимость производимой пиковой электроэнергии и на конкурентоспособность. В качестве более рентабельной технологии аккумулирования электроэнергии рассматривался водородный энергетический комплекс с производством водорода и кислорода электролизом воды за счет ночной избыточной электроэнергии АЭС, главным преимуществом которого является его расположение вблизи АЭС с возможностью зарядки по себестоимости её электроэнергии. При этом выработка водорода и кислорода с последующим их использованием в паротурбинном цикле АЭС носит периодический характер и связано с ежесуточными пусками и остановами основного оборудования.

Целью данной работы являлось определение рабочего ресурса основного оборудования водородного энергетического комплекса в условиях циклических нагрузок. На базе теории усталостного разрушения анализировался циклический режим работы пуска-останова основного оборудования водородного энергетического комплекса в комбинировании с АЭС. Произведена оценка скорости роста усталостной трещины в зависимости от частоты нагружений для критического элемента электролизных установок, компрессоров, металлических емкостей хранения водорода и кислорода, водород-кислородной камеры сгорания. Учтено влияние водородной коррозии на скорость роста усталостной трещины. Предложен комплексный критерий оценки числа циклов до разрушения. По критерию предельного числа циклов до разрушения определена и рекомендована граница зоны эффективного режима работы основного оборудования водородного энергетического комплекса.

* Байрамов А.Н. Оценка показателей рабочего ресурса основного оборудования водородного энергетического комплекса по критерию предельного числа циклов нагружения // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):25-36.



Ключевые слова: атомная электростанция; АЭС; водородный энергетический комплекс; усталостное разрушение; частота циклических нагружений; водородная коррозия; эффективный режим.

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF THE HYDROGEN ENERGY FACILITY BY CRITERION FOR MAXIMUM LOAD FREQUENCY

A.N. Bairamov

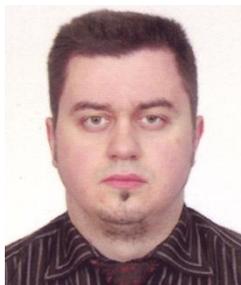
Saratov Scientific Center RAS
of. 13, 77 Polytechnicheskay St., Saratov, 410054, Russia
tel.: +7 (8452) 56 91 95, fax: +7 (8452) 52 55 10, e-mail: oepran@inbox.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.025-036

Referred 5 February 2018 Received in revised form 12 February 2018 Accepted 16 February 2018

The paper deals with the issue of providing the Nuclear Power Plant (NPP) by the base load in the nighttime off-peak load hours. In order to search a solution to this issue, we analyze the energy storage technologies including the hydroelectric power stations. Since the construction of this station is associated with various risks (technical, environmental, seismic, etc.), and their deployment in the immediate vicinity of Near Nuclear Power Plants is unacceptable. This implies the tariffs for the power supply from the grid transmission system may exceed the nuclear generating costs 3 or 4 times, and significantly affect the cost for the produced peak energy and competitive advantages of these stations. As more competitive technology of electric energy storage, the paper reviews the system based on utilizing hydrogen energy facilities with hydrogen and oxygen produced by water electrolysis due to excess power from nuclear power plants in the nighttime. The key advantage of these facilities is location in the vicinity of NPPs with the possibility of charging at the cost of the NPP energy. At the same time, hydrogen and oxygen production and their further utilization in the NPP steam cycle has the recurrent nature and connected with the daily startup and shutdown procedures of the main facilities. Thus, the aim of this research is to determine the life cycle of the main hydrogen energy facility under cyclic loads. The fatigue fracture theory is applied to analyze the performance of startup/shutdown cycles in the main hydrogen energy facility in combination with the NPP. We have conducted the estimation of fatigue crack growth depending on the load frequency for the critical components of electrolysis plants, compressors, metal hydrogen and oxygen storage tanks, as well as hydrogen-oxygen combustion chambers. The paper focuses on the impact of hydrogen corrosion on the rate of fatigue crack growth and proposes criterion defining the number of cycles occurred prior to the fracture extension process. Based on the criterion of maximum cycles prior to the fraction extension process, we have defined the boundaries for effective performance of the main hydrogen energy facility.

Keywords: nuclear power plant; NPP; hydrogen energy complex; fatigue failure; cyclic load frequency; hydrogen corrosion; effective regime.



Артём Николаевич
Байрамов
Artem Bairamov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, старший научный сотрудник Саратовского научного центра РАН.

Образование: Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина (2007 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; проблемы создания энергетического оборудования; энерго- и ресурсосберегающие, экологически чистые химико-технологические процессы; моделирование технических систем; термодинамические процессы в технических системах; процессы тепло- и массообмена; возобновляемые источники и системы прямого преобразования энергии.

Публикации: 37.

h-index: 4

SPIN-код: 1620-2441

Information about the author:

Ph.D. in Engineering, Senior Researcher at Saratov Scientific Center of the RAS.

Education: Saratov State Technical University named Yuri Gagarin, 2007.

Research interests: hydrogen energy; problems of energy equipments building; energy resources savings, ecological clean and chemical-technological processes; modeling of technical systems; thermodynamics processes in technical systems; thermal and mass exchange processes; renewable and systems of direct transform energy.

Publications: 37.

Введение

Программой развития атомной энергетики России предусмотрено существенное увеличение доли АЭС в энергосистемах европейской части страны. Так, в Энергетической стратегии России на период до 2035 г. [1] развитие атомной энергетики и замкнутого ядерного топливного цикла включено в число задач, поэтому проблема обеспечения АЭС базисной электрической нагрузкой приобретает особую актуальность [2–5]. С этой целью наряду с использованием гидроаккумулирующих электростанций (ГАЭС) рассматриваются и разрабатываются научные основы использования водородного энергетического комплекса [2, 6–10], в том числе данная концепция актуальна и за рубежом [11–13]. Преимуществом водородного комплекса является возможность потребления электроэнергии непосредственно от АЭС по себестоимости в часы ночного минимума электропотребления для выработки водорода и кислорода, в то время как ГАЭС заряжается от энергосистемы по тарифу в 2–3 раза превышающему себестоимость электроэнергии АЭС.

Эффективная выработка пиковой электроэнергии на АЭС за счёт комбинирования с водородным комплексом может осуществляться посредством пароводородного перегрева свежего пара перед основной турбиной [2, 6, 7, 9], а также перед дополнительной

турбиной за счет вытеснения пара, предназначенного для промперегрева [8, 10, 14–18].

Специфика комбинирования водородного энергетического комплекса с АЭС для обеспечения базисной электрической нагрузкой в ночные внепиковые часы заключается в том, что в данных условиях неизбежны циклические пуски для выработки и аккумуляирования водорода и кислорода и, соответственно, остановы по завершению внепикового и пикового периодов. Циклическое нагружение оборудования обуславливает рост усталостных трещин [19–24]. В этой связи основное оборудование водородного энергетического комплекса – электролизные установки, система хранения водорода и кислорода, водородно-кислородная камера сгорания пароводородного перегрева рабочего тела в паротурбинном цикле атомной электростанции – подвергается циклическим нагрузкам, связанным с пуском и последующим останом. Это приводит к развитию усталостных трещин, при этом влияние на динамику усталостной трещины оказывает и явление водородного охрупчивания стали.

Впервые получены показатели рабочего ресурса и предельное число циклов до разрушения основного оборудования водородного комплекса в условиях циклического нагружения. Данные факторы необходимо проанализировать, изучить и учитывать при оценке эффективности комбинирования водородного энергетического комплекса и АЭС.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
α	Угол наклона линии к оси абсцисс, отражающей изменение скорости роста усталостной трещины при увеличении частоты нагружения, градус
β	Безразмерный коэффициент, учитывающий геометрический фактор и характер распределения напряжения
σ	Напряжение цикла, МПа
ν	Скорость роста усталостной трещины, мм/цикл
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
C	Коэффициент интенсивности напряжений цикла, $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$
ΔC	Коэффициент интенсивности размаха напряжений цикла, $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$
f	Частота циклов напряжений, Гц
l	Длина усталостной трещины, мм/цикл
N	Число циклов
P_1	Давление водорода, соответствующее некоторой минимальной скорости роста усталостной трещины, МПа
P_2	Фактическое давление водорода над металлом, МПа
<i>Индексы нижние</i>	
0	Пороговая
max	Максимальный
min	Минимальный
<i>Аббревиатуры</i>	
АЭС	Атомная электростанция
ГАЭС	Гидроаккумулирующая электростанция
B95AT1	Магниевый деформируемый сплав
MA8	Высокопрочный алюминиевый сплав
MA18	Магниево-литиевый сверхлегкий сплав
09Г2С	Конструкционная сталь
31Х19Н9МВБТ	Конструкционная коррозионно-стойкая сталь
X15Н35В3Т (ЭИ612)	Конструкционная жаропрочная сталь

Теоретический анализ

Методические основы по оценке скорости роста усталостных трещин и числа циклов до разрушения и исходные данные к расчету

Зависимость скорости роста усталостной трещины от частоты нагружения для фиксированных значений коэффициента интенсивности размаха напряжений ΔC описывается уравнением, мм/цикл [19]:

$$v = v_0 f^{-tga}, \tag{1}$$

где v_0 – пороговая (начальная) скорость роста усталостной трещины, мм/цикл ($10^{-8} \div 10^{-6}$ мм/цикл в зависимости от характера воздействия циклических нагрузок [19, 21]); f – частота циклов напряжений, Гц; tga – тангенс угла наклона логарифмической линии к оси абсцисс, отражающей изменение скорости роста усталостной трещины при увеличении частоты нагружения.

Частота нагружения влияет на динамику развития трещин, причём повышение этой частоты способно интенсифицировать закрытие трещин. Такие зависимости характерны для некоторых конструкционных сталей, титановых и алюминиевых сплавов [19].

Коэффициент интенсивности напряжений цикла в общем случае, $M\text{Па}\sqrt{м}$, [19–24]

$$C = \sigma\beta\sqrt{\pi l_0}, \tag{2}$$

где σ – напряжение цикла, МПа; β – безразмерный коэффициент, учитывающий геометрический фактор и характер распределения напряжений; l_0 – пороговая (минимальная) длина трещины, м.

В расчетах в основу определения безразмерного коэффициента β положена модель сосуда с внутренним давлением [24].

Коэффициент интенсивности размаха напряжений цикла ΔC есть алгебраическая разность максимального и минимального значений коэффициента интенсивности напряжений цикла [19].

Дополнительному увеличению напряжений будут способствовать термические напряжения стенки рабочего сосуда. Таким образом, суммарные напряжения определялись с учетом термических напряжений [25].

Длина усталостной трещины при соответствующем числе циклов с учетом (1) определялась по выражению, мм:

$$l_N = v_0 f^{-tga} N + l_0 \leq 0,1 \dots 1, \tag{3}$$

где N – число циклов.

В условиях появления наводораживания стали скорость роста усталостной трещины увеличивается почти прямо пропорционально повышению давления водорода над металлом, то есть существенно зависит от давления [19, 26, 27]. При этом чем выше давление водорода, тем ниже уровень температуры, при которой начинается процесс наводораживания [26, 27]. В этой связи критерий (3) примет следующий вид:

$$l_N = v_0 f^{-tga} \frac{P_2}{P_1} N + l_0 \leq 0,1 \dots 1, \tag{4}$$

где P_1 – давление водорода, соответствующее некоторой минимальной скорости роста усталостной трещины, МПа; P_2 – фактическое давление водорода над металлом, МПа.

На рис. 1 [19, 21, 23] представлен общий вид диаграммы усталостного разрушения в координатах $v - \Delta C$.

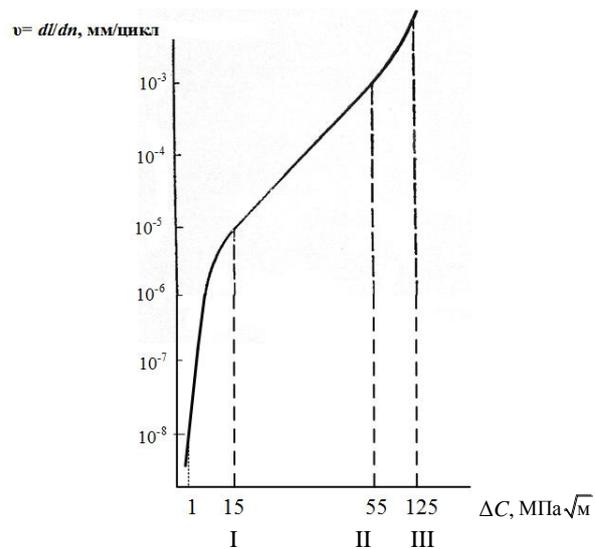


Рис. 1 – Диаграмма усталостного разрушения: I – область порога развития усталостной трещины; II – область среднеамплитудной скорости роста усталостной трещины; III – область прогрессивного развития усталостной трещины

Fig. 1 – Fatigue failure diagram: I – the threshold region of fatigue crack propagation; II – the region of the average amplitude fatigue crack growth; III – the region of progressive fatigue crack propagation

На рис. 2 [19] на примере конструкционных сплавов В95АТ1, МА8 и МА18 и согласно экспериментальным данным приведена аппроксимационная зависимость показателя степени в уравнении (1) от значений коэффициента интенсивности размаха напряжений.



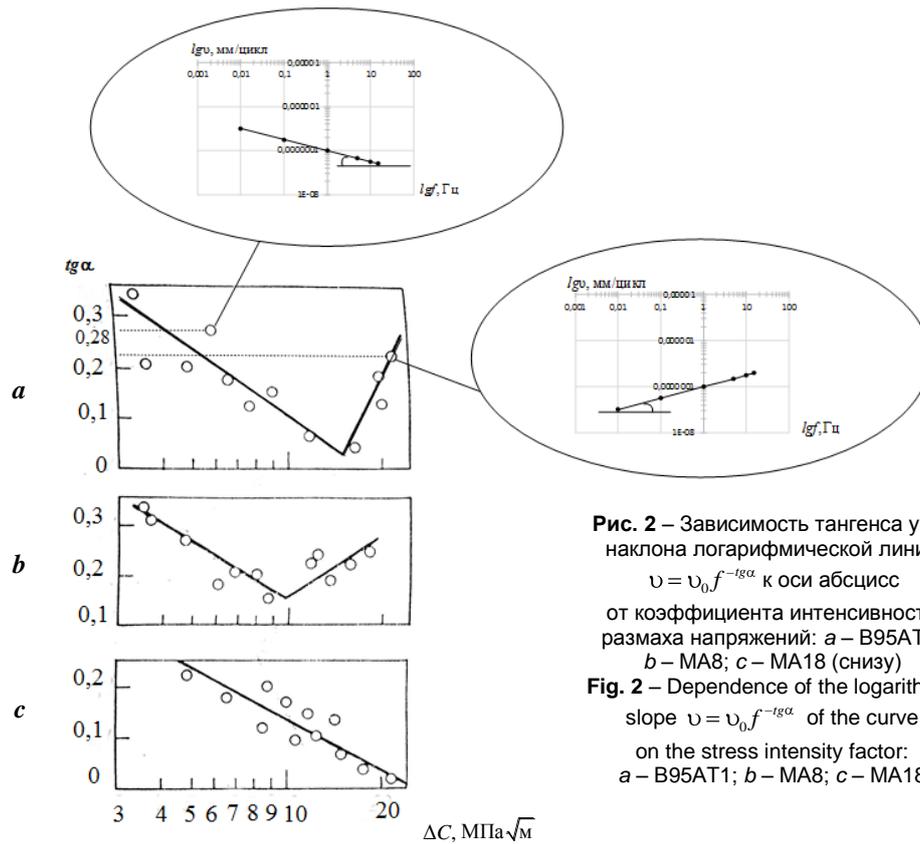


Рис. 2 – Зависимость тангенса угла наклона логарифмической линии

$$\nu = \nu_0 f^{-\lg \alpha}$$

к оси абсцисс от коэффициента интенсивности размаха напряжений: а – В95АТ1; б – МА8; с – МА18 (снизу)

Fig. 2 – Dependence of the logarithmic slope $\nu = \nu_0 f^{-\lg \alpha}$ of the curve on the stress intensity factor: а – В95АТ1; б – МА8; с – МА18

Как показано на рис. 2, на участке до излома чем меньше $\text{tg}\alpha$, тем более пологий характер убывания принимает зависимость скорости роста усталостной трещины по мере увеличения частоты нагружений при фиксированном ΔC , то есть рост усталостной трещины замедляется, и при этом $\frac{\partial \nu}{\partial \lg \alpha}$ убывает. На

участке после излома чем больше $\text{tg}\alpha$, тем более крутой характер возрастания имеет зависимость скорости роста усталостной трещины по мере увеличения частоты, то есть рост усталостной трещины не замедляется, и $\frac{\partial \nu}{\partial \lg \alpha}$ возрастает, что приводит к интенсивному увеличению скорости роста усталостной трещины. Следовательно, на участке до излома производная $\frac{\partial \nu}{\partial \lg \alpha}$ характеризует интенсивность замедления роста усталостной трещины, а на участке после излома – интенсивность ускорения роста усталостной трещины.

Таким образом, повышение частоты нагружения на примере указанных материалов вплоть до $15 \div 20$ Гц вследствие явления закрытия усталостных трещин может снизить скорость роста усталостной трещины при коэффициенте интенсивности размаха напряжений, соответствующих только области поро-

га развития усталостной трещины на диаграмме усталостного разрушения [19].

Результаты и их обсуждение

Оценка показателей рабочего ресурса электролизных установок

При выработке водорода и кислорода растягивающие и термические напряжения имеют место как в ячейках рабочего сосуда электролизера, так и в последующих теплообменниках, в которых происходит очистка и охлаждение водорода и кислорода. При останове давление сбрасывается до атмосферного, что обуславливает максимальные циклические нагрузки. Соответственно, для рабочих сосудов электролизной установки характерны отнулевые знакопостоянные циклические напряжения. Для этого случая $\Delta C = C_{\max}$. В качестве критического элемента рассматривается стенка рабочего сосуда электролизера на примере стали 31Х19Н9МВБТ с учетом коэффициента запаса прочности для отнулевого цикла $1,9 \div 2,2$ [23].

В расчетах рабочее давление в электролизере составило 3 МПа, а температура – порядка 150°C [28, 29]. При этом сумма растягивающих и термических напряжений равнялась 372,6 МПа. Значение коэффициента интенсивности напряжений с учетом (2) соответствует области порога развития усталостной

трещины на диаграмме усталостного разрушения (см. рис. 1).

В работе анализировались условия ежедневного нагружения электролизеров. В варианте пуска один раз в сутки общая продолжительность одного цикла нагружения составила 7 ч/сут (ночной внепиковый период), а в варианте пуска два раза в сутки общая продолжительность дополнительного цикла нагружения – 2 ч/сут. Частота нагружений для обоих вариантов составила менее 0,1 Гц.

Таким образом, для электролизеров при пуске один раз в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $7,5 \cdot 10^{-6}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения составляет от 13 тыс. до 130 тыс. ($90 \cdot 10^3$ и $90 \cdot 10^4$ ч соответственно) и более, если пороговая скорость роста усталостной трещины будет менее $1 \cdot 10^{-8}$ мм. С учетом водородной коррозии допустимый режим соответствует расчетной скорости роста усталостной трещины не выше $1,88 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. При этом допустимое число циклов до разрушения составляет не менее 5,5 тыс. ($38 \cdot 10^3$ ч).

При пуске электролизера два раза в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $5,78 \cdot 10^{-6}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения составляет от 17 тыс. до 170 тыс. ($15 \cdot 10^4$ и $15 \cdot 10^5$ ч соответственно). С учетом водородной коррозии допустимый режим соответствует расчетной скорости роста усталостной трещины не выше $1,44 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл, а допустимое число циклов до разрушения составляет не менее 7 тыс. ($63 \cdot 10^3$ ч).

Итак, водородная коррозия оказывает значительное влияние на скорость роста усталостной трещины и, следовательно, на предельное число циклов до разрушения. Кроме того, по мере увеличения частоты нагружений ввиду явления закрытия усталостных трещин, характерного для пороговой области диаграммы усталостных разрушений [19], возможно некоторое замедление скорости роста усталостной трещины и соответствующее увеличение предельного числа циклов до разрушения, и наоборот.

Оценка показателей рабочего ресурса металлических емкостей цилиндрического типа со сферическими днищами

При аккумулировании водорода и кислорода растягивающие напряжения возникают в стенке емкости, после разрядки давление сбрасывается до остаточного минимального, то есть для этого процесса характерен отнулевой знакопостоянный цикл напряжений ($\Delta C = C_{\max}$). Критический элемент – стенка емкости на примере конструкционной стали 09Г2С с учетом коэффициента запаса прочности для отнулевого цикла $1,9 \div 2,2$ [23].

Давление аккумулирования водорода и кислорода составило 4 МПа, при этом термические напряжения были пренебрежимо малы, так как в условиях подзем-

ного размещения [30] и предварительного охлаждения водорода и кислорода температурная разница по обе стороны стенки емкости мала. Поскольку температура аккумулируемого водорода невысокая (порядка 20 °С), с учетом данных [26, 27] условий для водородной коррозии не создается, и растягивающие напряжения равны 171 МПа. Значение коэффициента интенсивности напряжений соответствует области порога развития усталостной трещины на диаграмме усталостного разрушения (см. на рис. 1).

Автором данной статьи рассматривались условия ежедневного нагружения системы хранения. В варианте аккумулирования один раз в сутки продолжительность зарядки составила 7 ч/сут, а продолжительность разрядки – 5 ч/сут, статический период до начала разрядки – 2 ч/сут. В варианте аккумулирования два раза в сутки общая продолжительность дополнительного цикла нагружения составила 5 ч/сут, при этом частота нагружений для обоих вариантов – менее 0,1 Гц.

Таким образом, для емкостей хранения водорода и кислорода при нагружении один раз в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $1,1 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения составляет от 9,2 тыс. до 92 тыс. ($12 \cdot 10^4$ и $12 \cdot 10^5$ ч соответственно).

По мере увеличения частоты нагружений вследствие явления закрытия усталостных трещин [19] может происходить некоторое замедление скорости роста усталостной трещины и соответствующее некоторое увеличение предельного числа циклов до разрушения, и наоборот. В этой связи при нагружении емкостей хранения два раза в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $7,96 \cdot 10^{-6}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения равняется $12,3 \div 123$ тыс. ($23 \cdot 10^4$ и $23 \cdot 10^5$ ч соответственно).

Оценка показателей рабочего ресурса компрессорных установок поршневого типа

Рассматривается двухступенчатое сжатие водорода и кислорода с промежуточным охлаждением, предполагается использование рабочих цилиндров с рубашкой охлаждения.

Растягивающие напряжения имеют место в цилиндрах компрессора, для которых характерен знакопостоянный цикл напряжений, то есть наряду с максимумом напряжения цикла при нагнетании газа имеется и минимум, до которого понижается нагрузка при расширении объема мертвого пространства с целью всасывания новой порции газа. При этом максимальные напряжения возникают в фазе отнулевого знакопостоянного нагружения, которая появляется в момент пуска под нагрузку и остановка компрессорной установки. В этой связи следует считать, что рост усталостной трещины в стенках рабочих цилиндров



происходит в фазе отнулевого знакопостоянного нагружения, а в фазе знакопостоянного нагружения роста усталостной трещины не происходит. На этом основании установлено, что число пусков не сокращает период до капитального ремонта, определенный заводом изготовителем на уровне $9\,000 \div 12\,500$ ч [31].

Оценка показателей рабочего ресурса водородно-кислородной камеры сгорания

На рис. 3 [7] показано устройство пароводородного перегрева основного рабочего тела паротурбинного цикла АЭС на примере свежего пара из парогенераторов при давлении порядка 6 МПа.

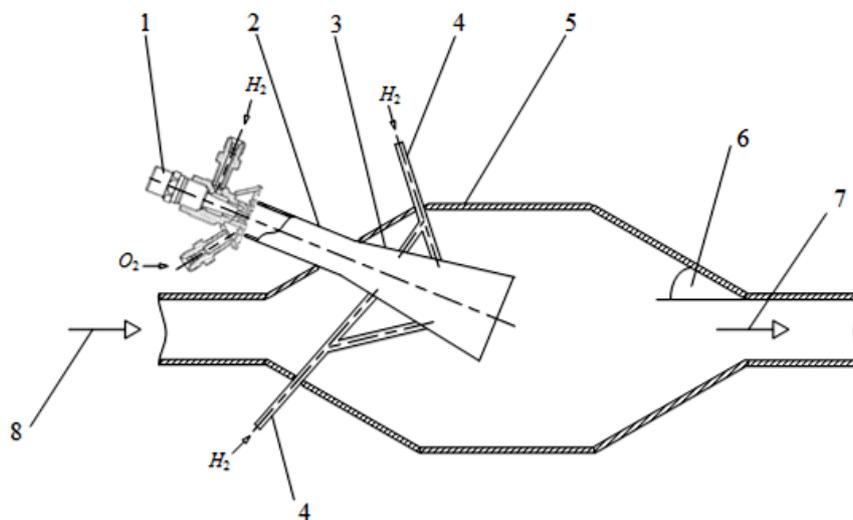


Рис. 3 – Система сжигания водорода для перегрева свежего пара в цикле АЭС: 1 – запальное устройство; 2 – водородно-кислородная камера сгорания первоначального нестехиометрического окисления; 3 – дожигающая водородно-кислородная камера сгорания стехиометрического окисления; 4 – подводящие магистрали, осуществляющие подачу водорода в дожигающую водородно-кислородную камеру сгорания; 5 – полость смешения высокотемпературного пара со свежим паром; 6 – 30-45°; 7 – перегретый пар в турбину; 8 – пар от парогенераторов АЭС

Fig. 3 – The hydrogen combustion system for superheating the main steam in the NPP cycle: 1 – the ignition device; 2 – the hydrogen-oxygen combustion chamber for initial off- stoichiometric oxidation; 3 – the post-injection hydrogen-oxygen combustion chamber for stoichiometric oxidation; 4 – the supply mains providing hydrogen to the post-injection hydrogen-oxygen combustion chamber; 5 – the chamber providing high-temperature steam mixed with the main steam; 6 – 30-45°; 7 – the superheated steam directed to the turbine; 8 – the steam from the NPP steam generators

Пароводородный перегрев основан на двухступенчатом сжигании водорода с кислородом: на первой ступени в нестехиометрическом соотношении, а затем на второй – в стехиометрическом соотношении за счет подачи оставшейся доли водорода. Снаружи дожигающая камера сгорания омывается свежим паром. Затем происходит смешение со свежим паром турбоустановки атомной станции, в результате возможно повышение температуры пара при входе в турбину до значений порядка $370 \div 450$ °С, в зависимости от расхода водородного топлива [2–4, 6–10, 14, 32–35].

В период до использования водородно-кислородной камеры сгорания она находится под воздействием сжимающих усилий омывающего ее снаружи свежего пара. В период использования при покрытии пика электрической нагрузки дополнительно возникают внутренние растягивающие напряжения. Таким образом, для водородно-кислородной камеры сгорания характерен знакопеременный цикл напряжений. Критический элемент – стенка дожигающей части водородно-кислородной камеры сгорания на примере конструкционной стали X15NH35B3T

(ЭИ612) с учетом коэффициента запаса прочности для знакопеременного цикла $2,4 \div 3$ [23]. Для этого случая $\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$. Напряжения сжатия и растяжения определялись по методике [25]. При давлении рабочего тела порядка 6 МПа возникающие напряжения составляли 138 МПа. При этом значение коэффициента интенсивности напряжений соответствует области порога развития усталостной трещины на диаграмме усталостного разрушения (см. на рис. 1).

Следует отметить, что оценивалось только влияние сжимающих и растягивающих напряжений на скорость роста усталостной трещины, а влияние термических напряжений анализировалось в работе [36].

Автор данной статьи рассмотрел условия ежесуточного нагружения. В варианте пуска один раз в сутки общая продолжительность цикла нагружения составила 5 ч/сут, в варианте пуска два раза в сутки общая продолжительность дополнительного цикла нагружения – 2 ч/сут. Частота нагружений для обоих вариантов составила менее 0,1 Гц.

Помимо циклического режима работы, особенно водородно-кислородной камеры сгорания является проблема возможного водородного охрупчива-



ния стали [26, 27]. Поэтому предельное число циклов нагружения определялось по выражению (4).

Таким образом, для водородно-кислородной камеры сгорания при пуске один раз в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $1,2 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения составляет от 8 тыс. до 80 тыс. ($40 \cdot 10^3$ и $40 \cdot 10^4$ соответственно). С учетом водородной коррозии допустимый режим соответствует не выше расчетной скорости роста усталостной трещины, равной $5,9 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. При этом допустимое число циклов до разрушения составляет не менее $1\ 650$ ($8 \cdot 10^3$ ч).

При пуске водородно-кислородной камеры сгорания два раза в сутки при эффективном режиме расчетная скорость роста усталостной трещины не превышает $8,9 \cdot 10^{-6}$ мм/цикл. При этом диапазон числа циклов до разрушения находится в диапазоне $11 \div 110$ тыс. ($70 \cdot 10^3$ и $70 \cdot 10^4$ соответственно). С учетом водородной коррозии допустимый режим соответствует не выше расчетной скорости роста усталостной трещины, равной $4,4 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. При этом допустимое число циклов до разрушения составляет не менее 2,4 тыс. ($16 \cdot 10^3$ ч).

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что влияние водородной коррозии значительно сокращает предельное число циклов до разрушения. Кроме того, по мере увеличения частоты нагружений вследствие явления закрытия усталостных трещин, характерного для пороговой области диаграммы усталостных разрушений [19], возможно некоторое замедление скорости роста усталостной трещины и соответствующее некоторое увеличение предельного числа циклов до разрушения, и наоборот.

Заключение

В ходе данного исследования были обоснованы и получены показатели рабочего ресурса, определяющие зоны эффективных режимов работы основного оборудования водородного энергетического комплекса в комбинировании с АЭС. Показано, что в условиях водородной коррозии скорость роста усталостной трещины на примере конструкционных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей возрастет примерно на два порядка. По критерию предельного числа циклов до разрушения допустимая граница зоны эффективного режима составила:

- для конструкционной стали стенок рабочих сосудов электролизеров с учетом термических напряжений – 13 тыс. ($90 \cdot 10^3$ ч) и 5,5 тыс. ($3,8 \cdot 10^3$ ч) в условиях водородной коррозии соответственно;

- для конструкционной стали металлических емкостей хранения водорода и кислорода – 9,2 тыс. циклов ($12 \cdot 10^4$ ч) (вследствие охлаждения водорода и кислорода перед подачей в емкости и их подземного размещения условия водородной коррозии не проявляются и термические напряжения имеют пренебрежимо малую величину);

- для конструкционной стали стенки рабочих цилиндров I ступени сжатия поршневых компрессорных установок – порядка 200 тыс. пусков и 4,5 тыс. пусков в условиях водородной коррозии соответственно в фазе отнулевого знакопостоянного нагружения;

- для конструкционной стали стенки водородно-кислородной камеры сгорания (без учета термических напряжений) – 8 тыс. циклов ($40 \cdot 10^3$ ч) и 1,6 тыс. циклов ($8 \cdot 10^3$ ч) в условиях водородной коррозии соответственно.

Установлено, что для основного оборудования водородного энергетического комплекса характерен низкочастотный диапазон циклических нагружений, то есть менее 0,1 Гц при коэффициенте интенсивности размаха напряжений, соответствующих области порога развития усталостной трещины на диаграмме усталостного разрушения. Повышение частоты нагружений при этом способно интенсифицировать явление закрытия трещин, что, в свою очередь, может замедлить скорость роста усталостной трещины, и привести к некоторому увеличению предельного числа циклов до разрушения.

Список литературы

[1] Энергетическая стратегия России на период до 2035 г. [Текст] / Министерство энергетики Российской Федерации. – Москва, 2014. – 263 с.

[2] Аминов, Р.З. Комбинирование водородных энергетических циклов с атомными электростанциями [Текст] / Р. З. Аминов, А. Н. Байрамов – М.: Наука, 2016. – 254 с.

[3] Aminov, R.Z. Performance evaluation of hydrogen production based on off-peak electric energy of the nuclear power plant / R.Z. Aminov, A.N. Bairamov // International journal of hydrogen energy. – 2017. – No 42. – P. 21617–21625.

[4] Aminov, R.Z. On the issue of investigating the kinetics of processes in dissociated water steam / R.Z. Aminov, A.I. Schastlivtsev, A.N. Bairamov // International journal of hydrogen energy. – 2017. – No 42. P. – 20843–20848.

[5] Аминов, Р.З. Оценка конкурентной эффективности получения водорода методом электролиза воды на основе внепиковой электроэнергии [Текст] / Р.З. Аминов, А.Н. Байрамов // Известия РАН. Энергетика. – 2016. – № 4. – С. 84–90.

[6] Аминов, Р.З. Системная эффективность водородных циклов на основе внепиковой электроэнергии АЭС [Текст] / Р.З. Аминов, А.Н. Байрамов // Известия РАН. Энергетика. – 2011. – № 4. – С. 52–61.

[7] Пат. 2427048 Российская Федерация, МПК⁷ F 22В 1/26, G 21D5/16, F 01K3/18. Система сжигания водорода для паро-водородного перегрева свежего пара в цикле атомной электрической станции / Аминов Р.З, Байрамов А.Н.; заявители и патентообладатели Аминов Р.З, Байрамов А.Н. – № 2009117039/06 ; заявл. 04.05.2009; опубл. 20.08.2011, Бюл. № 23. – 8 с. : ил.



- [8] Аминов, Р.З. Методика оценки термодинамической эффективности дополнительного подвода тепла во влажно-паровых циклах АЭС / Р.З. Аминов, А.Н. Егоров // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2011. – № 11–12. – С. 20–29.
- [9] Шпильрайн, Э.Э. Применение водорода в энергетике и в энерготехнологических комплексах / Э.Э. Шпильрайн, Ю.А. Сарумов, О.С. Попель // Атомно-водородная энергетика и технология. – 1982. – Вып. 4. – С. 5–22.
- [10] Малышенко, С.П. Некоторые термодинамические и технико-экономические аспекты применения водорода как энергоносителя в энергетике / С.П. Малышенко, О.В. Назарова, Ю.А. Сарумов // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Энергоатомиздат., 1986. – Вып. 7. – С.105–126.
- [11] Forsberg, C.W. Nuclear Wind hydrogen systems for variable electricity and hydrogen production [Электронный ресурс] / C.W. Forsberg, G. Haratyk.- International Congress on Energy. – 2011. – New York.- Режим доступа: <https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/nuclear-wind-hydrogen-systems-variable-electricity-and-hydrogen-production>. – (Дата обращения 26.02.2018).
- [12] Forsberg, C.W. Is hydrogen the future of nuclear energy? / C.W. Forsberg.- International topical meeting on the safety and technology of nuclear hydrogen production, control and management. - 2007. – Boston. – Режим доступа: <http://www.350.me.uk/TR/Hansen/Forsberg01.pdf>. – (Дата обращения: 26.02.2018).
- [13] Forsberg, C. W. Hydrogen futures and technologies / C. W. Forsberg. - Rohsenow Symposium on Future Trends in Heat Transfer. – 2003. – Massachusetts. – Режим доступа: https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/7303/FO_RSBURG.pdf?sequence=1. – (Дата обращения: 26.02.2018).
- [14] Пат. № 2459293 Российская Федерация, МПК⁷ G 21D1/00. Турбинная установка атомной электростанции (варианты) / Аминов Р.З., Байрамов А.Н., Егоров А.Н.; заявители и патентообладатели Аминов Р.З, Байрамов А.Н., Егоров А.Н. – № 2011123255/07; заявл. 08.06.2011; опубл. 20.08.2012, – Бюл. № 23. – 9 с.
- [15] Аминов, Р.З. Резервирование собственных нужд АЭС в условиях полного обесточивания на основе водородного цикла [Текст] / Р.З. Аминов, А.Н. Егоров, В.Е. Юрин // Атомная энергия. – 2013. – № 4 (114). – С. 234–236.
- [16] Bairamov, A.N. Evaluation of the operating resource of the most loaded rotor element of the additional steam turbine with steam-hydrogen overhear of the working fluid at a nuclear power station [Text] / A.N. Bairamov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 891. – P. 012252.
- [17] Aminov, R.Z. Nuclear power plant safety improvement based on hydrogen technologies [Text] / R.Z. Aminov, V.E. Yurin // Nuclear Energy and Technology. – 2015. – С. 77–81.
- [18] Пат. № 2488903 РФ, МПК7G21D5/16 (2006.01). Система сжигания водорода в цикле АЭС с регулированием температуры водород-кислородного пара / Аминов Р.З., Байрамов А.Н., Юрин В.Е.; заявители и патентообладатели Аминов Р.З., Байрамов А.Н., Юрин В.Е. – № 2012118303/07; заявл. 03.05.12; опубл. 27.07.13, Бюл. № 21. – 17 с. : ил.
- [19] Механика разрушения и прочность материалов: справочное пособие / Под общ. ред. В.В. Панасюка. – Т. 4. – Киев: Наук. думка, 1990. – 680 с.
- [20] Машиностроение: энциклопедия по машиностроению [Текст] / Ред. совет: К.В.Фролов [и др.]. – Т. II-1. –М.: Машиностроение, 2010. – 852 с.
- [21] Когаев, В.П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность [Текст] / В. П. Когаев, Н. А. Махутов, А.П. Гусенков. – М.: Машиностроение, 1985. – 223 с.
- [22] Павлов, П.А. Основы инженерных расчетов элементов машин на усталость и длительную прочность [Текст] / П.А. Павлов. – Л.: 1988. – 252 с.
- [23] Трощенко, В.Т. Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении [Текст] / В.Т. Трощенко, В.В. Покровский, А.В. Прокопенко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 256 с.
- [24] Черепанов, Г.П. Механика хрупкого разрушения [Текст] / Г.П.Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.
- [25] Лашинский, А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры [Текст] / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский / Под редакцией Н.Н. Логинова. – Л.: Машиностроение. 1970. – 752 с.
- [26] Арчаков, Ю.И. Водородоустойчивость стали. Серия: достижения отечественного металловедения [Текст] / Ю.И. Арчаков. – М.: Металлургия, 1978. – 152 с.
- [27] Арчаков, Ю.И. Водородная коррозия стали [Текст] / Ю.И. Арчаков. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
- [28] Шпильрайн, Э.Э. Введение в водородную энергетику [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, С. П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264с.
- [29] Якименко, Л. М. Электролиз воды [Текст] / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 263с.



[30] Байрамов, А.Н. Техничко-экономические аспекты подземного размещения металлических емкостей хранения водорода и кислорода в составе водородного энергетического комплекса [Текст] / А.Н. Байрамов // Труды академэнерго. – 2014. – № 2. – С. 79–86.

[31] Байрамов, А.Н. Системный анализ напряженно-циклического режима работы основного оборудования водородного энергетического комплекса [Текст] / А.Н. Байрамов // Труды академэнерго. – 2017. – № 1. – С. 71–96.

[32] Аминов, Р.З. Разработка дифференциальных уравнений выработки энергии при дополнительном подводе тепла во влажно-паровых циклах АЭС [Текст] / Р.З. Аминов, А.Н. Егоров // Вестник СГТУ. – 2011. – №1 (54). – С.18–25.

[33] Малышенко, С.П. Исследования и разработки ОИВТ РАН в области технологий водородной энергетики [Текст] / С.П. Малышенко // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ). – 2011. – № 3 (95). – С.10–34.

[34] Разработка и исследование экспериментального водородо-кислородного парогенератора мощностью 10 МВт(т) [Текст] / И.Н. Бебелин [и др.] // Теплоэнергетика. – 1997. – № 8. – С. 48–52.

[35] Егоров, А.Н. Исследование параметров водород-кислородного парогенератора с охлаждаемой камерой сгорания [Текст] / А.Н. Егоров // Труды Академэнерго. – 2017. – № 4. – С. 16–23.

References

[1] Strategy Energy of Russia on Period Till 2035 year (Energeticheskaya strategiya Rossii na period do 2035). The Ministry of Energy of the Russian Federation (Ministerstvo energetiki Rossiiskoi Federatsii). Moscow, 2014 (in Russ.).

[2] Aminov R.Z., Bairamov A.N. Kombinirovanie vodorodnykh energeticheskikh tsiklov s atomnymi elektrostantsiyami. Moscow: Nauka Publ., 2016 (in Russ.).

[3] Aminov R.Z., Bairamov A.N. Performance evaluation of hydrogen production based on off-peak electric energy of the nuclear power plant (Otsenka effektivnosti polucheniya vodoroda na baze vnepikovoi elektroenergii AES), *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:21617–21625 (in Eng.).

[4] Aminov R.Z., Schastlivtsev A. I., Bairamov A. N. On the issue of investigating the kinetics of processes in dissociated water steam (K voprosu issledovaniya kinetiki protsessov v dissotsirovannom vodyanom pare),

International journal of hydrogen energy, 2017;42:20843–20848 (in Eng.).

[5] Aminov R.Z., Bairamov A. N. Hydrogen production competitive efficiency estimated with the method of water electrolysis on basis off-peak electricity (Otsenka konkurentnoi effektivnosti polucheniya vodoroda metodom elektroliza vody na osnove vnepikovoi elektroenergii), *Izvestiya RAN. Energetika*, 2016;4:84–90 (in Russ.).

[6] Aminov R.Z., Bairamov A. N. System efficiency investigation of hydrogen cycles on basis off-peak electricity of a nuclear power plant (Sistemnaya effektivnost' vodorodnykh tsiklov na osnove vnepikovoi elektroenergii AES), *Izvestiya RAN. Energetika*, 2011;4:52–61 (in Russ.).

[7] Aminov R.Z., Bairamov A.N. Pat. 2427048 RF, MPK7 F 22B 1/26, G 21D5/16, F 01K3/18. System combustion of hydrogen for steam-hydrogen overheating of fresh steam in the cycle of an atomic power station (Sistema szhiganiya vodoroda dlya paro-vodorodnogo peregreva svezhego para v tsikle atomnoi elektricheskoi stantsii) / 20.08.2011, Bul. № 23, 8 p. (in Russ.).

[8] Aminov R.Z., Egorov A.N. Methods of estimation of thermodynamic efficiency of additional heat in humid-steam cycles of atomic power plant (Metodika otsenki termodinamicheskoi effektivnosti dopolnitelnogo podvoda tepla vo vlazhno-parovykh tsiklakh AES), *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki*, 2011;11–12:20–29 (in Russ.).

[9] Shpil'rain E.E., Sarumov Yu.A., Popel' O.S. Use of hydrogen in power engineering and in energytechnological complexes (Primenenie vodoroda v energetike i v energotekhnologichekikh kompleksakh), *Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya*, 1982;4:5–22 (in Russ.).

[10] Malysenko S.P., Nazarova O.V., Sarumov Yu.A. Some aspects of the use of hydrogen as energy carrier in power engineering some thermodynamic and technical-economy aspects about this (Nekotorye termodinamicheskie i tekhniko-ekonomicheskie aspekty primeneniya vodoroda kak energonositelya v energetike), *Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya*, 1986;7:105–126 (in Russ.).

[11] Forsberg C.W., Haratyk G. Nuclear Wind hydrogen systems for variable electricity and hydrogen production (Atomnye vodorodnye sistemy dlya proizvodstva elektroenergii i vodoroda), *International Congress on Energy*, New York, 2011. Available on: <https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/nuclear-wind-hydrogen-systems-variable-electricity-and-hydrogen-production> (26.02.2018) (in Eng.).



[12] Forsberg C. W. Is hydrogen the future of nuclear energy? (Yavlyaetsya li vodorod budushchim yadernoi energii?), *International topical meeting on the safety and technology of nuclear hydrogen production, control and management*, Boston, 2007. Available on: <http://www.350.me.uk/TR/Hansen/Forsberg01.pdf> (26.02.2018) (in Eng.).

[13] Forsberg C. W. Hydrogen futures and technologies (Budushchie vodorodnye tekhnologii), *Rohsenow Symposium on Future Trends in Heat Transfer*, Massachusetts, 2003. Available on: https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/7303/FO_RSBURG.pdf?sequence=1 (26.02.2018) (in Eng.).

[14] Aminov R.Z., Bairamov A.N., Egorov A.N. Turbine plant of the nuclear power plant (options) (Turbinnaya ustanovka atomnoi elektrostantsii (varianty)). Pat. № 2459293 RF, MPK7 G 21D1/00. / 20.08.2012, Bul. № 23, 9 p. (in Russ.).

[15] Aminov R.Z., Egorov A.N., Yurin V.E. Reservation of NPP's own needs in conditions of de-energization based on the hydrogen cycle (Rezervirovanie sobstvennykh nuzhd AES v usloviyakh polnogo obestochivaniya na osnove vodorodnogo tsikla), *Atomnaya energiya*, 2013;4 (114):234–236 (in Russ.).

[16] Bairamov A.N. Evaluation of the operating resource of the most loaded rotor element of the additional steam turbine with steam-hydrogen overheat of the working fluid at a nuclear power station (Otsenka rabocheho resursa naibolee nagruzhennogo elementa rotora dopolnitel'noi parovoi turbiny s paro-vodorodnym peregrevom rabocheho tela v sostave AES), *Journal of Physics: Conference Series*, 2017;891 (in Eng.).

[17] Aminov R.Z., Yurin V.E. Nuclear power plant safety improvement based on hydrogen technologies (Puti povysheniya bezopasnosti AES na osnove vodorodnykh tekhnologii). *Nuclear Energy and Technology*, 2015;1:77–81 (in Eng.).

[18] Aminov R.Z., Bairamov A.N., Yurin V.E. System of hydrogen burning in the nuclear power plant cycle with the adjustment of the temperature of hydrogen-oxygen steam (Sistema szhiganiya vodoroda v tsikle AES s regulirovaniem temperatury vodorod-kislorodnogo para). Pat. №2488903 RF, MPK7G21D5/16 (2006.01) / 27.07.13, Bul. 21, 17 p. (in Russ.).

[19] Mechanics of Destruction and Strength of Materials (Mekhanika razrusheniya i prochnost' materialov: spravocnoe posobie) / Ed. V.V. Panasyuka, Kiev: Nauk. dumka Publ., 1990;4:680 (in Russ.).

[20] Machine-Building: Encyclopedia on Machine-Building (Mashinostroenie: entsiklopediya po mashinostroeniyu) / Editorial Board: K.V. Frolov [et al.]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 2010;II-1:852 (in Russ.).

[21] Kogaev V.P., Makhutov N. A., Gusenkov A.P. The Calculations Detail of Machines and Constructions on Strength and Long-Lived (Raschety detalei mashin i konstruktсии na prochnost' i dolgo-vechnost'). Moscow: Mashinostroenie, 1985:223 (in Russ.).

[22] Pavlov P.A. The Foundations of Engineering's Calculations of Elements Machines on Fatigue and Long-Lived Strength (Osnovy inzhenernykh raschetov elementov mashin na ustalost' i dlitel'nyuyu prochnost'), Leningrad, 1988:252 (in Russ.).

[23] Troshchenko V.T., Pokrovskii V.V., Prokopenko A.V. The Stability of Metals Crack in Cycles Loads (Treshchinostoikost' metallov pri tsiklicheskom nagruzhenii), Kiev: Naukova dumka Publ., 1987 (in Russ.).

[24] Cherepanov G.P. The Mechanics of Frail Destructions (Mekhanika khрупкого razrusheniya) Moscow: Nauka, 1974:640 (in Russ.).

[25] Lashchinskii A.A., Tolchinskii A.R. Basics calculating and designing chemical equipment (Osnovy konstruirovaniya i rascheta khimicheskoi aparatury) / Ed. N.N. Loginova. Leningrad: Mashinostroenie Publ., 1970 (in Russ.).

[26] Archakov Yu. I. Hydrogen resistance of steel. Series: the achievements of domestic metallurgy (Vodorodoustoichivost' stali. Seriya: dostizheniya otechestvennogo metallovedeniya) Moscow: Metallurgiya Publ., 1978:152 (in Russ.).

[27] Archakov Yu.I. Hydrogen corrosion of steel (Vodorodnaya korroziya stali), Moscow: Metallurgiya Publ., 1985:192 (in Russ.).

[28] Shpil'rain E.E., Malysenko S. P., Kuleshov G. G. Introduction to hydrogen power engineering (Vvedenie v vodorodnyuyu energetiku), M.: Energoatomizdat, 1984:264 (in Russ.).

[29] Yakimenko L.M., Modylevskaya I. D., Tkachek Z.A. Electrolysis of water (Elektroliz vody), Moscow: Khimiya Publ., 1970 (in Russ.).

[30] Bairamov A. N. Technical and economic aspects placement of the underground of metal storage tanks for hydrogen and oxygen in the hydrogen energy complex (Tekhniko-ekonomicheskie aspekty podzemnogo razmeshcheniya metallicheskih emkosteí khraneniya vodoroda i kisloroda v sostave vodorodnogo energeticheskogo kompleksa), *Trudy akademenergo*, 2014;2:79–86 (in Russ.).

[31] Bairamov A.N. System analysis operation of the main equipment of the hydrogen energy complex of the stress-cyclic mode (Sistemnyi analiz napryazhenno-tsiklicheskogo rezhima raboty osnovnogo oborudovaniya vodorodnogo energeticheskogo kompleksa), *Trudy akademenergo*, 2017;1:71–96 (in Russ.).

[32] Bairamov A.N., Egorov A. N. Estimation of the geometric size of the two-stage combustion system of



hydrogen with oxygen in the steam turbine cycle of the nuclear power plant (Otsenka geometricheskikh razmerov dvukhstupenchatoi sistemy szhiganiya vodoroda s kislorodom v paroturbinnom tsikle atomnoi stantsii). *Trudy akademenergo*, 2014;1:41–53 (in Russ.).

[33] Aminov R.Z., Egorov A.N. Development production energy differential equations with additional heat supply in humid-steam cycles of nuclear power plants (Razrabotka differentsial'nykh uravnenii vyrabotki energii pri dopolnitel'nom podvode tepla vo vlazhno-parovykh tsiklakh AES). *Vestnik SGTU*, 2011;1(54):18–25 (in Russ.).

[34] Malysenko S.P. The Institute of High Temperatures of RAS research and development in the field of hydrogen energy technologies (Issledovaniya i

razrabotki OIVT RAN v oblasti tekhnologii vodorodnoi energetiki), *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2011;3(95):10–34 (in Russ.).

[35] Bebelin I.N. [and others] Development and investigation of an experimental hydrogen-oxygen generator with a capacity of 10 MW (heat) (Razrabotka i issledovanie eksperimental'nogo vodorodo-kislorodnogo parogeneratora moshchnost'yu 10 MVt(t)). *Thermal Engineering*, 1997; 8:48–52 (in Russ.).

[36] Egorov A.N. Parameters study of a hydrogen-oxygen steam generator with a cooled combustion chamber (Issledovanie parametrov vodorod-kislorodnogo paro-generatora s okhlazhdaemoi kameroi sgoraniya), *Trudy Akademenergo*, 2017;4:16–23.

Транслитерация по BSI



TATA

VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи

ФНМ 2018

Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества



Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», которая является крупным международным научным форумом, охватывающим: фундаментальные основы разработки наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особо чистых, керамических, полимерных и композиционных; технологические основы создания наноматериалов; проблемы анализа, аттестации функциональных наноматериалов и их применение, а также экономическую эффективность использования инновационных разработок в этой области.

Основная тематика конференции

- Секция 1. Магнитные материалы и системы
- Секция 2. Композиционные материалы, включая полимерные
- Секция 3. Функциональные неорганические материалы, включая высокочистые
- Секция 4. Инновационные технологии получения и обработки давлением неорганических материалов

Вопросы, рассматриваемые в рамках тематики конференции:

1. Размерно-структурный и примесный факторы в материаловедческих и технологических разработках
2. Информационные технологии в материаловедческих и технологических разработках
3. Инновационные технологии порошковой и гранульной металлургии
5. Структура и свойства функциональных неорганических материалов
6. Новые подходы к обработке металлов давлением
7. Методы исследования функциональных наноматериалов
8. Инновационные технологии получения, очистки и обработки неорганических материалов
9. Редкоземельные металлы: природные ресурсы, получение, очистка, создание функциональных материалов с их участием в новейших отраслях техники
10. Композиционные материалы в конструкциях ракетно-космической техники. Структура и свойства УККМ
11. Функциональная керамика
12. Инновационные области применения функциональных неорганических материалов

В рамках VII Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» будет проходить молодежная школа-конференция

Научная программа молодежной школы-конференции предусматривает:

лекции ведущих специалистов из крупнейших научных центров России и зарубежных университетов; молодежные сессии, на которых молодые ученые смогут выступить с устными и стендовыми докладами; конкурс научных докладов.

Будем рады видеть Вас в г. Суздале!

<http://ru.fnm2018.imetran.ru/>

hydrogen with oxygen in the steam turbine cycle of the nuclear power plant (Otsenka geometricheskikh razmerov dvukhstupenchatoi sistemy szhiganiya vodoroda s kislorodom v paroturbinnom tsikle atomnoi stantsii). *Trudy akademenergo*, 2014;1:41–53 (in Russ.).

[33] Aminov R.Z., Egorov A.N. Development production energy differential equations with additional heat supply in humid-steam cycles of nuclear power plants (Razrabotka differentsial'nykh uravnenii vyrabotki energii pri dopolnitel'nom podvode tepla vo vlazhno-parovykh tsiklakh AES). *Vestnik SGTU*, 2011;1(54):18–25 (in Russ.).

[34] Malysenko S.P. The Institute of High Temperatures of RAS research and development in the field of hydrogen energy technologies (Issledovaniya i

razrabotki OIVT RAN v oblasti tekhnologii vodorodnoi energetiki), *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2011;3(95):10–34 (in Russ.).

[35] Bebelin I.N. [and others] Development and investigation of an experimental hydrogen-oxygen generator with a capacity of 10 MW (heat) (Razrabotka i issledovanie eksperimental'nogo vodorodo-kislorodnogo parogeneratora moshchnost'yu 10 MVt(t)). *Thermal Engineering*, 1997; 8:48–52 (in Russ.).

[36] Egorov A.N. Parameters study of a hydrogen-oxygen steam generator with a cooled combustion chamber (Issledovanie parametrov vodorod-kislorodnogo paro-generatora s okhlazhdaemoi kameroi sgoraniya), *Trudy Akademenergo*, 2017;4:16–23.

Транслитерация по BSI



TATA

VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи

ФНМ 2018

Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества



Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», которая является крупным международным научным форумом, охватывающим: фундаментальные основы разработки наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особо чистых, керамических, полимерных и композиционных; технологические основы создания наноматериалов; проблемы анализа, аттестации функциональных наноматериалов и их применение, а также экономическую эффективность использования инновационных разработок в этой области.

Основная тематика конференции

- Секция 1. Магнитные материалы и системы
- Секция 2. Композиционные материалы, включая полимерные
- Секция 3. Функциональные неорганические материалы, включая высокочистые
- Секция 4. Инновационные технологии получения и обработки давлением неорганических материалов

Вопросы, рассматриваемые в рамках тематики конференции:

1. Размерно-структурный и примесный факторы в материаловедческих и технологических разработках
2. Информационные технологии в материаловедческих и технологических разработках
3. Инновационные технологии порошковой и гранульной металлургии
5. Структура и свойства функциональных неорганических материалов
6. Новые подходы к обработке металлов давлением
7. Методы исследования функциональных наноматериалов
8. Инновационные технологии получения, очистки и обработки неорганических материалов
9. Редкоземельные металлы: природные ресурсы, получение, очистка, создание функциональных материалов с их участием в новейших отраслях техники
10. Композиционные материалы в конструкциях ракетно-космической техники. Структура и свойства УККМ
11. Функциональная керамика
12. Инновационные области применения функциональных неорганических материалов

В рамках VII Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» будет проходить молодежная школа-конференция

Научная программа молодежной школы-конференции предусматривает:

лекции ведущих специалистов из крупнейших научных центров России и зарубежных университетов; молодежные сессии, на которых молодые ученые смогут выступить с устными и стендовыми докладами; конкурс научных докладов.

Будем рады видеть Вас в г. Суздале!

<http://ru.fnm2018.imetran.ru/>



ИНЖЕНЕРНАЯ РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕКОМБИНАТОРА ВОДОРОДА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛНОМАСШТАБНЫХ РАСЧЕТОВ*

*А.В. Авдеенков^{1,2}, Вл.В. Сергеев², А.В. Степанов², А.А. Малахов²,
Д.Е. Кошманов³, С.Л. Соловьев⁴, Д.Г. Бессарабов¹*

¹Национальный центр «Водород ЮАР», Северо-Западный университет
ул. Хоффмана, Потchefструм, Северо-западная провинция, 2531, ЮАР
e-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

²Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт (ФЭИ)
д. 1, пл. Бондаренко, Обнинск, Калужская обл., 249033, Россия

³Инвестиционная научно-производственная компания «Русские энергетические технологии» (РЭТ)
стр. 2Б, д. 2, ул. 2-я Кабельная, Москва, 111024, Россия

⁴Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации АЭС (ВНИИАЭС)
д. 25, ул. Ферганская, Москва, 109507, Россия

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.037-056

Заключение совета рецензентов: 30.10.17 Заключение совета экспертов: 05.12.17 Принято к публикации: 28.12.17

На подавляющем большинстве атомных электростанций с блоками водо-водяных энергетических реакторов для защиты герметичного ограждения и размещаемого в ней оборудования и систем реакторной установки от повреждения в результате возгорания (взрыва) водорода предусмотрены система контроля концентрации водорода и система аварийного удаления водорода. Эти системы выполняют функции по предотвращению образования взрывоопасных смесей в зоне локализации аварий путем поддержания объемной концентрации водорода в смеси ниже пределов безопасности, что обеспечивает сохранение плотности и прочности герметичного ограждения и работоспособности других локализирующих систем безопасности. Ключевым компонентом системы аварийного удаления водорода является пассивный каталитический рекомбинатор водорода, работа которого основана на принципе каталитической рекомбинации водорода и кислорода.

В работе принималась во внимание острая необходимость в проведении полномасштабных динамических расчетов развития аварийных режимов в контейнменте АЭС, сопровождающихся большим выбросом водорода. Для этого на основе имеющихся экспериментальных данных разработана и обоснована простая инженерная теплогидравлическая модель удаления водорода при работе пассивного каталитического рекомбинатора водорода. Представлены результаты применения модели в составе контурных отраслевых кодов: RELAP, TRACE, КОРСАР, – которые предназначены, в том числе, для проведения сквозных многофакторных и полномасштабных расчетов динамики аварийных процессов с выходом водорода в помещения АЭС. Данная модель позволяет обосновать динамику локальных концентраций газовых компонентов смеси в замкнутом пространстве, температур смеси, катализатора и стенок бокса, давления при подаче в бокс водорода, пара.

* Авдеенков А.В., Сергеев Вл.В., Степанов А.В., Малахов А.А., Кошманов Д.Е., Соловьев С.Л., Бессарабов Д.Г. Инженерная расчетная модель каталитического рекомбинатора водорода для проведения динамических полномасштабных расчетов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):37-56.



Проанализированы различные скорости подачи водорода в закрытый бокс для численного обоснования времени, за которое достигается уровень максимальной концентрации. Рассчитана производительность для нескольких входных концентраций водорода. По результатам сопоставления расчетных и имеющихся экспериментальных данных получено удовлетворительное согласие динамики концентраций, температур катализатора и газа и производительности пассивного каталитического рекомбинатора водорода.

Ключевые слова: атомная электростанция; водо-водяной энергетический реактор; герметичная оболочка; зона локализации аварий; пассивный каталитический рекомбинатор водорода; система водородной безопасности.

HYDROGEN CATALYTIC RECOMBINER'S ENGINEERING MODEL FOR DYNAMIC FULL-SCALE CALCULATIONS

*A.V. Avdeenkov^{1,2}, V.I. Sergeev², A.V. Stepanov², A.A. Malakhov²,
D.Y. Koshmanov³, S.L. Soloviev⁴, D.G. Bessarabov¹*

¹DST Hydrogen Infrastructure Center of Competence (HySA Infrastructure), Faculty of Engineering North-West University, Private Bag X6001, Potchefstroom, 2520, South Africa
e-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

²State Scientific Center of Russian Federation – Institute of Physics and Power Engineering (IPPE) 1 Bondarenko Sq., Obninsk, Kaluga region, 249033, Russia

³Investment Scientific-Production Company "Russian Energy Technologies" (RET), 2/2B, 2^d Kabelnaya St., Moscow, 111024, Russia

⁴All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation (VNIIAES) 25 Ferganskaya St., Moscow, 109507, Russia

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.037-056

Referred 30 October 2017 Received in revised form 5 December 2017 Accepted 28 December 2017

In order to protect the hermetic enclosure and the equipment and systems of the reactor installation housed in it from damage caused by the ignition (explosion) of hydrogen, the overwhelming majority of nuclear power plants with pressurized water reactors are provided with a hydrogen concentration monitoring system and an emergency hydrogen removal system. These systems prevent the formation of explosive mixtures in the accident localization zone by maintaining the volume concentration of hydrogen in the mixture below the safety limits which ensures the preservation of the density and strength of the hermetic enclosure and the operability of other localizing security systems. A key component of the emergency hydrogen removal system is a passive autocatalytic hydrogen recombiner which operation is based on the principle of catalytic recombination of hydrogen and oxygen.

There is an urgent need for a full-scale dynamic calculation of the development of emergency conditions in a nuclear power plant container accompanied by a large release of hydrogen. In order to achieve this goal, we have constructed and justified a simple engineering thermohydraulic model of hydrogen removal in the operation of the PAR based on the available experimental data. The paper presents the application results of the model as a part of contour industry codes: RELAP, TRACE, and CORSAR, intended, among other things, for carrying out multifactor and full-scale calculations of the dynamics of emergency processes with the release of hydrogen into the nuclear power plant premises. This model allows us to substantiate the dynamics of local concentrations of gas components of the mixture in a confined space, the temperature of the mixture, the catalyst and the walls of the box, the pressure when hydrogen or steam is supplied to the box.

We have analyzed various rates of hydrogen supply to a closed box in order to numerically substantiate the time when the concentration reached the maximum level. Moreover, we have calculated the performance for several entrance concentrations of hydrogen, and obtained a satisfactory agreement between the dynamics of the concentrations, temperatures of the catalyst and gas, and the productivity of the passive autocatalytic hydrogen recombiner. These calculations are based on the results of the calculated and the available experimental data comparison.

Keywords: nuclear power plant; pressurized water reactor; hermetic enclosure; accident localization area; passive autocatalytic hydrogen recombiner; hydrogen safety system.



Дмитрий Георгиевич
Бессарабов
Dmitri Bessarabov

Сведения об авторе: канд. хим. наук, директор национального центра «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, ЮАР.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1991 г.); университет Стеленбоша, ЮАР (1996 г.).

Область научных интересов: мембраны; топливные элементы; водород; диффузия.

Публикации: более 100.

Scopus *h*-index 17

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, DST National Center: HySA Infrastructure: Director, North-West University, Potchefstroom, South Africa.

Education: Moscow State University, 1991; University of Stellenbosch, South Africa, 1996.

Research interests: membranes; fuel cells; hydrogen; diffusion.

Publications: more than 100.



Александр Владимирович
Авдеенков
Alexander Avdeenko

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, зам. генерального директора АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», Россия; экстраординарный профессор национального центра «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, ЮАР.

Образование: Институт атомной энергетики, Обнинск (1994 г.); Объединенный институт ядерных исследований, Дубна (1996 г.).

Область научных интересов: теоретическая физика; расчетная физика; водород; квантовая химия.

Публикации: более 60.

Scopus *h*-index: 15

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Institute of Physics and Power Engineering (Russia); Deputy General Director of DST National Center; Extraordinary Professor at “HySA Infrastructure” of North-West University, South Africa.

Education: Institute of Atomic and Power Engineering, 1994; Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1996.

Research interests: theoretical physics; computational physics; hydrogen; quantum chemistry.

Publications: more than 60.



Сергей Леонидович
Соловьев
Sergey Soloviev

Сведения об авторе: д-р техн. наук, научный руководитель АО «ВНИИАЭС», Москва.

Образование: Московский энергетический институт (1982 г.).

Область научных интересов: теплогидравлика.

Публикации: 191.

Information about the author: D.Sc. in Engineering, Supervisor of the OJSC All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation (OJSC VNIIAES), Moscow.

Education: Moscow Power Engineering Institute, 1982.

Research interests: thermohydraulics.

Publications: 191.



Андрей Валентинович
Степанов
Andrey Stepanov

Сведения об авторе: начальник лаборатории, АО «ГНЦ РФ-ФЭИ».

Образование: Московский инженерно-физический институт (МИФИ) (1984 г.).

Область научных интересов: теплогидравлика; физическая химия.

Публикации: более 30.

Information about the author: Head of Laboratory at State Scientific Center of Russian Federation – Institute of Physics and Power Engineering.

Education: National Research Nuclear University, 1984.

Research interests: thermohydraulics; physical chemistry.

Publications: more than 30.



Владимир Викторович
Сергеев
Vladimir Sergeev

Сведения об авторе: старший научный сотрудник АО «ГНЦ РФ-ФЭИ».

Образование: Московский инженерно-физический институт (МИФИ) (1981 г.).

Область научных интересов: гидродинамика двухфазных потоков.

Публикации: более 10.

Information about the author: Senior Researcher at the State Scientific Center of Russian Federation – Institute of Physics and Power Engineering.

Education: National Research Nuclear University, 1981.

Research interests: hydrodynamics of two-phase flows.

Publications: more than 10.





Александр Александрович
Малахов
Alexander Malakhov

Сведения об авторе: инженер-исследователь, АО «ГНЦ РФ-ФЭИ».

Образование: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (2013 г.).

Область научных интересов: технологии производства, хранения и распределения водорода; моделирование молекулярно-динамических процессов; возобновляемые источники энергии.

Публикации: 3.

Information about the author: Engineer-Researcher at the State Scientific Center of Russian Federation – Institute of Physics and Power Engineering.

Education: National Research Nuclear University “MEPI”, 2013.

Research interests: technologies for hydrogen production, storage and distribution; modeling of molecular-dynamic processes; renewable energy sources.

Publications: 3.

Введение

Авария 11 марта 2011 г. на АЭС Фукусима-1 показала необходимость пересмотра подходов к управлению запроектными авариями (ЗПА). Учитывая тот факт, что здания двух блоков были разрушены взрывами водорода, во всём мире особое внимание стали уделять исследованиям процессов образования взрывоопасных смесей в зоне локализации аварий (ЗЛА) и поиску эффективных средств предотвращения взрыва и сохранения целостности герметичной оболочки (ГО) атомной станции в ходе ЗПА.

Общепринятая в мире практика по удалению водорода из ГО базируется на принципе пассивной каталитической рекомбинации водорода с использованием каталитических элементов, содержащих платину [1–14]. Каталитические элементы собираются в каталитические блоки и могут быть различной геометрической формы.

В России в оборудовании, реализующем принцип каталитической рекомбинации водорода (ПКРВ) (основной производитель – компания ИНПК «РЭТ»), применяются цилиндрические керамические каталитические элементы с платиновым покрытием [6–7]. На рис. 1 схематично представлено устройство ПКРВ [6–7].

Работа ПКРВ начинается с момента поступления водорода, содержащегося в атмосфере гермозоны, к катализатору. На поверхности катализатора происходит экзотермическая химическая реакция соединения водорода и кислорода. При этом тепловыделение создает движущий полезный напор паровоздушно-водородной смеси и устойчивую естественную циркуляцию через ПКРВ. Устойчивости циркуляции способствует разогрев катализатора с температурой выше температуры газа на выходе из устройства. Газ с продуктами сжигания водорода (водяной пар) через выходное отверстие корпуса выбрасывается в атмосферу.

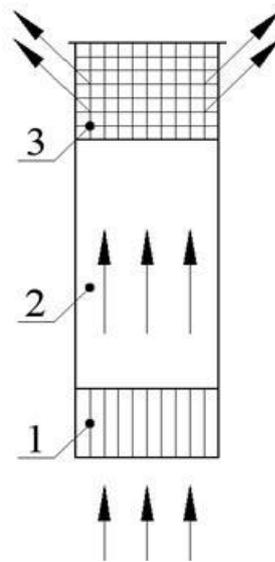


Рис. 1 – Устройство ПКРВ (стрелками показано направление движения водородно-воздушной смеси): 1 – каталитический блок с входным окном снизу; 2 – корпус с конвективным участком, 3 – выходное окно
Fig. 1 – PAR construction (the arrows show the direction of movement hydrogen-air mixture): 1 – the catalytic block with an entrance window from below; 2 – framework with the convection section; 3 – exit window

На рис. 2 представлен внешний вид модели ПКРВ ВВК-500 (ИНПК «РЭТ»).

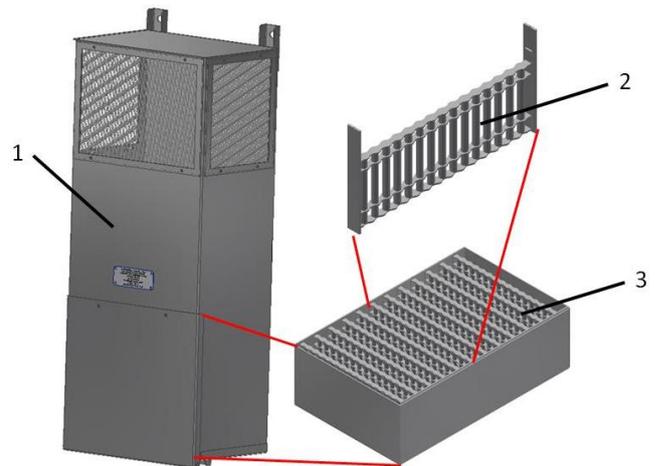


Рис. 2 – Внешний вид ПКРВ (ВВК-500): 1 – корпус ПКРВ; 2 – цилиндрический каталитический элемент; 3 – каталитический блок
Fig. 2 – Appearance of the PAR (RVK-500): 1 – PAR framework; 2 – cylindrical catalytic element; 3 – catalytic block



Первоначально большой объем испытаний ПКРВ серии РВК был выполнен изготовителем (ЗАО «ИНПК РЭТ») [6–7]. В 2016 г. Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ») провел инспекционные испытания на стенде установки измерительной для испытаний систем водородной безопасности АЭС (УИИСВБ) [13], некоторые результаты которых представлены в настоящей работе. Целью данных испытаний было подтверждение основных характеристик ПКРВ модели РВК-500 и обоснование возможности перенесения (масштабирования) полученных результатов на другие модели ПКРВ серии РВК. В рабочем сосуде стенда УИИСВБ параллельно вертикальной оси была установлена штанга, на которой смонтированы предварительно изготовленные консольные элементы для крепления ПКРВ РВК-500. Размещение ПКРВ РВК-500 в рабочем объеме сосуда УИИСВБ представлено на рис. 3. Сосуд имеет цилиндрическую форму объемом 8,9 м³ с трубками подвода водорода и пара.

Испытания по определению работоспособности рекомбинатора включали три основных этапа:

- разогрев смеси в объеме сосуда УИИСВБ до заданной температуры;
- напуск пара (если необходимо);
- напуск водорода в течение 1 ÷ 5 мин;
- перемешивание (для испытаний без пара).

В течение 30–50 мин измерялись:

- температура газа в сосуде;
- температура газа на входе и выходе ПКРВ;
- концентрация водорода на входе ПКРВ;
- концентрация водорода на выходе ПКРВ;
- давление в сосуде;
- температура каталитического блока.

В настоящее время не существует простой инженерной модели работы (удаления водорода) рекомбинатора, которая позволила бы производить полномасштабные динамические расчеты развития аварийных режимов в контейнменте АЭС, сопровождающиеся большим выбросом водорода. Эта работа направлена на построение и обоснование такой простой модели ПКРВ на основе имеющихся экспериментальных данных.

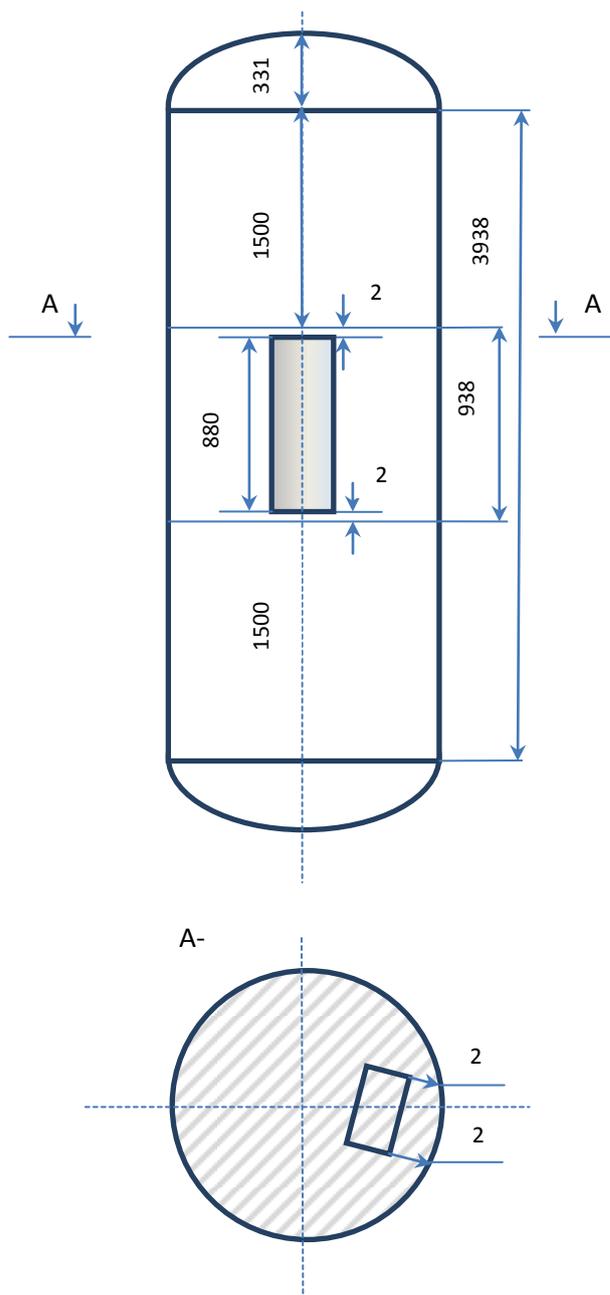


Рис. 3 – Эскиз размещения ПКРВ РВК-500 в сосуде стенда УИИСВБ
Fig. 3 – Sketch of RVK-500 deployment in the experimental vessel

Список обозначений

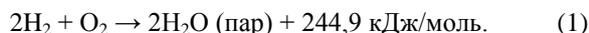
Буквы латинского алфавита

<i>B</i>	Коэффициент расхода, кг/сек
<i>C</i>	Молярная концентрация, Моль/м ³
<i>C_v</i>	Объемная концентрация, кг/м ³
<i>D</i>	Текущий массовый расход водорода, кг/с
<i>D_g</i>	Гидравлический диаметр пучка стержней катализатора, мм
<i>D_h</i>	Тепловой диаметр пучка стержней катализатора, мм
<i>F</i>	Прходное сечение рекомбинатора, м ²
<i>G</i>	Текущий массовый расход естественной циркуляции воздуха, кг/с
ΔH	Энтальпия реакции, Дж/кг
<i>K</i>	Скорость реакции, кмоль/(м ² ·с)

k	Эмпирический коэффициент «полноты рекомбинации»
M	Масса воздуха (смеси) в боксе, кг
R	Универсальная газовая постоянная, $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{Моль}^{-1}$
P	Давление, Па
T	Температура, °С
t	Время, мин, с
V	Скорость воздуха, м/с
W	Мощность тепловыделения, Вт
Индексы нижние	
0	Начальный
in	Вход
out	Выход
Аббревиатуры	
CFD	Вычислительная гидродинамика
PWR	Реактор с водой под давлением
АЭС	Атомная электростанция
ВВЭР	Водо-водяные энергетические реакторы
ГО	Герметичная оболочка
ЕЦ	Естественная циркуляция
ЗЛА	Зона локализации аварий
ЗПА	Запроектная авария
ПКРВ	Пассивный каталитический рекомбинатор водорода
УИИСВБ	Установка измерительная для испытаний систем водородной безопасности АЭС

Теоретическая часть: физико-химические основы рекомбинации водорода

Реакция окисления водорода является экзотермической, то есть осуществляется с выделением энергии:



Следует отметить, что детальный механизм окисления водорода на платине (гетерогенный механизм химических реакций) является многоступенчатым, и в зависимости от целей моделирования желательно учитывать от 14 до 16 шагов [15, 16].

На практике детальный механизм обычно упрощают до одношаговой экзотермической реакции, вводя модельную скорость реакции, полученную исходя из детального механизма кинетики с разумными упрощениями. Так, например, сделано в модели Каземо [16]. Для описания рекомбинации при низкой концентрации водорода скорость реакции довольно хорошо описывается кинетическим уравнением (1):

$$K = 4,695 \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{C[\text{H}_2]^2}{C[\text{O}_2]}, \quad (2)$$

где $C[\text{H}_2]$ и $C[\text{O}_2]$ – молярные концентрации водорода и кислорода соответственно.

Кинетическая модель Шефера [17], которая часто используется при моделировании каталитической реакции рекомбинации водорода, описывает скорость реакции следующей формулой:

$$K = 14 \cdot \exp\left(-\frac{16,1 \cdot 10^6}{R \cdot T}\right) \cdot C[\text{H}_2], \quad (3)$$

Формула (3) является уравнением Аррениуса с эмпирическими параметрами, где предэкспоненциальный множитель пропорционален концентрации водорода.

Известно, что скорость гетерогенного химического процесса определяется как скоростью протекания химической реакции на поверхности, так и скоростью подвода реагирующих веществ к поверхности (в основном за счет конвективной диффузии). Эти два процесса определяют так называемую кинетическую и диффузионную области [18]. Формула (3) и в меньшей степени формула (2) получены при описании рекомбинации, происходящей в диффузионном режиме, то есть они применимы для процессов, где скорости диффузии (доставки реагирующих компонентов) определяют скорость всего гетерогенного химического процесса. Но сами по себе формулы (2) и (3) не определяют скорость доставки компонентов к катализатору, а только возможную скорость рекомбинации при заданных концентрациях реагирующих компонентов и температуре.

При детальном исследовании динамики проходящих процессов необходимо реализовывать сопряженный подход с помощью методов вычислительной гидродинамики (CFD) и с учетом физико-химических процессов, проходящих как на поверхности катализатора, так и в газовом объеме. Как правило, реализация такого подхода сопряжена с большим объемом вычислений и до сих пор носит больше фундаментальный, чем практический характер.

Эксперименты с ПКРВ в герметичном боксе показывают, что при работе данного устройства значения



температуры и давления изменяются почти так же, как при работе электрообогреваемого устройства идентичной конструкции, мощность которого снижается по экспоненте во времени. Данная аналогия приводит к выводу о том, что в рамках отраслевых контурных двухфазных кодов, предназначенных для моделирования проектных аварий на АЭС в полномасштабной постановке (включая выход водорода [19]), возможен инженерный расчет динамики концентраций водорода и теплофизических параметров в помещениях станции с учетом работы ПКРВ. Для этого необходимо разработать дополнительную модель расчета рекомбинации. При выборе кодов следует в первую очередь опираться на верифицированные, широко применяемые и поддерживаемые разработчиками отраслевые контурные двухфазные коды, включая такие, как RELAP, TRAC, TRACE (США), КОРСАР (Россия). Все перечисленные коды позволяют моделировать многокомпонентную парогазовую среду переменного состава (односкоростное приближение для газовой фазы) и имеют специальные модели для расчетов генерации водорода в активной зоне (пароциркониевая реакция и радиолиз воды).

Необходимо отметить возможности современных CFD-кодов для 3D-моделирования рассматриваемых процессов в контейменте с сильной пространственной детализацией, но в отличие от контурных кодов в сокращенной по масштабу физических процессов постановке. Модель многокомпонентной смеси газов в CFD-кодах также является односкоростной и одно-температурной, что предполагает идентичность основных расчетных результатов. Отличие состоит в применении модели вязкого газа и моделей турбулентности.

Простая модель теплогидравлики рекомбинатора в составе закрытого бокса с замыканием через осредненную концентрацию водорода

Рассмотрим упрощенную однокомпонентную расчетную модель ПКРВ в составе опытного бокса для анализа процессов и реализацию этой модели в одном из кодов.

Производительность рекомбинатора (текущий массовый расход сжигаемого водорода, кг/с) описывается теоретическим уравнением:

$$D = k \cdot G \cdot C = k \cdot F \cdot V \cdot C_v, \quad (4)$$

где G – текущий массовый расход естественной циркуляции (ЕЦ) воздуха через ПКРВ; C – текущая массовая концентрация водорода на входе в рекомбинатор (кг/кг); C_v – объемная концентрация (кг/м³); V – скорость воздуха в ПКРВ; F – проходное сечение рекомбинатора (согласовано через пористость со скоростью); k – эмпирический коэффициент «полно-

ты рекомбинации» водорода – доля «сжигаемого» реагента от поступающего в устройство.

Мощность тепловыделения (Вт) при сжигании водорода в кислороде воздуха (независимо от способа сжигания: детонация, горение или рекомбинация) составляет:

$$W = \Delta H \cdot D, \quad (5)$$

где ΔH – энтальпия реакции (см. (1) в Дж/кг). Дифференциальное уравнение для динамики средней концентрации водорода в закрытом боксе без источников с начальной концентрацией $C(t=0)$ имеет вид:

$$M_0 \cdot \frac{dC}{dt} \equiv -D = -k \cdot C \cdot G, \quad (6)$$

где M_0 – начальная масса воздуха в боксе. В дальнейших выкладках коэффициент полноты рекомбинации временно опускается ($k = 1$).

При наличии источника водорода (G_H) уравнение баланса для средней массовой концентрации водорода в боксе имеет вид:

$$M_0 \cdot \frac{dC}{dt} = -C \cdot G + G_H(t), \quad (7)$$

и решается аналитическим методом:

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{1}{\mu(t)} \cdot \left(\int f(t) \cdot \mu(t) dt + \text{const} \right), \\ \mu(t) &= \exp\left(\int a(t) dt \right), \\ a(t) &= \frac{G(t)}{M_0}, \\ f(t) &= \frac{G_H(t)}{M_0} \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) следует, что при отсутствии рекомбинатора (или при концентрации водорода ниже порогового уровня для ПКРВ) концентрация увеличивается линейно во времени при постоянном притоке водорода. В идеальном случае, при постоянном расходе воздуха через ПКРВ и постоянном притоке водорода, в боксе устанавливается постоянное значение средней концентрации водорода (массовое), равное отношению притока на расход воздуха ($k = 1$):

$$C = \frac{G_H}{G}. \quad (9)$$

Полное решение уравнения (7) при постоянных расходах и нулевой начальной концентрации принимает вид:



$$C(t) = \frac{G_H}{G} \cdot (1 - \exp(-\frac{G_H \cdot t}{M_0})). \quad (10)$$

При отсутствии источника водорода, $f(t) = 0$, и при наличии заданной начальной концентрации в боксе в результате интегрирования уравнения (6) получим экспоненциальный закон снижения средней концентрации водорода ($k = 1$):

$$C = C(t = 0) \cdot \exp[-\frac{1}{M_0} \int_0^t G(t) dt]. \quad (11)$$

Выражение (11) имеет физически очевидный смысл. Темп снижения концентрации определяется (при $k = 1$ и $G(t) \approx \text{const}$) отношением между расходом ЕЦ через ПКРВ и начальной массой воздуха в боксе.

С помощью формул (4), (5) и (11) можно определить текущую мощность тепловыделения в зависимости от текущего расхода парагазовой смеси при ЕЦ через рекомбинатор:

$$W = k \cdot \Delta H \cdot G \cdot C(t = 0) \times \exp[-\frac{k}{M_0} \int_0^t G(t) dt]. \quad (12)$$

Эмпирический коэффициент (параметр) полноты рекомбинации k существенным образом влияет на мощность тепловыделения и темп снижения тепловыделения и, соответственно, темп снижения средней концентрации водорода. Данный параметр при условии диффузионного режима, а именно при таком режиме и работает рекомбинатор, полностью определяется свойствами катализатора и является важным в расчетных моделях любого уровня.

Наиболее значимым в представленных выкладках (12) является то, что динамика тепловыделения определяется начальной концентрацией водорода и зависит от расхода. Это позволяет свести задачу к расчету естественной конвекции воздуха и определению расхода ЕЦ через ПКРВ, где каталитический блок является «нагревателем», а стенка бокса с большой теплоемкостью играет роль «холодильника». При этом воздух рассматривается как идеальный газ, а бокс с ПКРВ в контурных кодах может рассматриваться как единое 2D – 3D пористое тело с заданным гидравлическим сопротивлением пучка каталитических элементов. Для замыкания тепловой части задачи достаточно использовать модель стока тепла к корпусу бокса конечной (и большой) теплоемкости. Действительно, даже при наличии идеальной теплоизоляции опытного бокса (с объемом около 10 м^3) полная теплоемкость стального корпуса бокса весом 200 кг на порядок превышает полную теплоемкость воздуха. В результате в пределах 30 ÷ 60 мин испытаний ПКРВ

температура стенок бокса будет практически неизменной (холодной).

При каталитическом «сжигании» водорода, мощность тепловыделения химической реакции генерируется на катализаторе. В этом случае температура катализатора всегда выше температуры газа на выходе. Химическая реакция проходит в пределах пограничного слоя с катализатором, и основная доля тепла отводится к катализатору, теплопроводность основы которого даже для керамики (корунд) значительно выше молекулярной теплопроводности воздуха.

Предлагаемая расчетная модель позволяет обеспечить экспериментально наблюдаемую значительную задержку по времени до достижения максимума температуры воздуха на выходе из ПКРВ. Причина этой задержки обусловлена тем, что полная теплоемкость катализатора в 180 раз превосходит полную теплоемкость проточного воздуха в рекомбинаторе. Следовательно, в расчетной модели очень важно определять коэффициент теплоотдачи от пучка катализатора к газовой смеси. Значение коэффициента (так же, как и параметр « k ») определяет и температуру катализатора, и температурный напор между катализатором и газом.

Для проверки расчетной схемы примем во внимание типичные для рекомбинации водорода в закрытом боксе экспериментальные результаты, полученные и проанализированные в [6–8, 14, 20, 21] (рис. 4 и 5).

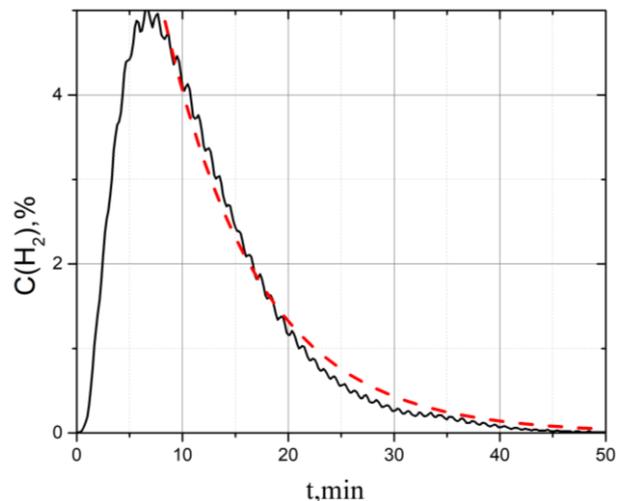


Рис. 4 – Экспериментальная динамика (непрерывная кривая) объемной концентрации водорода (в об.%) вблизи входного окна ПКРВ в режиме «напуск – прекращение» подачи водорода в сосуд в зависимости от времени (мин.) и расчетная динамика средней объемной концентрации водорода в боксе при начальной концентрации $0,0036 \text{ кг/кг}$ (5 % объемных)

Fig. 4 – Experimental dynamics (continuous curve) of the volumetric concentration of hydrogen (in vol.%) near the input window of the PAR in the filling-stopping mode of the hydrogen supply into the vessel as a function of time (min.) and the calculated dynamics of the average volumetric hydrogen concentration in the box at the initial concentration of 0.0036 kg / kg (5% volumetric)

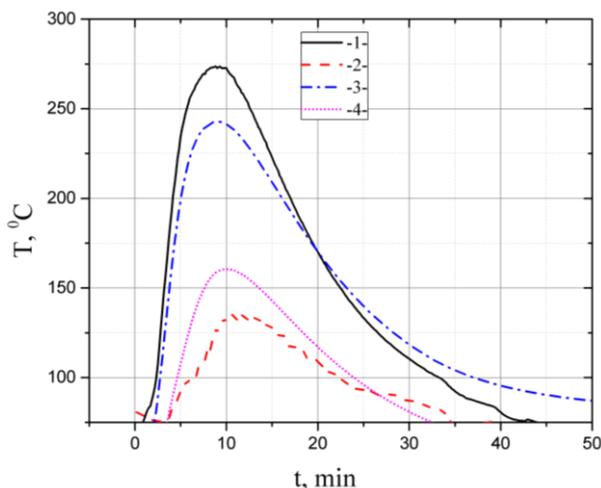


Рис. 5 – Экспериментальная динамика температур (С) в режиме «напуск – прекращение» подачи водорода в сосуд в зависимости от времени (мин.): температуры на катализаторе (1 – эксперимент, 3 – расчет) и на выходе из рекомбинатора (2 – эксперимент, 4 – расчет)
Fig. 5 – Experimental dynamics of temperatures in the filling-stopping mode of the hydrogen supply to the vessel depending on time: the temperatures on the catalyst (1 – experiment, 3 – calculation) and at the exit from the recombiner (2 – experiment, 4 – calculation)

Начальное давление составляет около 1,2 бар, начальная температура в сосуде – около 50 °С. Начальная (в долях) заданная массовая концентрация водорода равна 0,0036 кг/кг (5 % объемных).

Моделируется прямой подвод мощности к каталитическим элементам ПКРВ (в нижней части, приблизительно ¼ корпуса ПКРВ) и конвективный нагрев воздуха в проточной части устройства от «горячих» каталитических элементов.

Расчеты выполнялись по модели пористого тела (среда – воздух) с заданным гидравлическим сопротивлением ПКРВ. Однокомпонентный газ (воздух) представлен как идеальный, что обеспечивает автоматическое получение полезного напора ЕЦ в ПКРВ за счет изменения плотности при разогреве, а также динамику давления. Гидравлическое сопротивление ПКРВ моделировалось по квадратичному закону зависимости от скорости. Для моделирования применялся расчетный код TRACE-V5. Реализация заданной функции мощности по соотношению (12) осуществлялась во всех контурных кодах с помощью внешних программируемых функций. Коэффициенты теплоотдачи во всех отмеченных кодах рассчитываются по общеизвестным эмпирическим корреляциям. Расчетная схема модели представлена на рис. 6.

Модель имеет следующие составляющие:

- бокс высотой 4,6 м и диаметром 1,6 м;

- ПКРВ высотой 0,8 м, высотой каталитического слоя 0,2 м (снизу ПКРВ) и с проходным сечением по коробу ПКРВ 0,07 м²;
- катализатор: 300 стержней высотой 200 мм и внешним диаметром 6 мм;
- основа – корунд.

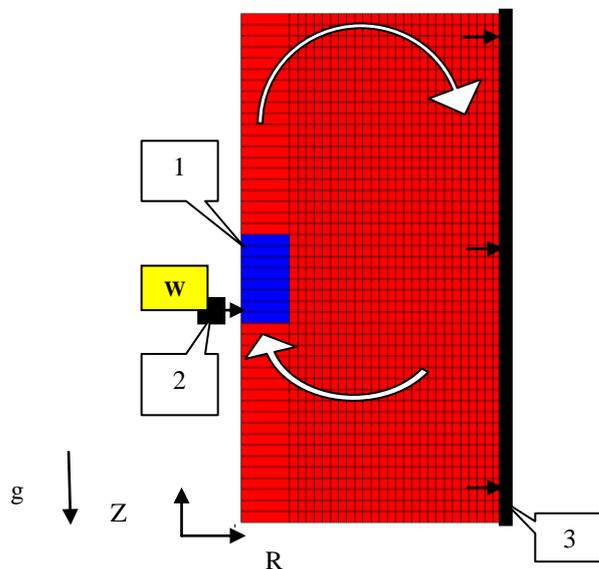


Рис. 6 – Схема размещения ПКРВ в герметичном боксе, расчетная двумерная сетка в цилиндрических R-Z координатах и схема тепловых потоков: 1 – проточная часть ПКРВ; 2 – катализатор; 3 – стенка бокса
Fig. 6 – Scheme for placing the PAR in a sealed box, a two-dimensional mesh calculated in cylindrical R-Z coordinates, and a heat flow diagram: 1 – the PAR flowing part; 2 – the catalyst; 3 – the box wall

Результаты этого расчета в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 4–5. Дополнительные исходные данные при расчете были следующими: коэффициент полноты рекомбинации k составил 0,4 (получен благодаря серии вариантных расчетов в результате сравнения с опытными данными); гидравлический и тепловой диаметры пучка стержней катализатора $D_g = D_h = 8$ мм; расчетный максимальный коэффициент теплоотдачи – 30 Вт/м² К.

Сравнение расчетных и опытных данных показало хорошее соответствие по динамике концентраций водорода и удовлетворительное (не выше 30 К) по динамике температур, несмотря на различие в сценариях. При проведении эксперимента (см. рис. 6) подача водорода была не мгновенной и сопровождалась перемешиванием для достижения достаточно гомогенной смеси (этот процесс занимал от минуты до двух). Следует отметить, что данное сравнение проводилось только для кривой падения концентрации водорода. Пик концентрации водорода наблюдался приблизительно на 6 мин работы

рекомбинатора (см. рис. 4), то есть значительно позже окончания подачи водорода. Эта модель, в числе прочего, должна объяснить столь заметную задержку в достижении максимальной концентрации водорода.

Важно также, что выходное окно ПКРВ конструктивно расположено на вертикальной стенке (выход потока с поворотом на горизонт), что не учитывалось в расчетах.

На рис. 7–8 представлена расчетная динамика расхода смеси и давления в боксе.

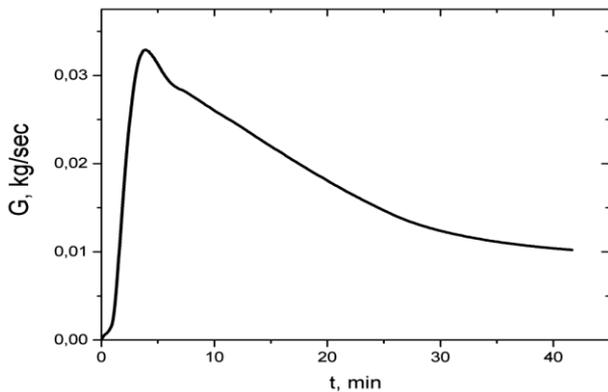


Рис. 7 – Расчетная динамика расхода при ЕЦ через ПКРВ в зависимости от времени

Fig. 7 – The dependence of calculated flow dynamics at natural circulation through PAR on time

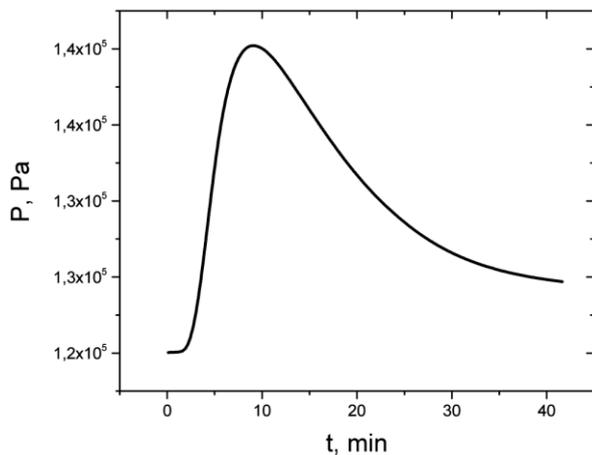


Рис. 8 – Расчетная динамика давления в боксе
Fig. 8 – Calculated dynamics of pressure in the box

В течение 400 с (~6,7 мин) мощность тепловыделения превышает мощность, отводимую к воздуху, то есть происходит разогрев катализатора. При этом температура воздуха и расход ЕЦ монотонно увеличиваются. Далее по мере снижения концентрации и, следовательно, мощности снижается расход ЕЦ (в 3 раза при снижении концентрации в 10 раз). Данная

закономерность соответствует аналитическому решению (квадратичный закон сопротивления).

Представленная численная динамика средней концентрации в боксе и расхода ЕЦ через рекомбинатор может быть получена и аналитическим способом для стадии квазистационарного процесса монотонного снижения расхода (после этапа предварительного разогрева катализатора). В этом случае из уравнения баланса гидравлического сопротивления рекомбинатора и развиваемого полезного напора следуют такие выводы: 1) сопротивление пропорционально квадрату расхода; 2) полезный напор пропорционален подогреву газа в устройстве; 3) подогрев равен отношению мощности к расходу; 4) мощность пропорциональна расходу и концентрации водорода. Таким образом, аналитическое решение для расхода имеет следующий вид:

$$G = B \cdot C^{1/2} \quad (13)$$

где B – коэффициент расхода (комплекс свойств воздуха, гидравлического сопротивления и геометрии ПКРВ). Подстановка (13) в (6) с последующим интегрированием приводит к выражению для динамики концентрации:

$$C(t) = \frac{1}{(C_0^{-1/2} + B \cdot t \cdot M/2)^2} \quad (14)$$

где C_0 – начальная средняя массовая концентрация водорода в боксе; t – текущее время; M – масса воздуха (смеси) в боксе. Аналитическое решение (13, 14) демонстрирует не экспоненциальное падение концентрации водорода в боксе, а квадратичное в зависимости от времени.

Многокомпонентная модель

Основное упрощение представленной в разделе «Простая модель теплогидравлики рекомбинатора...» модели может быть устранено, если применять гидродинамическую модель смеси идеальных газов (воздуха, водорода и пара) переменного состава. При этом в данной модели используется одно уравнение импульса и энергии для парогазовой многокомпонентной смеси. Перенос водорода в модели контурных кодов осуществляется только конвективным путем (диффузия не рассматривается).

Смесь газов в контурных кодах рассматривается с переменным во времени составом, что является необходимым условием для моделирования типовых

ситуаций с генерацией водорода. Для важнейших реакций с образованием водорода в контурных отраслевых кодах имеются соответствующие специальные полуэмпирические расчетные модели.

Изменение состава смеси газа (парогазовой смеси) в результате реакции водорода с кислородом воздуха в РК КОРСАР и RELAP может быть обеспечено только с помощью граничного условия по гидродинамике через источник поступающей массы данного компонента смеси (заданный или управляемый по алгоритму расход конкретного компонента газа: H_2 , O_2 , N_2 , H_2O – в моделируемый контур). Сток массы сухой смеси (естественный на граничное условие по давлению или искусственный с заданным отрицательным расходом) реализуется только в виде стока смеси газов из последней ячейки перед граничным условием без выделения конкретных компонентов. Последнее ограничение принципиальным образом усложняет расчетную схему для моделирования химических реакций с замещением компонентов в отмеченных контурных кодах.

В этой связи для моделирования процесса рекомбинации (замещения компонентов смеси) в контуре необходимо «разомкнуть» тракт рекомбинатора с последующей сшивкой граничных условий по одной из следующих схем.

В полной постановке схема сопряжения имеет вид:

А. Текущее давление на выходе из проточной части рекомбинатора равно давлению в боксе в сечении возврата потока.

Б. Текущая температура компонентов смеси (азот, кислород, водород, пар) в сечении возврата потока в бокс равна температуре смеси на выходе из рекомбинатора.

В. Текущий массовый суммарный расход смеси в сечении возврата потока равен расходу смеси на выходе из рекомбинатора.

Г. Разность высотных отметок проточной части рекомбинатора строго соответствует разности высотных отметок между возвратом газа в бокс и отметкой входа в рекомбинатор (для исключения ложного наведенного полезного напора ЕЦ).

Д. Изменение состава смеси в сечении возврата определяется индивидуальными изменениями расходов компонентов по коэффициентам химической реакции:

$$\begin{aligned} G_{out}(H_2) &= G_{in}(H_2) - D, \\ G_{out}(O_2) &= G_{in}(O_2) - 8D, \\ G_{out}(H_2O) &= G_{in}(H_2O) + 9D, \\ G_{out}(N_2) &= G_{in}(N_2), \end{aligned} \quad (15)$$

где D (кг/с) – расход «сгораемого» водорода.

Е. Расход «сгораемого» водорода в рекомбинаторе и мощность тепловыделения в рекомбинаторе определяется уравнениями:

$$D = k G_{in} G_{in}(H_2), \quad (16)$$

$$G_{out}(H_2) = (1-k)G_{in}(H_2) = (1-k)G_{in} G_{in}(H_2),$$

где $k \in [0,1]$ – эмпирический коэффициент полноты рекомбинации водорода.

Ж. Выделяемая тепловая мощность при сгорании водорода в кислороде вычисляется по формуле (5).

В данной постановке бокс может быть смоделирован как пространственный объем, а проточная часть рекомбинатора – как одномерный канал с тепловыделением (5). Представление проточной части рекомбинатора в форме пористого тела также возможно, но не дает новой информации. В обоих вариантах (одномерный канал или пористое тело) необходимо определить извне коэффициент гидравлического сопротивления ПКРВ и коэффициент теплоотдачи.

Полная постановка (пункты А–Ж) при реализации в конкретном коде (RELAP) технически осуществима, но не может гарантироваться численная устойчивость расчета текущего расхода в условиях ЕЦ воздуха (с низким коэффициентом сопротивления ПКРВ). Действительно, скоростной напор, определяющий потери давления на сопротивление ПКРВ, составляет всего 0,05 Па при характерной скорости воздуха 0,3 м/с. Для жидкости (вода) значение данной величины на 3 порядка выше и проблема устойчивости рассмотренной схемы сопряжения решается без проблем.

В этой связи отработана вторая, сокращенная расчетная схема сопряжения объемов ПКРВ и бокса для РК RELAP, суть которой заключается в отказе от расчета мгновенного расхода ЕЦ, но с заменой ее на заданную функцию расхода в зависимости от времени или расхода в зависимости от концентрации на входе извне (таблично или функционалом). В качестве заданной зависимости расхода от концентрации возможно использовать информацию по модели раздела «Простая модель теплогидравлики рекомбинатора...», аналитическую зависимость (10) или прямые экспериментальные данные, представленные в следующем разделе. При этом пункты, отмеченные как «А» и отчасти «Г» не требуются. Данная расчетная схема обладает абсолютной устойчивостью и представлена на рис. 9 (RELAP).

Расчетная схема для кода КОРСАР аналогична, но с заменой 2D представления бокса на разветвленный одномерный контур.



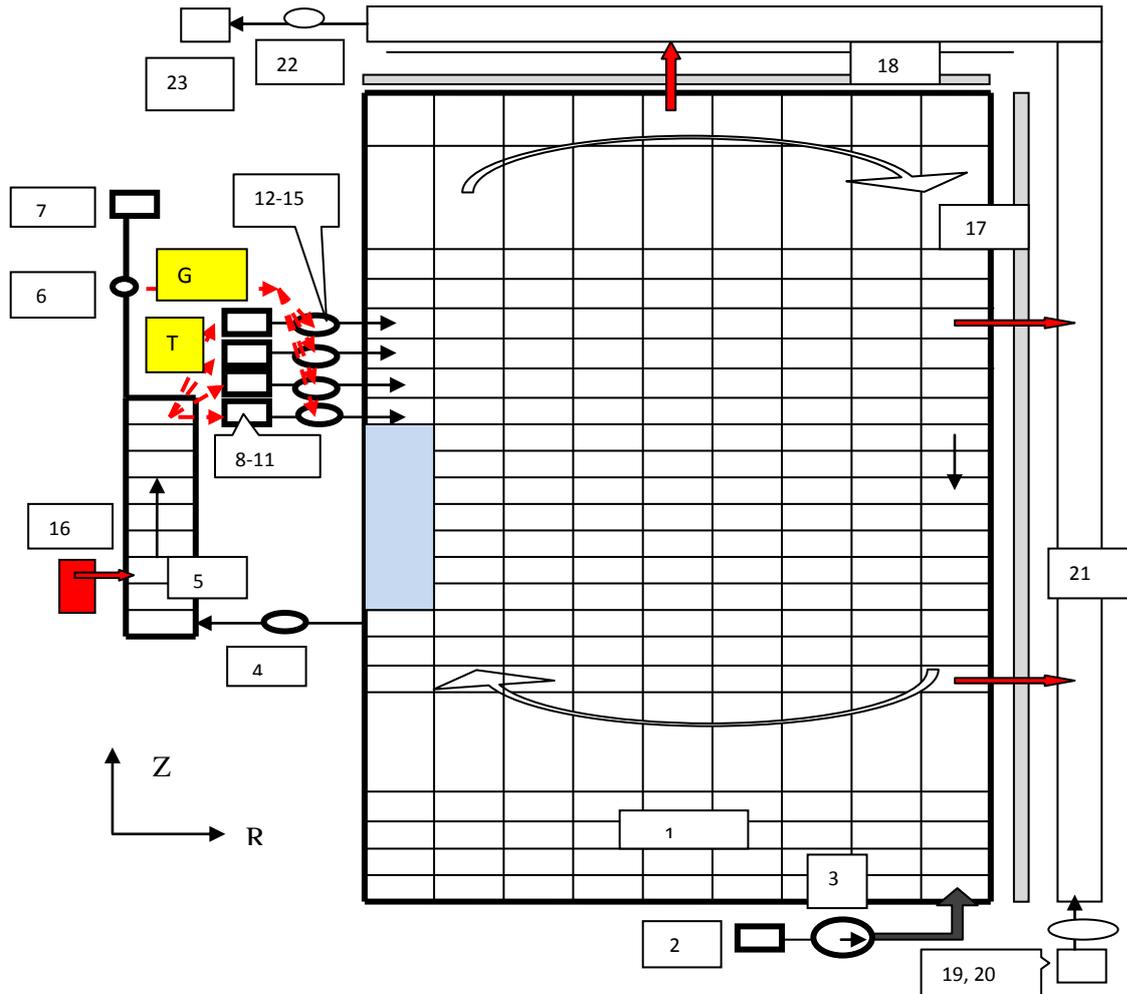


Рис. 9 – Расчетная схема ПКРВ и бокса для кода RELAP-5-3D:

1 – (MULTID) 2D-объем бокса (смесь); 2 – (TMDPVOL) граничное условие по температуре водорода на входе в бокс; 3 – (TMDPJUN) управляемый источник расхода водорода в бокс; 4 – (TMDPJUN) управляемый источник расхода смеси на входе в рекомбинатор; 5 – (PIPE) 1D-проточная часть рекомбинатора; 6 – (SINGLJUN) соединение на выходе рекомбинатора; 7 – (TMDPVOL) граничное условие по давлению на выходе из рекомбинатора; 8-11 – (TMDPVOL) граничные условия по температуре H_2 , N_2 , O_2 , H_2O на возврате газов в бокс после рекомбинатора; 12-15 – (TMDPLJUN) граничные условия по расходу H_2 , N_2 , O_2 , H_2O на возврате газов в бокс; Теплопроводящие структуры: 16 – (HS) каталитические стержни с тепловыделением химической реакции; 17 – (HS) боковая (теплоизолированная) стенка бокса; 18 – (HS) верхняя стенка бокса; Контрольные (управляющие) структуры: T – передача температуры смеси с выхода рекомбинатора на возврат в бокс; G – передача расходов компонентов смеси (H_2 , N_2 , O_2 , H_2O) с выхода рекомбинатора на возврат в бокс с учетом замещения; 2 контур – атмосферный воздух; 19 – (TMDPVOL) граничное условие на входе по температуре воздуха; 20 – (TMDPJUN) граничное условие на входе по скорости воздуха; 21 – (PIPE) «канал» охлаждения бокса; 22 – (SINGLJUN) соединение; 23 – (TMDPVOL) граничное условие по давлению на выходе (атмосферное)

Fig. 9 – The calculation scheme of the PAR and the box for the RELAP-5-3D code:

1 – 2D box volume with the mixture; 2 – boundary condition on the temperature of hydrogen at the entrance to the box; 3 – controlled source of hydrogen flow into the box; 4 – the controlled source of the mixture flow at the input to the recombiner; 5 – 1D flow-through part of the recombiner; 6 – connection at the exit of the recombiner; 7 – the boundary condition for the pressure at the exit of the recombiner; 8-11 – boundary conditions for H_2 , N_2 , O_2 , H_2O temperature on the return of gases to the box after the recombiner; 12-15 – boundary conditions for consumption of H_2 , N_2 , O_2 , H_2O on return of gases to the box; 16 – catalytic rods with heat release of chemical reaction; 17 – lateral (thermally insulated) wall of the box; 18 – upper side of the box; T – transfer of the mixture temperature from the exit of the recombiner to return to the box; G – flow of the components of the mixture – H_2 , N_2 , O_2 , H_2O from the exit of the recombiner to return to the box taking into account the displacement; 19 – boundary condition at the air temperature entrance; 20 – air flow rate boundary condition; 21 – “channel” cooling box; 22 – connection; 23 – boundary condition on the outlet pressure (atmospheric)

Тестирование модели на задаче вертикальной стратификации водорода

Предварительно по представленной схеме (без ПКРВ, стенок бокса) было проведено тестирование

многокомпонентной парогазовой модели гидродинамики контурных кодов на задаче «подача – прекращение подачи» водорода в герметичный бокс высотой 4,6 м с воздухом. При этом инжектор был на нижней отметке бокса. Тестировалась задача

вертикального гравитационного расслоения водорода и воздуха с помощью кода RELAP-5-3D. Использовалась 2D-модель бокса. По затуханию колебаний модуля локальной скорости в избранных точках (менее 1 см/с) можно сделать вывод о том, что стабилизация профиля концентрации водорода произошла через 170 с момента прекращения подачи водорода.

Второй тест (табл.) демонстрирует вертикальную стратификацию водорода и водяного пара при инъекции в бокс водорода с паром. В таблице показаны результаты стратификации компонентов парогазовой смеси на 500 с после инъекции водорода (0,024 кг) и пара (0,24 кг) в бокс в течение 100 с. Средняя по объему бокса доля неконденсата составляет 0,943 кг/кг, средняя концентрация пара – 0,057 кг/кг и средняя доля водорода – $2,786 \cdot 10^{-3}$ кг/кг, что соответствует объемной концентрации водорода в 4 %.

Таблица
Стабилизированные профили концентраций газов и пара по высоте бокса $H = 4,6$ м без рекомбинатора
Table
Stabilized profiles of gas and vapor concentrations in the height of the box $H = 4.6$ m without PAR

Относительная высота и узлы сетки, Z	Массовая концентрация (относительная), C(H ₂)	Массовая концентрация неконденсата и (пара)	Массовая концентрация, C(N ₂)	Массовая концентрация, C(O ₂)
0 (1) – низ	1,90218E-04	0,968 (0,032)	0,83984	0,15997
0,2 (10)	6,51076E-04	0,959 (0,041)		
0,4 (20)	2,38641E-03	0,947 (0,053)		
0,6 (30)	4,47233E-03	0,931 (0,069)		
0,8 (40)	4,90127E-03	0,928 (0,072)		
1 (50) – верх	4,93205E-03	0,928 (0,072)	0,83586	0,15921
Z полная = 4,6 м	Максимум/среднее = 1,77	Максимум/среднее = 1,26		

Важно отметить, что высота бокса существенно влияет на коэффициент вертикальной стратификации водорода (отношение максимальной к средней балансовой концентрации). Так, при высоте бокса 23 м (в 5 раз выше базового варианта) расчетный коэффициент составил 3,47 для водорода при средней объемной концентрации водорода 3,7 % и отсутствии пара. Аналогичные качественные результаты были получены по CFD-кодам (ANSYS-CFX) при использовании односкоростной модели смеси газов.

Третий тест – это повторное приведение стратифицированного водорода в воздухе постоянной инъекцией водяного пара в бокс. Инжекторы были на нижней отметке бокса; код – RELAP-5-3D. Результаты показывают, что первоначальная стратификация водорода может быть легко разрушена постоянной инъекцией третьего компонента (пара). В более общей формулировке организация циркуляции (перемешивания) в боксе, независимо от способа, приводит к выравниванию концентрации водорода по высоте бокса. Полученный результат важен для моделирования натурального сценария в контейменте.

Четвертый тест (с проверкой фазовых переходов) представляет собой запуск сплинкерной системы – подачи холодной воды на верхнюю отметку бокса с изначально стратифицированным водородом и паром в воздухе. Результаты расчетов также показали разрушение вертикальной стратификации водорода при подаче недогретой воды в парогазовую смесь бокса. Протестировано снижение давления до образования небольшого вакуума, снижение температур, образование «лужи» жидкости на дне бокса.

Таким образом, тестирование модели смеси газов в контурном коде RELAP-5-3D продемонстрировало

качественное соответствие наблюдаемым процессам стратификации и устойчивости стратификации компонентов в больших объемах.

Результаты расчетов с рекомбинатором

Тестовый расчет с ПКРВ, представленный в разделе «Простая модель теплогидравлики рекомбинатора...», был повторен по полной модели. Заданная упрощенная динамика расхода через устройство представлена на рис. 10.

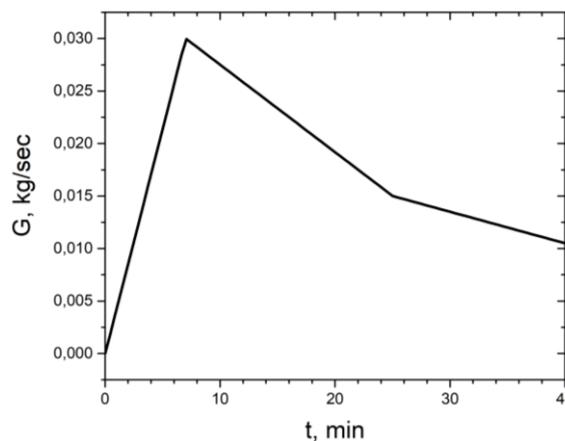


Рис. 10 – Заданная динамика расхода через ПКРВ и подачи водорода (из нижней части бокса)
Fig. 10 – Specified flow dynamics through the PAR and hydrogen supply (from the bottom of the box)

На рис. 11–14 представлены основные результаты расчета. Приняты следующие дополнительные



параметры: коэффициент рекомбинации – 50 %; гидравлический и тепловой диаметр пучка катализатора – 6 мм; расчетный коэффициент теплоотдачи в пучке – 28 Вт/ м² К (в максимуме).

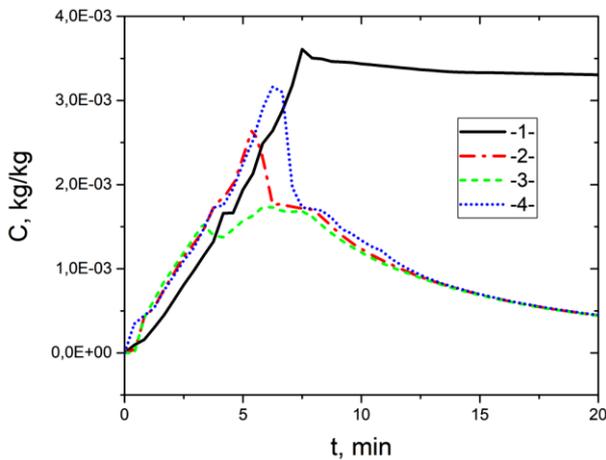


Рис. 11 – Динамика массовой доли водорода в боксе в сечении на половине радиуса. Массовые доли водорода: 1 – низ бокса; 2 – выход из ПКРВ; 3 – верх бокса; 4 – вход в ПКРВ

Fig. 11 – Dynamics of the hydrogen mass fraction in the box in the cross section at half of the radius. Mass fractions of hydrogen: 1 – at the bottom of the box; 2 – at the exit from the PAR; 3 – at the top of the box; 4 – near the PAR entrance

На рис. 11 показано, что на отметках ниже входа в ПКРВ концентрация водорода практически не изменяется в силу отсутствия конвекции.

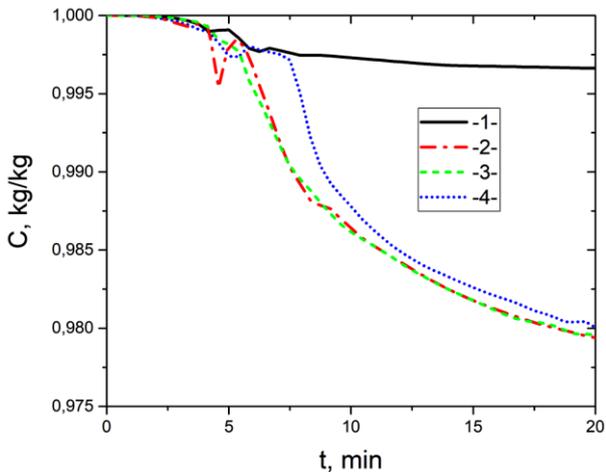


Рис. 12 – Динамика массовой доли неконденсируемых газов (водорода, кислорода и азота) в парогазовой смеси.

Общая массовая доля неконденсируемых газов: 1 – низ бокса; 2 – выход из ПКРВ; 3 – верх бокса; 4 – вход в ПКРВ
Fig. 12 – Dynamics of the mass fraction of non-condensable gases (hydrogen, oxygen and nitrogen) in a gas-vapor mixture. The total mass fraction of non-condensable gases: 1 – bottom of the box; 2 – exit from the PAR; 3 – top of the box; 4 – entrance in the PAR

На рис. 12 продемонстрировано накопление пара в основном в зоне циркуляции.

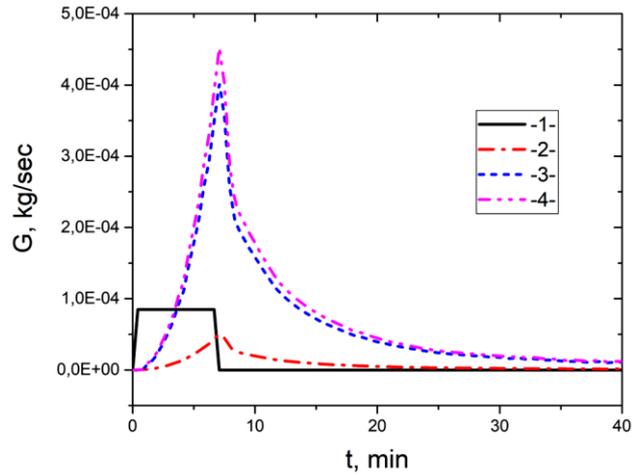


Рис. 13 – Динамика расходов компонентов: 1 – поступление водорода в бокс; 2 – скорость сжигания водорода; 3 – скорость сжигания кислорода; 4 – скорость генерации пара

Fig. 13 – The dynamics of flow components: 1 – hydrogen flow into the box; 2 – hydrogen burning rate; 3 – oxygen combustion rate; 4 – steam generation rate

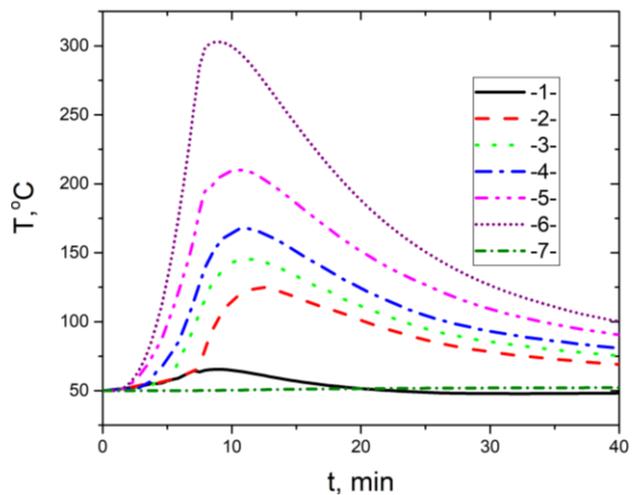


Рис. 14 – Динамика температуры смеси, катализатора и стенки бокса: 1 – низ бокса и 0,2 высоты бокса на половине радиуса бокса; 2 – отметка 0,4 высоты бокса на половине радиуса (вход в ПКРВ); 3 – отметка 0,6 высоты бокса на половине радиуса (верхняя отметка ПКРВ); 4 – верх бокса; 5 – выход из ПКРВ; 6 – катализатор; 7 – стенка бокса на половине высоты

Fig. 14 – Temperatures dynamics of mixture, catalyst and box walls: 1 – the bottom of the box and 0.2 height of box at half of the radius of the box; 2 – mark of 0.4 height of the box at half of the radius (entrance to RCC); 3 – mark 0.6 of the height of the box at half of the radius (upper mark of the PAR); 4 – the top of the box; 5 – the exit from the PAR; 6 – the catalyst; 7 – the box wall at half height

Полученные результаты позволяют сделать основной вывод – «выжигание» водорода происходит в боксе в зоне естественной циркуляции парогазовой смеси, то есть от нижней отметки входа в рекомбинатор до верхней отметки бокса. В нижней застойной зоне при отсутствии источника циркуляции газа



(например, источника мощности) наблюдается повышенная концентрация водорода, которая снижается чрезвычайно медленно. Водород в нижней части бокса медленно «размывается» вялой циркуляцией. Водяной пар, выделяемый в результате химической реакции, стратифицируется с максимумом вблизи верхнего окна ПКРВ и минимумом на нижней отметке бокса.

При наличии внешнего источника мощности в нижней части бокса (реализуется в натуральных условиях) динамика снижения концентрации водорода в этой зоне изменяется принципиально, что подтверждено повторным расчетом при наличии дополнительного источника тепловыделения (3 кВт) на нижней крышке бокса. В этом варианте расчета концентрация водорода практически гомогенно снижается по всей высоте бокса.

Обобщение экспериментальных данных по испытаниям ПКРВ

В формуле (13) было аналитически показано, что за пределами начальной стадии прогрева каталитических элементов при квадратичном законе гидравлического сопротивления ПКРВ расход ЕЦ газа пропорционален средней концентрации водорода C в степени $1/2$. Подстановка (13) в (4) приводит к следующей зависимости для производительности:

$$D = \text{const} C^{1.5} \quad (17)$$

На рис. 15 представлено сравнение экспериментальных данных по производительности рассматриваемой модели ПКРВ с результатами расчета (раздел «Многокомпонентная модель») для температуры в боксе 50°C , $k = 0,5$. Эти данные с определенной точностью описываются соотношением (17), и таким образом подтверждается методическая основа рассмотренной расчетной численной модели ПКРВ.

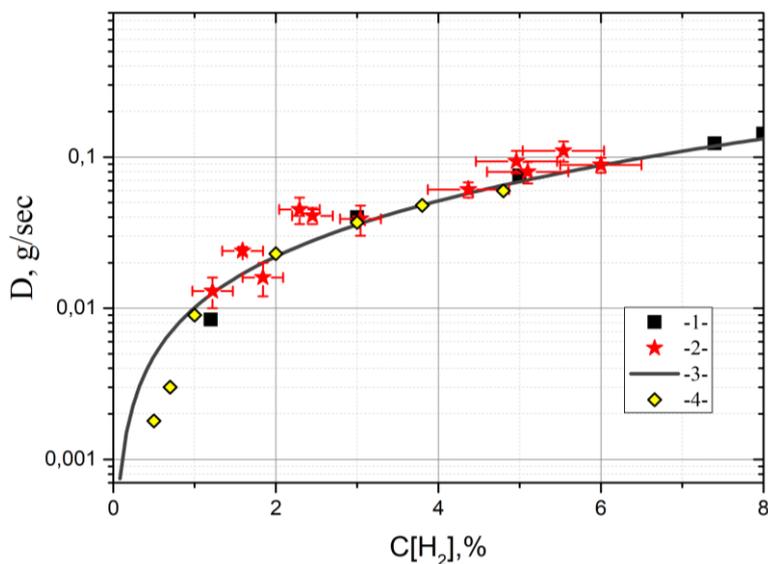


Рис. 15 – Производительность РВК-500: 1 – экспериментальные данные РЭТ; 2 – экспериментальные данные ФЭИ; 3 – эмпирическая расчетная зависимость РЭТ; 4 – расчетная модель настоящей работы

Fig. 15 – The productivity of RVK-500: 1 – the experimental data of RET; 2 – the experimental data of IPPE; 3 – the empirical calculated dependence of RET; 4 – the calculated model of the present work

По данным РЭТ (рис. 15) для модели РВК-500 получено следующее полуэмпирическое соотношение для производительности по водороду:

$$D = 0,34 C_m^{1.5} \quad (18)$$

или

$$D = 0,34 (C / 14)^{1.5} .$$

Здесь размерность производительности измеряется в кг/с; C_m – массовая доля водорода; C – объемная доля водорода.

С помощью формулы (4) и определенного на основе сопоставления опытных с расчетными данными коэффициента полноты рекомбинации, $k = 0,5$, полу-

чим соотношение для мгновенного расхода ЕЦ смеси через РВК-500:

$$G = 0,68 C_m^{1.5} \quad (19)$$

Последнее соотношение является замыкающей корреляцией для использования рассмотренной в разделе «Многокомпонентная модель» расчетной 4-х компонентной модели. При этом рекомендуемый диапазон коэффициента теплоотдачи в пучке катализатора составляет $25 \div 30 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$.

Результаты расчетов

Основанное на экспериментальных данных соотношение (19) далее применяется в расчетах для обоснования изменения концентрации водорода со временем и при работающем рекомбинаторе в экспе-



риментальном сосуде. Модель проверялась с помощью экспериментальных данных (см. рис. 4 и 5), соответствующих максимальной объемной концентрации водорода 5 %.

Приведены результаты расчетов и анализ поведения основных компонентов смеси после первоначальной подачи водорода за 100 с, 420 с и 1 000 с. Общее количество поданного водорода не менялось и составляло 35,7 г.

Расчеты при различной скорости подачи водорода проводились для адекватного понимания полученных экспериментальных данных, а именно, времени, за которое достигалась максимальная концентрация водорода и максимальная температура катализатора, а также времени отклика (задержка) катализатора при изменении концентрации поступающего водорода. Время отклика определяли как разность между максимумами по концентрации водорода и температуры катализатора. Поскольку подача водорода и скорость его перемешивания могут иметь достаточно большую погрешность (на данный момент нет определенной точности), расчеты с разной скоростью подачи водорода и последующее сравнение с экспериментальными данными могут дать область оцененных значений этого времени.

Подача водорода в интервале 100 с при расходе 0,357 г/с

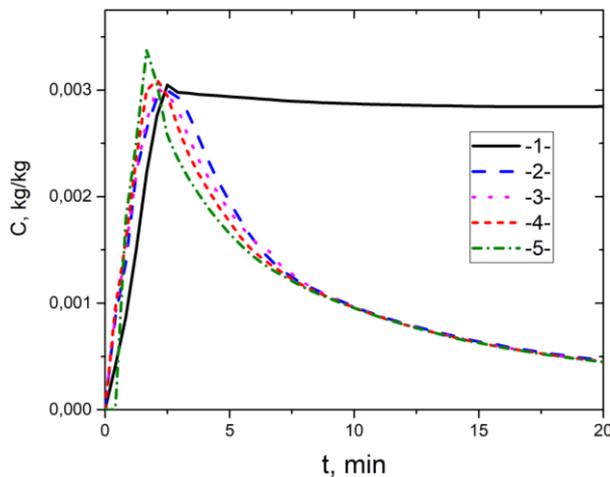


Рис. 16 – Динамика массовой доли водорода на различных отметках по высоте бокса на расстоянии половины радиуса бокса: 1 – низ бокса; 2 – вход в ПКРВ; 3 – половина высоты ПКРВ; 4 – выход из ПКРВ; 5 – верх бокса

Fig. 16 – Dynamics of the hydrogen mass fraction at different marks on the height of the box at a distance of half the radius of the box: 1 – the bottom of the box; 2 – input in the PAR; 3 – half of the height of the PAR; 4 – output from the PAR; 5 – the top of the box

Расчеты, представленные на рис. 16, подтверждают, что стратификации водорода в пределах зоны естественной циркуляции практически не наблюдается, а водород, находящийся ниже нижнего края рекомбинатора, практически не участвует в процессе рекомбинации и образует застойную зону. Различие кон-

центрации в зоне естественной циркуляции максимально при времени достижения максимальной концентрации в боксе и по оценкам не превышает 20 %.

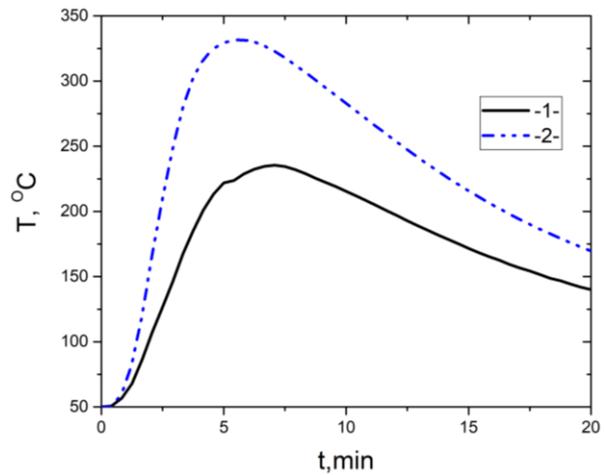


Рис. 17 – Динамика температуры: 1 – катализатора; 2 – газа на выходе из ПКРВ

Fig. 17 – Temperature dynamics: 1 – catalyst; 2 – gas at the outlet from the PAR

На рис. 17 явно демонстрируется временная задержка (около 250 с) максимума температур от момента прекращения подачи водорода.

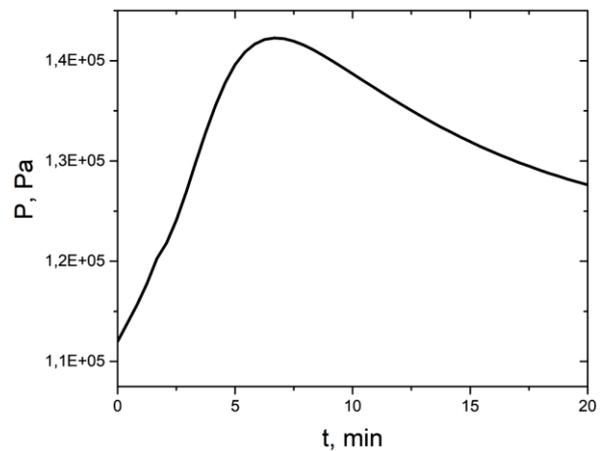


Рис. 18 – Динамика давления в боксе

Fig. 18 – Dynamics of the pressure in the box

На рис. 18 также показана временная задержка максимума давления с момента прекращения подачи водорода, который в принципе близок к максимумам по температуре.

Подача водорода в интервале 420 с при расходе 0,085 г/с

Численные результаты, представленные на рис. 19, явно демонстрируют значительную стратификацию водорода в пределах зоны естественной циркуляции в интервале времени подачи водорода (до 420 с).



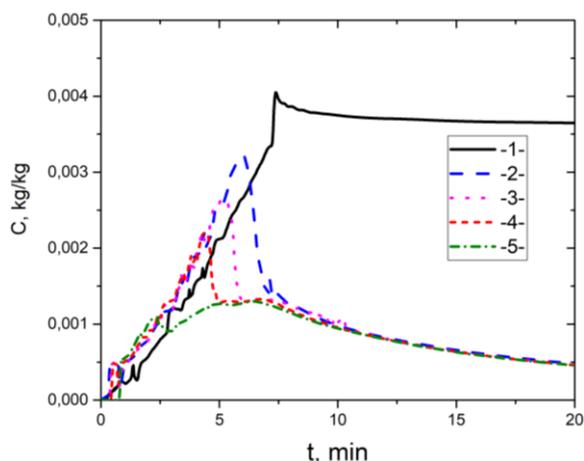


Рис. 19 – Динамика массовой концентрации водорода на различных отметках по высоте бокса на расстоянии половины радиуса бокса: 1 – низ бокса; 2 – вход в ПКРВ; 3 – половина высоты ПКРВ; 4 – выход из ПКРВ; 5 – верх бокса

Fig. 19 – Dynamics of the hydrogen mass fraction at different marks on the height of the box at a distance of half the radius of the box: 1 – the bottom of the box; 2 – entrance in the PAR; 3 – half of the height of the PAR; 4 – exit from the PAR; 5 – the top of the box

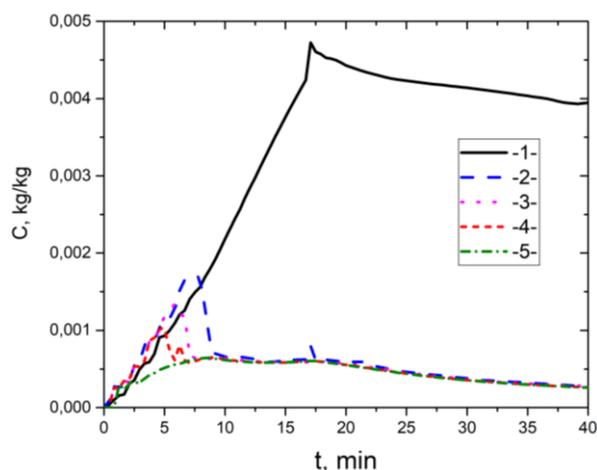


Рис. 21 – Динамика массовой доли водорода на различных отметках по высоте бокса на расстоянии половины радиуса бокса: 1 – низ бокса; 2 – вход в ПКРВ; 3 – половина высоты ПКРВ; 4 – выход из ПКРВ; 5 – верх бокса

Fig. 21 – Dynamics of the hydrogen mass fraction at different marks on the height of the box at a distance of half the radius of the box: 1 – the bottom of the box; 2 – entrance in the PAR; 3 – half of the height of the PAR; 4 – exit from the PAR; 5 – the top of the box

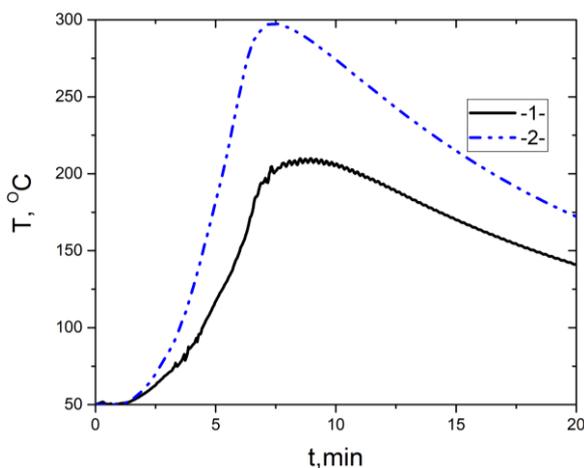


Рис. 20 – Динамика температуры: 1 – катализатора; 2 – газа на выходе из ПКРВ

Fig. 20 – Temperature dynamics: 1 – catalyst; 2 – gas at the outlet of the PAR

На рис. 20 демонстрируется временная задержка (около 150 с) максимума температур на катализаторе от момента прекращения подачи водорода.

Подача водорода в интервале 1 000 с при расходе 0,0357 г/с

При медленной подаче водорода максимальный расход ЕЦ ниже, чем при более быстрой подаче (за 100 с или 420 с), благодаря чему водород «накапливается» в нижней части бокса в больших количествах, чем при быстрой подаче. Следует отметить, что «накопление» является временным эффектом до момента переработки водорода в зоне ЕЦ и последующего «остывания» тепловой подушки зоны ЕЦ. Но такие расчеты в данной работе не проводились.

Сравнение экспериментальных данных по динамике температуры катализатора (см. рис. 6) и концентрации водорода (см. рис. 4) с результатами расчетов для разных времен подачи водорода дает качественное понимание скорости происходящих процессов. Экспериментальные данные по концентрации водорода показали, что максимальная концентрация водорода достигается на ~ 350 с после старта (начало подачи водорода).

Судя по результатам численных расчетов при времени подачи водорода в интервале 100 с смещения пика максимальной концентрации водорода после окончания его подачи не происходит. В то же время изменение концентрации водорода в зависимости от времени носит плавный характер (в пределах погрешности) для области естественной циркуляции.

Численные расчеты при времени подачи водорода в интервале 420 с и 1 000 с (рис. 21) также не выявили смещения пика максимальной концентрации водорода после окончания его подачи. Но при этом изменение концентрации водорода в зависимости от времени носит резкий и не характерный для экспериментальных данных характер. Следовательно, численные расчеты подтверждают, что подача водорода, включая перемешивание, могла длиться не более 2 мин, так как при более «медленной» подаче динамика изменения концентрации водорода носила бы резкий характер. Последнее связано со скоростью разогрева катализатора. В то же время функция динамики температуры катализатора носит плавный характер при любой скорости подачи водорода. Задержка достижения пика температуры по сравнению с пиком концентрации практически не заметна при такой медленной подаче водорода (рис. 22).



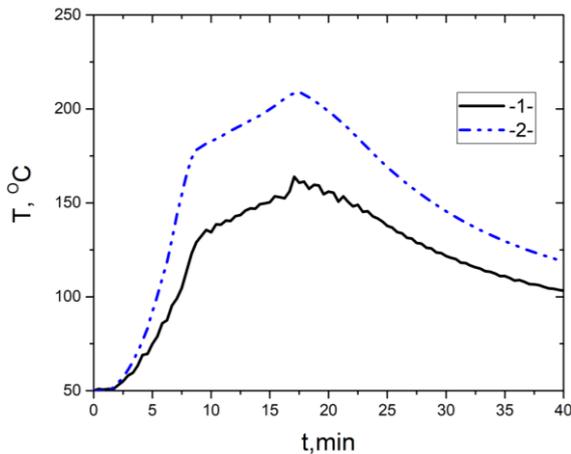


Рис. 22 – Динамика температуры: 1 – катализатора; 2 – газа на выходе из ПКРВ

Fig. 22 – Temperature dynamics: 1 – catalyst; 2 – gas at the outlet of the PAR

Среднее время задержки для концентрации $1 \div 2 \%$ достаточно велико и составляет $5 \div 10$ мин [14], а для концентрации $4 \div 6 \%$ – $2 \div 3$ мин (рассматриваемый в этой статье случай) [14]. При больших концентрациях задержка составляет около 1 минуты и менее, что говорит о быстром прогреве катализатора. Сам же пик концентрации при $4 \div 10 \%$ водорода появляется в пределах $6 \div 8$ мин после начала подачи, которая, напомним, длилась $1 \div 2$ мин [14]. При малых концентрациях пик достигался на 10 мин или даже позже.

Таким образом, время задержки появления пика концентрации водорода может быть связано с функцией отклика датчика водорода, которому, возможно, требуется несколько минут на разогрев, так как он использует такой же принцип дожигания водорода на катализаторе. Поскольку функцию отклика можно построить только на основе экспериментальных данных, детальное исследование этого эффекта будет проведено в последующих работах. В данной статье основное внимание было уделено скорости рекомбинации водорода после достижения его пиковой концентрации, так как знание скорости падения концентрации от пикового значения достаточно для определения производительности рекомбинатора и построения соответствующей инженерной модели.

Заключение

В контурных двухфазных кодах отраслевого и международного уровня RELAP-5-3D (США, Айдахо), TRACE (США, Лос-Аламос) и КОРСАР (Россия, НИТИ) имеется многокомпонентная модель парогазовой смеси с учетом переменного состава компонентов во времени и пространстве контура или объема. Модель основана на односкоростном равновесном приближении. Перенос концентраций компонентов (водород) обеспечивается только конвекцией. Аналогичная модель для вязкой среды имеется в CFD-кодах. Наличие данной модели является мето-

дологической основой для моделирования процесса рекомбинации водорода по схеме замещения компонентов (водорода и кислорода на водяной пар) с дополнительным тепловыделением в катализаторе.

Тестирование отмеченных контурных кодов показало получение вертикальной стратификации водорода и пара в атмосферной среде при полном отсутствии источников конвекции. Получены конкретные значения неравномерности концентрации водорода и пара по высоте модельного бокса.

Для кодов RELAP и КОРСАР (в рамках стандартного применения) разработана модель рекомбинации водорода на основе замещения компонентов водорода и кислорода на водяной пар с учетом дополнительного тепловыделения. Результаты тестирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными при испытаниях ПКРВ в герметичном боксе на естественной конвекции. Важнейшие параметры «настройки» модели – коэффициент полноты рекомбинации и коэффициент теплоотдачи в пучке катализатора: первый определяет мощность тепловыделения и темп спада концентрации; второй (совместно с первым) – температуру катализатора, что важно для определения границы воспламенения.

Численная модель ПКРВ обеспечивает расчет динамики локальной концентрации 4-х газовых компонентов смеси в боксе (контейменте), температур смеси, катализатора и стенок бокса, давления при подаче в бокс водорода, пара, воды от сплинкерной системы с учетом дополнительных внутренних источников тепловыделения.

Расчетным путем показано, что в идеальных условиях опытного бокса с ПКРВ (отсутствие дополнительных источников конвекции) интенсивное снижение концентрации водорода в боксе после прекращения его подачи имеет место в зоне естественной циркуляции парогазовой смеси: от нижней отметки ПКРВ до верхней отметки бокса. В нижней части бокса снижение концентрации происходит довольно медленно с низким уровнем температуры газа. Полученный результат является следствием принятой в кодах модели гидродинамики для смеси газов и может быть проверен экспериментально. В реальных условиях с наличием мощного источника тепловыделения в нижней части контейнента (реактор), вентиляции, работой сплинкерной системы, то есть при организации общей циркуляции в помещении, данный эффект отсутствует, что подтверждается проведенными расчетами.

По результатам сопоставления расчетных и опытных данных определена динамика концентрации, температуры катализатора и газа на выходе из ПКРВ. Установлено, что для испытанного типа ПКРВ расходный коэффициент полноты рекомбинации водорода (коэффициент «сжигания») составляет $40 \div 50 \%$ при реалистичном уровне коэффициента теплоотдачи в пучке катализатора ($20 \div 30$ Вт/м²К), гидравлическом сопротивлении ПКРВ и теплоемкости катализатора.

Недостаток контурных кодов RELAP и КОРСАР для моделирования химических реакций с замещением, в частности горения, связан с невозможностью программной реализации «оттока» конкретного газового компонента из расчетной ячейки (например, только водорода и кислорода из 4-х компонентной парогазовой смеси) в рамках стандартного использования кода. Соответственно, реализуется только алгоритм с разрывом контура на участке выхода из рекомбинатора с последующей сшивкой по расходам компонентов и температуре, с извне определенном суммарном расходе через ПКРВ. Данный алгоритм абсолютно устойчив. Однако в настоящее время только контурные коды обеспечивают сквозной расчет динамики аварийных процессов на энергоблоке, начиная от нейтронной физики и теплогидродинамики активной зоны до выхода водорода в помещения АЭС.

Список литературы

[1] International Atomic Energy Agency. Mitigation of Hydrogen Hazards in Severe Accidents in Nuclear Power Plants. IAEA-TECDOC-1661, Vienna, IAEA, 2011 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE_1661_Web.pdf (Дата обращения: 05.10.2017).

[2] Hydrogen in Water – Cooled Nuclear Power Reactors – IAEA and CEC, Vienna-Brussels, 1992. – EUR-14037.

[3] Autokatalytische Rekombinator syteme, Wasserstoffabbau SIEMENS AG(KWU), 1998; NDS9.

[4] Ferroni, F. Containment protection with hydrogen recombiners [Text] / F. Ferroni, L. Schiel, P. Collins // Atw. Atomwirtschaft, Atomtechnik. – 1994. – Vol. 39. – No 7. – P. 513–514.

[5] Девит, У.А. Разработка водородного рекомбинатора в компании «Атомик Энержи оф Кэнада, Лимитед» (AECL) / У.А. Девит [et al.]. – Семинар OECD/NEA/CSNI: «Реализация способов локализации водорода». Виннипег, 12–16 мая 1996.

[6] «Пассивный каталитический рекомбинатор водорода РВК-500». Технические условия РЭТ-101.00.000 ТУ, Москва, 2004.

[7] «Пассивный каталитический рекомбинатор водорода РВК-500, РВК-1000». Технические условия РЭТ-101.00.000 ТУ. – Москва, 2005.

[8] Anpilov, S.V. Mathematical Modeling of Heat and Mass Transfer in a Passive Autocatalytic Recombiner [Text] / S.V. Anpilov [et al.] // Thermal Engineering. – 2013. – Vol. 60. – No 11. – P. 818–822.

[9] Blanchat, K. Analysis of hydrogen depletion using a scaled passive autocatalytic recombinder [Text] / K. Blanchat [et al.] // Nuclear Engineering and Design. – 1999. – Vol. 187. – P. 229–239.

[10] Reinecke, E. Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors [Text] / E. Reinecke // Nuclear Engineering and Design. – 2004. – Vol. 230. – P. 49–59.

[11] Meynet, N. Progress in PARs modeling for reactor application, 6th European Review meeting on Severe Accident Research [Text] / N. Meynet [et al.] // (ERMSAR-2013) Avignon (France), Palais des Papes, 2–4 October, 2013.

[12] Reinecke, E. Open issues in the applicability of recombinder experiments and modelling to reactor simulations [Text] / E. Reinecke [et al.] // Progress in Nuclear Energy. – 2010. – Vol. 52. – P. 136–147.

[13] Программа работ по устранению замечаний Ростехнадзора к пассивным каталитическим рекомбинаторам водорода (утверждена первым заместителем Генерального директора ОАО «Концерн Росэнергоатом» Асмоловым В.Г. в 2015 г.).

[14] Отчет АО «ГНЦ-РФ-ФЭИ» «Экспериментальные исследования по теме и обоснование проектных характеристик рекомбинаторов водорода производства ЗАО НПК «РЭТ». Инв. № 224/5.42.02-16/13141. Договор № 5296 от 18.07.2016 г. Этап 7»; Анализ выполненных испытаний по определению характеристик рекомбинаторов, Этап 1, Инв. № 224/5.42.02-15/8055 конф. г. Обнинск, 2016 г.

[15] Appel, C. An experimental and numerical investigation of homogeneous ignition in catalytically stabilized combustion of hydrogen/air mixtures over platinum [Text] / C. Appel [et al.] // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. 128. – No 4. – P. 340–368

[16] Rinnemo, M. Experimental and Numerical Investigation of the Catalytic Ignition of Mixtures of Hydrogen and Oxygen on Platinum [Text] / M. Rinnemo [et al.] // Combustion and Flame. – 1997. – Vol. 111. – No 4. – P. 312–326.

[17] Schefer, R.W. Catalyzed Combustion of H₂/Air Mixtures in a Flat Plate Boundary Layer: II. Numerical Model [Text] / R.W. Schefer // Combustion and Flame. – 1982. – Vol. 45. – P. 171–190.

[18] Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.

[19] Правила обеспечения водородной взрывозащиты на атомной станции НП-040-02. – Москва 2002.

[20] Отчет «Обеспечение водородной взрывобезопасности на АЭС с корпусными реакторами под давлением. Современное состояние вопроса», АО «ВНИИАЭС», 2017 / Соловьев С.Л., Михальчук А.В., Авдеенков А.В.

[21] «Пассивные каталитические рекомбинаторы водорода РВК-500, РВК-1000», РЭТ-111.00.000 ТУ, 2007.

References

[1] Mitigation of Hydrogen Hazards in Severe Accidents in Nuclear Power Plants (Smyagchenie opasnostei, svyazannykh s vodorodom pri tyazhelykh avariyaх na atomnykh elektrostantsiyakh), IAEA-TECDOC (IAEA), 2011;1661. Available on: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE_1661_Web.pdf (05.10.2017) (in Eng.).



[2] Hydrogen in Water – Cooled Nuclear Power Reactors (Vodorod v vodoohlazhdaemykh Jadernykh Jenergeticheskikh Reaktorah), IAEA and CEC, 1992; EUR-14037 (in Eng.).

[3] Autocatalytic Recombinant Systems (Avtokataliticheskie Rekombinacionnye Systemy). *Wasserstoffabbau SIEMENS AG(KWU)*, 1998; NDS9 (in Deu.).

[4] Ferroni F., Schiel L., Collins P. Containment protection with hydrogen recombiners (Protivoavariinaya zashchita v rekombinatorakh vodoroda). *Atw. Atomwirtschaft, Atomtechnik*, 1994; 39(7)513–514 (in Deu.).

[5] Devit U.A., Koroll J.N., Luazel'-Sitar J. Development of a hydrogen recombiner in the "Atomic Energy of Canada Limited" company (AECL) (Razrabotka vodorodnogo rekombinatora v kompanii "Atomik Enerzhii of Kanada Limited"). *Workshop OECD/NEA/CSNI "The Implementation of hydrogen mitigation techniques"*, 1996; NEA/CSNI/R(96)9 (in Eng.).

[6] Passive catalytic hydrogen recombiner RVK-500 (Passivnyi kataliticheskii rekombinator vodoroda RVK-500). *Tekhnicheskie usloviya RET-101.00.000*, 2004; (in Russ.).

[7] Passive catalytic hydrogen recombiner RVK-500, RVK-1000 (Passivnyi kataliticheskii rekombinator vodoroda RVK-500, RVK-1000). *Tekhnicheskie usloviya RET-101.00.000*, 2005 (in Russ.).

[8] Anpilov S.V., Grigoruk D.G., Kondratenko P.S., Khristenko E.B., Chizhov M.E. Mathematical Modeling of Heat and Mass Transfer in a Passive Autocatalytic Recombiner (Matematicheskoe modelirovanie teplo-masso perenosa v passivnom avtokataliticheskom rekombinatore). *Thermal Engineering*, 2013; 60(11)818–822 (in Russ.).

[9] Blanchat K. et al. Analysis of hydrogen depletion using a scaled passive autocatalytic recombiner (Analiz udaleniya vodoroda pri pomoschi masshabiruemykh passivnykh rekombinatorov vodoroda). *Nuclear Engineering and Design*, 1999; 187:229–239 (in Eng.).

[10] Reinecke E. Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors (Issledovanie perspektivnykh rekombinatorov vodoroda kak sredstvo obespecheniya bezopasnosti kontainmentov legko-vodyanykh reaktorov). *Nuclear Engineering and Design*, 2004; 230:49–59 (in Eng.).

[11] Meynet N. et al. Progress in PARs modeling for reactor application, 6th European Review meeting on Severe Accident Research (Progress v modelirovanii PKRV dlya reaktornykh prilozhenii). *ERMSAR-2013*, Avignon (France), Palais des Papes, 2–4 October, 2013 (in Eng.).

[12] Reinecke E. et al., Open issues in the applicability of recombiner experiments and modelling to reactor simulations (Otkrytye voprosy primenimosti experimentov i modelirovaniya s rekombinatotami k reaktornomu modelirovaniyu). *Progress in Nuclear Energy*, 2010; 52:136–147 (in Eng.).

[13] Program of work to eliminate comments from Rostekhnadzor to passive catalytic hydrogen recombiners (Approved by First Deputy Director General of OJSC "Rosenergoatom Concern" Asmolov V.G.) (Programma rabot po ustraneniyu zamechanii

Rostekhnadzora k passivnym kataliticheskim rekombinatoram vodoroda (Utvverzhdena pervym zamestitel'em General'nogo direktora OAO "Kontsern Rosenergoatom" Asmolovym V.G.), 2015 (in Russ.).

[14] Report of JSC "SSC RF-IPPE" on "Experimental research and justification of the design characteristics of hydrogen recombiners produced by ZAO NPK «RET» No 224/5.42.02-16/13141, contract No 5296 of July 18, 2016, Stage 7"; Analysis of performed tests to determine the characteristics of recombiners, Stage 1, No. 224/5.42.02-15/8055 (Otchet AO "GNC RF-FEI" po teme "Jeksperimental'nye issledovaniya i obosnovanie proektnykh harakteristik rekombinatorov vodoroda proizvodstva ZAO NPK "RET" №224/5.42.02-16/13141, dogovor №5296 Jetap 7"; Analiz vypolnennykh ispytaniy po opredeleniju harakteristik rekombinatorov, Jetap 1, №224/5.42.02-15/8055), 2016 (in Russ.).

[15] Appel C., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A., Kaeppli B., Hemmeling B., Stamponi A. An experimental and numerical investigation of homogeneous ignition in catalytically stabilized combustion of hydrogen/air mixtures over platinum (Experimental'noe i chislennoe issledovanie gomogenogo vosplamneniya pri kataliticheski stabilizirovannom szhiganiy smesi vodoroda/vozdushnoi smesi nad platinoi). *Combustion and Flame*, 2002; 128(4)340–368 (in Eng.).

[16] Rinnemo M., Deutchmann O., Behrendt F., Kasemo B. Experimental and Numerical Investigation of the Catalytic Ignition of Mixtures of Hydrogen and Oxygen on Platinum (Experimental'noe i chislennoe issledovanie kataliticheskogo szhiganiya smesi vodoroda I kisloroda na platine). *Combustion and Flame*, 1997; 111(4)312–326 (in Eng.).

[17] Schefer R.W. Catalyzed Combustion of H₂/Air Mixtures in a Flat Plate Boundary Layer: II. Numerical Model (Katalizirovannoe szhiganie vodorodo/vozdushnykh smesei v ploskom pogranichnom sloe: II. Chislennaya model'). *Combustion and Flame*, 1982; 45:171–190 (in Eng.).

[18] Frank-Kamenetskii D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics (Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike). Moscow: Nauka Publ., 1987; 502 (in Russ.).

[19] Ensuring hydrogen explosion protection at the Nuclear Power Plant (Pravila obespecheniya vodorodnoi vzryvozashchity na atomnoi stancii). 2002; NP-040-02 (in Russ.).

[20] Solov'ev S.L., Mikhal'chuk A.V., Avdeenkov A.V. Report of "Ensuring hydrogen explosion protection at the NPP with the boiling water reactor. Current state of the issue" (Otchet "Obespechenie vodorodnoi vzryvobezopasnosti na AES s korpusnymi reaktorami pod davleniem. Sovremennoe sostoyanie voprosa"). JSC "VNIIAES", 2017 (in Russ.).

[21] Passive catalytic hydrogen recombiner RVK-500, RVK-1000 (Passivnyi kataliticheskii rekombinator vodoroda RVK-500, RVK-1000). *Tekhnicheskie usloviya RET-111.00.000*, 2007 (in Russ.).

Транслитерация по BSI



СРАВНЕНИЕ УДЕЛЬНЫХ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ В ЦИКЛАХ РЕКОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ВОДОРОДА ДЛЯ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ*

И.А. Архаров, А.М. Архаров, Е.С. Навасардян*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Факультет энергетического машиностроения
стр. 1, д. 5, ул. 2-я Бауманская, Москва, 105005, Россия
тел.: +7 (499) 263-6827;
e-mails: ivanarkharov@yahoo.com, 20772@mail.ru, navasard@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.057-069

Заключение совета рецензентов: 25.12.17 Заключение совета экспертов: 12.01.18 Принято к публикации: 19.01.18

Серьезными сдерживающими факторами развития экологически чистой энергетики с применением водорода в качестве энергоносителя являются: высокая себестоимость производства водорода, несовершенные технологии транспортировки и хранения как жидкого, так и газообразного водорода, а также отсутствие логистических сетей снабжения и инфраструктуры топливных заправок. Например, транспортные расходы для сжатого газообразного водорода по стоимости сопоставимы, а иногда превышают стоимость его производства. При создании инфраструктуры производства жидкого водорода, транспортных логистических сетей его доставки, распределения и хранения вопросы безопасного бездренажного хранения жидкого водорода с минимальными потерями становятся первостепенными.

В статье рассматривались различные варианты организации конденсационных циклов с использованием холода типовых гелиевых рефрижераторов как при наличии, так и при отсутствии предварительного охлаждения жидким азотом основного потока водорода. Проведен анализ затрат работы в конденсационных и традиционных дроссельных циклах реконденсации паров водорода и выполнено их сравнение по этому показателю. Установлено, что включение второго детандера в схему гелиевого ожижителя не только приводит к росту капитальных затрат и усложняет ее технологически, но и незначительно снижает удельные затраты работы на конденсацию. Применительно к криогенным системам бездренажного хранения жидкого водорода на заправочных станциях и терминалах рассмотрены два начальных уровня температуры паров водорода, поступающих на конденсацию непосредственно из коллектора сбора при 300 К и из газового пространства криогенной емкости при 30 К. Сделан вывод о возможности и целесообразности применения типовых гелиевых рефрижераторов для организации реконденсационных циклов в системах бездренажного хранения путем включения их в общую структуру заправочных станций.

Ключевые слова: водород; хранение; заправочные станции; реконденсация; ожижение; орто-параконверсия; транспорт; инфраструктура.

COMPARISON OF SPECIFIC ENERGY CONSUMPTION IN RECONDENSATION CYCLES FOR HYDROGEN VAPORS UTILIZATION IN CRYOGENIC SYSTEMS OF FILLING STATIONS

I.A. Arkharov, A.M. Arkharov, E.S. Navasardyan*

Bauman Moscow State Technical University, Faculty of Power Engineering
5/1 2-ya Baumanskaya St., Moscow, 105005, Russia
тел.: +7 (499) 263 68 27; e-mails: ivanarkharov@yahoo.com, 20772@mail.ru, navasard@mail.ru

* Архаров И.А., Архаров А.М., Навасардян Е.С. Сравнение удельных затрат энергии в циклах реконденсации паров водорода для криогенных систем заправочных станций // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):57-69.

Serious constraining factors in the development of fuel hydrogen energy are: high production costs of hydrogen, ineffective technologies for transportation and storage of both liquid and compressed hydrogen, as well as the lack of logistic supply chains and fuel filling infrastructure. For example, transportation costs for compressed hydrogen gas are comparable with, and sometimes exceed the production costs. The safe drain free storage of hydrogen with minimal losses has a particular relevance when infrastructure for liquid hydrogen production, transport logistics chains for its delivery, distribution and storage are created.

The authors have considered the different schemes of the condensation cycles with the standard helium refrigerators, both with and without of precooling by liquid nitrogen of the main hydrogen stream. The paper gives the analysis of operating costs in condensing and traditional JT cycles of hydrogen vapor recondensation and compares them for this indicator. The connection of the second expander in the helium liquefier scheme is shown to lead not only to increase in the capital cost and complicate it technologically but also reduce the operation costs of the condensation process slightly. In case of cryogenic systems with the drain free storage of liquid hydrogen at filling stations and terminals, we have considered two temperature levels of the hydrogen vapor entering condenser directly from the vapor collector at 300 K and from the gas space of the cryogenic tank at 30 K. It is concluded that it is possible and expedient to use the standard helium refrigerators for the recondensation cycles in systems of drain free storage, by including them in the general structure of filling stations.

Keywords: hydrogen; storage; filling stations; recondensation; liquefaction; ortho-para conversion; transport; infrastructure.



Иван Алексеевич Архаров
Ivan Arkharov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор кафедры «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана, вице-президент комиссии А1 Международного Института холода (МИХ, Франция).

Награды: лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники.

Образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана (1986 г.), МГУ им. М.В. Ломоносова (1988 г.).

Область научных интересов: криофизика; физика конденсированного состояния, физика твердого тела; термо- и гидродинамика процессов тепло- и массообмена в криогенных и химических аппаратах; разделение, очистка промышленных, редких и специальных газов; микрокриогенные машины и системы.

Публикации: более 140, в том числе 7 учебников и монографий.

RG Score: 9,65

Information about the author: D.Sc. in Engineering, Full Professor in the Department of Refrigerating and Cryogenic Equipment, Conditioning and Life Support Systems of Bauman Moscow State Technical University, Vice-President of the commission A1 of the International Institute of Refrigeration (IIR, France).

Awards: Laureate of the RF Government Prize in the field of science and technology.

Education: the Bauman MSTU, 1986; the Lomonosov Moscow State University, 1989.

Research interests: cryophysics; condensed matter physics; solid state physics; thermal and hydro dynamics of heat and mass transfer processes in cryogenic and chemical apparatuses; separation, purification of industrial, rare and special gases; microcryogenic machines and systems.

Publications: more than 140 including 7 textbooks and monographs.



Алексей Михайлович
Архаров
Alexey Arkharov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор кафедры «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана, активный член различных научных организаций.

Награды: лауреат Государственных премий СССР и РФ, премий Правительства РФ и ряда государственных наград.

Образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана (1954 г.).

Область научных интересов: термодинамика низкотемпературных процессов; термодинамические основы генерации холода; энтропийно-статистический анализ низкотемпературных систем.

Публикации: более 450, в том числе 18 учебников и монографий.

Information about the author: D.Sc. in Engineering, Full Professor in the department of Refrigerating and Cryogenic Equipment, Conditioning and Life Support Systems of Bauman Moscow State Technical University, an active member of various scientific organizations,

Awards: Laureate of the State Prizes of the USSR and the Russian Federation, prizes of the Government of the Russian Federation and a number of state awards.

Education: the Bauman MSTU, 1954.

Research interests: thermodynamics of low temperature processes; the thermodynamic fundamentals of the cold generation; entropy-statistical analysis of low temperature systems.

Publications: more than 450 including 18 textbooks and monographs.



Екатерина Сергеевна
Навасардян
Ekaterina Navasardyan

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент кафедры «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Награды: медаль Петра Капицы Международного Института Холода как активному молодому ученому.

Образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана (1999 г.).

Область научных интересов: физика твердого тела; микрокриогенные системы и машины; разделение и очистка газовых смесей; моделирование и симуляция процессов в тепло- и массообменных устройствах криогенных систем.

Публикации: более 60.
RG Score: 1,65.

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Associate Professor in the Department of Refrigerating and Cryogenic Equipment, Conditioning and Life Support Systems of Bauman Moscow State Technical University.

Awards: the Medal of Peter Kapitsa of the International Institute of Refrigeration for active young scientist.

Education: the BMSTU, 1999.

Research interests: solid state physics; microcryogenic systems and machines; separation and purification of gas mixtures; modeling and simulation of processes in heat and mass transfer devices of cryogenic systems.

Publications: more than 60.

Введение

Водород в качестве моторного топлива для двигателей транспортных систем, альтернативного нефтепроизводным дистиллятам, начали рассматривать с 30-х гг. XX в. В СССР одними из первых работ в этом направлении стали исследования профессора МВТУ им. Н.Э. Баумана В.И. Сороко-Новицкого, в которых изучалась работа двигателя ЗИС-5 на водородно-бензиновых смесях [1]. В настоящее время ДВС многих двигателестроительных компаний, например ЯМЗ, BMW, Mazda, Honda, достаточно хорошо адаптированы для работы на водородно-воздушных и водородно-бензиновоздушных смесях [2]. Кроме непосредственного сжигания водорода в камере сгорания ДВС, существует большое количество технических решений по использованию энергии водорода: топливные ячейки, электрохимические преобразователи и др., – при этом все эти способы предполагают газообразное фазовое состояние водорода. Наиболее распространенными являются физические и химические способы хранения газообразного водорода, и последние более пригодны для бортовых систем. Учитывая тот факт, что водород является самым легким химическим элементом, для хранения значительных объемов, типичных для заправочных станций и терминалов, его необходимо либо сжимать до сверхвысоких давлений более 40 МПа, либо сжижать и хранить при температурах ниже $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подробный анализ систем хранения [3–5] показал, что фактически альтернативы криогенным хранилищам для заправочных станций не существует.

Мировое производство водорода в 2017 г. составило чуть более 60 млн т в год и по некоторым прогнозам может вырасти в 10–15 раз к 2050 г., главным образом за счет возобновляемых источников энергии [6, 7].

Значительные успехи в водородной энергетике достигнуты в таких направлениях, как производство электрической и тепловой энергии на стационарных установках малой мощности (до 10 кВт) на базе топ-

ливных элементов и батарей на их основе, а также гибридных установках (топливные элементы и газовая турбина) мощностью до 10 МВт; в топливных системах для воздушного, речного, железнодорожного и автомобильного транспорта; в крупнотоннажном ожижении и хранении водорода.

Кроме того, водород широко используется в технологических процессах производства аммиака и синтетических бензинов [2, 4, 8]. Сырьем для крупномасштабного производства водорода по-прежнему остаются углеводороды: уголь, нефть и природный газ, а основным процессом – каталитический риформинг [3, 5, 9]. Предпринимается множество попыток выделения водорода или синтез-газа (75 % H₂) из биогаза и гидридов, но они пока остаются в статусе экспериментальных, так как себестоимость водорода почти в два раза выше, чем получаемого в процессе риформинга.

В транспортной сфере успешно решены вопросы адаптации двигателей транспортных средств к работе на водородных смесях [1], их подготовки и заправки. Однако некоторые проблемы остаются до сих пор нерешенными.

1. Сохраняется высокая себестоимость производства водорода [10–12].

2. Технологии транспортировки и хранения водорода как на борту транспортного средства, так и в стационарных условиях до сих пор несовершенны. Например, транспортировка сжатого газообразного водорода по стоимости сопоставима, а иногда и превышает стоимость его производства [13–16]. А в случае криогенных баков возникают дополнительные требования по безопасности их обслуживания и эксплуатации.

3. Отсутствуют логистические сети снабжения и инфраструктура топливных заправок (газопроводные сети в Европе и в США обслуживают только химические производства).

4. Требуется разработка систем утилизации/реконденсации паров водорода на всех этапах логистической цепочки – от производства до выдачи потребителю.



В данной статье рассмотрены вопросы энергетической эффективности реконденсационных циклов на базе водородных и гелиевых ожижителей [17–18] с учетом особенностей размещения на водородных АЗС.

Особенностью систем реконденсации водорода на АЗС является необходимость конденсации как паров, возвращаемых из баков транспортных средств при температуре окружающей среды (О.С.), так и паров непосредственно в криогенном хранилище. Следует отметить, что жидкий водород как топливо состоит практически на 100 % из парамодификации [19–21], поэтому при реконденсации отвод теплоты конверсии не требуется. Для потребителей в топливную распределительную сеть жидкий водород поступает в виде пара-модификации и сохраняет рав-

новесный орто-парасостав не только при хранении, но и после газификации.

Перечисленные особенности обуславливают различные тепловые режимы работы ожижителя водорода и являются серьезными сдерживающими факторами развития водородной энергетики [22–24].

При создании инфраструктуры производства жидкого водорода, транспортных логистических сетей и сетей заправочных станций неизбежно возникают вопросы безопасного бездренажного хранения водорода с минимальными потерями [25]. В связи с этим анализ различных методов сжижения водорода как с позиции энергоэффективности и безопасности, так и простоты практической реализации весьма актуален.

Список обозначений	
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
ρ	Плотность, кг/м ³
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
G	Расход, кг/с
h	Энтальпия потока, кДж/кг
L	Заграты энергии / работы, кДж/кг
l	Удельная работа, Дж/кг
P	Давление сжатия, МПа
p	Парамодификация водорода
Q	Тепловой поток из окружающей среды, Дж/ч
q	Тепловой поток, Вт
r	Теплота конденсации, Дж/кг
x	Доля получаемой жидкости от единицы подаваемого в систему ожижения газа
<u>Индексы нижние</u>	
LH_2	Жидкий водород
com	Компрессия (compression)
exp	Расширение (expansion)
l	Жидкость (liquid)
ext	Внешний (external)
<u>Аббревиатуры</u>	
АЗС	Автозаправочная станция
ДВС	Двигатель внутреннего сгорания
КГУ	Криогенная гелиевая установка
О.С.	Окружающая среда
ЯМЗ	Ярославский моторный завод

Теоретическая часть.

Анализ методов ожижения водорода

Ожижение водорода было впервые реализовано в 1898 г. Дж. Дьюаром, методом дросселирования в цикле с предварительным охлаждением водорода жидким воздухом. Циклы с дросселированием (однократным и двукратным) с предварительным охлаждением для ожижения водорода [26, 27] широко используются и в настоящее время как в крупнотоннажных ожижителях производительностью тысячи литров в час, так и в сравнительно небольших ожижителях производительностью порядка 100 л в час [28–30]. Поскольку дросселирование не является холодопроизводящим процессом в циклах [31, 32], даже при уменьшающейся температуре и образовании жидкой фазы (энтальпия при дросселировании

остается постоянной: $h = \text{constant}$), характерными условиями для ожижения водорода данным методом являются: необходимость сжатия водорода до давления порядка 10–12 МПа, отвода теплоты сжатия и использования внешнего предварительного охлаждения на уровне 70–80 К для увеличения дроссель-эффекта в зоне температур ниже температуры инверсии водорода. Предварительное внешнее охлаждение может осуществляться разными способами: с помощью жидких воздуха или азота, или дополнительного внешнего низкотемпературного цикла с рабочими телами – воздухом или азотом. Для крупнотоннажных ожижителей водорода характерными являются комбинированные циклы с дроссельными и детандерными ступенями. При сравнении различных циклов для ожижения водорода обычно используют так называемый коэффициент ожижения (x – доля получаемой



жидкости от единицы подаваемого в систему ожижения газа). Применение низкотемпературных и особенно парожидкостных детандеров позволяет повысить коэффициент ожижения и, соответственно, снизить себестоимость производства жидкого водорода.

Ожижение водорода методом конденсации возможно посредством гелиевых рефрижераторов, способных обеспечить охлаждение Н₂ до температуры 5÷20 К. Сжатия водорода до высоких давлений при этом не требуется: водород подается в гелиевую систему охлаждения и конденсации нагнетателем для преодоления гидравлических сопротивлений в водородных каналах. Для этого достаточно очень небольшого избыточного давления, что значительно снижает эксплуатационные и технологические риски при ожижении водорода. С принципиальных позиций не требуется и предварительного внешнего охлаждения водорода, так как, например, выделяющаяся теплота орто-параконверсии на любом температурном уровне водородного потока и внешние теплопритоки могут компенсироваться холодопроизводительностью гелиевого цикла. При этом требуется увеличение количества гелия, циркулирующего в цикле, и возрастает затраченная работа. Следует отметить, что внешнее предварительное охлаждение в гелиевом цикле может рационально применяться, но принципиально не требуется. Для уменьшения энергозатрат, кроме классического цикла Клода – Сименса в гелиевом цикле, может быть задействовано несколько детандерных ступеней, в частности, установка второго детандера на уровне 60÷80 К и дополнительных второго и третьего орто-параконверторов на уровнях 70÷80 К и 120÷130 К. Примечательно, что метод конденсации использовался в некоторых лабораториях разных стран еще в 50 гг. XX века, но широкого промышленного применения пока не получил.

Сравнивать методы ожижения водорода (дросселирование и конденсация) по коэффициенту (χ) невозможно, поскольку его теоретическое значение для криосистем с конденсацией водорода равно единице ($\chi = 1$).

Самым надежным и объективным критерием сравнительной оценки эффективности этих двух методов является сумма удельных значений затрат энергии для получения одного литра жидкого параводорода [МДж/л п-Н₂] или [кВт·ч/л п-Н₂].

Экспериментальная часть

Анализ ожижения водорода методом конденсации

Вначале рассмотрим реконденсацию паров параводорода в одноступенчатой гелиево-водородной

криосистеме с одним детандером в гелиевом цикле (классический цикл Клода – Сименса), принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Проведенные расчеты показывают, что при степени сжатия в гелиевом цикле, равном 20 (от 0,1 до 2,0 МПа), адиабатном КПД детандера, равном 0,75, и изотермическом КПД гелиевого компрессора, равном ~ 0,6, удельные затраты энергии на конденсацию по этой схеме с учетом энергии расширения в детандере составляют приблизительно 3,4 МДж/л п-Н₂. Работа расширения в расчетах составила ~75,9 Дж/г.

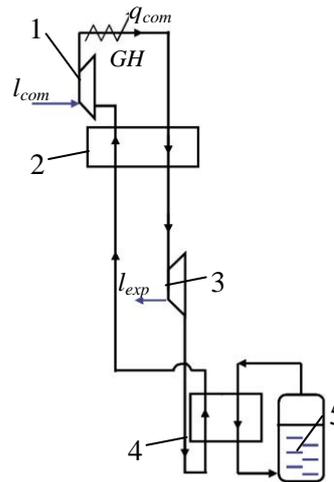


Рис. 1 – Цикл реконденсации паров параводорода в криогенном хранилище с помощью гелиевого рефрижератора при ~ 30 К: 1 – компрессор; 2, 4 – теплообменники; 3 – детандер; 5 – резервуар

Fig. 1 – Recondensation cycle based on helium refrigerator for parahydrogen vapors liquefaction in a cryogenic storage tank at ~ 30 K: 1 – compressor; 2, 4 – heat exchanger; 3 – expander; 5 – storage tank

Необходимо отметить, что этот цикл может быть использован и для снятия внешних теплопритоков к самому хранилищу жидкого параводорода при соответствующих конструктивных изменениях в низкотемпературной части схемы. Например, гелий после детандера должен направляться не в конденсатор, а во внутренние гелиевые экраны или в своего рода «гелиевую рубашку» вокруг хранилища жидкого параводорода. Кроме того, этот простой цикл вполне пригоден и для поддержания состояния твердой фазы в хранилищах шугообразного параводорода. При одинаковых теплопритоках расход энергии во всех случаях будет находиться на том же уровне, что и для реконденсации. Внешний теплоприток при производительности реконденсатора 1 л п-Н₂/ч можно оценить следующим образом:

$$Q_{ext} = \rho_{l, H_2} \cdot r \cdot 1 \left[\frac{\text{л}}{\text{ч}} \right] = 70,8 \left[\frac{\text{г}}{\text{л}} \right] \cdot 447 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{г}} \right] \cdot 1 \left[\frac{\text{л}}{\text{ч}} \right] = 31647,6 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{ч}} \right]$$

или $q_{ext} = \frac{31647,6}{3600} \approx 8,8 \text{ Вт}$



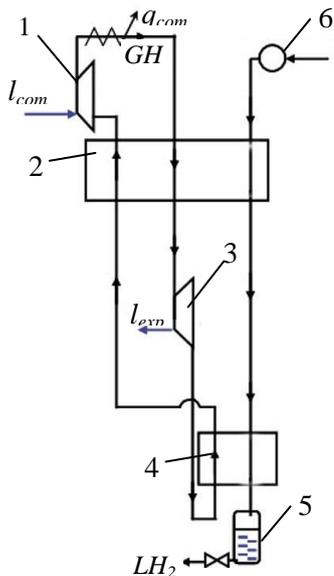


Рис. 2 – Цикл реконденсации паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС с помощью гелиевого рефрижератора при ~ 300 К: 1 – компрессор; 2, 4 – теплообменник; 3 – детандер; 5 – резервуар для хранения; 6 – водородная газодувка
Fig. 2 – Recondensation cycle based on helium refrigerator for liquefaction of para-hydrogen vapors coming at ~ 300 K from gas collection system of filling stations: 1 – compressor; 2, 4 – heat exchanger; 3 – expander; 5 – storage tank; 6 – hydrogen gas blower

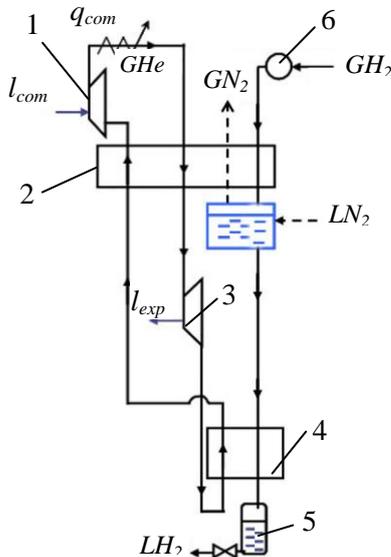


Рис. 3 – Цикл реконденсации с предварительным азотным охлаждением паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС с помощью гелиевого рефрижератора при ~ 300 К: 1 – компрессор; 2 – теплообменник; 3 – детандер; 4 – конденсатор; 5 – резервуар для хранения; 6 – водородная газодувка
Fig. 3 – Recondensation cycle with LN_2 precooling and based on helium refrigerator for liquefaction of parahydrogen vapors coming from gas collection system of filling stations at ~ 300 K: 1 – compressor; 2 – heat exchanger; 3 – expander; 4 – condenser; 5 – storage tank; 6 – hydrogen gas blower

Гелиевый цикл с одним детандером пригоден и для реконденсации паров параводорода с начальным

охлаждением водорода от 300 К до 20 К и последующей конденсацией при низком давлении, то есть без его сжатия (рис. 2.).

Однако расчеты показывают, что при этом требуется увеличение не только количества гелия в цикле, но и, что особенно существенно, увеличение степени сжатия гелия в цикле до 20 (от 0,1 до 2,0 МПа). В итоге удельный расход энергии на ожижение существенно увеличивается (в 6,8 раза), а этот метод становится экономически невыгодным, правда, сохраняет свою привлекательность простотой, особенно при использовании стандартных, коммерчески доступных ожижителей гелия. Для повышения эффективности гелиево-водородной криосистемы для ожижения водорода методом конденсации вводится предварительное охлаждение. Возможна организация предварительного охлаждения с помощью жидкого азота (рис. 3). Как показывают расчеты, в этом случае удельные затраты энергии, с учетом затрат энергии на ожижение азота, составляют $\approx 13,3$ МДж/лжН₂.

При отсутствии возможности организации предварительного охлаждения за счет внешнего криоагента (жидкого азота), типовым решением является установка дополнительного детандера (рис. 4). Однако в данном случае это не приводит к повышению эффективности цикла, так как требует не только конструктивного усложнения схемы, но и увеличения давления сжатия гелия в рефрижераторном цикле до 4,0 МПа. При численном анализе схемы ожижения (см. рис. 4) получено значение удельных затрат энергии $\approx 54,1$ МДж/лжН₂.

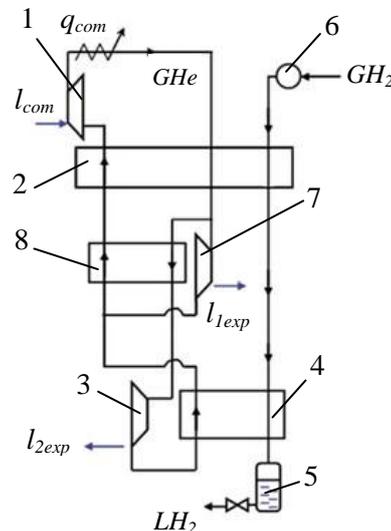


Рис. 4 – Цикл реконденсации паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС с помощью гелиевого рефрижератора с двумя детандерами при ~ 300 К: 1 – компрессор; 2, 8 – теплообменник; 3, 7 – детандер; 4 – конденсатор; 5 – резервуар для хранения; 6 – водородная газодувка
Fig. 4 – Recondensation cycle based on helium refrigerator with two expanders for liquefaction of parahydrogen vapors coming from gas collection system of filling stations at ~ 300 K: 1 – compressor; 2, 8 – heat exchanger; 3, 7 – expander; 4 – condenser; 5 – storage tank; 6 – hydrogen gas blower

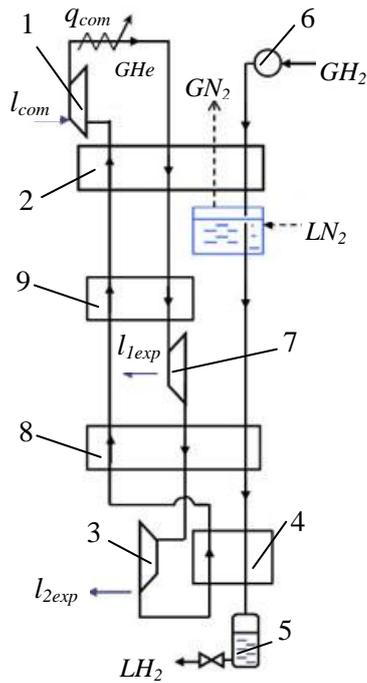


Рис. 5 – Цикл реконденсации паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС с помощью гелиевого рефрижератора с двумя детандерами и предварительным азотным охлаждением при 300 К: 1 – компрессор; 2, 8, 9 – теплообменник; 3, 7 – детандер; 4 – конденсатор; 5 – резервуар для хранения; 6 – водородная газодувка
Fig. 5 – Recondensation cycle with LN_2 precooling and based on helium refrigerator with two expanders for liquefaction of parahydrogen vapors coming from gas collection system of filling stations at ~ 300 K: 1 – compressor; 2, 8, 9 – heat exchanger; 3, 7 – expander; 4 – condenser; 5 – storage tank; 6 – hydrogen gas blower

Самым радикальным способом сокращения затрат энергии на ожижение водорода является совмещение в одной криосистеме предварительного азотного охлаждения и включения в гелиевый цикл двух детандеров (рис. 5). При оптимальных параметрах криосистемы удельные затраты энергии $\approx 9,97$ МДж/лж H_2 .

Если для реконденсации паров параводорода в хранилищах использовать конденсационный цикл с гелиевым рефрижератором с двумя детандерами (см. рис. 4 и 5), то капитальные затраты для обеих схем вырастут весьма существенно по причине большей сложности и стоимости гелиевой системы, а значения удельных затрат энергии на реконденсацию по схеме на рис. 5 снижаются незначительно по сравнению со схемой на рис. 3, а по схеме на рис. 4 даже возрастают.

Анализ ожижения водорода методом дросселирования

Циклы с дросселированием для ожижения нормального водорода хорошо изучены и описаны в литературе (см., например, [31, 32]).

Диапазон значений удельных затрат энергии на ожижение водорода методом дросселирования находится в интервале $11,5 \div 30$ МДж/лж H_2 . В технологическом отношении эти схемы сложнее, так как требуют сжатия водорода до 8 МПа и более при одновременном использовании предварительного азотного охлаждения. Схемы и параметры самых распространенных циклов с дросселированием (рис. 6a и 6b) представлены в сводной табл. 1.

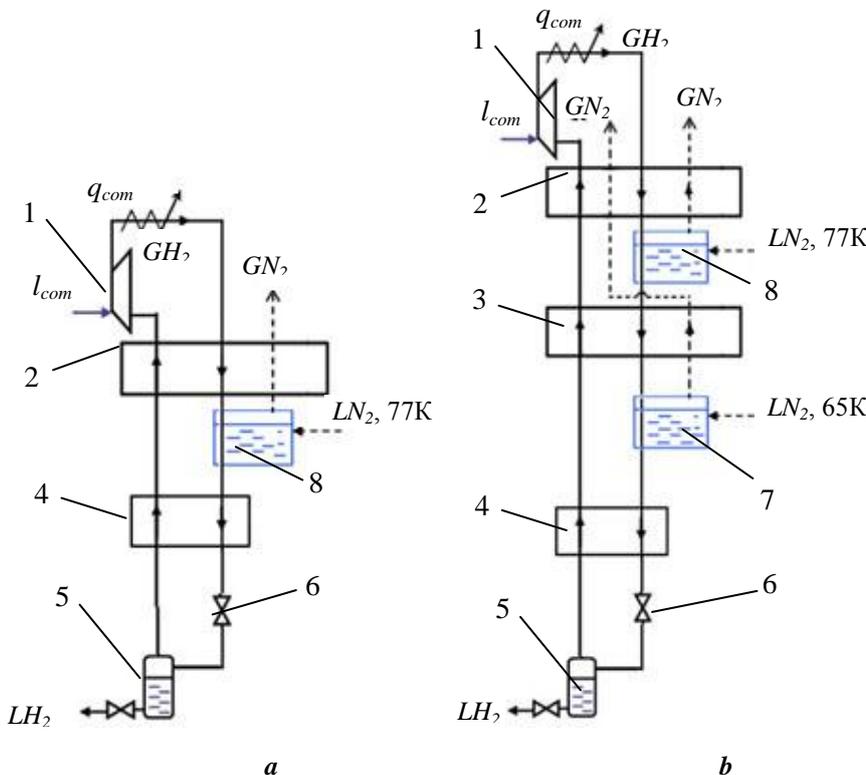


Рис. 6 – Циклы с дросселированием для реконденсации паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС с предварительным азотным охлаждением при ~ 300 К: 1 – компрессор; 2–4 – теплообменник; 5 – резервуар для хранения; 6 – дроссельный вентиль; 7, 8 – ванна с жидким азотом (a – предварительное охлаждение на уровне 77 К; b – последовательное предварительное охлаждение на уровнях 77 К и 65 К)
Fig. 6 – JT cycles with multistage LN_2 precooling for recondensation of parahydrogen vapors coming from gas collection systems of filling stations at ~ 300 K: 1 – compressor; 2–4 – heat exchanger; 5 – storage tank; 6 – JT valve; 7, 8 – liquid nitrogen bath (a – precooling at 77 K; b – double stage precooling at 77 K and 65 K)



Таблица 1

Энергетические характеристики циклов реконденсации паров водорода

Table 1

Specific energy consumption of hydrogen vapor recondensation cycles

Схема цикла (№ рисунка)	P_{com} МПа	L_{com} кДж/кг	L_{exp} кДж/кг	G_{N_2} , кг/кг ж. H ₂	L_{Σ} , кДж/кг	l	
						МДж/кг ж. H ₂	МДж/лж. H ₂
1	2,0	4803,6	75,98	–	4727,6	47,9	3,4
2	2,0	4806,6	76,18	–	4730,5	325,0	23,0
3	2,0	4807,4	76,18	4,3	5271,8	187,8	13,3
4	4,0	7007,6	288,0	–	6921,2	764,1	54,1
5	2,0	4805,9	99,0	7,9	6300,2	140,9	10,0
6a	8,0	14546,9	–	27,1	32865,5	219,1	15,5
6b	8,0	14550,5	–	21,4	35689,1	162,2	11,5
7	2,5	8788,4	471,2	50,3	41663,9	285,4	20,2
8	3,0	9720,0	–	148,1	12861,7	163,4	11,6
	3,5	3141,7	213,9				

Работа на получение жидкого азота принята 4,5 МДж/кг
 Плотность жидкого водорода – $70,8 \cdot 10^{-3}$ кг/л (при $T = 20\text{K}$ и $P = 0,1$ МПа)

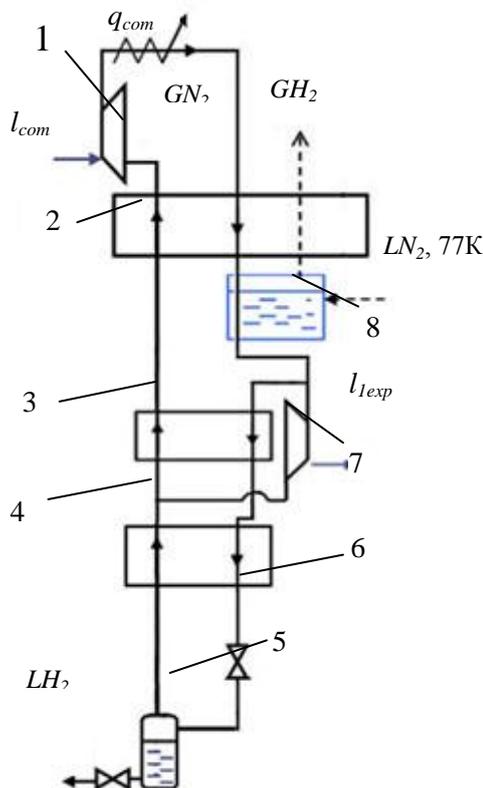


Рис. 7 – Цикл реконденсации с детандером и дросселем для сжижения паров параводорода, поступающих от систем сбора паров на АЗС при ~ 300 К:
 1 – компрессор;
 2, 3, 4 – теплообменник; 5 – резервуар для хранения;
 6 – дроссельный вентиль; 7 – детандер;
 8 – ванна с жидким азотом

Fig. 7 – Recondensation cycle with expander and JT-valve for liquefaction of parahydrogen vapors coming from gas collection systems of filling stations at ~ 300 K:
 1 – compressor; 2, 3, 4 – heat exchanger;
 5 – storage tank; 6 – JT valve;
 7 – expander; 8 – liquid nitrogen bath

Анализ ожижения водорода комбинированным методом

Для решения задачи реконденсации паров параводорода возможно применение комбинированных схем, реализованных в промышленных ожижителях водорода.

Схема рис. 7 включает три последовательных

ступени охлаждения и предполагает применение водородного детандера. Удельные затраты энергии составляют 20,2 МДж/л ж H₂ (основные характеристики цикла см. в табл. 1).

Схема рис. 8 [33] включает два контура – гелиевый и водородный, но в отличие от схем рис. 1–5 предполагает сжатие паров водорода до давления ~ 3МПа.

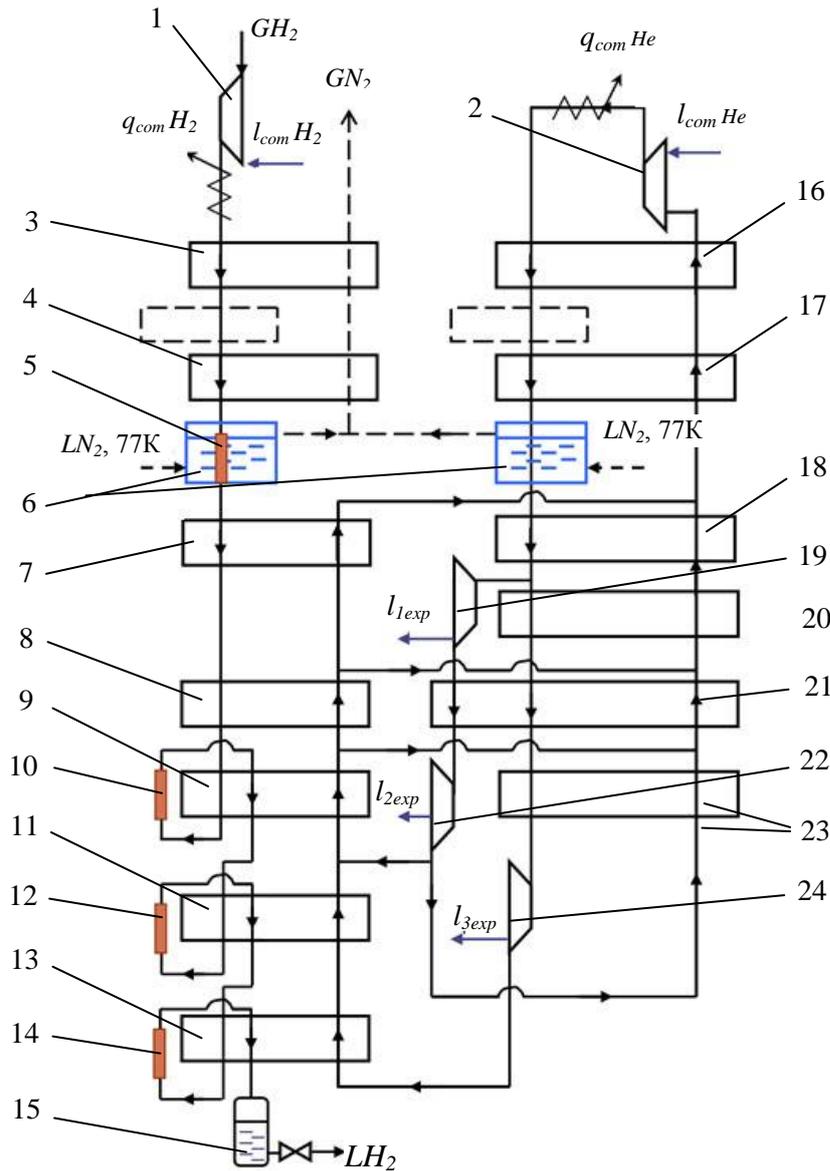


Рис. 8 – Цикл ожижения нормального водорода [33] при помощи гелиевого рефрижератора с детандерами и предварительным азотным охлаждением: 1 – водородный компрессор; 2 – гелиевый компрессор; 3, 4, 7–9, 11, 13, 16–18, 20, 21, 23 – теплообменник; 5 – конвертер (ступень 1); 6 – ванна с жидким азотом; 10 – конвертер (ступень 2); 12 – конвертер (ступень 3); 14 – конвертер (ступень 4); 15 – резервуар; 19, 22, 24 – детандеры

Fig. 8 – Liquefaction cycle of normal hydrogen [33] using a helium refrigerator with multi expanders and LN₂ precooling: 1 – hydrogen compressor; 2 – helium compressor; 3, 4, 7–9, 11, 13, 16–18, 20, 21, 23 – heat exchanger; 5 – converter (stage 1); 6 – liquid nitrogen bath; 10 – converter (stage 2); 12 – converter (stage 3); 14 – converter (stage 4); 15 – storage tank; 19, 22, 24 – expanders

Достоинством данной схемы является возможность отвода теплоты конверсии и теплопритоков на четырёх температурных уровнях (77 К, 45 К, 35 К, 20 К), но повышенная сложность и использование трех детандеров в гелиевом контуре делает ее малоприменимой для систем реконденсации на АЗС.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на то что все рассмотренные циклы ожижения водорода принципиально пригодны для решения задачи реконденсации паров в хранилищах жидкого водорода на заправочных станциях АЗС и терминалах, удельные затраты энергии в них существенно отличаются (см. табл. 1). Характеристики промышленных ожижителей водорода представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики некоторых промышленных ожижителей водорода средней и большой производительности

Table 2

Parameters of some high and midi capacity industrial hydrogen liquefiers

Производитель	Модель	Выход жидкого H ₂ , л/ч	G _{N2} , кгжN ₂ /кгж.H ₂	l		Примечание
				МДж/кгж.H ₂	МДж/лж.H ₂	
НПО «Гелиймаш», Россия	–	70,6	28,0	277,2	19,6	Ожижители на базе КГУ 150, КГУ 250 [34]
Air Liquide, Франция	Hylial 600	600	7,6	80,9	5,72	[35]
	Hylial 800	800	8,0	79,9	5,63	
	Hylial 1500	1500	8,2	79,6	5,64	
Praxair. Inc., США	–	300	7,5	84,2	5,96	[36]

Анализ таблиц показывает, что промышленные ожижители водорода большой производительности, работающие по циклам аналогичным рис. 3, имеют наилучшие энергетические показатели (рис. 9), главным образом за счет снижения удельных затрат энергии на предварительное охлаждение.

Следует отметить, что для систем реконденсации паров водорода даже крупных хранилищ на АЗС производительность ожижителя лежит в диапазоне 5 ÷ 50 л ж H₂/ч и предполагает периодическую работу, что увеличивает затраты энергии на реконденсацию.

MJ/(l LH₂), МДж/лжH₂

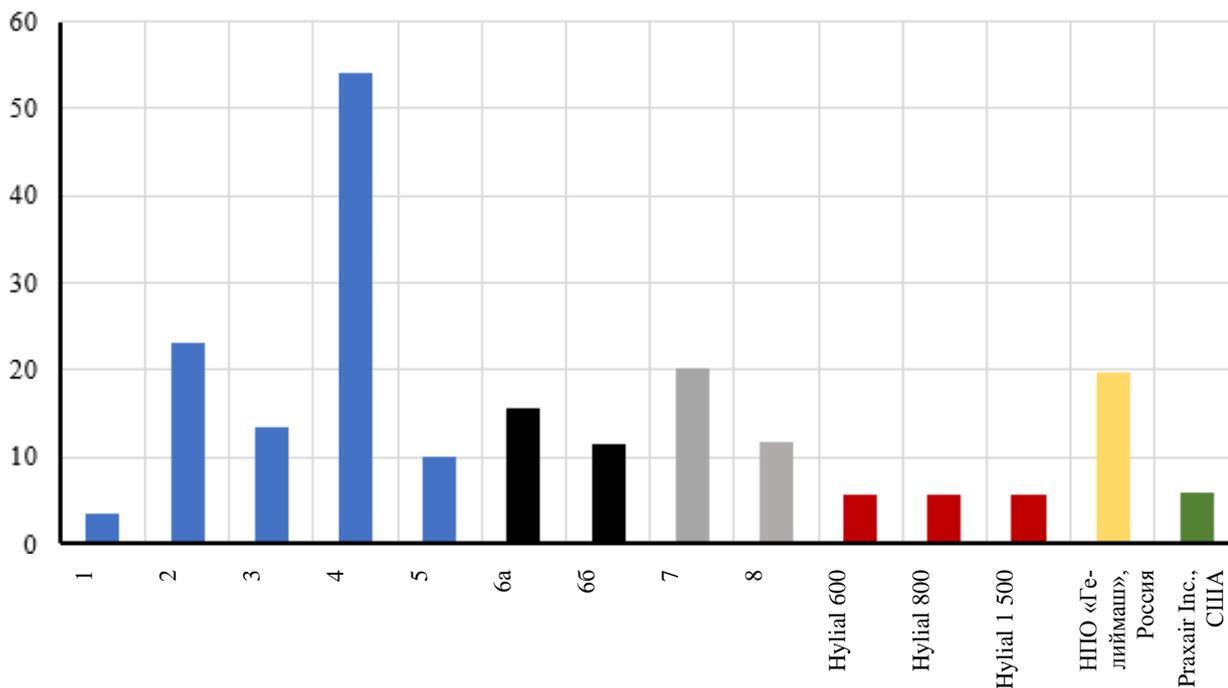


Рис. 9 – Сравнение удельных затрат энергии на ожижение водорода в различных циклах (см. табл. 1 и 2): 1 – цикл рис. 1; 2 – цикл рис. 2; 3 – цикл рис. 3; 4 – цикл рис. 4; 5 – цикл рис. 5; 6a – цикл рис. 6a; 6b – цикл рис. 6b; 7 – цикл рис. 7; 8 – цикл рис. 8

Fig. 9 – Comparison of the specific energy consumption for hydrogen liquefaction in different cycles (Table 1, Table 2): 1 – cycle of Fig. 1; 2 – cycle of Fig. 2; 3 – cycle of Fig. 3; 4 – cycle of Fig. 4; 5 – cycle of Fig. 5; 6a – cycle of Fig. 6a; 6b – cycle of Fig. 6b; 7 – cycle of Fig. 7; 8 – cycle of Fig. 8

В случае автономных АЗС, для того чтобы не зависеть от поставок жидкого азота и затрат на него, целе-

сообразно организовывать реконденсацию паров водорода по схемам циклов, изображённых на рис. 1, 2 и 3.

В случае крупных хранилищ (терминалов) рационально создавать комбинированные криосистемы со схемой цикла аналогичной тем, что изображены на рис. 3 и 7, или использовать стандартные водородные ожижители (см. табл. 2).

Заключение

Особенностью криогенных хранилищ жидкого водорода в составе заправочных комплексов, станций и терминалов является отсутствие возможности дренажа паров водорода в атмосферу и необходимость их утилизации, особенно если заправочные станции расположены в черте населенных пунктов. Дренаж допускается в транспортных ж/д и автоемкостях, однако под постоянным контролем сопровождающего персонала, следящего за уровнем давления в резервуаре. К проблемам сетевого снабжения жидким водородом относится существенная удаленность заправочных станций от завода по производству и ожижению водорода, поэтому организация централизованного сбора и утилизации паров не представляется возможной. В автономных системах (системы хранения, газификации, передачи газообразного и жидкого водорода), размещаемых как в составе наземной распределенной инфраструктуры заправочных станций, так и в составе бортовых систем, проблема сбора и утилизации паров также не решена, что серьезно сдерживает развитие именно топливной водородной энергетики. Авторам данной статьи представляется рациональным включение систем утилизации паров водорода непосредственно в структуру заправочных станций.

К настоящему времени гелиевая техника достигла промышленного уровня развития, и появились коммерчески доступные гелиевые рефрижераторы различной производительности, работающие полностью в автоматическом режиме, при этом их стоимость непрерывно снижается. Проведенные авторами исследования показывают, что меньшие значения удельных затрат энергии имеет конденсационный способ утилизации паров водорода, реализуемый в схемных решениях на базе стандартных циклов гелиевых рефрижераторов (48 МДж/кг, 188 МДж/кг, 141 МДж/кг ж H₂ соответственно).

Реконденсация паров как способ утилизации находит новые решения и побуждает к более внимательному анализу вариантов технической реализации для ожижения паров водорода и сравнению их по экономическим и технологическим показателям.

Список литературы

- [1] Сороко-Новицкий, В.И. Двигатели легкого топлива [Текст] / В.И. Сороко-Новицкий, В.А. Петров // М.: ОНТИ-НКТП, 1938. – 256 с.
- [2] Александров, А.А. Альтернативные виды топлива для двигателей внутреннего сгорания [Текст] / А.А. Александров [и др.]. – М.: ООО НИЦ «Инже-

нер», 2012. – 790 с.

[3] Гамбург, Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение [Текст] / Д.Ю. Гамбург. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

[4] Домашенко, А.М. Жидкий водород в проблеме «Водородная энергетика» [Текст] / А.М. Домашенко, Ю.В. Горбатский // Энергия: экономика, техника, экология. – 2006. – Т. 7. – С. 13–19.

[5] Domashenko, A. Production, storage and transportation of liquid hydrogen. Experience of infrastructure development and operation [Text] / A. Domashenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. – No 7–8. – P. 753–755.

[6] Peschka, W. Liquid Hydrogen. Fuel of future [Text] / W. Peschka. – Wien: Springer-Verlag, 1992. – 303 p.

[7] Fleck, U. Liquid hydrogen – a clean energy? [Электронный ресурс] / U. Fleck, A. Kundig. – Режим доступа: <http://www.linde-engineering.pt/en/> – (Дата обращения: 02.12.2107)

[8] Gavriluk, A. Hydrogen energy for beginners [Text] / A. Gavriluk. – Pan Stanford, 2013. – 344 p.

[9] Kinard, G.E. The commercial use of liquid hydrogen over the last 40 years [Text] / G.E. Kinard // Proceedings of the 17th International Cryogenic Engineering Conference. – Bournemouth, UK, Institute of Physics, 1998.

[10] Iwamoto, K. Theoretical Calculation of the Large Hydrogen Liquefaction Process [Text] / K. Iwamoto // Proceedings of the Sixteenth International Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference. – 1997. – P. 155–158.

[11] Strobridge, T.R. Cryogenic refrigerators-an updated survey / T.R. Strobridge. – U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1974. – 11 p.

[12] Yang, C. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode [Text] / C. Yang, J. Ogden // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 268–286.

[13] Wang, Sh. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique / Wang Sh., G.Q.M. Lu [Text] // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – Vol. 16. – Iss. 3. – P. 269–277.

[14] Ogden, J.M., Yang C, Nicolas M.A. Technical and Economic Assessment of Regional Hydrogen Transition Strategies [Электронный ресурс] / J.M. Ogden, C. Yang, M.A. Nicolas. – Режим доступа: <https://escholarship.org/uc/item/46f8215p#metrics> – (Дата обращения: 02.11.2017).

[15] Krasae-in, S. Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009 [Text] / S. Krasae-in, J. Stang, P. Neksa // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 4524–4533.

[16] Bischoff, S. First operating results of a dynamic gas bearing turbine in an industrial hydrogen liquefier [Text] / S. Bischoff, L. Decker // Advances in Cryogenic Engineering. – 2017. – Vol. 55. – P. 887–894.

[17] Ohira, K. A Summary of liquid hydrogen and cryogenic technologies in Japan's [Text] / K. Ohira //



WE-NET Project. Proc. of the Cryogenic Engineering Conference. – 2004. – Vol. 49. – P. 27–34.

[18] Leachman, J. Fundamental EOS for Parahydrogen, Normal Hydrogen and Orthohydrogen [Text] / J. Leachman [et al.] // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2009. – Vol. 38. – No 3. – P. 721–748.

[19] Streett, W. Liquid Phase Separation and Liquid–Vapor Equilibrium in the System Neon–Hydrogen [Text] / W. Streett, C. Jones // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42. – No 11. – P. 3989–3994.

[20] Heck, C. Liquid-vapor phase equilibria of the neon-normal hydrogen system [Text] / C. Heck, P. Barrick // Cryogenic Engineering. – 1965. – Vol. 11. – P. 349–355.

[21] Quack, H. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier [Text] / H. Quack // Proc. of the Cryogenic Engineering Conference Madison. – 2001. – Vol. 47A. – P. 255–263.

[22] Integrated Design for Efficient Advanced Liquefaction of Hydrogen [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.fch.europa.eu/project/integrated-design-efficient-advanced-liquefaction-hydrogen> – (Дата обращения: 01.10.2017).

[23] Couper, J. Process Engineering Economics [Text] / J. Couper, M. Dekker. – New York: CRC Press, 2003. – P. 384.

[24] Cardella, U. Economically viable large-scale hydrogen liquefaction [Электронный ресурс] / U. Cardella, L. Decker, H. Klein. – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/171/1/012013/pdf> – (Дата обращения: 15.09.2017).

[25] Russell, B.S. Cryogenic engineering. Princeton: Met Chemical Research [Text] / B.S. Russell. – 1988. – 368 p.

[26] Архаров, И.А. Теория и расчёт циклов криогенных систем [Текст] / И.А. Архаров, А.А. Александров, Е.С. Навасардян. – М.: МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2009. – 159 с.

[27] Архаров, И.А. Примеры и задачи по циклам криогенных систем [Текст] / И.А. Архаров, А.А. Александров, Е.С. Навасардян. – М.: МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2009. – 47 с.

[28] Александров, А.А. Машины и аппараты криогенных систем [Текст] / А.А. Александров, И.А. Архаров, Е.С. Навасардян. – М.: МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2014. – 48 с.

[29] Александров, А.А. Машины и аппараты криогенных систем [Текст] / А.А. Александров, И.А. Архаров, Е.С. Навасардян. – М.: МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2009. – 124 с.

[30] Frederking, T.H.K. Cryogenics: low temperature engineering and applied science [Text] / T.H.K. Frederking. – Santa Monica, Calif.: Yutopian Enterprises, 2005. – 202 p.

[31] Arkharov, A.M. Cryogenic systems: 2 vols. [Text] / A.M. Arkharov [et al.]. – Bauman Moscow State Technical University Press, 2000, 2001. – 518 p.

[32] Timmerhaus, K.D. Cryogenic engineering

[Text] / K.D. Timmerhaus, R.P. Reed. – Wien: Springer-Verlag. 2007. p. 379. (in Eng.)

[33] Патент F25J1/02; F25J5/00 РФ (№2309342). Морковкин И.М., Кузьменко И.Ф., Кашонкова Е.А., Духанин Ю.И., Гуруев Е.И. Способ ожижения водорода с гелиевым холодильным циклом и устройство для его осуществления. 27.10.2007.

[34] Ожижитель водорода. Криогенные гелиевые установки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.geliymash.ru/products/124/540/> – (Дата обращения: 22.11.2017).

[35] Range of automatic hydrogen liquefiers [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://advancedtech.airliquide.com/sites/abt_at/files/2017/10/20/hyial_brochure_en_09.17_sd.pdf – (Дата обращения: 22.11.2017).

[36] West, J.E. The economics of small to medium liquid hydrogen facilities [Text] / J.E. West // CryoGas International. – 2003. – May. – P. 28–33.

References

[1] Soroko-Novitskiy V.I., Petrov V.A. Light Fuel Engines (Dvigateli legkogo topliva). Moscow: ONTI-NKTP. 1938 (in Russ.).

[2] Aleksandrov A.A., Arkharov I.A., Bagrov V.V. [et al.]. Alternative fuels for internal combustion engines (Alternativnyie topliva dlya dvigateley vnutrennego sgoraniya). Moscow: OOO NITs “Inzhener” Publ., 2012 (in Russ.).

[3] Gamburg D.U. Hydrogen. Properties, reception, storage, transportation, application (Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primeneniye). Moscow: Himiya Publ., 1989 (in Russ.).

[4] Domashenko A.M., Gorbatskiy Yu.V. Liquid hydrogen in the problem “Hydrogen energy” (Zhidkiy vodorod v probleme “Vodorodnaya energetika”). *Energiya: ekonomika, tehnika, ekologiya*. 2006;7:13–19 (in Russ.).

[5] Domashenko A., Golovchenko A., Gorbatskiy Yu. et al. Production, storage and transportation of liquid hydrogen. Experience of infrastructure development and operation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27(7–8):753–755 (in Eng.).

[6] Peschka W. Liquid Hydrogen. Fuel of future. Wien: Springer-Verlag, 1992 (in Eng.).

[7] Fleck U., Kundig A. Liquid hydrogen - a clean energy? Available on: [http://www.linde-engineering.pt/en/\(02.12.2107\)](http://www.linde-engineering.pt/en/(02.12.2107)) (in Eng.).

[8] Gavrilyuk A. Hydrogen energy for beginners. Pan Stanford, 2013 (in Eng.).

[9] Kinard G.E. The commercial use of Liquid Hydrogen Over The Last 40 Years. *Proceedings of the 17th International Cryogenic Engineering Conference*, Bournemouth, UK, Institute of Physics, 1998 (in Eng.).

[10] Iwamoto K. Theoretical Calculation of the Large Hydrogen Liquefaction Process. *Proceedings of the Sixteenth International Cryogenic Engineering Confer-*



ence/International Cryogenic Materials Conference, 1997, pp. 155–158 (in Eng.).

[11] Strobridge T.R. Cryogenic refrigerators-an updated survey. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1974; 11 p. (in Eng.).

[12] Yang C, Ogden J. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007;32:268–286 (in Eng.).

[13] Wang Sh., Lu G.Q.M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998;16(3):269–277 (in Eng.).

[14] Ogden J.M., Yang C, Nicolas M.A. Technical and Economic Assessment of Regional Hydrogen Transition Strategies. Available on: <https://escholarship.org/uc/item/46f8215p#metrics> (accessed 02.11.2017) (in Eng.).

[15] Krasae-in S, Stang J., Neksa P. Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010;35:4524–4533 (in Eng.).

[16] Bischoff S., Decker L. First operating results of a dynamic gas bearing turbine in an industrial hydrogen liquefier. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2017;55:887–894 (in Eng.).

[17] Ohira K. A Summary of liquid hydrogen and cryogenic technologies in Japan's. WE-NET Project. *Proc. of the Cryogenic Engineering Conference*, 2004,49:27–34 (in Eng.).

[18] Leachman J., Jacobsen R., Penoncello S., Lemmon E. Fundamental EOS for Parahydrogen, Normal Hydrogen and Orthohydrogen. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2009;38(3):721–748 (in Eng.).

[19] Streett W., Jones C. Liquid Phase Separation and Liquid–Vapor Equilibrium in the System Neon–Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 1965;42(11):3989–3994 (in Eng.).

[20] Heck C., Barrick P. Liquid-vapor phase equilibria of the neon-normal hydrogen system. *Cryogenic Engineering*, 1965;11:349–355 (in Eng.).

[21] Quack H. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier. *Proc. of the Cryogenic Engineering Conference* Madison, 2001;47A:255–263 (in Eng.).

[22] Integrated Design for Efficient Advanced Liquefaction of Hydrogen. Available on: <http://www.fch.europa.eu/project/integrated-design-efficient-advanced-liquefaction-hydrogen> (accessed 01.10.2017) (in Eng.).

[23] Couper J., Dekker M. Process Engineering Economics. New York: CRC Press, 2003 (in Eng.).

[24] Cardella U., Decker L., Klein H. Economically viable large-scale hydrogen liquefaction. Available on: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/171/1/012013/pdf> (accessed 15.09.2017) (in Eng.).

[25] Russell B.S. Cryogenic engineering. Princeton: Met Chemical Research, 1988 (in Eng.).

[26] Arkharov I.A., Aleksandrov A.A., Navasardyan E.S. Theory and calculation of cryogenic system cycles (Teoriya i raschet tsiklov kriogennykh sistem). Moscow: MGTU Im. N.E. Baumana, 2009 (in Russ.).

[27] Arkharov I.A., Aleksandrov A.A., Navasardyan E.S. Examples and tasks on cryogenic system cycles (Primery i zadachi po tsiklam kriogennykh sistem). Moscow: MGTU Im. N.E. Baumana, 2009 (in Russ.).

[28] Aleksandrov A.A., Arkharov I.A., Navasardyan E.S. Machines and apparatuses of cryogenic systems (Mashiny i apparaty kriogennykh sistem). Moscow: MGTU Im. N.E. Baumana, 2014 (in Russ.).

[29] Aleksandrov A.A., Arkharov I.A., Navasardyan E.S. Machines and apparatuses of cryogenic systems (Mashiny i apparaty kriogennykh sistem). Moscow: MGTU Im. N.E. Baumana, 2009 (in Russ.).

[30] Frederking T.H.K. Cryogenics: low temperature engineering and applied science. Santa Monica, Calif.: Yutopian Enterprises, 2005 (in Eng.).

[31] Arkharov A.M., Marfenina I.V., Mikulin Ye.I. Cryogenic systems in vol. 1, vol. 2. Bauman Moscow State Technical University Press, 2000, 2001 (in Eng.).

[32] Timmerhaus K.D., Reed R.P. Cryogenic engineering. Wien: Springer-Verlag, 2007 (in Eng.).

[33] Morkovkin I.M., Kuzmenko I.F., Kashonkova E.A., Dukhanin Yu.I., Gurov E.I. A method for liquefying hydrogen with a helium refrigerant cycle and a device for carrying it out. Patent F25J1/02; F25J5/00 RF no. 2309342 (Sposob ozhizheniya vodoroda s gelievym kholodil'nym tsiklom i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya). 27.10.2007 (in Russ.).

[34] Hydrogen liquefier. Cryogenic helium plants (Ozhizhitel vodoroda. Kriogennye gelievye ustanovki). Available on: <http://www.geliymash.ru/products/124/540/> (accessed 22.11.2017) (in Russ.).

[35] Range of automatic hydrogen liquefiers. Available on: https://advancedtech.airliquide.com/sites/abt_at/files/2017/10/20/hylial_brochure_en_09.17_sd.pdf (accessed 22.11.2017) (in Eng.).

[36] West J.E. The economics of small to medium liquid hydrogen facilities. *CryoGas International*, 2003;May:28–33 (in Eng.).

Транслитерация по BSI



УДК 620.91

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННОМ АНОДЕ ТОТЭ: ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И «IN-SITU» ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА*

*С.И. Бредихин^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, А.С. Аронин¹, И.Н. Бурмистров^{1,2},
Д.В. Матвеев^{1,2}, Ф.М. Цыбров², В.В. Хартон¹*

¹ФГБУН «Институт физики твердого тела» Российской академии наук
д. 2, ул. Академика Осипьяна, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
тел.: +7(496)522-83-79, факс: +7(496)522-81-60; e-mail: bredikh@issp.ac.ru

²ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»
д. 9, Институтский пер., г. Долгопрудный, Московская обл., 141701, Россия
тел.: +7(495)408-45-54, факс: +7(495)408-42-54

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.070-081

Заключение совета рецензентов: 11.12.17 Заключение совета экспертов: 19.12.17 Принято к публикации: 25.12.17

Проведены высокоразрешающие электронно-микроскопические исследования микроструктуры границ зерен анионного и электронного проводников в композиционных Ni/YSZ анодах до и после изучения вольт-амперных характеристик модельных ТОТЭ. Предложен механизм двухступенчатой реакции окисления водорода, протекающей вблизи трехфазной границы в композиционных Ni/YSZ анодах ТОТЭ. На первом этапе происходит окисление металлического никеля до оксида никеля анионами кислорода, приходящими из мембраны анионного проводника, а на втором этапе – водород восстанавливает оксид никеля до металлического никеля с образованием воды. Показано, что измельчение зерен Ni вблизи их контакта с зернами анионного проводника является результатом образования нанозерен NiO и их последующего восстановления до металлического Ni в процессе работы ТОТЭ.

Электронно-микроскопический анализ высокого разрешения показал значительные изменения микроструктуры границ зерен анионного и электронного проводников в композиционных Ni/YSZ анодах после протекания тока в ТОТЭ. После токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO. Наличие ориентационного соответствия между решетками YSZ и наноразмерного NiO однозначно свидетельствует об эпитаксиальном росте оксида никеля на поверхности YSZ как на субстрате, что возможно только в результате перехода анионов кислорода из анионного проводника YSZ на поверхность металла при протекании тока через твердооксидный топливный элемент.

С помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света изучены химические превращения в зоне электрохимической реакции композиционных электродов ТОТЭ в зависимости от плотности тока, текущего через ТОТЭ. Показано, что увеличение плотности тока приводит к росту интенсивности линии, отвечающей симметричным колебаниям группы CeO_2 . Это связано с изменением зарядового состояния катионов церия от Ce^{3+} до Ce^{4+} и является прямым доказательством переноса заряда в композиционном аноде через перенос анионов кислорода.

Ключевые слова: водородная энергетика; твердооксидный топливный элемент; композиционный анод; токообразующая реакция; эпитаксиальный рост; нанозерна NiO; комбинационное рассеяние света.

CHARGE TRANSPORT FEATURES IN THE COMPOSITE ANODES OF SOLID OXIDE FUEL CELLS: MICROSTRUCTURAL AND IN-SITU RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSES

*S.I. Bredikhin^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, A.S. Aronin¹, I.N. Burmistrov^{1,2},
D.V. Matveev^{1,2}, F.M. Tsybrov², V.V. Kharton¹*

*Бредихин С.И., Агарков Д.А., Аронин А.С., Бурмистров И.Н., Матвеев Д.В., Цыбров Ф.М., Хартон В.В. Особенности переноса заряда в композиционном аноде ТОТЭ: электронно-микроскопические и «in-situ» исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):70-81.



¹Institute of Solid State Physics RAS

2 Academician Ossipyan St., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
tel.: +7 496 522 83 79, fax: +7 496 522 81 60, e-mail: bredikh@issp.ac.ru

²Moscow Institute of Physics and Technology

9 Institutskiy lane., Dolgoprudny, Moscow reg., 141701, Russia
tel.: +7 (495) 408 45 54, fax: 7 495 408 42 54

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.070-081

Referred 11 December 2017 Received in revised form 19 December 2017 Accepted 25 December 2017

In this work, we carry out the high-resolution electron microscopy of microstructure of grains boundaries of anion and electronic conductors in composite Ni/YSZ anodes before and after study of the current–voltage characteristics of model SOFCs. We propose a mechanism of 2-stage reaction of hydrogen oxidation occurring in the vicinity of triple-phase boundary of Ni/YSZ SOFC anodes. On the first stage, metallic nickel is oxidized to nickel oxide by oxygen anion coming from the solid electrolyte membrane. On the second one, hydrogen reduces nickel oxide to metallic nickel, and water is formed.

Decrease of the Ni grains size in the vicinity of contact with anion conductor grains is shown to be the result of NiO nano-grains appearance and their consequent reduction to metallic Ni during SOFC operation.

High-resolution electron microscopy analysis demonstrates the significant changes in microstructure of grains boundaries of anion and electronic conductors in composite Ni/YSZ anodes after application of load current to SOFC. Nano-sized NiO grains appear in near-boundary regions of Ni grains after current tests. Orientation alignment between YSZ and nano-sized NiO lattices is unambiguous evidence of epitaxial growth of nickel oxide at YSZ surface as on a substrate that is possible only as a result of oxygen anion transport from anion conductor YSZ to the metal surface during current passage through the solid oxide fuel cell.

We study the chemical transformations in the electrochemical reaction zone in SOFC composite electrodes depending on the current density passing the SOFC by new “in-situ” Raman spectroscopy technique. Increase of the current passing is shown to lead to growth in the intensity of Raman peak connected with symmetric oscillations of CeO₂ group. We connect this result with the change of the cerium cations charge state from Ce³⁺ to Ce⁴⁺ and consider this to be direct proof of the charge transfer in composite anode via oxygen anion transfer.

Keywords: hydrogen energy; solid oxide fuel cell; composite anode; current-generating reaction; epitaxial growth; NiO nano-grains; Raman spectroscopy.



Сергей Иванович
Бредихин
Sergey Bredikhin

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий Лабораторией спектроскопии дефектных структур, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МФТИ (1974 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; ионика твердого тела; смешанные электронно-ионные проводники.

Публикации: 100 (Scopus), 118 (Web of Science).

h-index: = 15 (Scopus), 15 (Web of Science)
SPIN 5173-8118

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Assistant Professor, Head of the laboratory of Spectroscopy of Defect Structures, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 1974.

Research interests: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; solid state ionics; mixed electronic-ionic conductors.

Publications: 100 (Scopus), 118 (Web of Science).



Дмитрий
Александрович Агарков
Dmitrii Agarkov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН); заведующий Лабораторией топливных элементов, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)».

Образование: МФТИ (2013 г.).

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы; спектроскопия комбинационного рассеяния света; термогравиметрия.

Публикации: 10 (Scopus), 7 (Web of Science).

h-index: 4 (Scopus), 3 (Web of Science)
SPIN 5706-7314

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS; Head of the Laboratory of Fuel Cells, Moscow Institute of Physics and Technology.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2013.

Research interests: solid oxide fuel cells; Raman spectroscopy; thermogravimetry.

Publications: 10 (Scopus), 7 (Web of Science).



Александр Семенович
Аронин
Alexander Aronin

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, заведующий Лабораторией структурных исследований, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МИСиС, 1975.

Область научных интересов: электронная микроскопия; рентгеновская дифракция; металлические стекла и нанокристаллические материалы: эволюция структуры, условия формирования структур разного типа, соотношение структура – свойства.

Публикации: 114 (Scopus), 122 (Web of Science).

h-index: 13 (Scopus), 14 (Web of Science)

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of Structural Research, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: MISiS, 1975.

Research interests: electron microscopy; X-ray diffraction; metal glasses and nano-crystalline materials: evolution of the structure, preparation conditions for different type structures, relation structures – properties.

Publications: 114 (Scopus), 122 (Web of Science).



Илья Николаевич
Бурмистров
Ilya Burmistrov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МФТИ (2006 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; смешанные электронно-ионные проводники.

Публикации: 14 (Scopus), 12 (Web of Science).

h-index: 4 (Scopus), 4 (Web of Science).

SPIN 3853-6670

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2006.

Research interests: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; mixed electronic-anionic conductivity.

Publications: 14 (Scopus), 12 (Web of Science).



Данила Викторович
Матвеев
Danila Matveev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МИСиС (2000 г.).

Область научных интересов: структурные исследования; электронная микроскопия; аморфные сплавы; металлические стекла; дифференциальная сканирующая калориметрия; твердооксидные топливные элементы.

Публикации: 45 (Scopus).

h-index: 7 (Scopus)

SPIN 7979-2661

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: MISiS, 2000.

Research interests: structural research; electron microscopy; amorphous alloys; metallic glasses; differential scanning calorimetry; solid oxide fuel cells.

Publications: 45 (Scopus).



Федор Михайлович
Цыбров
Fedor Tsybrov

Сведения об авторе: аспирант, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)».

Образование: МФТИ (2017 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Публикации: 4 (Scopus), 3 (Web of Science).

h-index: 1 (Scopus), 1 (Web of Science)

Information about the author: Ph.D. Student, Moscow Institute of Physics and Technology.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2017.

Research interests: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; Raman spectroscopy.

Publications: 4 (Scopus), 3 (Web of Science).





Владислав Владимович
Хартон
Vladislav Kharton

Сведения об авторе: канд. хим. наук, заведующий Лабораторией материалов для электрохимических технологий, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН)

Образование: БГУ (1991 г.).

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы; керамические мембраны; высокотемпературная электрохимия; химия твердого тела.

Публикации: 334 (Scopus), 340 (Web of Science).

h-index: 51 (Scopus), 50 (Web of Science).

ResearcherID P-6306-2014

ИС Карта Науки 51096897

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, head of the Laboratory of Materials for Electrochemical Technologies, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Belarus State University, 1991.

Research interests: solid oxide fuel cells; ceramic membranes; high-temperature electrochemistry; solid state chemistry.

Publications: 334 (Scopus), 340 (Web of Science).

Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными системами для производства электрической энергии. Коэффициент полезного действия этих элементов достигает 65 %, а с учетом высокопотенциальной тепловой энергии может доходить до 90 %. Повысить эффективность и увеличить ресурс работы ТОТЭ возможно за счет уменьшения полного внутреннего сопротивления элемента и снижения рабочей температуры до 750 ÷ 850 °С. Следует отметить, что полное сопротивление отдельных ТОТЭ состоит из сопротивления катода, анода, анионопроводящей мембраны и токосъемов, а также суммы контактных сопротивлений. Одним из важных шагов на пути создания эффективно работающих ТОТЭ является минимизация сопротивления электродов через оптимизацию состава, микроструктуры и толщины.

В качестве материалов анодов ТОТЭ наиболее широко применяются композиты (керметы) Ni/YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$). В настоящее время микромеханизм реакции окисления топлива в композиционных анодах остается предметом обсуждений, поскольку существуют только косвенные методы, на основании которых делаются предположения о механизме токообразующих реакций. В то же время, как было отмечено в обзорных статьях [1, 2], понимание механизма поверхностной реакции, протекающей в аноде

вблизи трехфазной границы, является ключом к дальнейшему прогрессу в этой области.

Авторы данной статьи изучили изменения микроструктуры и химические превращения, происходящие в Ni-YSZ композиционных анодах при работе ТОТЭ, с целью получения экспериментальных результатов, напрямую свидетельствующих в пользу одного или другого механизма токообразующих реакций и окисления топлива. Кроме того, были проведены сравнительные исследования изменения микроструктуры и химического состава композиционных Ni-YSZ анодов до и после измерений вольтамперных и мощностных характеристик модельных ТОТЭ. Отдельное место занял анализ химических превращений, которые происходили вблизи контакта «анионный проводник – электрод» в зависимости от плотности тока, текущего через твердооксидный топливный элемент. Этот анализ проводился с помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света. В результате комплекса электронно-микроскопических, рентгеноструктурных и оптических исследований получены прямые экспериментальные подтверждения протекания токообразующих реакций и реакции окисления топлива по механизму, обусловленному миграцией аниона кислорода (O^{2-}) из анионного проводника YSZ в композиционный анод («oxygen spillover»), где происходит реакция взаимодействия аниона кислорода с водородом (H_2) с образованием воды.

Список обозначений	
Аббревиатуры	
CCD	Прибор с зарядовой связью (Charge-Coupled Device)
GDC	Оксид церия, допированный оксидом гадолиния (Gadolinia Doped Ceria)
LSM	Манганит лантана-стронция
YSZ	Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Yttria Stabilized Zirconia), $ZrO_2+Y_2O_3$
ИФТТ РАН	ФГБУН «Институт физики твердого тела» Российской академии наук
кермет	Керамика-металл
КПД	Коэффициент полезного действия
КРС	Комбинационное рассеяние света
ЛОМО	Ленинградское оптико-механическое объединение
МДР	Монохроматор дифракционный решеточный
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент

Теоретическая часть

В процессе работы ТОТЭ на трехфазной границе «металлический электронный проводник (Ni) – керамический анионный проводник (YSZ) – газ (H₂ и O)²» протекает реакция окисления горючего (водорода) и образование паров воды (H₂O), которая в общем виде может быть записана следующим образом:



В последние годы многие научные коллективы занимались решением проблемы понимания электродных процессов, протекающих в ТОТЭ [1, 3–22]: исследования ведутся научными школами Европы [1, 3–4, 6, 8, 14–16, 18–19], Северной Америки [7, 9–11, 13, 17], Азии [5, 12] и России [20–22]. Согласно общему виду реакции окисления водорода на трехфазной границе (1), процесс окисления водорода включает как минимум: а) перенос заряда; б) электрохимическую или химическую реакцию на поверхности; в) перенос в газовой фазе.

В качестве основных возможных механизмов переноса заряда и окисления топлива рассматриваются следующие механизмы:

1. «Hydrogen spillover» – механизм токообразующей реакции, обусловленный миграцией протона (H⁺) из никеля или по поверхности никеля к поверхности анионного проводника YSZ. Этот механизм в качестве основного рассматривается многими группами исследователей [13–16], однако пока нет прямых электрохимических доказательств данного процесса. В соответствии с этим механизмом молекулы водорода диссоциируют на поверхности никеля с образованием атомов водорода (H), и образовавшиеся протоны (H⁺) переносятся через объем зерен Ni [13–15] или по поверхности Ni [16] к анионному проводнику YSZ, на поверхности которого происходит рекомбинация анионов кислорода (O²⁻) с протонами с образованием воды. При этом окисление молекул водорода с образованием протонов (H⁺) и передачей электронов в трехмерную сетку электронного проводника (Ni) происходит на зернах никеля.

2. «Oxygen spillover» – механизм токообразующей реакции, обусловленный миграцией аниона кислорода (O²⁻) из YSZ к поверхности никеля, где происходит реакция взаимодействия аниона кислорода с водородом (H₂) с образованием воды. Этот механизм также рассматривается в качестве основного многими группами учёных [17–20].

Образцы и методика эксперимента

Модельные ТОТЭ и электрохимические измерения

Для производства ТОТЭ использовались мембраны анионного проводника диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм из порошка диоксида циркония, стабилизированного 10 мол.% оксида скандия и 1 мол.%

оксида иттрия (10Sc1YSZ). Двухслойные аноды изготавливали из керметов Ni/10Sc1CeSZ (89 мол.% ZrO₂ + 10 мол.% Sc₂O₃ + 1 мол.% CeO₂), при этом применялся аналогичный анионный проводник с 1 мол.% диоксида церия в качестве второго стабилизирующего агента. Прилегающий к твердоэлектролитной мембране функциональный слой анода состоял из Ni/10Sc1CeSZ в соотношении 40:60 масс. %. Этот слой приготавливали из пасты на основе порошка кермета, который смешивали с органическим связующим в соотношении 1:0,4. Пасту наносили на электролит методом трафаретной печати посредством сетки с плотностью плетения нитей 32 нити/см. Для удаления летучих компонентов после нанесения пасты производили выдержку в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Токосъемный анодный слой приготавливали из пасты, состоящей из порошка кермета NiO/10Sc1CeSZ (60:40 масс. %) с добавлением рисового крахмала в качестве порообразователя и с последующим введением органического связующего в массовом соотношении 2:1. Эту пасту наносили с помощью сетки с плотностью плетения нитей 24 нитей/см на ранее напечатанный функциональный слой анода. Катод изготавливали из порошков на основе манганита лантана-стронция (LSM). Перед нанесением манганита на катодную сторону мембраны, наносили защитный подслой Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95} (GDC) методом трафаретной печати.

Для испытания собранных ячеек использовался двухкамерный газовый стенд, позволяющий задавать температурные режимы измерений и потоки газов при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst (Нидерланды). Топливный газ, состоящий из смеси водорода (H₂) и азота (N₂), подавался в анодную камеру. В воздушную (катодную) камеру подавался синтетический воздух, состоящий из 20 % кислорода и 80 % азота. Электрохимические импедансные измерения проводились с помощью анализатора Solartron 1260A (Великобритания). Для изучения вольт-амперных характеристик применялся потенциостат-гальваностат Solartron 1287. Измерения проводились двухэлектродным четырехточечным методом. Для исследований микроструктуры и распределения химических элементов использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss-Supra-50 VP.

Комбинированная экспериментальная методика для «in-situ» исследования химических превращений в зависимости от плотности тока, протекающего через твердооксидный топливный элемент методом спектроскопии КРС

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на установке, разработанной и созданной в ИФТТ РАН [23]. Новая комбинированная методика позволяет одновременно проводить исследования с помощью стандартных электрохимических методов (хронопо-



тенциометрия, измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансная спектроскопия) в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния света.

Экспериментальная установка состоит из двух основных частей: газо-температурного стенда со специальным высокотемпературным держателем образцов для контроля рабочей температуры электрохимической ячейки и состава топливной газовой смеси и оптической подсистемы для создания накачивающего лазерного излучения и регистрации рассеянного излучения (КРС).

Газо-температурный стенд позволяет контролировать рабочую температуру образца в диапазоне от комнатной температуры до 1 100 °С (максимальная скорость нагрева около 400 °С/час) с помощью высокотемпературной печи (ИФТТ РАН, Россия), а также задавать поток и состав топливной смеси, состоящей из водорода, монооксида углерода, метана и сероводорода с потоками до 100 мл/мин, с помощью контроллеров газового потока (Bronkhorst, Нидерланды). В данном случае использовалась увлажненная водородная смесь, а в качестве балластного газа выступал азот (поток до 100 мл/мин). После контроллеров до попадания в топливную камеру газ можно пропускать через воду, тем самым увлажняя его. Для этого температура воды поддерживается на уровне комнатной, а после увлажнителя в газовой смеси вода переходит в насыщенный пар (в водороде содержится около 3 об. % воды). Специальный высокотемпературный держатель для образцов (ИФТТ РАН, Россия) позволяет проводить исследования электрохимических ячеек, закрепленных на торце монокристаллической сапфировой трубки, двухэлектродным четырёхконтактным способом, а также измерять рабочую температуру этих ячеек.

Оптическая система позволяет создавать накачивающее излучение посредством полупроводникового лазера (532 нм) и фокусировать его на образце с помощью собирающей линзы с фокусным расстоянием 85 мм (здесь и далее в случае линз ЛСОЗ, Россия). Поляризатор необходим для снижения интенсивности излучения при юстировке системы. Зеркало с прецизионными подвижками позволяет направить накачивающее излучение на интересующую точку на модельном образце. Система регистрации построена на базе двух пар собирающих линз с фокусным расстоянием 85 мм и 190 мм, фокусирующих излучение на оптической щели монохроматора МДР-12 (ЛОМО, Россия). Между парами собирающих линз расположена скрещенная оптическая щель с подвижным зеркалом, позволяющим отвести изображение исследуемого образца на оптический микроскоп с CCD-камерой (TourCam, Китай). Рассеянное излучение, разложенное по пространственным углам в зависимости от длины волны, регистрируется с помощью CCD-камеры (1340x100 пикселей, Princeton Instrument, США) с азотным охлаждением.

Для электрохимических измерений применялся потенциостат-гальваностат Solartron 1287 (Великобритания).

Образцы для исследований методом спектроскопии КРС

Специально разработанная конфигурация модельных ТОТЭ для исследований методом КРС была описана в предыдущих работах, н-р, [24]. Методика основана на использовании оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника, а также противоиэлектрода (катода) торообразной формы. Такая конфигурация позволяет пропускать накачивающее излучение через электролит, а затем регистрировать рассеянное излучение с точки на внутреннем интерфейсе между твердоэлектролитной мембраной и анодом, где происходит электрохимическая реакция.

Монокристаллы анионного проводника 8YSZ (8 мол.% Y_2O_3 + 92 мол.% ZrO_2) изготавливались методом прямого высокочастотного нагрева (в Институте общей физики РАН, Россия), затем из монокристаллов – мембраны толщиной 500 мкм и диаметром 21 мм. Исследования оптической прозрачности мембран показали, что в используемом (от 532 нм до 600 нм) диапазоне длин волн они имеют энергетический коэффициент пропускания на уровне 70 % [25].

Методика нанесения многослойных электродов на мембраны анионного проводника была подробно описана в предыдущих работах [26–28]. На монокристаллические мембраны наносился защитный подслои GDC ($Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$, FuelCellMaterials, США). Перед нанесением порошок проходил обжиг при температуре 700 °С и смешивался со связующим Heraeus V006A (Германия) в планетарном миксере Thinky ARE-250 (Япония). Все слои наносились с помощью аппарата трафаретной печати Ekra E2 (Asys, Германия). Необходимо отметить, что защитный подслои GDC выполнял также функцию индикаторного слоя для исследования механизма токообразующей реакции окисления топлива на аноде, поскольку в спектре комбинационного рассеяния света легированного диоксида церия присутствует линия, интенсивность которой чрезвычайно чувствительна к содержанию кислорода в кристаллической решетке. Функциональный (внешний) анодный подслои был изготовлен из композиционного материала на основе NiO (Sigma Aldrich) и GDC [29]. Анод был спечен в течение 2 часов при температуре 1 300 °С. Катод из композита ($La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO_{3-\delta}$ – GDC был вожжен при 1 100 °С в течение 2 часов. На оба электрода наносился токосъемный слой из платиновой пасты CL11-5100 (Heraeus, Германия), который был спечен при 950 °С в течение 3 часов.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения окислительно-восстановительных процессов при переносе заряда в Ni-



керметных анодах, в настоящей работе проведены исследования микроструктуры границы между зёрнами анионного и электронного проводников до и после протекания тока в ТОТЭ с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение такой границы после восстановления Ni/YSZ

анода в водороде при температуре 800 °С. Фазы на электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения здесь и далее идентифицировались с помощью преобразования Фурье и определения постоянных кристаллической решетки. Очевидно, что зерно Ni имеет плотный контакт с зерном анионного проводника.

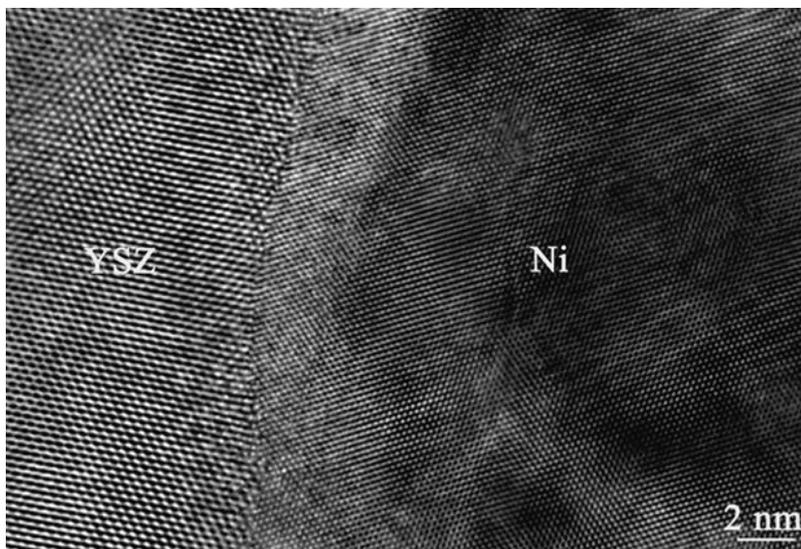
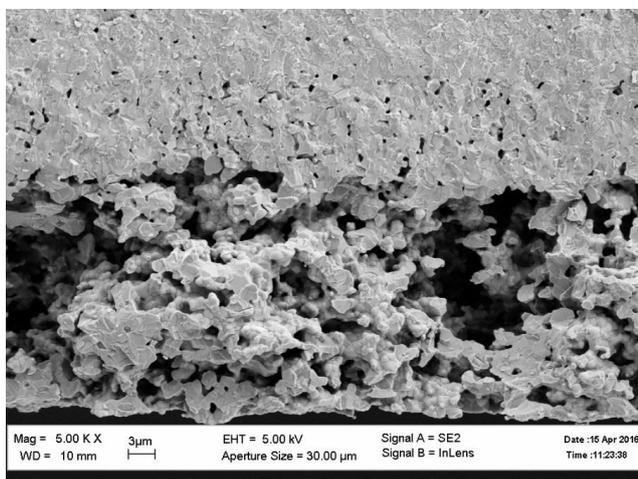


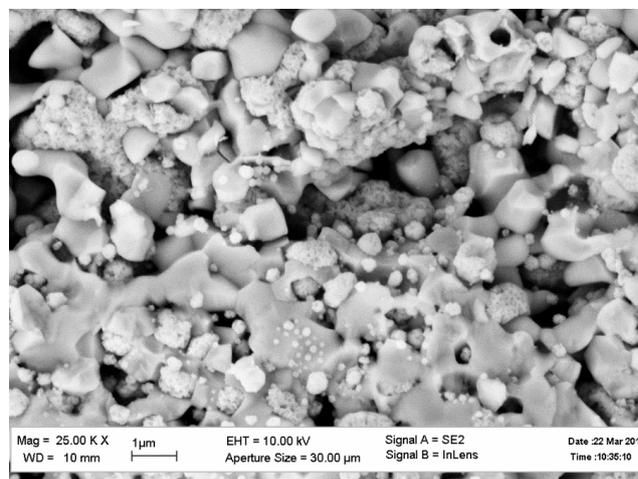
Рис. 1 – Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения границы между зёрнами твердого электролита YSZ и металлического Ni в керметном Ni/YSZ аноде, восстановленном в атмосфере водорода при 800 °С
Fig. 1 – High resolution electron microscopy image of the boundary between solid electrolyte YSZ grains and metallic Ni in cermet Ni/YSZ anodes reduced in hydrogen atmosphere at 800 °С

Исследования микроструктуры композиционных анодов ТОТЭ после их испытаний под токовой нагрузкой показали, что под токовой нагрузкой происходит раздробление зёрен никеля и изменение морфологии границы между YSZ и Ni. В качестве иллю-

страции приводится изображение поперечного сечения двухслойного композиционного анода до (рис. 2а) и после (рис. 2б) длительных токовых испытаний, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии.



a



b

Рис. 2 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения композиционного анода ТОТЭ после длительных токовых испытаний: *a* – до испытания; *b* – после испытания

Fig. 2 – Electron microscopy image of cross section of SOFC composite anode after long-term current tests: *a* – before tests; *b* – after tests

На рис. 2 видно, что в процессе испытаний произошло измельчение зёрен Ni, в то время как зёрна YSZ остались без существенных изменений. Для определения соответствующего механизма были

проведены электронно-микроскопические исследования высокого разрешения. Выяснилось, что после токовых испытаний в приповерхностных областях зёрен Ni возникают наноразмерные зёрна NiO, обра-

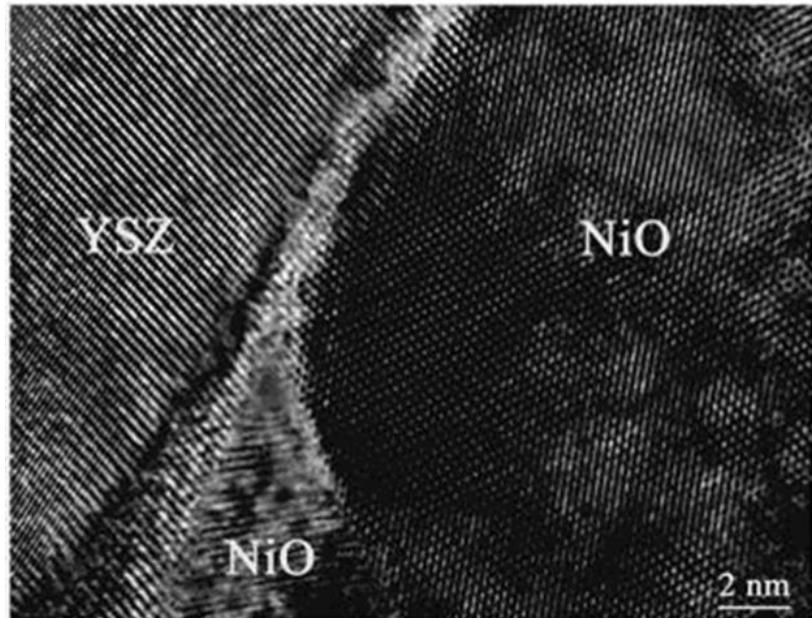


зование которых было зафиксировано, в первую очередь, вблизи границы с зернами анионного проводника (рис. 3). Отдельно следует отметить тот факт, что наблюдается ориентационное соответствие между решетками YSZ и NiO:

$$(310)_{\text{YSZ}} \parallel (110)_{\text{NiO}}, \quad [001]_{\text{YSZ}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{NiO}}. \quad (3)$$

Это однозначно доказывает то, что наноразмерное зерно NiO вырастает на поверхности YSZ как на субстрате. Эпитаксиальный рост нанозерен NiO на поверхности стабилизированного циркония возможен только в результате перехода анионов кислорода из анионного в электронный проводник при протекании тока.

Рис. 3 – Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения границы между зернами анионного проводника YSZ и нанозернами NiO, возникающими при работе ТОТЭ
Fig. 3 – High-resolution electron microscopy image of boundary between anion conductor YSZ and NiO nano-grains appearing during SOFC operation



Нанозерна NiO, образующиеся вследствие переноса анионов, участвуют в окислении водорода по следующей схеме:



Результатом восстановления наноразмерных зерен NiO до металлического Ni является измельчение зерен Ni вблизи их контакта с анионным проводником. Приведенные данные свидетельствуют о двухступенчатой реакции окисления водорода, протекающей вблизи трехфазной границы в композиционных Ni/YSZ анодах ТОТЭ:

1. $\text{O}^{2-}(\text{YSZ}) + \text{Ni} \rightarrow \text{NiO} + 2\text{e}^-$,
2. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$.

По-видимому, данный механизм является основным в композиционных анодах ТОТЭ.

Для подтверждения предположений о протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ в результате переноса анионов кислорода («oxygen spillover») авторами данной статьи были проведены прямые «in-situ» исследования химических превращений, происходящих вблизи контакта

«анионный проводник – электрод» в зависимости от плотности тока, текущего через твердооксидный топливный элемент. Эти исследования проводились с помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света, позволяющей анализировать химические превращения в зоне электрохимической реакции.

Для одновременных электрохимических и оптических исследований анод модельных ТОТЭ восстанавливался до начала измерений. Рабочая температура во время всех измерений составляла 850 °С. На анод подавалась смесь $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ с соответствующими скоростями 74,5 / 4,5 / 75,0 мол/сек. В предыдущих работах проводилось исследование модельных ячеек в условиях разомкнутой цепи [30], а в настоящей работе изучалось влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутреннего интерфейса между твердым электролитом и анодом в зависимости от токовой нагрузки в диапазоне от 0 мА/см² до 176 мА/см². На рис. 4а видно, что изменение тока приводит, в первую очередь, к значительным изменениям спектра КРС в области пика со сдвигом 460 см⁻¹. Из литературных данных [31–34] известно, что данный пик весьма чувствителен к изменению кислородной нестехиометрии диоксида церия и соответствует симметричным колебаниям кислорода в флюоритоподобной кристаллической решетке.

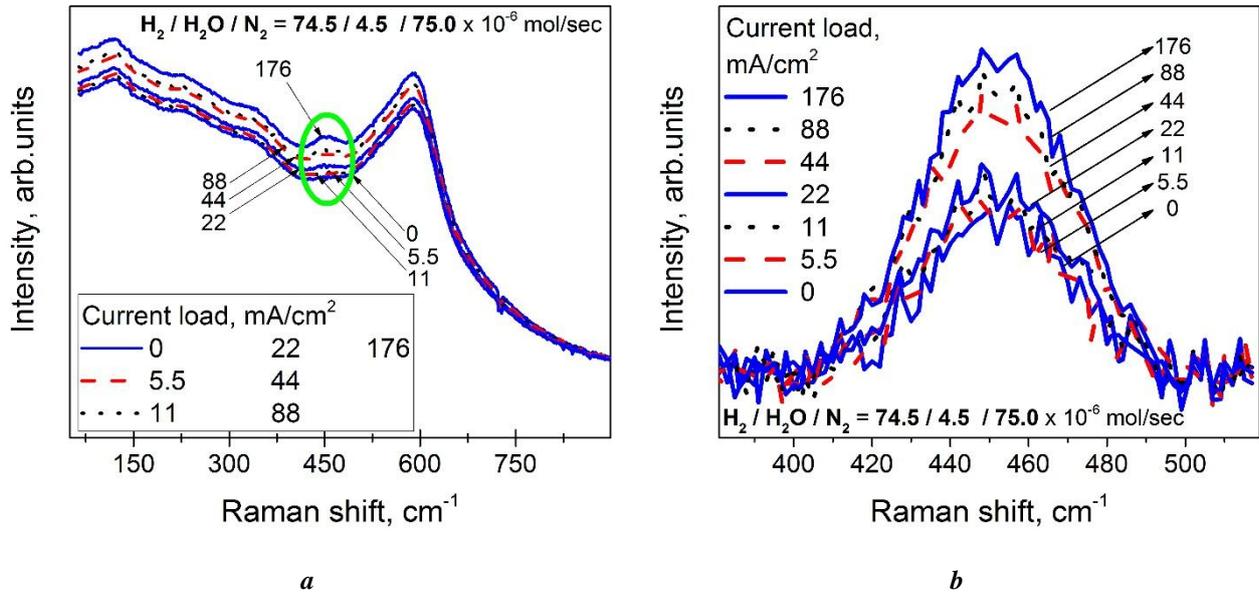


Рис. 4 – Зависимость спектра КРС, полученного с внутреннего интерфейса между мембраной анионного проводника и анодом, от плотности анодного тока: *a* – исходные спектры; *b* – спектры после обработки (нормировка на интенсивность пика стабилизированного оксида циркония, вычитание базовой линии)
Fig. 4 – Dependence of Raman spectrum obtained from the inner interface between anion conductor membrane and anode on anode current density: *a* – spectra as collected; *b* – spectra after processing procedure (normalization on intensity of the stabilized zirconia peak intensity, subtraction of the base line)

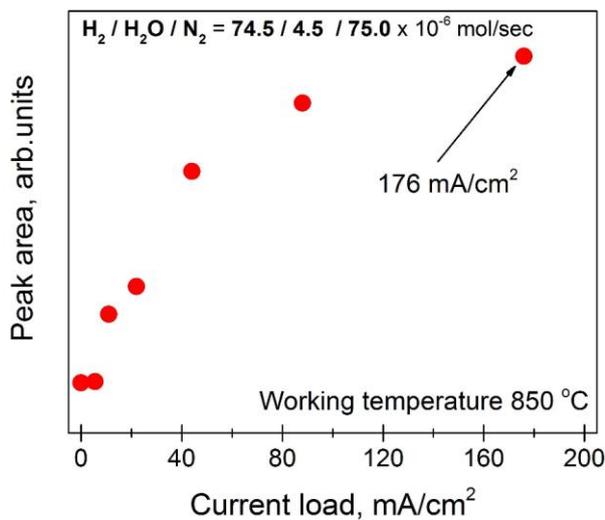


Рис. 5 – Зависимость площади пика 460 см⁻¹ от токовой нагрузки, приложенной к образцу ТОТЭ
Fig. 5 – Dependence of 460 cm⁻¹ peak on current load applied to the SOFC sample

Полученные спектры КРС были обработаны следующим образом. Сначала кривые были нормированы на интенсивность наиболее сильного пика в спектре кубического диоксида циркония [35]. Далее из спектров был вычтен фоновый сигнал, вычисленный в виде полинома третьей степени, производная которого на краях указанного пика совпадает с наклоном измеренных спектров КРС. Результат такой обработки этих участков спектров представлен на рис. 4*b*. С помощью полученных кривых были построены зависимости площади пиков (интеграл спектра КРС, очи-

щенного от фонового сигнала, в диапазоне от 379 см⁻¹ до 517 см⁻¹) от приложенной токовой нагрузки. Полученная зависимость показана на рис. 5.

При повышении плотности тока через анод интенсивность спектральной линии растет, что отвечает повышению содержания кислорода в решетке легированного диоксида церия. Авторы данной статьи связывают полученный результат с процессом, при котором ток, текущий через твердооксидный топливный элемент, сопровождаемый переносом анионов кислорода через мембрану анионного проводника YSZ в композиционный анод, где анионы кислорода встраиваются в решетку GDC с изменением степени окисления церия от Ce⁺³ до Ce⁺⁴. Окисление горючего (водорода) протекает с участием аниона кислорода из решетки GDC и сопровождается восстановлением Ce⁺⁴ до Ce⁺³. Уменьшение или полное выключение тока, текущего через ТОТЭ, при сохранении потока водорода в анодной камере сопровождается уменьшением интенсивности симметричных колебаний кислорода в CeO_{2-δ}. В соответствии с этими результатами были впервые получены экспериментальные данные, прямо свидетельствующие о механизме переноса заряда и протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ непосредственно на интерфейсе «электролит/анод».

Закключение

Электронно-микроскопический анализ высокого разрешения показал значительные изменения микроструктуры приграничных областей между зернами анионного и электронного проводников в компози-



ционных Ni/YSZ анодах после протекания тока в ТОТЭ. После токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO. Наличие ориентационного соответствия между решетками YSZ и наноразмерного NiO однозначно свидетельствует об эпитаксиальном росте оксида никеля на поверхности YSZ как на субстрате, что возможно только в результате перехода анионов кислорода из анионного проводника YSZ на поверхность металла при протекании тока через твердооксидный топливный элемент. Этот результат является прямым подтверждением переноса заряда в Ni/YSZ аноде по механизму, известному в научной литературе под названием «оxygen spillover». Исследования, проведенные с помощью новой комбинированной «in-situ» методики на основе КРС, показали, что ток, протекающий через ТОТЭ, приводит к изменениям зарядового состояния катионов церия в аноде, что является доказательством прямого переноса кислорода из твердого электролита в композиционный анод. В пользу последнего утверждения свидетельствует существенный рост интенсивности линии с рамановским сдвигом 460 см^{-1} при росте токовой нагрузки от 0 мА/см^2 до 176 мА/см^2 , измеренный при рабочей температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071). Новая комбинированная методика для “in-situ” исследований методом спектроскопии КРС была разработана в рамках проекта Министерства образования и науки РФ №14.В25.31.0018.

Acknowledgements

This work was financially supported by Russian Scientific Foundation grant 17-79-30071 “Scientifically grounded optimization of power and mass-dimensional characteristics of planar SOFC stacks and development of fuel processor for highly-efficient transport and stationary power plants”.

Список литературы

- [1] Andersson, M. Review of catalysts materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes [Text] / M. Andersson [et al.] // Int. J. Energy. Res. – 2011. – Vol. 35. – P. 1340–1350.
- [2] Andersson, M. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries [Text] / M. Andersson, J. Yuan, B. Sundén // Int. J. Heat. Mass. Transfer. – 2012. – Vol. 55. – P. 773–788.
- [3] Rossmesl, J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials [Text] / J. Rossmesl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 178. – Iss. 31–32. – P. 1694–1700.
- [4] Bessler, W.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes [Text] / W.G. Bessler [et al.] // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 177. – Iss. 39–40 – P. 3371–3383.
- [5] Babaei, A. Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover [Text] / A. Babaei, S.P. Jiang, J. Li // Journal of Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – Iss. 9. – P. 1022–1029.
- [6] Vogler, M. Modeling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode [Text] / M. Vogler [et. al] // Journal of Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – Iss. 5. – P. 663–672.
- [7] Sharma V. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria [Text] / V. Sharma [et. al] // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 180. – Iss. 1. – P. 2–8.
- [8] Bessler, W. G. Model anodes and anode models for understanding the mechanisms of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells [Text] / W.G. Bessler [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics – 2010 – Vol. 12. – Iss. 42. – P. 13888–13903.
- [9] Shin, H.H. Insights into hydrogen oxidation on SOFC anode materials by isotopic exchange [Text] / H.H. Shin, S. McIntosh // ECS Electrochem. Lett. – 2013. – Vol. 2. – P. F88–F91.
- [10] An, W. Catalytic activity of bimetallic nickel alloys for solid oxide fuel cell anode reactions from density-functional theory [Text] / W. An [et. al] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 96. – Iss. 10. – P. 4724–4728.
- [11] Shishkin, M. Hydrogen oxidation at the Ni/yttria-stabilized zirconia interface: a study based on density functional theory [Text] / M. Shishkin, T. Ziegler // Journal of Physical Chemistry C – 2010. – Vol. 114. – Iss. 25. – P. 11209–11214.
- [12] Dasari, H.P. Electrochemical characterization of Ni-yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells [Text] / H.P. Dasari [et. al] // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 240. – P. 721–728.
- [13] Sharma, V. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria [Text] / V. Sharma [et. al] // Catal. Today. – 2012. – Vol. 180. – P. 2–8.
- [14] Vogler, M. The role of interstitial hydrogen species in Ni/YSZ patterned anodes: a 2d modeling study [Text] / M. Vogler, W.G. Bessler // ECS Trans. – 2009. – Vol. 2. – P. 1957–1966.
- [15] Parkes, M. Determining surface chemistry and vibrational properties of SOFC anode materials through ab initio calculations [Text] / M. Parkes [et al.] // ECS Trans. – 2013. – Vol. 57. – P. 2419–2427.
- [16] Mogensen, M. A Critical Review of Models of the $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}/\text{SZ}$ Electrode Kinetics [Text] / M. Mogensen // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 1329–1338.
- [17] Shishkin, M. Ab initio study of activity and coke-tolerance of Ni/CeZrO₂ anodes of SOFC as a function of zirconia concentration [Text] / M. Shishkin, T. Ziegler // ECS Trans. – 2011. – Vol. 1. – P. 1611–1619.
- [18] Presvytes, D. Mathematical modeling of the operation of SOFC nickel-cermet anodes [Text] / D. Presvytes, C.G. Vayenas // Ionics. – 2007. – Vol. 13. – P. 9–18.
- [19] Hansen, J.B. Correlation sulfur poisoning of SOFC nickel anodes by a Temkin isotherm [Text] / J.B. Han



sen // *Electrochem Solid-State Lett.* – 2008. – Vol. 11. – P. B178-B180.

[20] Bredikhin, I. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode / I. Bredichin [et al.] // *ECS Transactions.* – 2007. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 1533–1540.

[21] Tsipis, E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II. Electrochemical reaction vs. materials science aspects. / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – Vol. 12. – P. 1367–1391.

[22] Bokov A.A. Formation mechanism of monoclinic ZrO₂ at the contact of YSZ with CuO / A.A. Bokov, A.V. Nikonov // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51 – I. 5. – P. 553–558.

[23] Agarkov, D. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique / D. Agarkov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2016. – Vol. 52. – Iss. 7. – P. 600–605.

[24] Agarkov, D. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy / D. Agarkov [et al.] // *ECS Transactions.* – 2015. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 2093–2103.

[25] Агарков, Д.А. Изучение взаимосвязи микроstructures и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: Дис. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016.

[26] Burmistrov, I. Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane / I. Burmistrov [et al.] // *ECS Transactions.* – 2013. – Vol. 57. – Iss. 1. – P. 917–923.

[27] Burmistrov, I. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes / I. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2016. – Vol. 52. – Iss. 7. – P. 669–677.

[28] Burmistrov, I. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperatures / I. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2017. – Vol. 53. – Iss. 8. – P. 873–879.

[29] Burmistrov, I. Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni / I. Burmistrov [et al.] // *ECS Transaction.* – 2015. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 1265–1274.

[30] Agarkov, D. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte / D. Agarkov [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2017. – Vol. 302. – P. 133–137.

[31] Balaguer, M. Structural-transport properties relations on Ce_{1-x}Ln_xO_{2-d} system (Ln-Gd, La, Tb, Pr, Eu, Yb, Nd) and effect of cobalt addition / M. Balaguer, C. Solis, J.M. Serra // *J. Phys. Chem. C.* – 2012 – Vol. 116. – P. 7975–7982

[32] Anyaneya, K.C. Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-d} (Ln = Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺ and La³⁺) solid solutions

prepared by citrate complexation method / K.C. Anyaneya [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2014 – Vol. 585. – P. 594–601.

[33] Zarkov, A. Preparation by different methods and analytical characterization of gadolinium-doped ceria / A. Zarkov [et al.] // *Chem. Pap.* – 2018. – Vol. 72. – P. 129–138.

[34] Guo, M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria / M. Guo [et al.] // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27. – P. 3872–3877.

[35] Lughì, V. Temperature dependence of the yttria-stabilized zirconia Raman spectrum / V. Lughì, D.R. Clarke // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 101. – P. 053524-1-053524-6.

References

[1] Andersson M., Paradis H., Yuan J., Sunden B. Review of catalysts materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes. *Int. J. Energy Res.*, 2011;35:1340–1350.

[2] Andersson M., Yuan J., Sunden B. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 2012;55:773–788.

[3] Rossmeis J., Bessler W.G. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials. *Solid State Ionics*, 2008;178:1694–1700.

[4] Bessler W.G., Warnatz J., Goodwin D.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 2007;177:39–40.

[5] Babaei A., Jiang S.P., Li J. Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover. *J. Electrochem. Soc.*, 2009;156:B1022–B1029.

[6] Vogler M, Bieberle-Hütter A, Gauckler L, Warnatz J, Bessler WG. Modeling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode. *J Electrochem Soc* 2009;156:B663-B672.

[7] Sharma V., Crozier P.A., Sharma R., Adams J.B. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catal. Today*, 2012;180:2–8.

[8] Bessler W.G., Vogler M., Störmer H., Gerthsen D., Utz A., Weber A., Ivers-Tiffée E. Model anodes and anode models for understanding the mechanisms of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010;12:13888–13903.

[9] Shin H.H., McIntosh S. Insights into hydrogen oxidation on SOFC anode materials by isotopic exchange. *ECS Electrochem. Lett.*, 2013;2:F88–F91.

[10] An W., Gatewood D., Dunlap B., Turner C.H. Catalytic activity of bimetallic nickel alloys for solid oxide fuel cell anode reactions from density-functional theory. *J. Power Sources*, 2011;196:4724–4728.

[11] Shishkin M., Ziegler T. Hydrogen oxidation at the Ni/yttria-stabilized zirconia interface: a study based on density functional theory. *J. Phys. Chem. C*, 2010;114:11209–11214.



- [12] Dasari H.P., Park S.Y., Kim J., Lee J.H., Kim B.K., Je H.J., Lee H.W., Yoon K.J. Electrochemical characterization of Ni-yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources*, 2013;240:721–728.
- [13] Sharma V., Crozier P.A., Sharma R., Adams J.B. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catal. Today*, 2012;180:2–8.
- [14] Vogler M., Bessler W.G. The role of interstitial hydrogen species in Ni/YSZ patterned anodes: a 2d modeling study. *ECS Trans.*, 2009;2:1957–1966.
- [15] Parkes M., Refson K., d’Avezac M., Offer G., Brandon N.P., Harrison N. Determining surface chemistry and vibrational properties of SOFC anode materials through ab initio calculations. *ECS Trans.*, 2013;57:2419–2427.
- [16] Mogensen M., Høgh J., Hansen K.V., Jacobsen T. A Critical Review of Models of the H₂/H₂O/Ni/SZ Electrode Kinetics. *ECS Transactions*, 2007;7:1329–1338.
- [17] Shishkin M., Ziegler T. Ab initio study of activity and coke-tolerance of Ni/CeZrO₂ anodes of SOFC as a function of zirconia concentration. *ECS Trans.*, 2011;1:1611–1619.
- [18] Presvytes D., Vayenas C.G. Mathematical modeling of the operation of SOFC nickel-cermet anodes. *Ionics*, 2007;13:9–18.
- [19] Hansen J.B. Correlation sulfur poisoning of SOFC nickel anodes by a Temkin isotherm. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008;11:B178–B180.
- [20] Bredikhin I., Sinitsyn V., Aronin A., Kuritsyna I., Bredikhin S. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode. *ECS Transactions*, 2007;7:1533–1540.
- [21] Tsepis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical reaction vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochem.*, 2008;12:1367–1391.
- [22] Bokov A.A., Nikonov A.V. Formation mechanism of monoclinic ZrO₂ at the contact of YSZ with CuO. *Inorg. Mater.*, 2015;51:553–558.
- [23] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique. *Russ. J. Electrochem.*, 2016;52:600–605.
- [24] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I., Kveder V.V. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy. *ECS Trans.*, 2015;68:2093–2103.
- [25] Agarkov D. Study of relations between microstructure and charge transport processes in planar SOFC composite electrodes (Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии), *Ph.D. thesis*, 2016.
- [26] Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O. Multi-layered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane. *ECS Trans.*, 2013;57:917–923.
- [27] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Trybrov F.M., Bredikhin S.I. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2016;52:669–677.
- [28] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Korovkin E.V., Yalovenko D.V., Bredikhin S.I. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperatures. *Russ. J. Electrochem.*, 2017;53:873–879.
- [29] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni. *ECS Trans.*, 2015;68:1265–1274.
- [30] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte. *Solid State Ionics*, 2017;302:133–137.
- [31] Balaguer M., Solis C., Serra J.M. Structural-transport properties relations on Ce_{1-x}Ln_xO_{2-d} system (Ln-Gd, La, Tb, Pr, Eu, Yb, Nd) and effect of cobalt addition. *J. Phys. Chem. C*, 2012;116:7975–7982.
- [32] Anyaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J., Govindaraj G., Ganesha K.N. Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-d} (Ln = Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺ and La³⁺) solid solutions prepared by citrate complexation method. *J. Alloys Compd.*, 2014;585:594–601.
- [33] Zarkov A., Mikoliunaite L., Katelnikovas A., Tautkus S., Kareiva A. Preparation by different methods and analytical characterization of gadolinium-doped ceria. *Chem. Pap.*, 2018;72:129–138.
- [34] Guo M., Lu J., Wu Y., Wang Y., Luo M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. *Langmuir*, 2011;27:3872–3877.
- [35] Lugh V., Clarke D.R. Temperature dependence of the yttria-stabilized zirconia Raman spectrum. *J. Appl. Phys.*, 2008;101:053524-1-053524-6.

Транслитерация по BSI





ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЕКТОВ И ВНЕДРЕНИИ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ*

В.Я. Путилов, И.В. Путилова

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»
Информационно-аналитический центр «Экология энергетики» (ИАЦЭЭ МЭИ)
д. 14, ул. Красноказарменная, Москва, 111250, Россия
тел./факс: +7(495)362-79-12; e-mail: putilovaiv@ecopower.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.082-094

Заключение совета рецензентов: 15.01.18 Заключение совета экспертов: 30.01.18 Принято к публикации: 09.02.18

Представлены общие сведения об экологической экспертизе энергетических проектов в России согласно федеральному законодательству с учетом изменений и дополнений. Описаны основные виды экологической экспертизы, которые проводятся в России, и основные объекты обязательной государственной экологической экспертизы федерального уровня – в энергетике это прежде всего электрические станции, сжигающие природный газ, мазут и твердое топливо. Анализировалась текущая ситуация, связанная с повышением требований природоохранного законодательства РФ в энергетике и соответствующим влиянием научно-технической экологической экспертизы на внедрение наилучших доступных технологий. Перечислены главные причины, по которым независимая научная экологическая экспертиза энергетических проектов проводится недостаточно. Отмечено, что особая роль должна отводиться высшим образовательным учреждениям и научно-исследовательским институтам, имеющим в штате научных сотрудников – профессионалов в различных вопросах энергетической тематики. Рассмотрен вопрос экологической подготовки персонала энергетических холдингов и энергокомпаний на основе 20-летнего опыта работы Научно-образовательного центра «Экология энергетики» Московского энергетического института. Изложены соображения авторов по поводу экспертизы в области обращения с отходами (золошками) производства тепловой и электрической энергии с учетом правовых и нормативно-технических документов. Представлена блок-схема перспективной системы обращения с золошками на ТЭС с учетом возможности максимального сбора и отгрузки сухой золы, экологически приемлемых способов складирования невогребанной части сухой золы и др., – а также модернизированная структурная схема перспективной системы золошлакоудаления ТЭС. Описаны примеры реализации проектов модернизации систем обращения с золошками на ГРЭС с разным уровнем соответствия экспертизы современным тенденциям развития систем обращения с золошками ТЭС с применением наилучших доступных технологий в энергетике.

Ключевые слова: экологическая экспертиза; наилучшие доступные технологии; экспертиза проектов; научная экспертиза; охрана окружающей среды; экология энергетики; обращение с золошками ТЭС.

ON THE ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT AND IMPLEMENTATION OF THE BEST AVAILABLE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES

V.Y. Putilov, I.V. Putilova

National Research University "MPEI",
Information and Analytic Center "Ecology of Power Engineering" of MPEI (IACEE MPEI)
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow, 111250, Russia
tel./fax: +7(495)362 79 12; e-mail: putilovaiv@ecopower.ru

*Путилов В.Я., Путилова И.В. Об экологической экспертизе энергетических проектов и внедрении наилучших доступных природоохранных технологий // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ). 2018;(04-06):82-94.

The paper contains general information on the environmental impact assessment of the projects in Russia in compliance with the relevant federal legislation taking into account changes and additions. The paper describes the main types of environmental expertise applied in Russia, and the main objects of compulsory state ecological expertise in power engineering of the federal level including first of all gas, oil and coal-fired power plants. We have analyzed the current situation related to the tightening of the Russian environmental legislation and the corresponding impact of scientific and technical environmental expertise on the BAT implementation. The paper lists the chief reasons for a lack of the independent scientific environmental assessment of energy projects. At the same time, we note that a special role should be assigned to higher educational institutions and research institutes with scientific staff being professionals in various energy issues. Based on 20 years' experience of the Centre for Science and Education "Ecology of Power Engineering" of the Moscow Power Engineering Institute, we have considered the issue of ecological training of personnel from energy holding and companies. The authors' views on the expertise on management of wastes (coal ash) from thermal and electric energy production are considered, taking into account the legal and normative-technical documents. The paper presents a block diagram of the prospective coal ash handling system of thermal power plants and the modernized structural scheme of the prospective ash and slag removal system of TPPs. The block diagram provides the possibility of maximum collection and shipment of dry ash as well as environmentally acceptable ways of storing the unclaimed dry ash. The paper describes the examples of the implementation of the ash handling modernization projects at State District Power Plants with different levels of expertise compliance with the current trends in the development of ash handling systems using the best available technologies in the power engineering.

Keywords: environmental expertise; the best available technologies; project expertise; scientific expertise; environmental protection; ecology of power engineering; coal ash handling.



Viacheslav Yakovlevich
Putilov
Viacheslav Putilov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, ведущий научно-образовательным центром «Экология энергетики» Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт» (НОЦ «Экология энергетики» МЭИ); академик РАПЭ; член секции «Энергосберегающие и экологические проблемы энергетики» Научно-технического совета Единой энергетической системы России (с 1987 г.).

Награды: дипломы ВДНХ/ВВЦ, бронзовая медаль ВДНХ СССР в 1987 г.; медаль «В память 850-летия Москвы»; лауреат IV Национальной экологической премии России за 2007 г.; диплом Минобрнауки России в 2007 г.; лауреат Польской награды в области решения проблемы золошлаков энергетики «Phoenix 2009».

Образование: Московский энергетический институт (1972 г.); Московский институт управления (1982 г.).

Область научных интересов: природоохранные технологии в энергетике; проблема обращения с золошлаками тепловых электростанций; повышение квалификации и профессиональная переподготовка специалистов энергопредприятий по направлениям «Теплоэнергетика и теплотехника» и «Электроэнергетика и электротехника»; информационное обеспечение природоохранной деятельности энергопредприятий ТЭК, ЖКХ и других отраслей экономики.

Публикации: более 160, включая монографии, авторские свидетельства и патенты РФ, учебники, учебные и практические пособия, отраслевые руководящие документы.

h-index: 4

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Head of the Center for Science and Education "Ecology of Power Engineering" of MPEI; Academician of the Russian Academy of Industrial Ecology (RAIE); Member of the Section "Energy Saving and Ecological Problems of Power Engineering"; Scientific and Technical Council of the Russian Energy System since 1987.

Awards: diplomas of VDNH, a Bronze Medal of VDNH of USSR in 1987; Medal "In Memory of the 850th Anniversary of Moscow"; Laureate of IV National Ecological Award for 2007; diploma of the Ministry of Education and Science of Russia for 2007; Laureate of the Polish Award on solution of the coal ash handling problem.

Education: Moscow Power Engineering Institute, 1972; Moscow Institute of Management, 1982.

Research interests: nature protection technologies in power engineering; coal ash handling; professional development and retraining of specialists of power utilities in the field of thermal power engineering and electric power engineering; information support of nature protection activity of power utilities of the fuel and energy complex; housing and communal services and other branches of economy.

Publications: more than 160 including monographs, certificates and patents of the Russian Federation, textbooks, tutorials, manuals and branch guidelines.



Ирина Вячеславовна
Путилова
Irina Putilova

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, заместитель заведующего научно-образовательным Центром «Экология энергетики» (НОЦ «Экология энергетики» МЭИ), член редакционной коллегии от России электронного журнала “Coal Combustion and Gasification Products” (www.coalcgp-journal.org).

Награды и премии: обладатель гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов вузов Минобразования России в 2003 г., обладатель гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых 2005–2006 гг.; победитель конкурса «Мой первый грант» Российского фонда фундаментальных исследований, 2012 г.

Образование: Московский энергетический институт (2001).

Область научных исследований: природоохранные законодательство и технологии в энергетике, проблема обращения с золошлаками энергетики; информационное обеспечение природоохранной деятельности энергопредприятий ТЭК, ЖКХ и других отраслей экономики; повышение квалификации и профессиональная переподготовка специалистов энергопредприятий по направлениям «Теплоэнергетика и теплотехника» и «Электроэнергетика и электротехника».

Публикации: более 80.

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Deputy Head of the Centre for Science and Education “Ecology of Power Engineering” of MPEI, Member of the Editorial board from Russia of the Electronic Journal “Coal Combustion and Gasification Products” (www.coalcgp-journal.org).

Awards: holder of the grant supporting the researches of postgraduates of high schools of the Russian Ministry of Education and Science for 2003, winner of the Russian President’s grant for state support of the young Russian scientists for 2005–2006; winner of the tender “My First Grant”, Russian Foundation for Basic Research, 2012.

Education: Moscow Power Engineering Institute, 2001.

Research interests: environmental protection legislation and technologies in power engineering, coal ash handling; information support of nature protection activity of power utilities of the fuel and energy complex, housing and communal services and other branches of economy; professional development and re-training of specialists of power utilities on Thermal Power Engineering and Electric Power Engineering.

Publications: more than 80.

Введение

Согласно Энергетической стратегии России на период до 2030 г. [1], главными ориентирами долгосрочной государственной энергетической политики являются:

- энергетическая безопасность;
- энергетическая эффективность экономики;
- бюджетная эффективность энергетики;
- экологическая безопасность энергетики.

Важную роль при реализации этой стратегии должна играть инновационная научно-техническая политика, которую невозможно проводить с положительными результатами без выполнения внешней квалифицированной экспертизы технических решений в области охраны окружающей среды.

Эффективное внедрение наилучших доступных природоохранных технологий (НДПТ) в энергетику России и реальное соблюдение энергопредприятиями и энергокомпаниями в практической деятельности природоохранного законодательства, включая «О внесении изменений в Федеральный закон “Об охране окружающей среды” и отдельные законодательные акты Российской Федерации» [2], также невозможны без проведения внешней экологической экспертизы энергетических проектов.

Авторы статьи считают необходимым привлечение авторитетных специалистов международного уровня из научно-образовательных и научно-исследовательских учреждений для проведения независимой внешней научно-технической экспертизы на всех стадиях жизненного цикла проектов в целях эффективной реализации Энергетической стратегии России с учётом внедрения НДТ.

Список обозначений	
<u>Аббревиатуры</u>	
ГЗШУ	Гидрозолошлакоудаление
ГРЭС	Государственная районная электрическая станция
ЗШУ	Золошлакоудаление
МЭИ	Московский энергетический институт
НОЦ «Экология энергетики»	Научно-образовательный центр «Экология энергетики»
НДПТ	Наилучшие доступные природоохранные технологии
НДТ	Наилучшие доступные технологии
ОГК-2	Оптовая генерирующая компания №2
ПАО	Публичное акционерное общество

Продолжение списка обозначений

РД	Руководящий документ
ТЭС	Тепловая электрическая станция
ТЭЦ	Теплоэлектроцентраль

Теоретическая часть

Общие сведения об экологической экспертизе проектов

Согласно [2], в России существуют два основных вида экологической экспертизы, которые различаются субъектами инициативы и исполнительных работ:

- государственная экспертиза, которую инициируют органы власти и проводят специализированные государственные институты и отделы;
- общественная экспертиза, которую инициируют общественные организации или органы местного самоуправления.

В соответствии с [3] государственная экологическая экспертиза является правовой мерой обеспечения выполнения экологических требований при принятии экологически значимых решений, а общественная экологическая экспертиза – средством вовлечения заинтересованной общественности в механизм принятия экологически значимых решений.

Кроме перечисленных, существуют и другие виды экологической экспертизы [4]: 1) ведомственная (отраслевая); 2) научная (научно-техническая); 3) коммерческая.

Ведомственная экспертиза считается наиболее важной, поскольку доказывает экологическую безопасность проекта или фиксирует степень экологической опасности. Данные исследования чаще других принимаются во внимание при проведении государственной экспертизы [4].

Научная (научно-техническая) и коммерческая экспертизы приобретают правовой статус либо при включении в общественную экологическую экспертизу, либо при использовании ее заключений при проведении государственной экологической экспертизы.

Согласно [5], объектами обязательной государственной экологической экспертизы федерального уровня в энергетике являются:

- проектная документация, в том числе на строительство и реконструкцию, объектов, используемых для размещения и /или обезвреживания отходов I–V классов опасности, а также проекты по выводу из эксплуатации указанных объектов, проекты рекультивации земель, нарушенных при размещении отходов I–V классов опасности, и земель, используемых, но не предназначенных для размещения отходов I–V классов опасности;
- проектная документация объектов капитального строительства, относящихся в соответствии с законодательством в области охраны окружающей среды к объектам I категории, за исключением случаев, если такая проектная документация входит в

состав материалов обоснования лицензий в соответствии с подпунктом 4 ст. 11 (вступает в силу с 01.01.2019).

К I категории относятся объекты, оказывающие значительное негативное воздействие на окружающую среду и требующие обязательного применения НДТ. В энергетической отрасли такие объекты осуществляют хозяйственную деятельность по обеспечению электрической энергией, газом и паром потребителей посредством оборудования с установленной электрической мощностью 250 МВт и более (при потреблении в качестве основного твердого и /или жидкого топлива) или с установленной электрической мощностью 500 МВт и более (при потреблении в качестве основного газообразного топлива) [5].

Экспертами государственной экологической экспертизы могут быть как штатные, так и внештатные сотрудники Росприроднадзора [6]. При этом к государственной экспертизе может относиться научная (научно-техническая) экспертиза, которая также может иметь статус и общественной, и специальной экспертизы. «Научная и научно-техническая экспертиза – деятельность, связанная с организацией проведения исследований, анализом и оценкой объектов экспертизы, подготовкой и оформлением экспертных заключений относительно этих объектов, необходимых для обоснования принятия общественно значимых решений. Научная и научно-техническая экспертиза является одним из видов научно-исследовательской деятельности. Экспертное заключение и другие результаты, полученные в ходе проведения научной и научно-технической экспертизы, относятся к результатам научно-технической деятельности...» [6].

Для того чтобы не приходилось устранять последствия экологически необоснованных технических решений, государству необходимы специальные инструменты, прежде всего, как полагают авторы статьи [7], хорошо зарекомендовавшие себя превентивные инструменты, такие как стратегическая экологическая оценка (СЭО), оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС) и экологическая экспертиза проектов. Согласно материалам [8], СЭО – один из ключевых международных инструментов охраны окружающей среды (реализуется более чем в 50 странах) – повышает качество планирования и принятия решений в плане учета и интеграции экологических приоритетов. Ожидается, что в России в ближайшее время будет разработана правовая база для проведения СЭО, что актуально в связи с принятием Федерального закона «О стратегическом планировании в Российской Федерации» [9], который регламентирует создание отраслевых, в том числе в энер-



гетике, документов стратегического планирования. Следует отметить, что в 2016–2017 гг. был выполнен пилотный проект по СЭО «Комплексной программы социально-экономического развития Новокузнецкого муниципального района до 2025 г.» в Кемеровской области [10].

На сегодняшний день в Российской Федерации экологическая оценка проектов включает в себя два основных элемента: ОВОС и экологическую экспертизу. В отличие от экологической экспертизы, которая проводится независимым государственным органом, ОВОС проводит сам заказчик или физическое (юридическое) лицо, которому заказчик предоставил право на проведение работ по оценке воздействия на окружающую среду.

О влиянии научно-технической экологической экспертизы на внедрение НДТ в энергетику России

В 2016 г. вступило в силу новое природоохранное законодательство с последующим повышением ответственности за загрязнение окружающей среды к 2020 г. Самым масштабным законодательным актом в области охраны окружающей среды с момента принятия Федерального закона «Об охране окружающей среды» в 2002 г. [11] стал Федеральный закон «О внесении изменений в Федеральный закон “Об охране окружающей среды” и отдельные законодательные акты Российской Федерации» 2014 г. [12]. Ключевым аспектом всего природоохранного законодательства является внедрение НДТ при ведении хозяйственной деятельности юридическими и физическими лицами. Данный ФЗ содержит положения, касающиеся широкого круга вопросов государственного регулирования природоохранной деятельности: реформирование природоохранного нормирования вообще и внедрение НДТ и комплексных экологических разрешений в частности; категорирование объектов хозяйственной и иной деятельности в зависимости от уровня негативного воздействия на окружающую среду и соответствующая дифференциация обязательных экологических требований к этим объектам; введение единой государственной системы учета объектов хозяйственной и иной деятельности; законодательное регулирование платы за негативное воздействие на окружающую среду; создание системы экономического стимулирования при осуществлении природоохранных мероприятий [12].

По мнению авторов данной статьи, ужесточение природоохранного законодательства и особенно резкий рост экологических платежей будут способствовать более ясному пониманию руководителями энергокомпаний необходимости проведения внешней независимой научной экспертизы технических решений в области охраны окружающей среды. Это связано с тем, что для получения максимально объективной экспертной оценки энергетических проектов требуется научная экспертиза действительно неаффилированными и независимыми организациями на всех этапах их осуществления, начиная с разработки основ-

ных технических решений (ОТР) и/или технических заданий (ТЗ). При этом стоит особо отметить, что к научной экспертизе необходимо привлекать авторитетных специалистов из профильных государственных научно-образовательных и научных организаций, которые активно занимаются исследованиями и разработками по внедрению НДТ в энергетике и дорожат своей репутацией в научно-техническом сообществе (создание новых научных экспертных организаций в дополнение к существующим не предполагается). Целью экспертизы, которую заказывают энергокомпании, должно стать получение объективной оценки проекта на любой стадии его осуществления.

Внешняя реально независимая научная экологическая экспертиза энергетических проектов проводится редко вследствие следующих причин:

- переоценка заказчиками собственной квалификации в области экологии энергетики;
- незначительная доля экологических платежей в структуре себестоимости энергетического производства;
- недооценка или игнорирование заказчиками возможных эколого-экономических последствий реализации планируемого проекта;
- желание заказчика получить заранее определенный результат экспертизы по уже полностью разработанному проекту независимо от его эколого-экономического содержания.

В настоящее время привлечение внешних экспертов для экспертизы проектов некоторыми энергокомпаниями носит нерегулярный и несистемный характер, часто только если существует необходимость получения псевдонезависимого положительного экспертного заключения от отраслевых организаций или иных явно или косвенно аффилированных организаций на проект с серьезными экологическими недоработками при его продвижении в органах исполнительной власти. Более редкие случаи – это когда при проведении конкурсных процедур привлекают внешних реально независимых экспертов из государственных научно-образовательных или научных организаций к оценке технико-коммерческих предложений на разработку и реализацию проектов модернизации или строительства энергетических объектов. Авторам статьи вовсе неизвестны случаи, когда внешних независимых экспертов привлекали к разработке и/или экспертизе ОТР и/или ТЗ на разработку проектов модернизации или строительства энергетических объектов.

О качестве внешней независимой научной экспертизы или ее фактическом отсутствии можно судить, в том числе, по результатам сопоставительного анализа эколого-экономических показателей ТЭС в России и промышленно развитых странах мирового сообщества. Сложившаяся практика использования заказчиком аффилированных организаций для проведения отраслевой (ведомственной) экспертизы с целью формулирования необходимых заказчику выводов об энергетическом проекте, независимо от его



технического совершенства и эколого-экономических показателей, не только препятствует внедрению НДТ, но и подрывает экономику России, поскольку стоимость экологической экспертизы проектов несопоставимо мала по сравнению с последствиями от внедрения экономически неэффективных и экологически неприемлемых технологий.

О роли и месте университетов и НИИ в научной экологической экспертизе энергетических проектов

Согласно ФЗ [2], государственной экспертизе подлежат проектная и предпроектная документация. Однако государство не в состоянии содержать целую армию реально квалифицированных независимых экспертов, которые будут работать лишь периодически, по всем вопросам производственной деятельности предприятий всех отраслей экономики. Наилучшим решением этой проблемы представляется привлечение к экспертизе сотрудников профильных университетов, научно-исследовательских, проектных и других специализированных организаций. Повышение уровня объективности экспертной оценки можно обеспечить за счет получения и сопоставления экспертных заключений, как минимум от двух экспертных организаций. Если экспертные заключения этих организаций будут существенно различаться, следует получить третье заключение и провести открытое обсуждение проекта и всех экспертных заключений представителями заказчика проекта, авторами проекта и экспертами. Такая процедура позволит не только лучше разобраться в ключевых вопросах экспертируемого проекта, но и существенно снизить риск принятия ошибочного решения.

Необходимо отметить, что на интернет-сайтах основных управляющих энергетических компаний экологическая отчетность имеет настолько общий вид, что трудно судить о реальной экологической политике, реализуемой компанией; часто данные об экологической политике компании являются устаревшими.

О первоначальном уровне подготовки инженерно-технических работников и сотрудников производственного, планового, экономического, правового и других подразделений энергетических холдингов и компаний России в области экологии говорят результаты обязательного предварительного анкетирования слушателей программ повышения квалификации и профессиональной переподготовки (Научно-образовательный центр «Экология энергетики» МЭИ (НОЦ «Экология энергетики» МЭИ):

1) большинство слушателей совсем не знакомы с основами экологии и экологическим законодательством;

2) слушатели мало знакомы с экологической политикой, которая проводится в энергохолдингах и энергокомпаниях;

3) большинство слушателей не знает вообще или имеет весьма смутное представление о НДПТ и решениях, применяемых для улучшения экологической обстановки в зоне расположения энергообъектов;

4) проблемам экологии энергетики отводится крайне незначительное место в профессиональной деятельности сотрудников.

К сожалению, в профильных технических вузах не готовят специалистов по проектированию, монтажу, наладке, эксплуатации энергетического оборудования, а также специалистов в области экологической экспертизы энергетических проектов.

Экспериментальная часть

Об экспертизе в области отходов производства тепловой и электрической энергии

В результате сжигания твердого топлива на тепловых электрических станциях (ТЭС) образуются золошлаки, которые, в соответствии с законодательством РФ, отнесены к отходам (в некоторых странах они считаются побочными продуктами сжигания угля или ценным ресурсом). Согласно экспертной оценке, в РФ количество золошлаков в 2014 г. составило около 27 млн т, при этом в подавляющем большинстве случаев на ТЭС применяются системы гидрозолошлакоудаления, в результате существенно снижаются технико-экономические и экологические показатели ТЭС в целом. Чем на практике окажутся золошлаки ТЭС зависит от технических решений, которые принимаются при проектировании, строительстве и эксплуатации новых систем обращения с ними или при реконструкции действующих систем золошлакоудаления. Для получения максимального экономического и экологического эффекта должны привлекаться неаффилированные высококвалифицированные эксперты.

В 1993 г. авторы данной статьи в работе [13] привели блок-схему перспективной системы золошлакоудаления ТЭС (рис. 1), руководствуясь следующими принципами:

1) возможность стопроцентного сбора и отгрузки сухой золы;

2) экологически приемлемые способы складирования невогребованной части сухой золы (грануляция, заполнение горных выработок и карьеров и др.);

3) отбор и отпуск сухой золы по группам фракции с целью обеспечения возможности применения максимально широкого спектра технологий по переработке золошлаков.



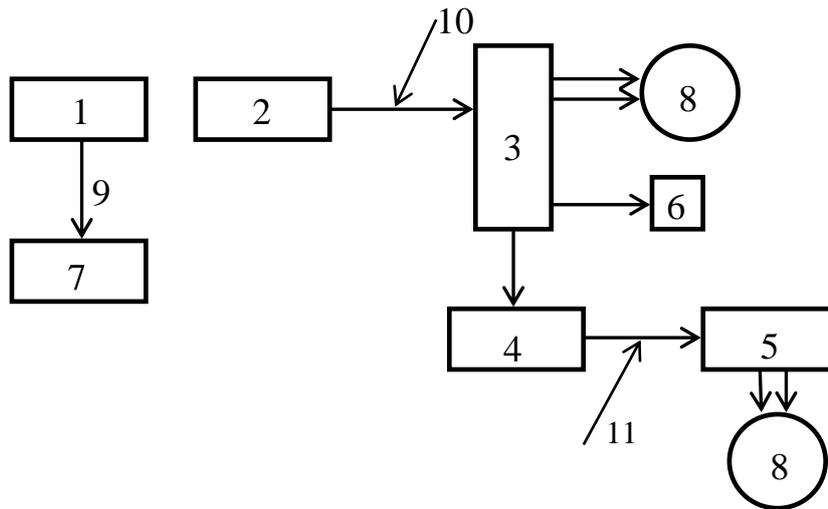


Рис. 1 – Блок-схема перспективной системы ЗШУ: 1 – главный корпус; 2 – цех электрофильтров; 3 – силосный склад с пофракционной аккумуляцией и отпуском сухой золы; 4 – установка по грануляции золы; 5 – склад безобжигового гравия; 6 – производство товарной продукции с использованием золы; 7 – производство по переработке и отпуску шлака; 8 – отгрузка потребителям; 9 – шлак; 10 – пневмосолопроводы; 11 – невостребованная зола

Fig. 1 – A block diagram of the prospective coal ash handling system:

1 – main building; 2 – electrostatic precipitation department; 3 – silo with fractional accumulation and dry ash discharge; 4 – ash granulation plant; 5 – unburned gravel storage; 6 – production of the ash products; 7 – bottom ash processing and discharge plant; 8 – discharge to consumers; 9 – bottom ash; 10 – pneumatic ash pipelines; 11 – unclaimed ash part

В [12] приведена модернизированная структурная схема перспективной системы ЗШУ (рис. 2).

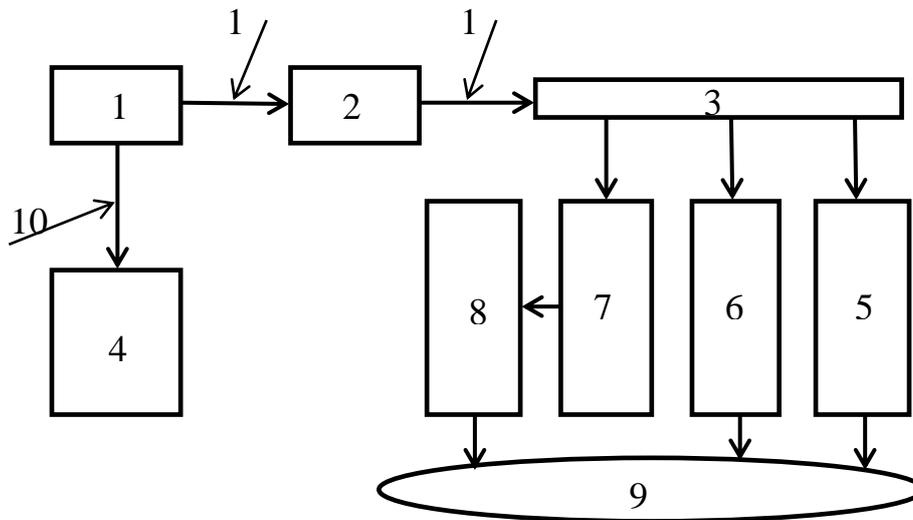


Рис. 2 – Модернизированная блок-схема перспективной системы обращения с золошлаками на ТЭС: 1 – главный корпус; 2 – цех электрофильтров; 3 – установка отгрузки сухой золы; 4 – установка отгрузки сухого шлака; 5 – узел отгрузки сухой золы по группам фракций; 6 – цех производства товарной продукции с использованием золы; 7 – цех производства зольного гравия или другого промпродукта неглубокой переработки; 8 – хранилище зольного гравия или другого промпродукта неглубокой переработки; 9 – отгрузка потребителям; 10 – пневмотранспорт шлака; 11 – запылённые газы; 12 – пневмосолопровод

Fig. 2 – The modernized block diagram of the prospective coal ash handling system:

1 – main building; 2 – electrostatic precipitation department; 3 – dry ash discharge unit 4 – dry ash discharge plant; 5 – dry ash discharge unit by fractions; 6 – ash products manufacturing shop; 7 – manufacturing shop for ash gravel or other intermediate products output; 8 – storage for ash gravel or other intermediate products; 9 – discharge to consumers; 10 – pneumatic conveying of bottom ash; 11 – dusty gas; 12 – pneumatic ash pipeline

К сожалению, при строительстве новых или реконструкции действующих систем золошлакоудаления ТЭС данные перспективные схемы игнорируются.

Кроме того, в период с 1996 г. по 2001 г. сотрудниками ведущих организаций энергетики (под руководством Информационно-аналитического центра «Экология энергетики» МЭИ) было разработано 3 отраслевых руководящих документа в области обращения с золошлаками ТЭС [14–16], в которых содержатся основные положения и принципы создания перспективных систем золошлакоудаления. Однако и эти нормативные документы далеко не всеми заказчиками и проектными организациями в практической деятельности используются при проектировании новых и модернизации действующих систем золошлакоудаления ТЭС.

Авторы данной статьи уверены, что технологии в области обращения с золошлаками на ТЭС нужно рассматривать комплексно, имея в виду всю систему обращения с побочными продуктами сжигания угля на ТЭС, при этом интегральным критерием оценки эффективности реализации технологии является стоимость обращения с одной тонной золошлаков, а все остальные оценки являются вспомогательными. Поскольку отдельного учета расходов и доходов на обращение с золошлаками на ТЭС не ведется, то, соответственно, не проводится анализа расходов и доходов с целью снижения себестоимости обращения с одной тонной золошлаков.

Некоторые примеры реализации энергетических проектов без качественной экспертизы

Реконструкция системы ЗШУ Троицкой ГРЭС. Система сухого золоудаления на Троицкой ГРЭС была установлена на энергоблоке № 7 (300 МВт), который был выведен из эксплуатации в 2014 г. Следует отметить, что под «сухими» технологиями обращения с золошлаками понимаются такие технологии, при использовании которых вода не применяется в качестве транспортирующей среды.

В настоящее время золошлаки Троицкой ГРЭС посредством системы гидрозолошлакоудаления (ГЗШУ) транспортируются и размещаются на гидрозолошлакоотвале на территории Республики Казахстан. В техническом задании на разработку концептуального проекта по реконструкции системы золошлакоудаления филиала ПАО ОГК-2 «Троицкая ГРЭС» на базе технологий сухого золошлакоудаления было записано: «Для сохранения схемы резервирования предусмотреть возможность выгрузки золы в каналы гидрозолоудаления» [13], то есть существовавшая система ГЗШУ осталась в качестве аварийной. При невозможности и/или нецелесообразности реконструкции системы удаления шлаков из-под холодной воронки котлов, предусмотрено удаление шлаков с помощью существующей системы ГЗШУ на аварийный золоотвал. Таким образом, после реконструкции параллельно эксплуатируются две системы золошлакоудаления – мокрая и сухая – и два золоотвала, что неизбежно ведет к существенному увеличению эксплуатационных издержек, связанных

с обращением с золошлаками на ТЭС, и еще большему экологическому ущербу окружающей среде и жителям, проживающим на селитебной территории. Если переход на безводные технологии в системе ЗШУ не будет до конца осуществлен, то система золошлакоудаления так и останется пунктом сброса промышленных (замазученных, замасленных и др.) и поверхностных сточных вод ТЭС.

В качестве подтверждения можно вспомнить об экологической ситуации, которая сложилась в Троицком районе весной 2013 г. До 2012 г. зола Троицкой ГРЭС складировалась на территории Казахстана, однако после 2012 г., ввиду истечения срока действия межгосударственного соглашения, золошлаки стали размещать в резервной емкости Бобровского золоотвала в Троицком районе. В связи с весенним паводком 2013 г. золоотвал был переполнен, и вода через отводящий канал пошла в реку Уй, которая является источником питьевой воды. О данном экологическом бедствии стало известно после массового мора рыбы в реке. В ходе доследственной проверки было установлено, что загрязнение водоема произошло в результате переполнения собственного резервуара для отходов Троицкой ГРЭС – Бобровского золоотвала. По факту загрязнения реки было возбуждено уголовное дело (часть 2 статьи 250 Уголовного кодекса РФ). Ущерб, причиненный водоему вследствие утечки золы из резервуара, составил 212 тыс. 412 руб. Прокурор района обратился с иском заявлением в суд, потребовав от «ОГК-2» компенсировать вред, нанесенный окружающей среде [17].

Об установках сероочистки на Троицкой ГРЭС. На Троицкой ГРЭС завершено строительство пылеугольного энергоблока мощностью 660 МВт (энергоблок № 10). Новый энергоблок оснащен системой сухого золоудаления и современным газоочистным оборудованием с улавливающей способностью свыше 99 %. Проектом строительства предусмотрена установка очистки дымовых газов от серы, что позволит получить побочный продукт производства в виде строительного гипса в количестве более 20 тыс. т/год [18]. Согласно [19], для очистки дымовых газов от серы на новом энергоблоке применяется метод мокрой известняковой сероочистки. По гарантийным показателям они должны обеспечивать концентрацию SO_2 на выходе не более 200 мг/м^3 .

При этом энергоблок № 10 спроектирован на сжигание в качестве основного Кузнецкого угля марки Д и ДГ [20], которые являются малосернистыми – сернистость составляет $0,3 \div 0,5 \%$. Согласно [21], мокрая известняковая сероочистка эффективно и экономично работает при полных нагрузках энергоблоков большой мощности, сжигающих топливо с приведенной сернистостью $0,15 \%$ -кг/МДж и более. В случае сжигания Кузнецких углей марок Д и ДГ приведенная сернистость составляет до $0,03 \%$ -кг/МДж, следовательно, внедрять



установку сероочистки уходящих газов при сжигании малосернистого угля с приведенной сернистостью в 5 раз меньше минимально требуемой по технологии мокрой известняковой сероочистки нецелесообразно и невыгодно. Согласно [22], полная стоимость установки мокрой известняковой сероочистки составляет около 15 % стоимости энергоблока, оборудованного подобной системой. Эксплуатационные расходы электроэнергии на установку сероочистки при этом составляют около 2 % мощности энергоблока. Кроме того, необходимо также решить вопрос об утилизации образовавшегося гипса. Таким образом, при соблюдении экологических нормативов по выбросам оксидов серы, то есть при сжигании малосернистых видов топлива с достаточно высокой калорийностью, нет необходимости в реализации подобных проектов.

Реконструкция электрофильтров Рефтинской ГРЭС. Согласно [23], на Рефтинской ГРЭС в 2015 г. два энергоблока № 4 и № 5 мощностью 300 МВт каждый были оснащены рукавными фильтрами с эффективностью 99,9 %. По данным компании «Энел Россия» это позволило предотвратить выброс в атмосферу суммарно порядка 30 000 т золы в год, а вместе с введенным ранее в эксплуатацию энергоблоком № 7 – порядка 40 000 т золы в год при максимальной нагрузке. В ходе технического перевооружения энергоблоков применялись передовые технологии (многие в России впервые). Так, для обеспечения оптимальных режимов очистки дымовых газов на каждом энергоблоке мощностью 300 МВт установили рукавные фильтры, состоящие каждый из 14 600 золоулавливающих «рукавов». Для этого в общей сложности произвели демонтаж 3 000 т металлоконструкций электростатических фильтров.

Рукавные фильтры обладают рядом преимуществ: сравнительно небольшие габаритные размеры, высокая степень очистки дымовых газов, эффективное улавливание высокоомной золы экибастузских углей и др. Однако у данных фильтров имеются и существенные недостатки: высокие эксплуатационные затраты на обеспечение заявленной проектной эффективности работы рукавных фильтров, связанной с работоспособностью рукавных элементов; малый срок службы, который составляет не более 2,5 лет [24]. Согласно материалам, представленным в [24], фактический средний срок службы электрофильтров между капитальными ремонтами составляет около 8 лет, а рукавных фильтров – 2 года, то есть ремонтные компании нужно проводить в 4 раза чаще.

Следует отметить, что зола экибастузских углей является полидисперсным высокоабразивным материалом. По данным [25] коэффициент абразивности экибастузской золы составляет $8,8 \times 10^9$ (для сравнения коэффициент абразивности золы донецкого и подмосковного углей составляет $5,4 \times 10^9$), что существенно ухудшает работу тканевого фильтра. Другой серьезной проблемой является высокая концентрация золы в дымовых газах на входе в рукавный

фильтр. По этим причинам для обеспечения более продолжительного межремонтного срока эксплуатации при сохранении эффективности работы рукавных фильтров необходимо осуществлять предочистку дымовых газов в предвключенных циклонах или электрофильтрах для улавливания основной массы золы, представляющей собой крупно и среднефракционные частицы, и производить очистку фильтров от уловленной пыли как можно реже и мягче. Наиболее подходящими устройствами очистки дымовых газов от частиц золы в случае сжигания экибастузских углей являются гибридные системы «электрофильтр + рукавный фильтр». Межремонтный срок службы таких систем составляет около 5 лет [24].

После установки тканевых фильтров для очистки дымовых газов от золовых частиц на Рефтинской ГРЭС возникли следующие проблемы:

- повышение затрат, связанных с эксплуатацией рукавов;
- резкое снижение межремонтного срока эксплуатации рукавных фильтров по сравнению с электрофильтрами;
- ухудшение работы рукавных фильтров в связи с высокой абразивностью золы и высокой концентрацией золы в дымовых газах на входе в рукавный фильтр.

По расчётам авторов, затраты на собственные нужды после установки тканевых фильтров должны существенно повыситься за счет увеличения сопротивления газового тракта и затрат на замену рукавов [26].

Реконструкция системы ЗШУ Рефтинской ГРЭС. Ранее система золошлакоудаления Рефтинской ГРЭС была традиционной, гидравлической, совместной и оборотной.

Согласно [25], в 2010 г. гидрозолошлакоотвал № 1 (ГЗО) площадью около 370 га, расположенный в 2 км от ГРЭС, заполнялся с наращиванием второго и третьего ярусов. После того как ёмкость ГЗО была исчерпана, впервые в мире удалось провести рекультивацию отработанного золоотвала № 1 значительной площади с посадкой лесных насаждений усилиями ГРЭС, Сухоложского лесхоза, на территории которого находятся золоотвалы, и ученых Ботанического сада УрО РАН (тогда Института леса). Экспериментальные посадки начались в 1992 г., а в 2005 г. молодые деревца были высажены на последних 47 га рекультивированного ГЗО.

ГЗО № 2 площадью 995 га, расположенный в 4,5 км от ГРЭС, введен в эксплуатацию в 1974 г. Первоначальная ёмкость была исчерпана в 1985 г., и последующее заполнение ГЗО № 2 производилось при его поярусном наращивании дополнительными тремя ярусами. Дальнейшая эксплуатация ГЗО № 2, после заполнения емкости третьего яруса наращивания, в гидравлическом режиме запрещена по условиям устойчивости дамб обвалования.



В результате проведения экспертной оценки было рассмотрено два основных варианта организации золошлакоудаления (ЗШУ) после 2010 г. [27].

1. Остается и расширяется действующая система гидрозолошлакоудаления (ГЗУ).
2. Создается система с удалением и отгрузкой золы и шлака в сухом виде и размещением нево-

вованной их части на сухом золошлакохранилище (ЗШХ) экологически приемлемыми технологиями.

При оценке технико-экономических и экологических показателей второго варианта рассматривались «сухие» технологии удаления и складирования золошлаков.

В таблице представлены основные показатели ГЗУ и «сухой» системы ЗШУ.

Основные показатели гидравлической и сухой систем ЗШУ

Таблица

The main indicators of the wet and dry ash handling systems

Table

Показатели	ГЗУ	Сухое ЗШУ
Площадь для расширения золоотвала, га	456,0	—*
Общая вместимость золоотвала, млн м ³	137,2	185,3
Срок заполнения золоотвала, лет	20,6	36,0
Длина ограждающих дамб, км	49,4	—
Объем камня для строительства дамб, тыс. м ³	4660,0	—
Стоимость дамбы (без НДС), млн долл. США	269,0	—
Оценка стоимости вариантов системы ЗШУ (без НДС), млн долл. США	448,0	241,0
Срок окупаемости инвестиционного проекта	Никогда	В зависимости от объема реализации золошлаков

* – для строительства сухого золоотвала используются заполненные карты ГЗО

Проектные последствия внедрения сухой системы золошлакоудаления:

- улучшение экологической обстановки в районе размещения электростанции;
- отсутствие необходимости расширения золоотвала и сохранение 465 га леса;
- снижение водопотребления электростанцией в целом;
- увеличение срока заполнения золоотвала в 1,8 раза;
- снижение себестоимости производства электроэнергии;
- увеличение объема реализации золошлаков.

Основные результаты модернизации системы ЗШУ Рефтинской ГРЭС [26]:

- существующая система гидравлического удаления золы и шлака сохраняется в качестве резервной;
- остается система гидравлического удаления шлака, которая должна работать параллельно с системой сухого золоудаления;
- частично создана система сухого золоудаления от бункеров электрофильтров энергоблоков, пневмотранспорта ее до силосного склада, частичная отгрузка сухой золы потребителям и складирование невостребованной части сухой золы на сухом ЗШХ;
- удорожание стоимости обращения с золошлаками в целом по ГРЭС;
- удорожание себестоимости производства электроэнергии;
- повышенное электро- и водопотребление электростанцией в целом по сравнению с полностью «сухими» технологиями обращения с золошлаками, но с

уменьшением расхода воды и электроэнергии на систему ЗШУ по сравнению с ГЗУ;

По данным авторов [25] в результате модернизации системы ЗШУ Рефтинской ГРЭС с переходом на сухую технологию удаления золы был получен следующий эффект:

- расход технической воды уменьшился примерно в 3 раза;
- осветленная вода подается только на каналы в котельном отделении для удаления шлака;
- расход электроэнергии в системе золоудаления уменьшился примерно в 3 раза.

Однако на Рефтинской ГРЭС сохранили существующую систему гидравлического удаления золы и шлака в качестве аварийной и для удаления шлака в дополнение к создаваемой системе сухого золоудаления. Такой подход ведет к удорожанию обращения с золошлаками, дальнейшей деградации окружающей среды и снижению технико-экономических показателей ГЭС в целом по сравнению с полностью безводными технологиями обращения с золошлаками.

Заключение

В связи с повышением требований природоохранного законодательства в совокупности с необходимостью внедрения НДТ в различных отраслях экономики России резко возрастает экономическая и экологическая ответственность руководства энергокомпаний за принятые основные технические решения при разработке и реализации проектов строительства новых и модернизации эксплуатируемых объектов энергетики. В соответствии с этим роль не-



зависимой научно-технической экологической экспертизы в принятии экономических и экологических решений при строительстве и модернизации таких энергообъектов, а также во внедрении НДТ в энергетику России резко возрастает.

Для эффективной реализации энергетических проектов с внедрением НДТ в энергетическую отрасль необходимо проводить независимую внешнюю научно-техническую экспертизу на всех стадиях жизненного цикла проектов, начиная с разработки основных технических решений по модернизации действующих и строительству новых энергообъектов и заканчивая выводом этих объектов из эксплуатации.

В качестве внешних независимых экспертов энергетических проектов представляется наиболее целесообразным привлекать авторитетных специалистов международного уровня из научно-образовательных и научно-исследовательских учреждений.

Список литературы

[1] Сайт министерства энергетики РФ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> – (Дата обращения 08.07.2016).

[2] Федеральный закон от 23.11.1995 N 174-ФЗ (ред. от 28.12.2017) «Об экологической экспертизе» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2018).

[3] Виды экологической экспертизы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ecolexpert/UMP/text/g1_2.html – (Дата обращения 08.07.2016).

[4] Федерация судебных экспертов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sud-expertiza.ru/tipovydy-i-subekty-ekologicheskoy-ekspertizy/> – (Дата обращения 08.07.2016).

[5] Московская эколого-юридическая служба [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--11ak9ae.xn--p1ai/pr-nvos.html> – (Дата обращения 08.07.2016).

[6] Модельный закон «О научной и научно-технической экспертизе». Принят на двадцать втором пленарном заседании Межпарламентской Ассамблеи государств-участников СНГ (постановление № 22-17 от 15 ноября 2003 года).

[7] Begak, M. Best Available Techniques as Environmental Safety enhancement instruments [Text] / M. Begak [et al.] // CBU International Conference on Innovation, Technology Transfer and Education. – Prague, Czech Republic. – March 25–27, 2015.

[8] Практическое пособие по организации и проведению стратегической экологической оценки в отраслях энергетического сектора России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://new.wwf.ru/upload/iblock/d85/wwf_seo.pdf – (Дата обращения 08.07.2016).

[9] Федеральный закон от 28 июня 2014 г. № 172-ФЗ «О стратегическом планировании в Российской Федерации» (с изменениями и дополнениями).

[10] Материалы стратегической экологической оценки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ineca.ru/?dr=about/news/2017/11/24&pg=01> – (Дата обращения 08.07.2016).

[11] Путилов, В.Я. «Основы экологии и природоохранной деятельности в энергетике»: Учеб. пособие / Путилов В.Я., Путилова И.В. – Москва, РИО НИУ «МЭИ», 2018. – 112 с.

[12] Путилов, В.Я. Концепция системы золошлакоудаления экологически чистой ТЭС на экибастузских каменных углях [Текст] / В.Я. Путилов, С.В. Бурмакин, В.Я. Сизых // Электрические станции. – 1993. – № 7. – С. 37–40.

[13] Путилов, В.Я. Золошлакоудаление ТЭС и котельных / В.Я. Путилов, К.П. Боричев, А.В. Орлов // в Экология энергетики: Учеб. пособие / Под общей ред. В.Я. Путилова. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – С. 305–345.

[14] РД 34.27.109-96. Методические указания по проектированию систем пневмоудаления золы от котлоагрегатов, установок отпуска сухой золы потребителям и отгрузки ее на насыпные золоотвалы / Б.Л. Вишня, В.Я. Путилов. – Екатеринбург: АО «Уралтехэнерго», 1997. – 170 с.

[15] РД 34.02.103-98. Методика оценки технико-экономических показателей систем золошлакоудаления ТЭС с учетом экологических требований / В.Я. Путилов [и др.]. – М.: НТФ «Энергопрогресс», 1998. – 79 с.

[16] РД 153-34.1.-27.512-2001. Методические указания по расчету и рекомендации по снижению абразивного износа пневмотранспортных трубопроводов систем пылеприготовления и золошлакоудаления ТЭС / В.Я. Путилов [и др.]. – М.: МЭИ, 2001. – 20 с.

[17] Данные РИА «Новый день» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://urfo.org/chel/521738.html> – (Дата обращения 25.11.2016).

[18] Сайт компании ПАО «ОГК-2» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ogk2.ru/rus/investment/objects/psu_660_territoriya_troitskoy_gres.php – (Дата обращения 25.11.2016).

[19] Брагина, О.Н. Разработка ОАО «ВТИ» атмосферных технологий для ТЭС / О.Н. Брагина, А.М. Зыков, И.Н. Шмиголь // Сборник докладов Пятой международной конференции «Пылегазоочистка-2012». – 25–26 сентября 2012 г. – С. 129–131.

[20] Данные Регионального информационно-аналитического независимого агентства «Уралпресс-информ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://uralpress.ru/reviews/mihail-zaycev-novyuy-energoblok-troickoy-gres-budet-pushchen-v-avguste-2015-goda> – (Дата обращения 29.11.2016).

[21] Снижение выбросов оксидов серы. Шмиголь И.Н. в книге: Современные природоохранные технологии в электроэнергетике: Информационный сборник / под общей ред. В.Я. Путилова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – С. 58–77.

[22] Научная библиотека открытого доступа «Киберленинка» [Электронный ресурс]. – Режим досту-



па: <http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-dymovyh-gazov-ot-oksidov-sery> – (Дата обращения 06.12.2016).

[23] Сайт компании ПАО «Энел Россия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.enel.ru/power_plants/map/reftinskaya_power_plant/reconstruction_of_300_mw/ – (Дата обращения 01.12.2016).

[24] Сайт экологического холдинга «Кондор Эко – СФ НИИОГАЗ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kondor-eco.ru/main/stat14.htm> – (Дата обращения 01.12.2016).

[25] Гавлитин, Н.В. Экологически приемлемые технологии золошлакоудаления на примере Рефтинской ГРЭС ОАО «Энел ОГК-5» [Текст] / Н.В. Гавлитин, Ю.В. Коломиец // Матер. IV Межд. научн. практ. семинара «Золошлаки ТЭС – удаление, транспорт, переработка, складирование». Москва, 19–20 апреля 2012 г. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012. – С. 55–58.

[26] Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://old.gost.ru/wps/wcm/connect/e7a9078043db0e39914fd567c7308a4d/Файл_16.1.pdf?MOD=AJPERES – (Дата обращения: 01.12.2016).

[27] Путилов, В.Я. Ключевые вопросы решения проблемы обращения с золошлаками энергетики в России [Текст] / В.Я. Путилов, И.В. Путилова, Е.А. Маликова // Материалы V межд. конф. «Золошлаки ТЭС – удаление, транспорт, переработка, складирование». Москва, 24–25 апреля 2014 г. – М.: Полиграфический центр МЭИ. – С. 58–63.

References

[1] Web site of the Ministry of Energy (Sait ministerstva energetiki RF). Available on: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> (08.07.2016) (in Russ.).

[2] Federal Law on the Ecological Expertise (Federal'nyi zakon ot 23.11.1995 N 174-FZ (red. ot 28.12.2017) "Ob ekologicheskoj ekspertize" (s izm. i dop., vstup. v silu s 01.01.2018) (in Russ.).

[3] Federation of the forensic experts (Vidy jekologicheskoy jekspertizy). Available on: https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ecolexpert/UMP/text/g1_2.html (08.07.2016) (in Russ.).

[4] Federation of the forensic experts (Federacija sudebnyh jekspertov). Available on: <http://sud-expertiza.ru/typy-vidy-i-subekty-ekologicheskoy-ekspertizy/> (08.07.2016) (in Russ.).

[5] Moscow ecological and legal service (Moskovskaja Jekologo-Juridicheskaja Sluzhba). Available on: <http://xn--11ak9ae.xn--p1ai/pr-nvos.html> (08.07.2016) (in Russ.).

[6] Model Law on the Scientific and Technical Expertise (Model'nyi zakon «O nauchnoi i nauchnotekhnicheskoi ekspertize». Prinyat na dvadtsat' vtorom plenarnom zasedanii Mezhpapamentaskoi Assamblei

gosudarstv – uchastnikov SNG (postanovlenie N 22-17 ot 15 noyabrya 2003) (in Russ.).

[7] Begak M., Guseva T., Molchanova Y., Malkov A. Best Available Techniques as Environmental Safety enhancement instruments. *CBU International Conference on Innovation, Technology Transfer and Education*, March 25–27, 2015, Prague, Czech Republic (in Eng).

[8] Practical handbook on organizing and conducting strategic environmental assessment in the industries of the Russian energy sector (Prakticheskoe Posobie po organizacii i provedeniju strategicheskoy jekologicheskoy ocenki v otrasljah jenergeticheskogo sektora Rossii). Available on: https://new.wwf.ru/upload/iblock/d85/wwf_seo.pdf (08.07.2016) (in Russ.).

[9] Federal Law on the Strategic Planning in the Russian Federation (Federal'nyi zakon ot 28.06.2014 N 172-FZ "O strategicheskoy planirovanii v Rossijskoj Federacii" (s izmenenijami i dopolnenijami). Available on: <http://www.ineca.ru/?dr=about/news/2017/11/24&pg=01> (08.07.2016) (in Russ.).

[10] Materials of strategic environmental assessment (Materialy strategicheskoy jekologicheskoy ocenki). Available on: <http://www.ineca.ru/?dr=about/news/2017/11/24&pg=01> (08.07.2016) (in Russ.).

[11] Putilov V.Ya., Putilova I.V. The bases of ecology and nature protection activity in power engineering (Osnovy ekologii i prirodookhrannoij deyatel'nosti v energetike: Uchebnoe posobie). Moscow: RIO NIU "MEI" Publ., 2018 (in Russ.).

[12] Putilov V.Ya., Burmakina S.V., Sizykh V.Ya. The concept of coal ash handling of environmentally sound TPP burning Ekibastuzsky hard coal (Kontseptsiya sistemy zoloshlakoudaleniya ekologicheskoi chistoi TES na ekibastuzskikh kamennykh uglyakh). *Elektricheskie stantsii*, 1993;7:37–40 (in Russ.).

[13] Putilov V.Ya., Borichev K.P., Orlov A.V. Coal ash handling at TPPs and boiler-houses (Zoloshlakoudalenie TES i kotel'nykh). Ecology of Power Engineering: Textbook / Ed. V.Ya. Putilov. Moscow: Izdatel'stvo MEI, 2003, pp. 305–345 (in Russ.).

[14] Methodical directions for designing pneumatic ash disposal systems from boilers, plants of dry ash delivery to customers and its discharge to ash dumps (RD 34.27.109-96. Metodicheskie ukazaniya po proektirovaniyu sistem pnevmoudaleniya zoly ot kotloagregatov, ustanovok otpuska sukhoi zoly potrebitelyam i otgruzki ee na nasypnye zolootvaly) / Vishnya B.L., Putilov V.Ya. Ekaterinburg: AO "Uraltekhenergo" Publ., 1997 (in Russ.).

[15] Assessment method of technical and economic indices of ash and slag removal systems of TPPs in view of ecological requirements (RD 34.02.103-98. Metodika otsenki tekhniko-ekonomicheskikh pokazatelej sistem zoloshlakoudaleniya TES s uchetom ekologicheskikh trebovanij) / Putilov V.Ya., Avtonomov A.B., Borichev



K.P., Orlov A.V., Malikova E.A. et al. Moscow: NTF "Energoprogress", 1998 (in Russ.).

[16] Methodic directions on calculation of erosion in pipelines of pneumatic transportation plants of fuel-pulverizing and ash and slag disposal systems of TPPs (RD 153-34.1.-27.512-2001. Metodicheskie ukazaniya po raschetu i rekomendatsii po snizheniyu abrazivnogo iznosa pnevmotransportnykh truboprovodov sistem pyleprigotovleniya i zoloshlakoudaleniya TES) / Putilov V.Ya., Putilova I.V., Vishnya B.L., Borichev K.P., Malikova E.A. Moscow: MEI Publ., 2001 (in Russ.).

[17] RIA "New Day" data (Dannye RIA «Novyi den»). Available on: <https://urfo.org/chel/521738.html> (25.11.2016) (in Russ.).

[18] Web site of OGK-2 (Sait kompanii PAO «OGK-2»). Available on: http://www.ogk2.ru/rus/investment/objects/psu_660_territoriya_troitskoy_gres.php (25.11.2016) (in Russ.).

[19] Bragina O.N., Zykov A.M., Shmigol' I.N. The air protection technologies for TPPs developed by the JSC "VTI" (Razrabotka OAO «VTI» atmosfero-okhrannykh tekhnologii dlya TES). S.129 – 131. Sbornik dokladov Pyatoi mezhduna-rodnoi konferentsii «Pylegazoochitska-2012». M.: 25-26 sentyabrya 2012 g., GK Izmailovo (in Russ.).

[20] Data of the Regional Information and Analytical Independent Agency "Ural-press-inform" (Dannye Regional'nogo informatsionno-analiticheskogo nezavisimogo agentstva "Ural-press-inform"). Available on: <http://uralpress.ru/reviews/mihail-zaycev-novy-energoblok-troickoy-gres-budet-pushchen-v-avguste-2015-goda> (29.11.2016) (in Russ.).

[21] Reduction of the sulfur dioxide emissions (Snizhenie vybrosov oksidov sery. Shmigol' I.N. v knige: Sovremennye prirodookhrannye tekhnologii v elektroenergetike: Informatsionnyi sbornik) / Ed. V.Ya. Putilova. Moscow: Izdatel'skii dom MEI Publ., 2007, pp. 58–77 (in Russ.).

[22] Scientific library of the open access "Kiberleninka" (Nauchnaya biblioteka otkrytogo dostupa "Kiberleninka"). Available on: <http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-dymovyh-gazov-ot-oksidov-sery> (06.12.2016) (in Russ.).

[23] Web site of the company "Enel Russia" (Sait kompanii PAO "Enel Rossiya"). Available on: http://www.enel.ru/power_plants/map/refinskaya_power_plant/reconstruction_of_300_mw/ (01.12.2016) (in Russ.).

[24] Web site of the ecological holding "Kondor Eko – SF NIIOGAZ" (Sait ekologicheskogo kholdinga "Kondor Eko – SF NIIOGAZ"). Available on: <http://www.kondor-eco.ru/main/stat14.htm> (01.12.2016) (in Russ.).

[25] Gavlitin N.V., Kolomiets Yu.V. Environmentally sound ash handling technologies. Case study based on Reftinskaya Enel/OGK-5 power station (Russia) project (Ekologicheski priemlyemye tekhnologii zoloshlakoudaleniya na primere Reftinskoi GRES OAO «Enel OGK-5»). Mater. IV Mezhd. nauchn. prakt. seminara „Zoloshlaki TES – udalenie, transport, pererabotka, skladirovanie“. Moscow, 19-20 aprelya 2012. Moscow: Izdatel'skii dom MEI Publ., 2012, pp. 55–58 (in Russ., in Eng.).

[26] Combustion of fuel in large plants for the energy production (Szhiganie topliva na krupnykh ustanovkakh v celjah proizvodstva jenerгии). Available on: http://old.gost.ru/wps/wcm/connect/e7a9078043db0e39914fd567c7308a4d/Файл_16.1.pdf?MOD=AJPERES (in Russ.).

[27] Putilov V.Ya., Putilova I.V., Malikova E.A. Key issues of coal ash handling in Russia (Klyucheve vyprosy resheniya problemy obrashcheniya s zoloshlakami energetiki v Rossii). Materialy V mezhd. konf. „Zoloshlaki TES — udalenie, transport, pererabotka, skladirovanie“. Moscow, 24–25 April, 2014. Moscow: Poligraficheskii tsentr MEI Publ., pp. 58–63 (in Russ., in Eng.).

Транслитерация по BSI



Topics

- Advanced materials for energy storage
- Advanced materials for energy generation and transmission
- Photovoltaic and solar energy systems
- Bioenergy and biofuels
- Biomass conversion technologies
- Wind energy technology and impact on environment
- Thermal energy and building performance
- Smart grid and electric transportation
- Hydrogen energy and fuel cell technology applications
- Energy recycling systems

Веб-сайт конференции: <http://premc.org/conferences/icren-renewable-energy/>

www.science-community.org

K.P., Orlov A.V., Malikova E.A. et al. Moscow: NTF "Energoprogress", 1998 (in Russ.).

[16] Methodic directions on calculation of erosion in pipelines of pneumatic transportation plants of fuel-pulverizing and ash and slag disposal systems of TPPs (RD 153-34.1.-27.512-2001. Metodicheskie ukazaniya po raschetu i rekomendatsii po snizheniyu abrazivnogo iznosa pnevmotransportnykh truboprovodov sistem pyleprigotovleniya i zoloshlakoudaleniya TES) / Putilov V.Ya., Putilova I.V., Vishnya B.L., Borichev K.P., Malikova E.A. Moscow: MEI Publ., 2001 (in Russ.).

[17] RIA "New Day" data (Dannye RIA «Novyi den»). Available on: <https://urfo.org/chel/521738.html> (25.11.2016) (in Russ.).

[18] Web site of OGK-2 (Sait kompanii PAO «OGK-2»). Available on: http://www.ogk2.ru/rus/investment/objects/psu_660_territoriya_troitskoy_gres.php (25.11.2016) (in Russ.).

[19] Bragina O.N., Zykov A.M., Shmigol' I.N. The air protection technologies for TPPs developed by the JSC "VTI" (Razrabotka OAO «VTI» atmosfero-okhrannykh tekhnologii dlya TES). S.129 – 131. Sbornik dokladov Pyatoi mezhduna-rodnoi konferentsii «Pylegazoochitska-2012». M.: 25-26 sentyabrya 2012 g., GK Izmailovo (in Russ.).

[20] Data of the Regional Information and Analytical Independent Agency "Ural-press-inform" (Dannye Regional'nogo informatsionno-analiticheskogo nezavisimogo agentstva "Ural-press-inform"). Available on: <http://uralpress.ru/reviews/mihail-zaycev-novyiy-energoblok-troickoy-gres-budet-pushchen-v-avguste-2015-goda> (29.11.2016) (in Russ.).

[21] Reduction of the sulfur dioxide emissions (Snizhenie vybrosov oksidov sery. Shmigol' I.N. v knige: Sovremennyye prirodookhrannyye tekhnologii v elektroenergetike: Informatsionnyi sbornik) / Ed. V.Ya. Putilova. Moscow: Izdatel'skii dom MEI Publ., 2007, pp. 58–77 (in Russ.).

[22] Scientific library of the open access "Kiberleninka" (Nauchnaya biblioteka otkrytogo dostupa "Kiberleninka"). Available on: <http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-dymovyh-gazov-ot-oksidov-sery> (06.12.2016) (in Russ.).

[23] Web site of the company "Enel Russia" (Sait kompanii PAO "Enel Rossiya"). Available on: http://www.enel.ru/power_plants/map/refinskaya_power_plant/reconstruction_of_300_mw/ (01.12.2016) (in Russ.).

[24] Web site of the ecological holding "Kondor Eko – SF NIIOGAZ" (Sait ekologicheskogo kholdinga "Kondor Eko – SF NIIOGAZ"). Available on: <http://www.kondor-eco.ru/main/stat14.htm> (01.12.2016) (in Russ.).

[25] Gavlitin N.V., Kolomiets Yu.V. Environmentally sound ash handling technologies. Case study based on Reftinskaya Enel/OGK-5 power station (Russia) project (Ekologicheski priemlyemye tekhnologii zoloshlakoudaleniya na primere Reftinskoi GRES OAO «Enel OGK-5»). Mater. IV Mezhd. nauchn. prakt. seminara „Zoloshlaki TES – udalenie, transport, pererabotka, skladirovanie“. Moscow, 19-20 aprelya 2012. Moscow: Izdatel'skii dom MEI Publ., 2012, pp. 55–58 (in Russ., in Eng.).

[26] Combustion of fuel in large plants for the energy production (Szhiganie topliva na krupnykh ustanovkakh v celjah proizvodstva jenerгии). Available on: http://old.gost.ru/wps/wcm/connect/e7a9078043db0e39914fd567c7308a4d/Файл_16.1.pdf?MOD=AJPERES (in Russ.).

[27] Putilov V.Ya., Putilova I.V., Malikova E.A. Key issues of coal ash handling in Russia (Klyucheveye voprosy resheniya problemy obrashcheniya s zoloshlakami energetiki v Rossii). Materialy V mezhd. konf. „Zoloshlaki TES — udalenie, transport, pererabotka, skladirovanie“. Moscow, 24–25 April, 2014. Moscow: Poligraficheskii tsentr MEI Publ., pp. 58–63 (in Russ., in Eng.).

Транслитерация по BSI

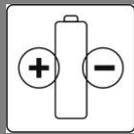


Topics

- Advanced materials for energy storage
- Advanced materials for energy generation and transmission
- Photovoltaic and solar energy systems
- Bioenergy and biofuels
- Biomass conversion technologies
- Wind energy technology and impact on environment
- Thermal energy and building performance
- Smart grid and electric transportation
- Hydrogen energy and fuel cell technology applications
- Energy recycling systems

Веб-сайт конференции: <http://premc.org/conferences/icren-renewable-energy/>

www.science-community.org



РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА: ТЕОРИЯ МОНОПОРИСТОГО КАТОДА И РОЛЬ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССА РАСХОДА КИСЛОРОДА*

Ю.Г. Чирков¹, В.Н. Андреев¹, В.И. Ростокин², В.А. Богдановская¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
корп. 4, д. 31, пр. Ленинский, Москва, 119071, Россия
тел.: +7(495)955-40-31; факс: 8 (495) 952-08-46
e-mail: olga.nedelina@gmail.com; vandr@phyche.ac.ru; bogd@elchem.ac.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
д. 31, ш. Каширское, Москва, 115409, Россия
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.095-107

Заключение совета рецензентов: 31.01.18 Заключение совета экспертов: 05.02.18 Принято к публикации: 12.02.18

Анализируется характерная особенность процесса разряда литий-кислородного источника тока (ЛКИТ) с электролитом на основе апротонного растворителя, которая заключается в закупорке пор положительного электрода не растворимым в электролите и неэлектропроводным продуктом реакции – пероксидом лития, Li_2O_2 . Данный продукт образуется в результате многостадийной реакции, происходящей в процессе восстановления кислорода в присутствии ионов лития. При обратном (анодном) процессе – заряде ЛКИТ – происходит разложение накопленного при разряде пероксида лития на ионы лития, молекулы кислорода и электроны. При проведении разряда ЛКИТ желательно получить по возможности большое количество Li_2O_2 , однако Li_2O_2 «закрывает» поры катода, препятствует поступлению в них кислорода, что затрудняет его дальнейшую наработку.

Как показывают расчеты, катодный процесс разряда удастся осуществить в основном в сравнительно тонком пористом слое, граничащем с газовой фазой. Поэтому, если не применять специальных мер, емкость, рассчитанная на квадратный сантиметр внешней поверхности катода, оказывается небольшой. Обычно при исследовании функционирования активного слоя катода выбирают для главной константы процесса заряда ЛКИТ – расход кислорода, который характеризуется параметром k , – одно определенное значение и работают с ним. В данной статье средствами компьютерного моделирования проводится варьирование параметра k в широких пределах. Показано, как при этом изменяются габаритные характеристики катода ЛКИТ. Объяснены причины происходящих в порах катода изменений. В результате проведенного исследования установлено, что с уменьшением константы k (что вело к снижению расхода кислорода, предназначенного для получения пероксида лития) и увеличением радиуса пор (при переходе от микропор к мезопорам) удельная емкость катода и количество накопленного Li_2O_2 уже не убывало, а возрастало.

Ключевые слова: катод литий-кислородного источника тока; процесс разряда; компьютерное моделирование; теория монопористого катода; константа процесса расхода кислорода k .

*Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. Разряд литий-кислородного источника тока: теория монопористого катода, роль константы процесса расхода кислорода // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):95-107.

DISCHARGE OF LITHIUM-OXYGEN POWER SOURCE: MONOPOROUS CATHODE THEORY AND ROLE OF CONSTANT OF OXYGEN CONSUMPTION PROCESS

Y.G. Chirkov¹, V.N. Andreev¹, V.I. Rostokin², V.A. Bogdanovskaya¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/4 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia
tel.: +7 (495) 955 40 31, fax: 8 (495) 952 08 46; e-mail: olga.nedelina@gmail.com

²National Research Nuclear University (MEPhY)
31 Kashirskoe Drive, Moscow, 115409, Russia
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.095-107

Referred 31 January 2018 Received in revised form 5 February 2018 Accepted 12 February 2018

The paper deals with a characteristic feature of the discharge process of the cathode of a lithium-oxygen current source (LOCS) with the electrolyte based of a nonaqueous solvent, which is the clogging the positive electrode pores with the insoluble electrolyte and nonconductive reaction product, lithium peroxide Li_2O_2 . Lithium peroxide is formed in a multistage complex reaction occurring in the course of oxygen reduction. In the reverse process, i.e., anodic LOCS charging, lithium peroxide accumulated in the course of discharge is decomposed with formation of lithium ions, oxygen molecules, and electrons. It is advisable to obtain as much as possible lithium peroxide during the LOCS discharge. However, it “clogs” the cathode pores, prevents the flow of oxygen into them, that, in turn, complicates the further lithium peroxide accumulation.

Thus, the calculations show that the cathode discharge process can be mainly carried out only in a relatively thin porous layer bordering on the gas phase. Therefore, in the absence of special measures, the capacity calculated per square centimeter of the outer cathode surface is small. Usually, when the functioning of the active cathode layer is studied, a certain value is assumed for the oxygen consumption that is the main constant of the LOCS charging process (its value is characterized by parameter k). This paper uses computer simulation with variation of k in a wide range. The corresponding variation of the overall characteristics of the LOCS cathode is demonstrated. The causes of the changes in the cathode pores are explained. The study shows that a decrease in constant k (which lead to a decrease in consumption of oxygen intended for formation of Li_2O_2) and an increase in the pore radius (at a transition from micropores to mesopores) result in an increase in the specific cathode capacitance and the amount of lithium peroxide accumulated in the cathode and not in their decrease.

Keywords: cathode of a lithium-oxygen power source; discharge process; computer modeling; monoporous cathode theory; constant k of the oxygen consumption process.



Юрий Георгиевич
Чирков
Yury Chirkov

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: МИФИ по специальности «Теоретическая ядерная физика» (1960 г.).

Область научных интересов: теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, электролиз воды, литий-кислородные источники тока и другие).

Публикации: более 300, в том числе 1 монография.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Leading Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS.

Education: Moscow Engineering Physics Institute, “Theoretical nuclear physics”, 1960.

Research interests: theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors, water electrolysis, and so on).

Publications: 300 including a monograph.



Владимир
Николаевич Андреев
Vladimir Andreev

Сведения об авторе: д-р хим. наук, заведующий лабораторией «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Область научных интересов: электрокатализ в процессах электрохимической энергетики; двойной электрический слой; адсорбция; граница раздела; полимерные материалы; углеродные материалы-носители; топливные элементы; солнечные батареи; литий-кислородные источники тока.

Публикации: более 350.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Head of Laboratory of Electrocatalysis, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS).

Education: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (D. Mendeleev University, MUCTR).

Research interests: electrocatalysis; electrochemical energetic; double electrical layer; adsorption; interface; carbon materials; fuel cells; solar battery; lithium-oxygen power source.

Publications: more than 300.



Виктор Иванович
Ростокин
Victor Rostokin

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Общая физика» НИЯУ (МИФИ), стаж преподавательской работы 50 лет.

Образование: МИФИ по специальности «Теоретическая ядерная физика» (1960 г.).

Область научных интересов: теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, электролиз воды, литий-кислородные источники тока), а также проблемы ядерной и атомной физики.

Публикации: более 100.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor at the General Physics department, National Research Nuclear University (MEPhI); experience of teaching work for 50 years.

Education: Moscow Engineering Physics Institute, "Theoretical nuclear physics", 1960

Research interests: theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors), and problems of nuclear and atomic physics.

Publications: more than 100.



Вера Александровна
Богдановская
Vera Bogdanovskaya

Сведения об авторе: д-р хим. наук, главный научн. сотр. лаборатории «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Область научных интересов: электрокатализ и электрокатализаторы; биоэлектрокатализ; топливные элементы и электрохимические сенсоры и биосенсоры; кислородная реакция в водных и неводных средах; литий-кислородные источники тока; электрохимия широкого круга углеродных носителей, коррозия и деградационные процессы в топливных элементах.

Публикации: более 350.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Chief Researcher at Laboratory of Electrocatalysis Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, (IPCE RAS).

Education: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (D. Mendeleev University, MUCTR).

Research interests: electrocatalysis; bioelectrocatalysis; carbon materials; fuel cells; electrochemical biosensors; oxygen redaction reaction; corrosion; lithium-oxygen power source; water and aprotic electrolytes.

Publications: more than 350.

Введение

Литий-кислородные батареи – чрезвычайно мощные устройства хранения энергии, и использование этих батарей может привести к значительному прогрессу во многих отраслях экономики (гибридные средства передвижения, возобновляемые источники энергии, портативная электроника) [1–3]. Концепция, предполагающая применение данных батарей в качестве источников питания для электромобилей, была предложена еще в 70-х гг. XX в., а интерес к созданию литий-кислородного источника тока (ЛКИТ) получил

импульс в 1996 г. после публикации [4], в которой было предложено заменить водный электролит неводным, поскольку литий неустойчив в воде. В связи с этим главным направлением развития ЛКИТ считается создание систем с апротонными электролитами. Полагают, что удельная энергия ЛКИТ будет примерно в 10 раз превышать характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [5], первая коммерциализация которых началась в 1991 г.

В результате экспериментальных и теоретических исследований постепенно складывается общее каче-

ственное представление о том, какой должна быть оптимальная архитектура пористой структуры активного слоя катода ЛКИТ, какие надо предъявлять требования к пористости катода, удельным поверхностям различных сегментов пор (микропоры, мезопоры, макропоры) и к общей удельной поверхности пор.

Данная тематика обсуждалась в работах экспериментального характера. Эти исследования показали, что пористость катода, его удельная поверхность существенно влияют на емкость катода при разряде.

Одновременно с экспериментальными работами велось и компьютерное моделирование пористой структуры катода и хода совершающихся в нем процессов [6, 7–9]. Особый интерес представляют теоретические работы [10, 11], в которых развивается новый многоуровневый (multiscale) подход к модельным исследованиям, при котором на характеристики катода при разряде оказывают влияние микроструктуры пористой структуры катода. В статье [11] прямо указывается, что необходимо всемерно стремиться к увеличению общей пористости, что общая удельная поверхность пор должна составлять $3,5 \div 4,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, а в распределении пор по размерам должны присутствовать две группы: с разме-

рами $7 \div 8 \text{ нм}$ для мелких и $33 \div 110 \text{ нм}$ для крупных пор.

Для дальнейшего продвижения концепции ЛКИТ необходимо решить ряд проблем, одной из которых является закупорка пор положительного электрода нерастворимым в электролите и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития (Li_2O_2) [12, 13].

Целью работы является установление влияния константы расхода кислорода и размера пор в активном слое положительного электрода на его удельную емкость. Внимание авторов настоящей статьи было сосредоточено на анализе процессов, проходящих в мелких порах в активном слое катода, и влияющих на процесс разряда ЛКИТ. Обычно при исследованиях функционирования активного слоя катода для главной константы процесса разряда ЛКИТ (расход кислорода, характеризуемого параметром k) выбирают какое-то определенное значение этой константы и с ним работают. В данной работе значение константы расхода кислорода будет варьироваться в широких пределах с анализом того, как при этом будут изменяться габаритные характеристики катода ЛКИТ: удельная емкость C , Кл/см² и генерируемое на катоде количество Li_2O_2 . Кроме того, будет предпринята попытка объяснить физические причины происходящих в порах катода изменений.

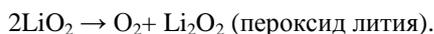


Список обозначений	
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
τ	Извилистость пор
ρ	Плотность Li_2O_2 , г/см ³
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
a^*	Растворимость кислорода в электролите
C	Удельная емкость, Кл/см ²
c	Приведенная концентрация в поре
D	Эффективный коэффициент диффузии кислорода
D^*	Истинный коэффициент диффузии кислорода в электролите
g	Доля объема активного слоя, приходящаяся на поры радиуса r
g_0	Начальная пористость
I	Сила тока, А
k	Константа скорости снижения расхода кислорода
L	Толщина активного слоя катода
M	Мольная масса, г/моль
$R(a, g, r_p)$	Убыль кислорода в результате образования Li_2O_2
r	Радиус поры
S	Общая удельная поверхность пор в катоде
T	Время окончания разряда
t	Данный момент времени
<u>Индексы нижние</u>	
p	Обозначения для типовых расчетных параметров
<u>Аббревиатуры</u>	
ЛКИТ	Литий-кислородный источник тока

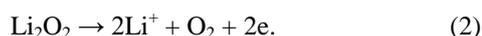
Теоретическая часть

Характерной особенностью процесса катодного разряда ЛКИТ с неводным электролитом является закупорка пор положительного электрода раство-

римым в электролите и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития (Li_2O_2) [12, 13], который является конечным продуктом многоступенчатой сложной реакции, происходящей в процессе восстановления кислорода [14, 15]:



Образующийся в процессе разряда пероксид лития накапливается в порах положительного электрода и при заряде ЛКИТ (анодный процесс) разлагается на ионы лития, молекулы кислорода и электроны:



Накопление в порах положительного электрода Li_2O_2 препятствует дальнейшему поступлению в поры кислорода, что, согласно системе реакций (1), одновременно затрудняет наработку пероксида лития. Как показывают расчеты, катодный процесс удается осуществить в сравнительно тонком пористом слое, граничащем с газовой фазой, поэтому итоговая емкость, рассчитанная на квадратный сантиметр внешней поверхности катода, оказывается небольшой.

Следует отметить, что процесс образования пероксида лития в электролите (1) не может идти полностью, если имеются трудности с осуществлением его первой стадии – получением молекул O_2^- . Эта стадия проходит на поверхности пор катода, которая служит источником поступления электронов. В данном случае помешать могут явления, создающие препятствия для непосредственного контакта диффундирующих из электролита молекул кислорода с поверхностью пор катода [16]. Можно назвать несколько основных причин этого явления. Во-первых, на поверхности пор может образоваться тонкий (порядка нескольких нанометров) слой из частиц пероксида лития (неэлектропроводный материал), поэтому в дальнейшем здесь не будет происходить восстановления кислорода [17, 18]. Во-вторых, «закупорка» поры Li_2O_2 препятствует поступлению в нее кислорода. Количество молекулярного кислорода максимально у входа в пору, следовательно, образование пероксида лития совершается здесь в наибольшей степени. Устье поры начинает быстро «зарастать» Li_2O_2 , поступление кислорода сокращается, и через определенное время устье «закрывается» для поступления кислорода. В результате образование в поре новых порций пероксида лития прекращается. Эти соображения принимались во внимание при моделировании процесса разряда ЛКИТ в пористых слоях во многих работах [6, 19–23]. Этой же версии будем придерживаться и в настоящей статье.

Многостадийный процесс образования пероксида лития (1) сложен, недостаточно хорошо изучен экспериментально и теоретически. При этом отсутствие возможности точно определить значение константы k для выбранного пористого материала положительного электрода (далее в тексте – катод при разряде ЛКИТ или анод при заряде ЛКИТ) существенно препятствует проведению теоретических расчетов.

Итак, совокупность приведенных выше экспериментальных и теоретических работ позволяет сформулировать общие требования к пористой структуре положительного электрода, способной обеспечить необходимые характеристики ЛКИТ:

1. Наличие в активном слое положительного электрода макропор с радиусами в сотни нм, которые практически не «зарастают» пероксидом лития и потому могут стать каналом для подачи кислорода вглубь активного слоя. Таким образом, можно заставить работать уже не тонкий поверхностный слой, где активный слой граничит с газовой фазой, а толстые пористые слои электрода.

2. Присутствие мезопор, которые имеют высокую удельную поверхность, необходимую для первой стадии электрохимического процесса (1), и значительные собственные объемы для запасаания в них большого количества образующегося на катоде Li_2O_2 .

3. Требования к мезопорам и макропорам: кластеры этих групп пор с точки зрения теории перколяции [24] должны быть полностью сформировавшимися, способными обеспечивать путем диффузии по кластеру из макропор транспорт молекул кислорода и подачу по кластеру из мезопор ионов лития из электролитной камеры. Согласно модельным данным, полученным в работах [25, 26], полноценный кластер из макропор и полноценный кластер из мезопор по отдельности должны занимать в катоде не менее 0,35 объема.

4. Последнее обстоятельство дает возможность примерно оценить оптимальную общую удельную поверхность пор в катоде, которая составляет примерно 10^6 см^{-1} при оценке с помощью уравнения: $S = 2g/r$, где g – доля объема активного слоя, приходящаяся на поры радиуса r .

Экспериментальная часть

Модель пористой структуры катода

Рассмотрим монопористую модель в простейшем варианте с определёнными характеристиками. В катоде имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом $r_{\text{пор}}$, которые берут начало на фронтальной, граничащей с газовой фазой поверхности активного слоя катода (L – толщина; g_0 – начальная пористость). Фактически анализируются процессы, идущие в каждой отдельной поре катода. Кислород поступает в активный слой с фронтальной поверхности при координате $x = 0$, а с тыльной поверхности ($x = L$) в активный слой подаются ионы лития. Далее предполагается, что концентрация ионов лития в заполняющем все поры катода электролите остается практически постоянной [19]. Последнее обеспечивается за счёт достаточно тонких активных слоев катода, благодаря которым диффузионные ограничения по подаче ионов лития из электролитной камеры становятся незначительными.

Затем, в соответствии с работами [22, 26], в которых указывается достаточно высокая концентрация



ионов лития в порах, будем считать концентрацию кислорода в порах $a(x, t)$ основной величиной, определяющей процесс разряда на катоде. Поскольку при заполнении поры конечным продуктом процесса восстановления кислорода в каждом сечении поры меняется не только доля объема свободного пространства g , но и реальный, отличный от начального, радиус поры r_p , можно сформулировать систему уравнений, которые описывают ход совершающихся в катоде процессов при разряде ЛКИТ.

Следует также учитывать, что эффективный коэффициент диффузии кислорода D в электролите непостоянен и пропорционален пористости g :

$$D = D^* g / \tau, \quad (3)$$

где D^* – истинный коэффициент диффузии кислорода в электролите; τ – извилистость пор.

При этом будем полагать, что

$$\tau = g^{-\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

В итоге движение в поре растворенного в электролите кислорода описывается уравнением диффузионного типа с постепенным расходом кислорода на электрохимический процесс (1):

$$\frac{\partial(ga)}{\partial t_p} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial a}{\partial x} \right) + R(a, g, r_p). \quad (5)$$

Особое внимание необходимо уделить последнему слагаемому в правой части уравнения (5): $R(a, g, r_p)$ – это убыль кислорода в результате образования Li_2O_2 в данном сечении поры, которое характеризуется пористостью g и радиусом поры r_p . Поскольку точно неизвестно, как убыль кислорода зависит от типа электролита и особенностей пористой структуры взятого для катода ЛКИТ материала, обычно предлагается [13, 17] характеризовать сложный процесс убыли кислорода одним параметром интегрального характера – константой процесса расхода кислорода k :

$$R(a, g, r_p) = -2g \cdot k \cdot a(x, t_p) / r_p. \quad (6)$$

В правой части условия (6) $2g / r_p$ представляет собой удельную поверхность, на которой проходит первая стадия процесса (1); $a(x, t_p)$ – концентрация кислорода в данном сечении поры x в данный момент времени t_p ; k играет роль коэффициента пропорциональности, см/с. Далее необходимо принять во внимание то, что

$$\frac{\partial g}{\partial t_p} = R(a, g, r_p) \frac{M}{\rho}. \quad (7)$$

Смысл уравнения (7), описывающего изменение во времени пористости катода g , очевиден, если учесть, что M/ρ – молярный объем, при этом M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность Li_2O_2 , г/см³.

Таким образом, с фронтальной поверхности в пористое пространство катода подается кислород. На стенках пор кислород восстанавливается и затем вступает во взаимодействие с ионами лития. Образующийся в процессе (1) Li_2O_2 откладывается в порах, постепенно заполняя их начальный объем (уменьшаются r_p и g). Процесс подачи кислорода в поры катода считается законченным, когда на фронтальной поверхности активного слоя остается незаполненными продуктом реакции всего 10 % начального объема поры.

Пока имеются фактически два уравнения с тремя неизвестными – a , g и r_p , однако последние две величины связаны соотношением:

$$(g / g_0)^{\frac{3}{2}} = (r_p / r_{p0})^2, \quad (8)$$

где g_0 – начальная пористость; r_{p0} – начальный радиус пор. Далее, при $t = 0$ вся пора свободна от продукта реакции и от растворенного в электролите кислорода, тогда в области приведенных координат $0 \leq z = x/L < 1$:

$$r_p / r_{p0} = 1 \text{ и } a(z, t) = 0. \quad (9)$$

При этом на фронтальной поверхности активного слоя катода для приведенной концентрации c в поре имеется условие:

$$c = a/a^* = 1 \text{ при } z = 0, \quad (10)$$

где a^* – растворимость кислорода в электролите. А для тыльной стороны активного слоя катода принимается условие:

$$dc / dz = 0 \text{ при } z = 1. \quad (11)$$

Для конкретных численных расчетов полезно провести полное обезразмеривание системы уравнений и условий (3)–(7). Итак, положим, что

$$t = \frac{t_p D^* g_0^{1/2}}{L^2}; \quad r = \frac{r_p}{r_{p0}}; \quad z = \frac{x}{L}; \quad c = \frac{a}{a^*}, \quad (12)$$

где t_p – текущее время; t – приведенное время; r – приведенный радиус поры; z – приведенная координата. Тогда при $0 \leq r, z$ и $c \leq 1$ можно переписать выражения (5)–(7) в виде системы двух уравнений относительно двух главных переменных c и r :

$$\frac{\partial r^{4/3} c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \beta \cdot r^{1/3} \cdot c, \quad (13)$$



$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\gamma \cdot c, \quad (14)$$

$$C = \int_0^{t^*} I(\tau) d\tau, \quad (17)$$

где параметры β и γ определены следующими выражениями:

$$\beta = k \frac{2L^2}{D^* g_0^{1/2} r_{p0}}, \quad \gamma = k \frac{3L^2 a^*}{2D^* g_0^{1/2} r_{p0}} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (15)$$

Конечный итог проводимых дальше расчетов – оценка изменений во времени габаритного тока $I(t)$, А/см², ЛКИТ. Это фактически суммарное количество накопленного в порах катода пероксида лития, которое следует рассчитывать по формуле:

$$I(t) = \frac{4Fg_0 a^* L}{r_{p0}} \int_0^1 r^{1/3}(z,t) c(z,t) dz. \quad (16)$$

А конечную удельную емкость катода C , Кл/см², можно рассчитать по другой формуле:

в которой приведенное конечное время

$$t^* = T / t_{p0}, \quad (18)$$

а T – время окончания разряда (в этот момент устья пор «зарастают» Li₂O₂ на 90 %, и при этом фактически прекращается доступ O₂ в пору). Характерное время продолжения разряда

$$t_{p0} = \frac{L^2}{D^* g_0^{1/2}}. \quad (19)$$

Выбор параметров

Данные о растворимости кислорода и коэффициента диффузии для пяти растворителей, которые обычно используют в апротонных электролитах, предназначенных для ЛКИТ, приведены в табл. 1 [22].

Таблица 1

Характеристики растворителей (растворимости кислорода a^* и коэффициенты диффузии D^*)

Table 1

Characteristics of dissolvents (solubility of oxygen a^* and factors of diffusion D^*)

Растворители	$a^*/10^{-6}$ моль см ⁻³	$D^*/10^{-6}$ см ² с ⁻¹
PC (пропиленкарбонат)	3,20	2,24
TEGDME (тетраглим)	4,43	2,17
SL (сульфолан)	1,47	12,00
DMSO (диметилсульфоксид)	2,10	16,70
DME (диметоксизтан)	9,56	12,20

Значения параметров (табл. 2) для проведенных ниже расчетов взяты из работы [17].

Таблица 2

Параметры экспериментальной модели, принятой для расчетов

Table 2

Parameters of the experimental model accepted for calculations

Параметры	$r_{p0}/10^{-7}$ см	L /см	g_0	M /г моль ⁻¹	ρ /г см ⁻³	I /мА см ⁻²
Значения	2,00	0,07	0,73	45,8768	2,3	0,1

Следует отметить, что значение плотности тока I , выбранное в табл. 2, типично для значений, полученных экспериментально в ряде работ [12, 13, 27, 28]. Этот ориентир дает возможность оценить значение k для ряда растворителей, воспользовавшись соотношением (16). При плотности тока $I = 0,1$ мА/см², параметры k , β и γ приобретут следующие значения:

- для PC – $k = 1,025 \cdot 10^{-8}$ см/с, $\beta = 262,5$, $\gamma = 1,26 \cdot 10^{-2}$;
- для DME – $k = 9,434 \cdot 10^{-10}$ см/с, $\beta = 4,435$, $\gamma = 6,34 \cdot 10^{-4}$;
- для SL – $k = 1,55 \cdot 10^{-8}$ см/с, $\beta = 73,96$, $\gamma = 1,63 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, значения параметра k оказались незначительными – в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-8} см/с.

Методика расчетов

Дифференциальные уравнения в частных производных (13)–(14) решали численным методом с помощью программного пакета Maple [29–30]. Предварительно, чтобы выделить искомые переменные $c(x,t)$ и $r(x,t)$, эти уравнения были заменены эквивалентной системой из трех уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(z,t) = r(z,t)^{2/3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(z,t) + \frac{2}{r(z,t)^{1/3}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} r(z,t) \cdot \frac{\partial}{\partial z} c(z,t) + \frac{c(z,t) \cdot \left(\beta - \frac{4}{3} \gamma \cdot c(z,t) \right)}{r(z,t)};$$

$$\frac{\partial}{\partial z} r(z,t) = v(z,t);$$

$$\frac{\partial}{\partial t} r(z,t) = -\gamma \cdot c(z,t);$$

с граничными условиями:

$$c(0,t) = 1; \quad \frac{\partial}{\partial z} c(1,t) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} v(1,t) = 0$$

и с начальными условиями:

$$c(z,0) = \begin{cases} 1 & z = 0 \\ 0 & 0 < z \leq 1, r(z,0) = 1. \end{cases}$$

Результаты расчетов и их обсуждение

На практике обычно выбирают структуру пор катода таким образом, чтобы в ней присутствовали как макропоры (служат поставщиками кислорода), так и мезопоры (в них образуется Li_2O_2). В этом случае можно получить значительную удельную емкость катода, так как теперь процесс разряда можно распространить в катоде на большую глубину.

Но авторы данной статьи анализируют модель не бипористого, а монопористого катода, поскольку в первую очередь интерес вызывает процесс «зарастания» мезопор пероксидом лития. При этом будет варьироваться значение константы процесса расхода кислорода (k), входящей в выражение для потока расхода кислорода на стенках пор. При уменьшении k , при снижении потока кислорода к стенкам пор протекание процесса образования Li_2O_2 должно было бы ухудшаться и тем самым одновременно снижаться значение емкости C , Кл/см². Однако происходит прямо противоположное. Дальнейшие расчеты показывают, что уменьшение параметра k не снижает, а повышает суммарную емкость катода.

При проведении расчетов авторы настоящей статьи ориентировались на растворитель TEGDME. Согласно данным табл. 1, растворимость кислорода в TEGDME $a^* = 4,43 \times 10^{-6}$ моль см⁻³, а коэффициент диффузии кислорода $D^* = 2,17 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹.

Другие параметры изучаемой модели пористого катода указаны в табл. 2. Толщина активного слоя катода $L = 0,07$ см; начальная пористость активного слоя $g_0 = 0,73$; молярная масса Li_2O_2 $M = 45,8768$ г моль⁻¹; плотность $\rho = 2,3$ г см⁻³.

На рис. 1 для выбранных трех значений начального радиуса пор r_{p0} представлены рассчитанные зависимости удельной емкости C , Кл см⁻², катода от параметра k , который варьировался в диапазоне значений от 10^{-5} см/с до 10^{-10} см/с. Видно, что с уменьшением k емкость не убывала, а росла, причём тем сильнее, чем больше был начальный размер пор r_{p0} . Значения емкости достигают очень больших значений – порядка нескольких сотен Кл/см².

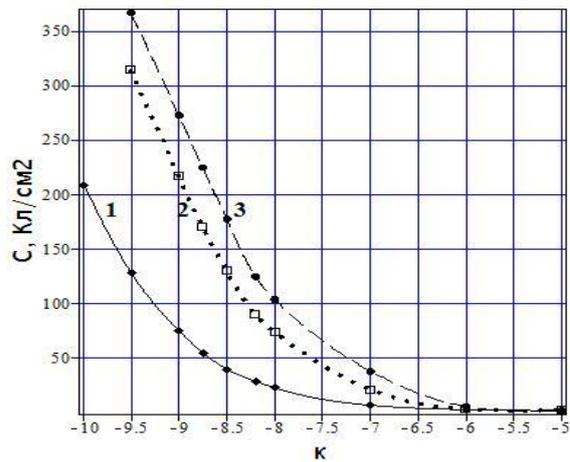


Рис. 1 – Зависимость при разряде ЛКИТ конечной удельной емкости катода от значения параметра k .

Fig. 1 – Dependence at discharge of the finite specific capacity of the cathode on the value of the parameter k . Pore radius r_{p0} , nm: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 40

Для объяснения этого результата были проведены дополнительные расчеты. В выражении (6) был определен поток кислорода к стенкам пор, идущий на образование пероксида лития. Этот поток пропорционален параметру k . При фиксированных значениях g , r_p и k убыль кислорода, идущего на образование Li_2O_2 , тем значительнее, чем больше в данном сечении поры концентрация кислорода $a(x,t)$. Значит, желательно, чтобы концентрация кислорода была как можно более высокой и, второе, чтобы кислород мог проникать из устья поры (с фронтальной поверхности активного слоя катода, при $x = 0$) в пору на большую глубину.



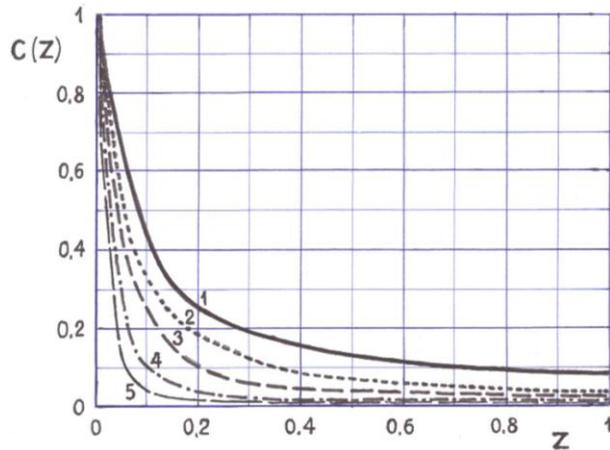


Рис. 2а – Конечное распределение концентрации кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

Fig. 2a – The final distribution of oxygen concentration by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

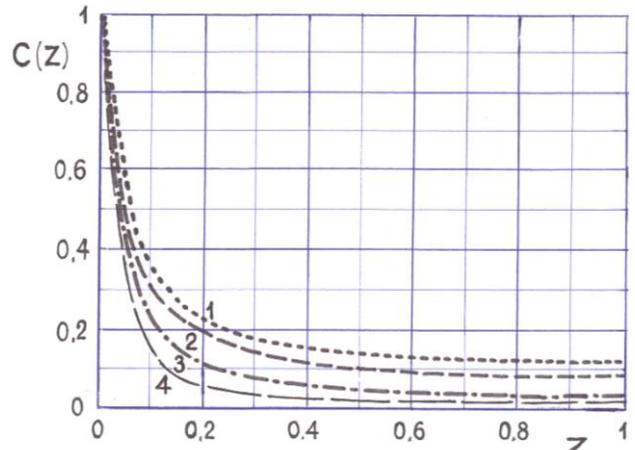


Рис. 2б – Конечное распределение концентрации кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8

Fig. 2b – The final distribution of oxygen concentration by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8

Расчеты показали, как кислород реально распределен по глубине поры. На рис. 2а и 2б представлены конечные распределения концентрации кислорода по толщине пор. Эти распределения зафиксированы в момент фактического закрывания устья пор для доступа в них кислорода, то есть когда входные устья пор практически «зарастают» пероксидом лития. Показано (рис. 2а и 2б), что при $k = 10^{-7}$ см/с кислород способен проникнуть в пору лишь на малое расстояние. Однако степень проникновения кислорода в пору начинает постепенно расти при уменьшении параметра k : до значений $10^{-9,5}$ и ниже для кислорода становится доступной уже вся внутренняя

поверхность пор. При этом происходит постепенный рост концентрации кислорода в пору, что и приводит к большей емкости (см. рис. 1). При этом поверхность, на которой образуется пероксид лития, захватывает все новые участки поверхности поры вдали от ее устья.

Кроме того, необходимо отметить, что размеры радиусов пор на рис. 2а и 2б различаются. На рис. 2а $r_{p0} = 2 \text{ nm}$, на рис. 2б $r_{p0} = 40 \text{ nm}$. Сравнение данных рис. 2а с данными рис. 2б показывает, что с ростом диаметра пор предельная концентрация кислорода в них возрастает. При этом образующийся пероксид лития распределяется по толщине поры (рис. 3а и 3б).

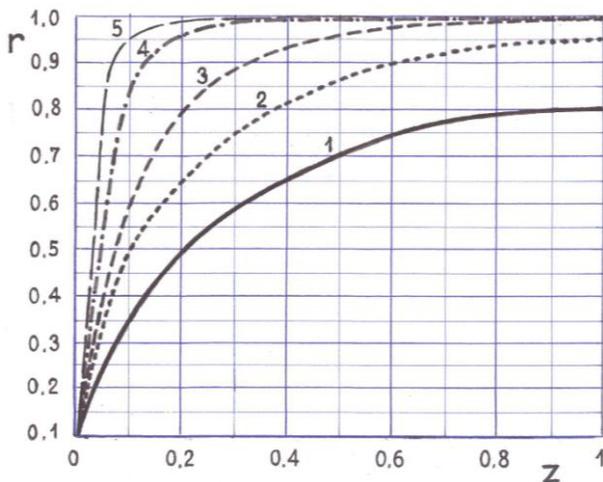


Рис. 3а – Распределение конечного продукта восстановления кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

Fig. 3a – Distribution of the final product of oxygen reduction by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

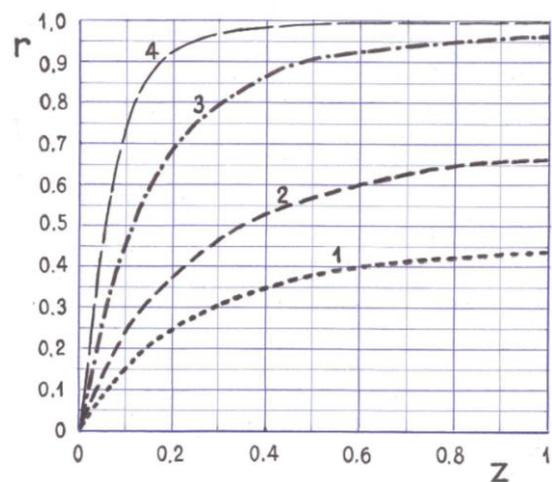


Рис. 3б – Распределение конечного продукта восстановления кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -9,5; 2 – -9; 3 – -8; 4 – -7

Fig. 3b – Distribution of the final product of oxygen reduction by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -9,5; 2 – -9; 3 – -8; 4 – -7



В модели монопористого катода степень заполнения любого данного сечения поры Li_2O_2 по окончании процесса разряда ЛКИТ представлена приведенным радиусом $r = r_p/r_{p0}$. Условие $r = 1$ означает, что в данном сечении поры пероксид лития полностью отсутствует. Напротив, при $r < 1$ сечение поры уже частично заполнено пероксидом лития. Наименьшее же значение параметра r имеет в устье поры – при $x = 0$. Здесь параметр r становится практически равным нулю.

Рис. 3а и 3б демонстрируют, что при $k = 10^{-7}$ см/с, пероксидом лития «зарастает» (кривая 5 на рис. 3а) лишь узкая область поры, примыкающая к ее устью. В остальной части поры Li_2O_2 полностью отсутствует.

При постепенном уменьшении значения k ширина области «зарастания» поры пероксидом лития начинает расширяться (кривые 4 и 3 на рис. 3а). И, наконец, при очень малых значениях параметра k (до наименьшего значения $k = 10^{-10}$ см/с) – кривые 2 и 1 на рис. 3а – область частичного «зарастания» поры пероксидом лития уже охватывает всю толщину поры. Сравнение данных рис. 3а и 3б демонстрирует, что процесс частичного «зарастания» поры Li_2O_2 можно существенно ускорить, если начать увеличивать диаметр поры: из области микропор ($r_{p0} = 2$ нм, рис. 3а) в область мезопор ($r_{p0} = 40$ нм, рис. 3б). Этот

результат легко объяснить. При увеличении радиуса поры при фиксированном значении параметра k , естественно, увеличивается время достижения того момента, когда устье поры, где приведенная концентрация кислорода максимальна (на фронтальной поверхности, где $c = a/a^* = 1$), фактически полностью «зарастает» пероксидом лития, перекрывая доступ кислорода в пору. В связи с этим время для возможности поступления кислорода в пору и, следовательно, количество образовавшегося в такой поре Li_2O_2 с увеличением диаметра поры растут.

Количество образовавшегося в порах пероксида лития, его увеличение с уменьшением параметра k изображено на рис. 4а и 4б. Показано, как при разряде катода со временем изменяется плотность тока заряда $I(t)$ (16), при том что распределение $I(t)$ – это фактически распределение количества наработанного в порах пероксида лития. В момент включения процесса разряда кислород быстро распространяется по толщине поры, поэтому идет быстрый рост $I(t)$ – начальные участки $I(t), t$ -кривых на рис. 4а и 4б. Следующий этап процесса разряда – начало постепенного уменьшения количества поступающего в поры кислорода из-за постепенного «зарастания» сечений поры Li_2O_2 . Поэтому на $I(t), t$ -кривых возникает второй участок – медленное снижение количества образующегося в порах пероксида лития.

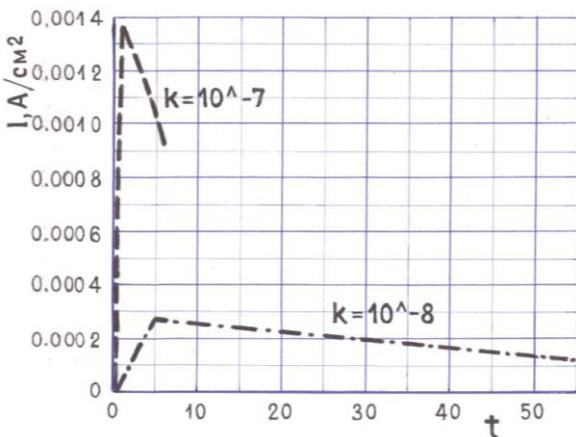


Рис. 4а – Зависимость плотности габаритного тока разряда литий-кислородного элемента от времени: $r_{p0} = 2$ нм

Fig. 4a – The dependence of the dimensional discharge current density of the lithium-oxygen element on the time: $r_{p0} = 2$ nm

На рис. 4а и 4б были выбраны два значения параметра $k - 10^{-7}$ и 10^{-8} см/с. Суммарная площадь под кривыми, согласно формуле (17), представляет собой полную емкость, которая достигается при проведении процесса разряда катода ЛКИТ. Даже без точных расчетов заметно, что на рис. 4а площадь под кривой с $k = 10^{-7}$ см/с гораздо меньше площади под кривой с $k = 10^{-8}$ см/с. Именно поэтому на кривых рис. 1 емкость при $k = 10^{-8}$ см/с заметно превышает емкость при $k = 10^{-7}$ см/с.

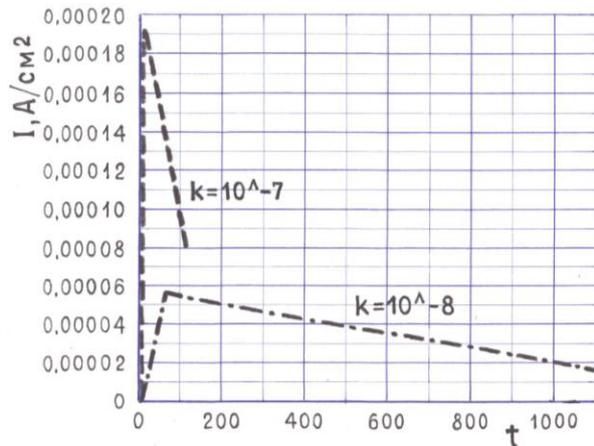


Рис. 4б – Зависимость плотности габаритного тока разряда литий-кислородного элемента от времени: $r_{p0} = 40$ нм

Fig. 4b – The dependence of the dimensional discharge current density of the lithium-oxygen element on the time: $r_{p0} = 40$ nm

При сравнительном анализе рис. 4а и 4б видно, что они различаются диаметрами пор. Кроме того, рис. 4а и 4б позволяют понять, почему на рис. 1 при переходе значения k от 10^{-7} к 10^{-8} см/с рост зависимости емкости от параметра k становится более заметным на кривой 3, чем на кривой 1 (см. рис. 1).

Таким образом, в модели монопористого катода возможность уменьшать значение параметра k может быть весьма желательной, так как это дает возможность получать гораздо большую емкость при разряде. Однако следует отметить и недостаток: умень-

шение k и стремление перейти к мезопорам все большего радиуса ведет к значительному увеличению времени для проведения процесса разряда. На

рис. 5а и 5b изображена зависимость времени разряда T , с от $\log(k)$ – видно, как быстро растет T по мере уменьшения значения параметра k .

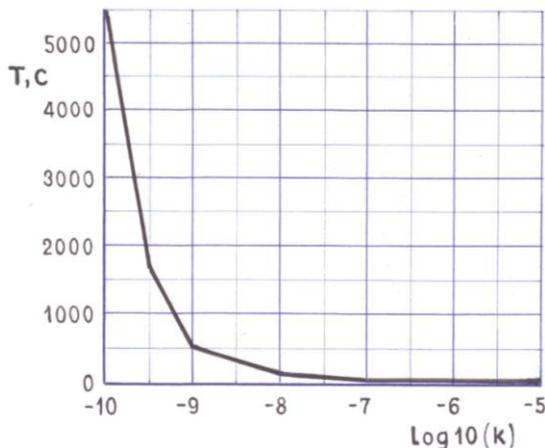


Рис. 5а – Зависимость роста конечного времени разряда T от константы k : $r_{p0} = 2$ нм

Fig. 5a – The dependence of the finite time growth of the discharge T on the value of the constant k : $r_{p0} = 2$ nm

Для пор с радиусом $r_{p0} = 2$ нм (рис. 5а) при $k = 10^{-9.5}$ см/с время T составляет примерно 5 000 с (примерно полтора часа), для пор с радиусом $r_{p0} = 40$ нм (рис. 5b) при $k = 10^{-9.5}$ см/с требуется уже гораздо больше времени $T = 35$ 000 с (примерно 10 ч). Это и является, видимо, главным фактором, влияющим на значительный рост удельной ёмкости катода при разряде ЛКИТ.

Заключение

В настоящее время отсутствует единое мнение о той роли, которую играет электрокатализ кислородной реакции на габаритные параметры в условиях разрядного процесса литий-кислородных источников тока (ЛКИТ). В будущих исследованиях должна быть установлена связь природы выбранного апротонного растворителя и материала, из которого изготовлен пористый активный слой катода, со значением коэффициента пропорциональности k , который интегрально характеризует получение при разряде ЛКИТ продукта – Li_2O_2 .

В результате проведенных модельных расчетов выяснилось, что добиться получения при разряде ЛКИТ намного большего количества пероксида лития и, следовательно, значительного роста удельной емкости можно, не увеличивая, а уменьшая значение константы процесса расхода кислорода k . Этот вывод был получен теоретически при использовании модели монопористого активного слоя катода: его поры представляют собой набор извилистых, не пересекающихся между собой капилляров постоянного радиуса. Однако очевидно, что возникающие тут эффекты – забивание пор пероксидом лития, который блокирует поступление в поры катода молекул

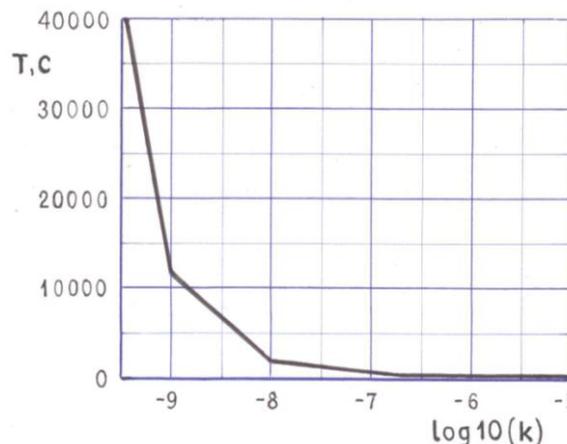


Рис. 5b – Зависимость роста конечного времени разряда T от константы k : $r_{p0} = 40$ нм

Fig. 5b – The dependence of the finite time growth of the discharge T on the value of the constant k : $r_{p0} = 40$ nm

кислорода – будут, скорее всего, проявлять себя в любой другой модели пористой структуры катода.

Проведенные расчеты показали, что с увеличением радиуса пор (наличие мезопор) и уменьшением константы k удельная емкость катода и количество накопленного Li_2O_2 возрастают. При уменьшении k и получении большей удельной емкости необходимо будет потратить на процесс разряда значительно большее время, которое быстро возрастает при уменьшении k и увеличении начального радиуса пор. Поэтому в дальнейшем потребуются решать задачу о нахождении оптимального сочетания двух величин – времени разряда T и емкости C , Кл/см².

Список литературы

- [1] Christensen, J. A critical review of Li/air batteries [Text] / J. Christensen [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – Vol. 159 (2). – P. R1–R30.
- [2] Luntz, A.C. Nonaqueous Li-air batteries: a status report [Text] / A.C. Luntz, B.D. McCloskey // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114 (23). – P. 11721–11750.
- [3] Imanishi, N. The Lithium Air Battery: Fundamentals [Text] / N. Imanishi [et al.]. – Springer, Berlin, 2014.
- [4] Abraham, K.M. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery [Text] / K.M. Abraham, Z.A. Jiang // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143. – P.1–5.
- [5] Bruce, P.G. Li-O-2 and Li-S batteries with high energy storage [Text] / P.G. Bruce [et al.] // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11. – P. 19–29
- [6] Andrei, P. Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries [Text] / P. Andrei [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157 (12). – P. A1287–A1295.



[7] Li, X. A critical review of macroscopic modeling studies on Li-O and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities [Text] / X. Li [et al.] // *The Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 332. – P. 420–446.

[8] Bevara, V. Changing the cathode microstructure to improve the capacity of Li-air batteries: Theoretical predictions [Text] / V. Bevara, P. Andrei // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161(14). – P.12–17.

[9] Andersen, C.P. Pore-scale transport resolved model incorporating cathode microstructure and peroxide growth in lithium-air batteries / C. P. Andersen [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162 (7). – P. A1135–A1145.

[10] Bao, J. Discharge performance of Li-O₂ batteries using a multiscale modeling approach [Text] / J. Bao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119 (27). – P. 14851–14860.

[11] Pan, W. Optimizing discharge capacity of Li-O₂ Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization [Text] / W. Pan [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164 (11). – P. E3499–E3511.

[12] Tran, C. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity [Text] / C. Tran [et al.] // *The Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195 (7). – P. 2057–2063.

[13] Yang, X.-H. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for Lithium/Air Battery [Text] / X.-H. Yang [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol. 11. – No 6. – P. 1127.

[14] Laoire, C.O. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications [Text] / C.O. Laoire [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113(46). – P. 20127–20134.

[15] Laoire, C.O. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery [Text] / C.O. Laoire [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114(19). – P. 9178–9186.

[16] Jones, R.E. A simple model for interpreting the reaction-diffusion characteristics of L-air batteries [Text] / R.E. Jones [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164 (1). – P. A6422–A6430.

[17] Chen, X.J. Combined effects of oxygen diffusion and electronic resistance in l-air batteries with carbon nanofiber cathodes [Text] / X.J. Chen [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161(12). – P. A1877–A1883.

[18] Xue, Kan-Hao. Impact of the cathode microstructure on the discharge performance of lithium air batteries model [Text] / Kan-Hao Xue [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161 (8). – P. E3028–E3035.

[19] Sandhu, S.S. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte [Text] / S.S.

Sandhu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 164 (1). – P. 365–371.

[20] Flbertus, P. Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling [Text] / P. Flbertus [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158 (3). – P. A343–A351.

[21] Xianglin, I. Optimization of the cathode structure of Lithium-air batteries based on a two-dimensional, transient, non-isothermal model [Text] / I. Xianglin, Amir Faghri // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159 (10). – P. A1747–A1754.

[22] Dabrowski, T. Optimizatio of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes [Text] / T. Dabrowski [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162 (14) – P.A2796–A2804.

[23] Wang, Yun. Discharge oxide storage capacity and voltage loss in Li-air battery [Text] / Yun Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 180. – P. 382–393.

[24] Тарасевич, Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы [Текст] / Тарасевич Ю.Ю. – М.: Эдиториал УРСС, 2011, – 112 с.

[25] Чирков, Ю.Г. Теория пористых электродов: перколяция, расчет линий перколяции [Текст] / Ю.Г. Чирков // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35. – С. 1449–1458 [ChirkovYu.G. // *Russ. J. Electrochem.* – 1999. – Vol. 35. – P. 1281].

[26] Чирков, Ю.Г. Компьютерное моделирование работы положительного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, перколяционные расчеты [Текст] / Ю.Г. Чирков [и др.] // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47 (1). – С. 77–89 [ChirkovYu.G., [etc]. // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – Vol. 47. – P. 71].

[27] Read, J. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery [Text] / J. Read [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – P. A1351–A1356.

[28] Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery [Text] / J. Read // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – P. A1190–A1195.

[29] Дьяконов, В.П. Maple 10/11/12/13/14 в математических расчетах [Текст] / В.П. Дьяконов. – М.: Изд-во ДМК-Пресс, 2011. 800 с.

[30] Davis, J.H. Differential Equations with Maple: An Interactive Approach [Text] / J.H. Davis. – ISBN 0-8176-4181-5.

References

[1] Christensen J. *et al.* A critical review of Li/air batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012;159(2): R1–R30.

[2] Luntz A.C., McCloskey B.D. Nonaqueous Li-air batteries: a status report. *Chemical Reviews*, 2014;114(23):11721–11750.

[3] Imanishi N. *et al.* The Lithium Air Battery: Fundamentals. Springer, Berlin, 2014.



- [4] Abraham K.M., Jiang Z.A. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996;143:P.1–5.
- [5] Bruce P.G. *et al.* Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*. 2012;11:19–29.
- [6] Andrei P. *et al.* Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010;157(12):A1287–A1295.
- [7] Li X. *et al.* A critical review of macroscopic modeling studies on Li-O and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities. *The Journal of Power Sources*, 2016;332:420–446.
- [8] Bevara V., Andrei P. Changing the cathode microstructure to improve the capacity of Li-air batteries: Theoretical predictions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014;161(14):12–17.
- [9] Andersen C.P. *et al.* Pore-scale transport resolved model incorporating cathode microstructure and peroxide growth in lithium-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015;162(7):A1135–A1145.
- [10] Bao J. *et al.* Discharge performance of Li-O₂ batteries using a multiscale modeling approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015;119(27):14851–14860.
- [11] Pan W. *et al.* Optimizing discharge capacity of Li-O₂ Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017;164(11):E3499–E3511.
- [12] Tran C. *et al.* Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *The Journal of Power Sources*, 2010;195(7):2057–2063.
- [13] Yang X.-H. *et al.* Preparation of mesocellular carbon foam and its application for Lithium/Air Battery. *Electrochemistry Communications*, 2009;11(6):1127.
- [14] Laoire C.O. *et al.* Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009;113(46):20127–20134.
- [15] Laoire C.O. *et al.* Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010;114(19):9178–9186.
- [16] Jones R.E. *et al.* A simple model for interpreting the reaction-diffusion characteristics of L-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017;164(1):A6422–A6430.
- [17] Chen X.J. *et al.* Combined effects of oxygen diffusion and electronic resistance in l-air batteries with carbon nanofiber cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014;161(12):A1877–A1883.
- [18] Xue Kan-Hao *et al.* Impact of the cathode microstructure on the discharge performance of lithium air batteries model. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014;161(8):E3028–E3035.
- [19] Sandhu S.S. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2007;164(1):365–371.
- [20] Fibertus P. *et al.* Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011;158(3):A343–A351.
- [21] Xianglin I., Faghri A. Optimization of the cathode structure of Lithium-air batteries based on a two-dimensional, transient, non-isothermal model. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012;159(10):A1747–A1754.
- [22] Dabrowski T. *et al.* Optimization of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015;162(14):A2796–A2804.
- [23] Wang Yun *et al.* Discharge oxide storage capacity and voltage loss in Li-air battery. *Electrochimica Acta*, 2015;180:382–393.
- [24] Tarasevich Yu.Yu. Percolation: theory, supplementary, algorithm (Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy). Moscow, Editorial URCC/ 2011(112 p.) (in Russ.).
- [25] Chirkov Yu.G. Theory porous electrode: percolation, calculation of lines of percolation (Teoriia poristyykh elektrodov: perkoliatsiia, raschet linii perkoliatsii). *Russian Journal of Electrochemistry*, 1999;35:1449–1458 (in Russ.).
- [26] Chirkov Yu.G. *et al.* Computer modelling of work of a positive electrode lithium-ionic of the accumulator: model of equal-sized grains, percolation calculations (Komp'yuternoe modelirovanie raboty polozhitel'nogo elektroda litii-ionnogo akkumulyatora: model' ravnovelikikh zeren, perkolyatsionnye raschety). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011;47(1):71–83 (in Russ.).
- [27] Read J. *et al.* Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery. *Journal of Electrochemical Society*, 2003;150:A1351–A1356.
- [28] Read J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002;149:A1190–A1195.
- [29] Diakonov V.P. Maple 10/11/12/13/14 in Mathematical calculations (Maple 10/11/12/13/14 v matematicheskikh raschetakh). Moscow, DMK-Press, 2011 (in Russ.).
- [30] Davis J.H. Differential Equations with Maple: An Interactive Approach: ISBN 0-8176-4181-5.

Транслитерация по BSI





ИНФОРМАЦИЯ

INFORMATION

НАУЧНЫЕ БИОГРАФИИ УЧЁНЫХ МИРА

PROMINENT SCIENTISTS' BIOGRAPHIES

Орден Антуана
де Сент Экзюпери



За повышение качества жизни
на планете людей
For improvement of quality
of a life on a planet of people

Международная ассоциация альтернативной энергетики и экологии (IAAEE) по представлению Наградного комитета редколлегии Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) №206/2017 вручает высшую награду ISJAEE – Орден Антуана де Сент-Экзюпери «За повышение качества жизни на планете людей» профессору, директору Израильского центра нанотехнологий и американской компании «Нанотехнологическая индустрия», президенту Израильской ассоциации изобретателей *Олегу Львовичу Фиговскому*.

Олег Львович Фиговский родился 9 апреля 1940 г. в Москве в семье инженерной интеллигенции. Работать пошел в 18 лет в НИИМосстрой. В возрасте 18 лет создал свое первое изобретение «Пластасфальтовый бетон». В 20 лет сделал первый научный доклад на семинаре вице-президента РААСН С.С. Давыдова.

Окончил технологический факультет ВЗИСИ, продолжая работать во время учебы в НИИМосстрое. В этот период он написал книгу «Полиэфирные и полиуретановые смолы в строительстве» и создал более 25 изобретений, в том числе клеи «Бустилат», который выпускался более чем 20 предприятиями в СССР. После окончания института перешел на работу в лабораторию антикоррозионной защиты ВНИПИ «Теплопроект» Минмонтажспецстроя СССР и создал научную школу по химическому сопротивлению неметаллических материалов. После защиты кандидатской диссертации перешел в ЦНИИ Промзданий Госстроя СССР, где создал серию оригинальных составов и конструкций монолитных покрытий полов, опубликовал 2 книги по полам промышленных зданий и создал более 40 изобретений в области материалов для защиты от коррозии.



В 1981 г. О.Л. Фиговский возглавил департамент неметаллических материалов Межотраслевого научно-исследовательского комплекса «Антикор» ГКНТ СССР, где уделял особое внимание созданию материалов для экстремальных условий эксплуатации, в том числе для атомной и космической отраслей. Написал книгу «Антикоррозионная служба предприятий» и создал более 50 изобретений, значительная часть которых была освоена промышленностью. Одновременно преподавал на кафедре оргстройматериалов и пластмасс МИСИ им. В.В. Куйбышева и руководил рядом кандидатских работ. В 1986 г. перешел во ВНИИК Минхимпрома СССР зав. отделом «Проблемы защиты от коррозии», одновременно исполнял обязанности зам. директора института по координации всех работ по защите от коррозии в этом министерстве. За время работы во ВНИИК опубликовал несколько обзоров по технике защиты от коррозии и создал более 50 изобретений, а также подготовил докторскую диссертацию.

С 1991 г. работает в Израиле, сначала в качестве замдиректора Израильского коррозионного исследовательского института (Рамат Хашарон) и директора технологической компании «Polyadd» (Назарет Илит), активно публикуясь в иностранных научных журналах и выступая на международных конференциях, в основ-



ном в области композиционных материалов специального назначения. В 1998 г. О.Л. Фиговский создал научно-исследовательский центр «Polymate» (Мигдаль ХаЭмек), где разрабатываются новые материалы и способы их получения, сосредоточив основное внимание на нанотехнологических процессах. За последние годы О.Л. Фиговским было получено более 30 патентов (в основном американских) и опубликовано более 50 оригинальных научных работ, в том числе 3 статьи в Американской энциклопедии коллоидной и поверхностной химии. В 2014 г. были опубликованы две монографии «Полимерные бетоны и компаунды» (США) и «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (Германия), в 2017 г. – «Зелёные нанотехнологии» (США), а 2018 г. – «Инновационные системы: достижения и проблемы» (Германия).

До января 2018 г. проф. О.Л. Фиговский являлся директором по науке и развитию американской компании «Nanotech Industries, Inc» (США, Калифорния), которая осваивает производство новых материалов, разработанных под его руководством, в том числе уникальных неизоцианатных полиуретанов. 30 марта 2018 г. О.Л. Фиговский был избран в совет директоров инвест-компании TSZ, где отвечает за инвестирование в стартап-компании, которые имеют новые разработки на уровне изобретений. Научно-исследовательскую деятельность О.Л. Фиговский сочетает с большой издательской и общественной, являясь главным редактором 2 научных журналов в Израиле и в США и членом редколлегии 6 журналов в Швейцарии, Украине, Польше и России, включая Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE).

О.Л. Фиговский избран в Европейскую академию наук, Российскую академию архитектуры и строительных наук и Российскую инженерную академию; является почетным профессором Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева и почетным доктором Казанского государственного химико-технологического университета, зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия». Награжден более 15 золотыми медалями на международных выставках изобретений, например: GoldenAngelPrize (IFIA), Орденом «Инженерная Слава» (РИА), премией NASA (США) и премией СМ СССР; также является Лауреатом 2015 Presidential Green Chemistry Challenge Award (USA) и 2017 & 2018 Albert Nelson Marquis Lifetime Achievement Award (USA). О.Л. Фиговский – президент Ассоциации изобретателей Израиля и член президиума Нанотехнологического общества России. Он опубликовал множество книг, научных статей и имеет более 500 изобретений.

Более подробно с работами профессора О.Л. Фиговского можно ознакомиться на его персональном web-site: <http://figovsky.com/index.html>.

ПОЗДРАВЛЕНИЯ

Международная ассоциация альтернативной энергетики и экологии (IAAEE) и редколлегия Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) поздравляют профессора Олега Львовича Фиговского с получением Ордена Антуана де Сент Экзюпери «За повышение качества жизни на планете людей».

Желаем счастья, здоровья, радости и дальнейших творческих успехов на благо альтернативной энергетики и экологии.





**IV Международная научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов, ученых и сорудников IT-компаний
«Трансграничное сотрудничество в области экологической безопасности и охраны окружающей среды»**

Беларусь, Гомель

Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», геолого-географический факультет, кафедра экологии, СНИЛ «Экобарьер» приглашают принять участие в IV Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов, ученых и сорудников IT-компаний «Трансграничное сотрудничество в области экологической безопасности и охраны окружающей среды», которая состоится в г. Гомеле (Белоруссия) 4–5 июня 2018 года.

Работа конференции будет проводиться по направлениям:

- I. Разработка и применение программного обеспечения в различных отраслях народного хозяйства
- II. ГИС: программирование и научно-прикладные аспекты
- III. Свободные геоинформационные системы
- IV. Методы создания и обработки пространственной информации. Открытые геоданные и карты
- V. Современные экологические проблемы человечества
- VI. Физическая географии, биогеография, зоология, геохимия, геофизика ландшафтов, гидрология, радиоэкология, ландшафтоведение, экология
- VII. Экономическая, социальная и политическая география

Для участия в конференции необходимо до 4 мая 2018 г. прислать заполненную регистрационную форму, статью в электронном варианте на ekonferentsiya@mail.ru. По результатам работы конференции планируется депонирование сборника материалов конференции. В случае несоответствия требованиям по оформлению статья в печать не принимается!

Последний день подачи заявки: 4 мая 2018 г.

Организаторы: Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»

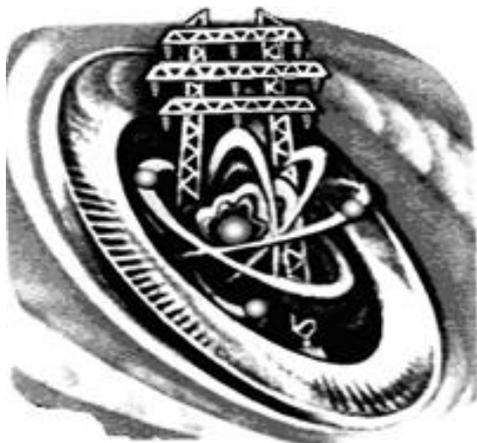
Контактная информация: Тел.: +375 232 57-35-86 – кафедра экологии;

+375 29 398-31-65 – Тимофеева Татьяна Анатольевна, эл. почта: ekonferentsiya@mail.ru

Эл. почта: ekonferentsiya@mail.ru

<http://konferencii.ru/>





Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Братский государственный университет»

III (XVIII) Всероссийская
научно-техническая конференция
студентов и аспирантов

МОЛОДАЯ МЫСЛЬ – РАЗВИТИЮ ЭНЕРГЕТИКИ

с изданием сборника статей

23.04.2018 г. – 27.04.2018 г.

Братск

Братский государственный университет приглашает принять участие в работе Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов, которая будет проходить 23–27 апреля 2018 г.



Конференция проводится по секциям:

1. Электроэнергетика и электротехника
2. Теплоэнергетика и теплотехника
3. Управление в технических системах
4. Инфокоммуникационные технологии

Участниками конференции могут стать: обучающиеся по программам бакалавриата, специалитета, магистратуры, аспирантуры. Дополнительно могут быть приняты доклады учащихся 11-х классов школ.

Допускается как очное, так и заочное участие с публикацией доклада в сборнике материалов конференции.

Участие в конференции бесплатное. Издание сборника докладов будет выполнено к 31.05.2018. Иногородним участникам сборник будет отправлен по почте в течение июня 2018 года.

Адрес оргкомитета:

665709, Иркутская обл., г. Братск, ул. Макаренко, 40, ФГБОУ ВО «Братский государственный университет», Факультет энергетики и автоматики, каб. 1222.

e-mail: nirfeia@mail.ru

Контактный телефон: 8 (3953) 325355

Шакиров Владислав Альбертович

**Заранее благодарим
за проявленный интерес!**

Участники форума «ЭКОТЕХ»:

стоимость энергии от возобновляемых источников будет неуклонно снижаться

Фонд инфраструктурных и образовательных программ выступил партнером секции «Возобновляемые источники энергии на пути к низкоуглеродной энергетике» в рамках II Международной выставки-форума «ЭКОТЕХ-2017».

Участники секции отметили, что темпы роста объемов производства электроэнергии возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) в России превосходят самые смелые прогнозы. При этом собственная производственная база для ВИЭ и первые сотни мегаватт генерирующих мощностей безуглеродной энергетики у нас появляются без прямого финансирования из государственного бюджета.

«Ключевую роль в развитии ВИЭ в России играют компании группы РОСНАНО и их партнеры», – отметил управляющий директор по инвестиционной деятельности УК «РОСНАНО» **Андрей Похожаев**. На курсах по отбору проектов ВИЭ, по состоянию на конец 2017 года, партнерства с разной формой участия



РОСНАНО получили право на реализацию проектов в солнечной энергетике суммарной мощностью свыше 1100 МВт и 1000 МВт в ветроэнергетике.

Появлению генерирующих мощностей на основе использования энергии солнца предшествовало создание отечественной производственной базы оборудования для солнечных станций. Так в Новочебоксарске компанией «Хевел» построен использующий передовые технологии завод по производству солнечных модулей с КПД до 22,7%.

В ветроэнергетике РОСНАНО совместно с компанией Fortum создан крупнейший в России фонд прямых инвестиций общим объемом в 30 млрд рублей (по 15 млрд от каждого из партнеров). Планируется строить ветропарки в разных регионах России: в Ростовской, Ульяновской областях, в Краснодарском и Ставропольском краях, в Татарстане и других. Для локализации компонентов ветроустановок совместно с датской компанией Vestas планируется создание производства лопастей на базе авиационного кластера в Ульяновске и башен в Таганроге Ростовской области. В обоих предприятиях РОСНАНО будет участвовать со своими инвестициями в качестве миноритарного партнера.

«Уже сейчас в России созданы или находятся в стадии создания производственные мощности, которые способны обеспечить ежегодный ввод проектов ВИЭ суммарной мощностью на уровне от 1,0 до 1,5 ГВт, – отметил **Андрей Похожаев**. – Мы надеемся, что эти производства будут конкурировать с международными игроками, станут развиваться, что в долгосрочной перспективе приведет к снижению стоимости электроэнергии, которая будет производиться с помощью ВИЭ, до вполне сопоставимой со стоимостью электроэнергии, вырабатываемой традиционной генерацией».

www.rusnano.com

Развитие возобновляемой энергетики в России

Международная конференция, 31 мая – 2 июня 2018 года, **Оренбург**

Международную конференцию «Развитие возобновляемой энергетики в России» организуют группа компаний «Т Плюс», «Хевел» и правительство Оренбургской области. Конференция пройдет при поддержке правительственного АНО «Агентство по технологическому развитию».

Пять лет международный форум с успехом проходил на Дальнем Востоке – с 2012 г. по 2017 г. Эта дискуссионная площадка дала мощный толчок развитию ВИЭ в дальневосточном макрорегионе, выступив ядром для практического международного сотрудничества и трансфера технологий. Сегодня центр роста ВИЭ в России переместился в центральные регионы, благодаря принятой нормативно-правовой базе и созданным экономическим условиям. В настоящее время Оренбургская область занимает лидирующие позиции в России в вопросе внедрения и развития альтернативной энергетики. В области уже введено и действует 5 солнечных станций мощностью 90 МВт, а к концу 2018 г. планируется построить еще 140 МВт солнечных мощностей

Сегодня Альтернативная энергетика – это абсолютный тренд в мире. Передовые страны просто гигантскими шагами движутся в направлении увеличения доли ВИЭ в энергоснабжении. Например, Германия уже в 2017 г. закрывала 35 % потребностей в электроэнергии за счет ВИЭ, Италия планирует довести эту долю к 2025 г. до 27 %, Гавайи – к 2045 г. полностью перейдут на альтернативную энергию, Франция закроет все угольные станции и вдвое сократит потребление от АЭС.

В России же в 2017 г. доля ветровой генерации в общей установленной мощности занимала только 0,04 %, а солнечной – 0,2 %. При том что альтернативная энергетика – это вопрос выживания страны в долгосрочной перспективе. В настоящее время в России создана абсолютно работоспособная система поддержки ВИЭ.

Конференция «Развитие возобновляемой энергетики в России» призвана придать дополнительный импульс развитию ВИЭ по всей стране, позволяя участникам рынка устанавливать деловые контакты и обмениваться актуальной информацией об имеющихся инструментах поддержки, технических решениях и инициативах в области развития альтернативной энергетики. Мероприятие станет ведущей площадкой для обмена мнениями между игроками рынка, федеральными и региональными органами власти, а также экспертным сообществом.

<https://resforum.ru/>





Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Братский государственный университет»

III (XVIII) Всероссийская
научно-техническая конференция
студентов и аспирантов

МОЛОДАЯ МЫСЛЬ – РАЗВИТИЮ ЭНЕРГЕТИКИ

с изданием сборника статей

23.04.2018 г. – 27.04.2018 г.

Братск

Братский государственный университет приглашает принять участие в работе Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов, которая будет проходить 23–27 апреля 2018 г.



Конференция проводится по секциям:

1. Электроэнергетика и электротехника
2. Теплоэнергетика и теплотехника
3. Управление в технических системах
4. Инфокоммуникационные технологии

Участниками конференции могут стать: обучающиеся по программам бакалавриата, специалитета, магистратуры, аспирантуры. Дополнительно могут быть приняты доклады учащихся 11-х классов школ.

Допускается как очное, так и заочное участие с публикацией доклада в сборнике материалов конференции.

Участие в конференции бесплатное. Издание сборника докладов будет выполнено к 31.05.2018. Иногородним участникам сборник будет отправлен по почте в течение июня 2018 года.

Адрес оргкомитета:

665709, Иркутская обл., г. Братск, ул. Макаренко, 40, ФГБОУ ВО «Братский государственный университет», Факультет энергетики и автоматики, каб. 1222.

e-mail: nirfeia@mail.ru

Контактный телефон: 8 (3953) 325355

Шакиров Владислав Альбертович

**Заранее благодарим
за проявленный интерес!**

Участники форума «ЭКОТЕХ»:

стоимость энергии от возобновляемых источников будет неуклонно снижаться

Фонд инфраструктурных и образовательных программ выступил партнером секции «Возобновляемые источники энергии на пути к низкоуглеродной энергетике» в рамках II Международной выставки-форума «ЭКОТЕХ-2017».

Участники секции отметили, что темпы роста объемов производства электроэнергии возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) в России превосходят самые смелые прогнозы. При этом собственная производственная база для ВИЭ и первые сотни мегаватт генерирующих мощностей безуглеродной энергетики у нас появляются без прямого финансирования из государственного бюджета.

«Ключевую роль в развитии ВИЭ в России играют компании группы РОСНАНО и их партнеры», – отметил управляющий директор по инвестиционной деятельности УК «РОСНАНО» **Андрей Похожаев**. На курсах по отбору проектов ВИЭ, по состоянию на конец 2017 года, партнерства с разной формой участия



РОСНАНО получили право на реализацию проектов в солнечной энергетике суммарной мощностью свыше 1100 МВт и 1000 МВт в ветроэнергетике.

Появлению генерирующих мощностей на основе использования энергии солнца предшествовало создание отечественной производственной базы оборудования для солнечных станций. Так в Новочебоксарске компанией «Хевел» построен использующий передовые технологии завод по производству солнечных модулей с КПД до 22,7%.

В ветроэнергетике РОСНАНО совместно с компанией Fortum создан крупнейший в России фонд прямых инвестиций общим объемом в 30 млрд рублей (по 15 млрд от каждого из партнеров). Планируется строить ветропарки в разных регионах России: в Ростовской, Ульяновской областях, в Краснодарском и Ставропольском краях, в Татарстане и других. Для локализации компонентов ветроустановок совместно с датской компанией Vestas планируется создание производства лопастей на базе авиационного кластера в Ульяновске и башен в Таганроге Ростовской области. В обоих предприятиях РОСНАНО будет участвовать со своими инвестициями в качестве миноритарного партнера.

«Уже сейчас в России созданы или находятся в стадии создания производственные мощности, которые способны обеспечить ежегодный ввод проектов ВИЭ суммарной мощностью на уровне от 1,0 до 1,5 ГВт, – отметил **Андрей Похожаев**. – Мы надеемся, что эти производства будут конкурировать с международными игроками, станут развиваться, что в долгосрочной перспективе приведет к снижению стоимости электроэнергии, которая будет производиться с помощью ВИЭ, до вполне сопоставимой со стоимостью электроэнергии, вырабатываемой традиционной генерацией».

www.rusnano.com

Развитие возобновляемой энергетики в России

Международная конференция, 31 мая – 2 июня 2018 года, **Оренбург**

Международную конференцию «Развитие возобновляемой энергетики в России» организуют группа компаний «Т Плюс», «Хевел» и правительство Оренбургской области. Конференция пройдет при поддержке правительственного АНО «Агентство по технологическому развитию».

Пять лет международный форум с успехом проходил на Дальнем Востоке – с 2012 г. по 2017 г. Эта дискуссионная площадка дала мощный толчок развитию ВИЭ в дальневосточном макрорегионе, выступив ядром для практического международного сотрудничества и трансфера технологий. Сегодня центр роста ВИЭ в России переместился в центральные регионы, благодаря принятой нормативно-правовой базе и созданным экономическим условиям. В настоящее время Оренбургская область занимает лидирующие позиции в России в вопросе внедрения и развития альтернативной энергетики. В области уже введено и действует 5 солнечных станций мощностью 90 МВт, а к концу 2018 г. планируется построить еще 140 МВт солнечных мощностей

Сегодня Альтернативная энергетика – это абсолютный тренд в мире. Передовые страны просто гигантскими шагами движутся в направлении увеличения доли ВИЭ в энергоснабжении. Например, Германия уже в 2017 г. закрывала 35 % потребностей в электроэнергии за счет ВИЭ, Италия планирует довести эту долю к 2025 г. до 27 %, Гавайи – к 2045 г. полностью перейдут на альтернативную энергию, Франция закроет все угольные станции и вдвое сократит потребление от АЭС.

В России же в 2017 г. доля ветровой генерации в общей установленной мощности занимала только 0,04 %, а солнечной – 0,2 %. При том что альтернативная энергетика – это вопрос выживания страны в долгосрочной перспективе. В настоящее время в России создана абсолютно работоспособная система поддержки ВИЭ.

Конференция «Развитие возобновляемой энергетики в России» призвана придать дополнительный импульс развитию ВИЭ по всей стране, позволяя участникам рынка устанавливать деловые контакты и обмениваться актуальной информацией об имеющихся инструментах поддержки, технических решениях и инициативах в области развития альтернативной энергетики. Мероприятие станет ведущей площадкой для обмена мнениями между игроками рынка, федеральными и региональными органами власти, а также экспертным сообществом.

<https://resforum.ru/>



ПРЕСС-РЕЛИЗ

15.02.2018

«Экологический образ России Будущего»



Заводы по сортировке, переработке и термической обработке мусора, строительные отходы, инвестиции, транспортировку, законодательное регулирование и многие другие вопросы, связанные с мусором, обсуждали сегодня на организованной Министерством природных ресурсов и экологии РФ панельной сессии. Дискуссия под названием «Экологический образ России Будущего: реформирование отрасли обращения с отходами» прошла в рамках Российского инвестиционного форума в Сочи, на секции «Улучшая качество жизни».

Российский инвестиционный форум в Сочи ежегодно посещают крупнейшие инвесторы из России и других стран, первые лица страны. Это авторитетная площадка для презентации инвестиционного и экономического потенциала регионов России. На дискуссии, посвящённой проблеме отходов, собрался представительный состав «лиц, принимающих решения» в отрасли обращения с отходами: руководители профильных министерств и ведомств (заместитель Министра строительства РФ Андрей Чибис, заместитель главы Минэкономразвития РФ Михаил Расстригин, заместитель Министра промышленности и торговли Виктор Евтухов и другие), эксперты федеральных экологических организаций, топ-менеджеры крупнейших российских компаний (ОАО «РЖД», «РУСАЛ», «РТ-Инвест», «РМК» и мн. др).

Одним из ключевых вопросов дискуссии стала федеральная реформа обращения с отходами, запущенная в рамках прошедшего Года экологии. О ней рассказал Андрей Колодкин, директор Департамента государственной политики и регулирования в сфере охраны окружающей среды Минприроды России, поскольку именно природоохранное ведомство выступило инициатором реформы.



«Год экологии увенчал длительные изменения, в том числе в законодательстве, которые мы разрабатывали и внедряли с 2014 года. Создан целый механизм, по которому система обращения с отходами в регионах должна заработать по-новому. Основная цель всей этой работы – снижение объёмов образования отходов, и приоритет их использования перед захоронением», – сообщил представитель Минприроды России.

По словам Андрея Колодкина, новое законодательство на федеральном уровне уже готово для того, чтобы перейти на современные и цивилизованные технологии обращения с отходами. В последний год эксперты и чиновники «донастраивали правовую систему»: вводили поэтапный запрет на захоронение отдельных фракций отходов, ввели понятие раздельного накопления, прописали возможные схемы взаимодействия между субъектами по поводу транспортировки и переработки мусора, а также сделали обязательным соблюдение норм по потокам отходов.

Теперь дело за регионами. К 2019 году федеральный центр ожидает увидеть программы каждого субъекта федерации по обращению с отходами: какие целевые показатели они ставят перед собой, какие объекты (заводы, полигоны) строят, каких инвестиций это требует, кто станет игроками на рынке новой отрасли. Справятся ли регионы с амбициозными планами, которые ставит перед ними Москва? Смогут ли приблизиться к нулевому захоронению полезных фракций отходов?

«По мановению волшебной палочки все сразу не начнут соблюдать новые нормы, – констатировал Андрей Колодкин. – Но не стоит и ударяться в пессимизм. Мы в Минприроды следим за динамикой обращения с отходами в России с 2014 года и можем констатировать, что в ряде регионов полигоны уже принимают на захоронение обедненную смесь отходов. Что это означает, говоря простым языком? Что там становится меньше стекла, пластика. То есть часть этих ценных фракций поступает в переработку, их перестают выбрасывать. За последнее время в России введено в строй 111 объектов по сортировке! Работа по отбору полезных компонентов идет, и нужно её просто максимально ускорять».

Андрей Колодкин заверил, что, после того как в России заработала система РОП (расширенной ответственности производителя), регионы будут также ежегодно получать экологический сбор. Это своего рода «компенсация» государству от предприятий за утилизацию упаковки от их товаров. Так, в 2017 году сбор в размере около 1 млрд руб. направлен в 20 регионов, и все они потратят эти средства на строительство новых сортировочных комплексов. Таким образом в ближайшие годы федеральный центр поможет регионам в создании системы раздельного сбора и переработки мусора.

Проектный офис Минприроды России

www.ecoyear.ru

6 новых солнечных электростанций портфельной компании РОСНАНО «Хевел» начали отпуск электроэнергии в сеть

Администратор торговой системы оптового рынка электроэнергии (АО «АТС») официально уведомил группу компаний «Хевел» о предоставлении с 1 декабря текущего года 6 солнечным электростанциям права участия в торговле электрической энергией (мощностью) на оптовом рынке. Это означает, что все регламентные мероприятия были завершены в срок и новые солнечные электростанции, построенные «Хевел» в 2017 г., начали плановый отпуск электроэнергии в сеть.

Три электростанции: Пугачевская СЭС (Саратовская область, 15 МВт), Орлов-Гайская СЭС (Саратовская область, первая очередь – 5 МВт), Исянгуловская СЭС (Республика Башкортостан, 9 МВт) – начали поставки электроэнергии в первой ценовой зоне оптового рынка электроэнергии и мощности («Европа»). Майминская СЭС (Республика Алтай, две очереди по 10 МВт), Онгудайская СЭС (Республика Алтай, 5 МВт) и Бичурская СЭС (Республика Бурятия, 10 МВт) поставляют электроэнергию во второй ценовой зоне («Сибирь»).

Таким образом, в настоящее время сетевые солнечные электростанции под управлением группы компаний «Хевел» общей мощностью 129 МВт работают на оптовом рынке электроэнергии и мощности и поставляют электроэнергию в сеть. Эти электростанции построены в соответствии с постановлением Правительства РФ от 28 мая 2013 г. №449 «О механизме стимулирования использования возобновляемых источников энергии на оптовом рынке электрической энергии и мощности». Документ предполагает строительство в России 1,7 ГВт солнечной генерации до 2020 г.

www.rusnano.com

Первый открытый «Экологический урок физкультуры» прошел в Санкт-Петербурге



В рамках мероприятий, посвященных Матчу Звезд Единой Лиги ВТБ, в спортивном зале гимназии № 24 на Васильевском острове в Санкт-Петербурге прошел первый открытый «Экологический урок физкультуры». Оригинальный формат баскетбольного мастер-класса был разработан специалистами Единой Лиги ВТБ и Минприроды РФ в рамках проекта #БАСКЕТБОТЛ, направлен на экологическое образование детей и повышение их уровня ответственности при обращении с бытовыми отходами. Проект #БАСКЕТБОТЛ реализуется при поддержке компании СИБУР.

В рамках «Экологического урока физкультуры» учащиеся гимназии № 24 знакомились с базовыми навыками игры в баскетбол, выполняли задания на ловкость и сообразительность, а также получали новые знания о раздельном сборе отходов, роли пластика в их жизни и важности рационального использования ресурсов.

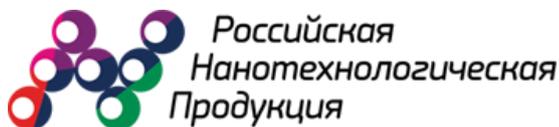
За баскетбольную составляющую мастер-класса отвечал центровой «Зенита» Иван Лазарев и тренеры проекта БАСКЕТБОТЛ.

На уроке был также представлен «ЭКОМЯЧ». Новейшая совместная разработка компаний Wilson и СИБУР – баскетбольный мяч, в производстве которого используется переработанный пластик в количестве, эквивалентном двум полутораметровым бутылкам.

Специальным гостем урока стал представитель Президента Российской Федерации по вопросам природоохранной деятельности, экологии и транспорта Сергей Иванов.

«Единая Лига ВТБ в своих экологических активностях достаточно последовательна, – отметил Иванов. – Наладив вместе с компанией СИБУР отдельный сбор пластика на аренах клубов, мы показали хороший пример использования переработанного пластика, создав «Экомьяч». Экологический урок физкультуры – это хорошая возможность рассказать детям об экологической ответственности. А баскетбол – отличный образовательный инструмент. Когда о таких важных вещах, как отдельный сбор отходов с детьми говорят их любимые игроки – это точно запомнится и принесет результат».

ecoyear.ru



17 компаний стали обладателями Знака «Российская нанотехнологическая продукция»

Как защитить российский рынок от недобросовестных производителей и повысить доверие потребителей к нанопродукции? Одним из репутационных инструментов для защиты инновационных компаний нанопромышленности является знак «Российская нанотехнологическая продукция». Торжественное вручение знака состоялось 7 декабря 2017 г. в рамках VI Конгресса предприятий нанопромышленности.

«Промышленные предприятия и обычные потребители все чаще делают выбор в пользу отечественной нанопромышленности. Чтобы защитить потребителей от возможных подделок или товара низкого качества, Фонд инфраструктурных и образовательных программ планомерно ведет работу по сертификации и оценке безопасности российской нанотехнологической продукции. Покупая товар с подобной маркировкой, потребители могут быть уверены в его качестве и безопасности, – отметил руководитель дирекции стандартизации Фонда инфраструктурных и образовательных программ Юрий Ткачук. – Более того, многие продукты, получившие Знак „Российская нанотехнологическая продукция“ соответствуют „зеленым“ стандартам и влияют на снижение углеродного следа».

Право использовать знак получили 17 компаний. В их число вошли предприятия, которые производят гетероструктурные фотоэлектрические модули для солнечных батарей, геомембраны, лакокрасочные покрытия, композиционные материалы, наномодифицированные бетонные покрытия для трубопроводов, экологические биопрепараты, наночастицы золота и серебра, углеродные нанотрубки.

Обладателями знака стали:

- ПАО «Челябинский трубопрокатный завод» / Челябинск
- ООО «Хевел» / Новочебоксарск
- ООО «ВМ-Проект» / Подольск
- ООО «Арсет» / Москва
- ООО «Новые технологии строительства» / Подольск
- ООО «БТ СВАП» / Москва
- ЗАО «Соединительные отводы трубопроводов» / Копейск
- ООО «ДОРСНАБ» / Екатеринбург
- ООО «Трубопроводные покрытия и технологии» / Волжский
- АО «Первоуральский новотрубный завод» / Первоуральск
- АО «МЕТАКЛЭЙ» / Карачаев
- ООО «Инновационные Фторопластовые Технологии» / Москва
- ООО «М9» / Тольятти
- ООО «Научно-производственное предприятие „Центр нанотехнологий“» / Москва
- ООО «Яра» / Ижевск
- АО «Делан» / Москва
- ООО «Урал-Полимер-Лак» / Челябинск

В состав экспертного жюри, которое определило обладателей знака «Российская нанотехнологическая продукция», вошли представители Фонда инфраструктурных и образовательных программ, эксперты Росстандарта, ученые и члены экологического сообщества. На данный момент знаком маркируется более 100 видов нанопромышленности. Эта мера позволила на 20 % снизить вероятность обращения на рынке контрафактной и некачественной продукции и услуг, продаваемых под маркой НАНО.

Знак «Российская нанотехнологическая продукция» учрежден в 2014 г. Фондом инфраструктурных и образовательных программ (группа РОСНАНО) по инициативе предприятий нанопромышленности. Знак предназначен для маркировки произведенной в России нанопромышленности с подтвержденными характеристиками качества, безопасности и отсутствием контрафакта. Такая маркировка, с одной стороны, подтверждает российское происхождение разработок и открывает возможности выхода на новые рынки сбыта, а с другой – помогает потребителям сделать безопасный выбор нанопромышленности.

www.rusnano.com



6 новых солнечных электростанций портфельной компании РОСНАНО «Хевел» начали отпуск электроэнергии в сеть

Администратор торговой системы оптового рынка электроэнергии (АО «АТС») официально уведомил группу компаний «Хевел» о предоставлении с 1 декабря текущего года 6 солнечным электростанциям права участия в торговле электрической энергией (мощностью) на оптовом рынке. Это означает, что все регламентные мероприятия были завершены в срок и новые солнечные электростанции, построенные «Хевел» в 2017 г., начали плановый отпуск электроэнергии в сеть.

Три электростанции: Пугачевская СЭС (Саратовская область, 15 МВт), Орлов-Гайская СЭС (Саратовская область, первая очередь – 5 МВт), Исянгуловская СЭС (Республика Башкортостан, 9 МВт) – начали поставки электроэнергии в первой ценовой зоне оптового рынка электроэнергии и мощности («Европа»). Майминская СЭС (Республика Алтай, две очереди по 10 МВт), Онгудайская СЭС (Республика Алтай, 5 МВт) и Бичурская СЭС (Республика Бурятия, 10 МВт) поставляют электроэнергию во второй ценовой зоне («Сибирь»).

Таким образом, в настоящее время сетевые солнечные электростанции под управлением группы компаний «Хевел» общей мощностью 129 МВт работают на оптовом рынке электроэнергии и мощности и поставляют электроэнергию в сеть. Эти электростанции построены в соответствии с постановлением Правительства РФ от 28 мая 2013 г. №449 «О механизме стимулирования использования возобновляемых источников энергии на оптовом рынке электрической энергии и мощности». Документ предполагает строительство в России 1,7 ГВт солнечной генерации до 2020 г.

www.rusnano.com

Первый открытый «Экологический урок физкультуры» прошел в Санкт-Петербурге



В рамках мероприятий, посвященных Матчу Звезд Единой Лиги ВТБ, в спортивном зале гимназии № 24 на Васильевском острове в Санкт-Петербурге прошел первый открытый «Экологический урок физкультуры». Оригинальный формат баскетбольного мастер-класса был разработан специалистами Единой Лиги ВТБ и Минприроды РФ в рамках проекта #БАСКЕТБОТЛ, направлен на экологическое образование детей и повышение их уровня ответственности при обращении с бытовыми отходами. Проект #БАСКЕТБОТЛ реализуется при поддержке компании СИБУР.

В рамках «Экологического урока физкультуры» учащиеся гимназии № 24 познакомились с базовыми навыками игры в баскетбол, выполняли задания на ловкость и сообразительность, а также получали новые знания о раздельном сборе отходов, роли пластика в их жизни и важности рационального использования ресурсов.

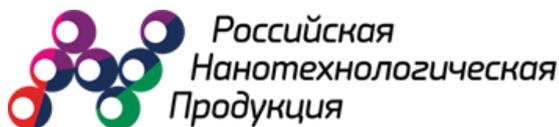
За баскетбольную составляющую мастер-класса отвечал центровой «Зенита» Иван Лазарев и тренеры проекта БАСКЕТБОТЛ.

На уроке был также представлен «ЭКОМЯЧ». Новейшая совместная разработка компаний Wilson и СИБУР – баскетбольный мяч, в производстве которого используется переработанный пластик в количестве, эквивалентном двум полутораметровым бутылкам.

Специальным гостем урока стал представитель Президента Российской Федерации по вопросам природоохранной деятельности, экологии и транспорта Сергей Иванов.

«Единая Лига ВТБ в своих экологических активностях достаточно последовательна, – отметил Иванов. – Наладив вместе с компанией СИБУР отдельный сбор пластика на аренах клубов, мы показали хороший пример использования переработанного пластика, создав «Экомьяч». Экологический урок физкультуры – это хорошая возможность рассказать детям об экологической ответственности. А баскетбол – отличный образовательный инструмент. Когда о таких важных вещах, как отдельный сбор отходов с детьми говорят их любимые игроки – это точно запомнится и принесет результат».

ecoyear.ru



17 компаний стали обладателями Знака «Российская нанотехнологическая продукция»

Как защитить российский рынок от недобросовестных производителей и повысить доверие потребителей к нанопродукции? Одним из репутационных инструментов для защиты инновационных компаний нанопромышленности является знак «Российская нанотехнологическая продукция». Торжественное вручение знака состоялось 7 декабря 2017 г. в рамках VI Конгресса предприятий нанопромышленности.

«Промышленные предприятия и обычные потребители все чаще делают выбор в пользу отечественной нанопромышленности. Чтобы защитить потребителей от возможных подделок или товара низкого качества, Фонд инфраструктурных и образовательных программ планомерно ведет работу по сертификации и оценке безопасности российской нанотехнологической продукции. Покупая товар с подобной маркировкой, потребители могут быть уверены в его качестве и безопасности, – отметил руководитель дирекции стандартизации Фонда инфраструктурных и образовательных программ Юрий Ткачук. – Более того, многие продукты, получившие Знак „Российская нанотехнологическая продукция“ соответствуют „зеленым“ стандартам и влияют на снижение углеродного следа».

Право использовать знак получили 17 компаний. В их число вошли предприятия, которые производят гетероструктурные фотоэлектрические модули для солнечных батарей, геомембраны, лакокрасочные покрытия, композиционные материалы, наномодифицированные бетонные покрытия для трубопроводов, экологические биопрепараты, наночастицы золота и серебра, углеродные нанотрубки.

Обладателями знака стали:

- ПАО «Челябинский трубопрокатный завод» / Челябинск
- ООО «Хевел» / Новочебоксарск
- ООО «ВМ-Проект» / Подольск
- ООО «Арсет» / Москва
- ООО «Новые технологии строительства» / Подольск
- ООО «БТ СВАП» / Москва
- ЗАО «Соединительные отводы трубопроводов» / Копейск
- ООО «ДОРСНАБ» / Екатеринбург
- ООО «Трубопроводные покрытия и технологии» / Волжский
- АО «Первоуральский новотрубный завод» / Первоуральск
- АО «МЕТАКЛЭЙ» / Карачаев
- ООО «Инновационные Фторопластовые Технологии» / Москва
- ООО «М9» / Тольятти
- ООО «Научно-производственное предприятие „Центр нанотехнологий“» / Москва
- ООО «Яра» / Ижевск
- АО «Делан» / Москва
- ООО «Урал-Полимер-Лак» / Челябинск

В состав экспертного жюри, которое определило обладателей знака «Российская нанотехнологическая продукция», вошли представители Фонда инфраструктурных и образовательных программ, эксперты Росстандарта, ученые и члены экологического сообщества. На данный момент знаком маркируется более 100 видов нанопромышленности. Эта мера позволила на 20 % снизить вероятность обращения на рынке контрафактной и некачественной продукции и услуг, продаваемых под маркой НАНО.

Знак «Российская нанотехнологическая продукция» учрежден в 2014 г. Фондом инфраструктурных и образовательных программ (группа РОСНАНО) по инициативе предприятий нанопромышленности. Знак предназначен для маркировки произведенной в России нанопромышленности с подтвержденными характеристиками качества, безопасности и отсутствием контрафакта. Такая маркировка, с одной стороны, подтверждает российское происхождение разработок и открывает возможности выхода на новые рынки сбыта, а с другой – помогает потребителям сделать безопасный выбор нанопромышленности.

www.rusnano.com





Добавка графена позволит увеличить срок службы дорожного покрытия

Мы достаточно часто рассказываем о графене и о возможных областях применения этого удивительно-го материала. В основном все эти области относятся к высоким технологиям, к электронике, к нанотехнологиям, солнечной энергетике и т.п. Теперь исследования, проведенные специалистами двух итальянских компаний, показали, что добавка графена в состав асфальта позволяет существенно увеличить прочность, качество и срок службы дорожного покрытия.

Речь идет о компании Directa Plus, производителе продуктов на базе графена, и компании Iterchimica, специализирующейся на добавках к асфальту. Усилиями специалистов этих двух компаний была разработана добавка Eco Pave на основе технологии Graphene Plus, на которую недавно была подана соответствующая патентная заявка.

Улучшение качества асфальтового покрытия при добавке графена происходит за счет высокой удельной тепловой проводимости этого материала. Такой «графенированный» асфальт не сильно размягчается при высокой температуре окружающей среды и не сильно затвердевает и не трескается при низких температурах. При этом высокая механическая прочность графена увеличивает эластичность и прочность

асфальта, что уменьшает износ дорожного покрытия. Проведенные испытания показали, что графеновая добавка Eco Pave может увеличить срок службы дорожного покрытия с нынешних 6–7 лет до 12–14 лет, то есть в два раза.

Помимо использования добавки Eco Pave при прокладке новых дорог, асфальт с ней может быть применен для ремонта трещин и выбоин на дорогах с обычным покрытием. Более того, покрытие с этой добавкой можно использовать повторно на все 100 процентов – потребуется лишь размельчить старый асфальт, нагреть его и добавить немного нового пластификатора.

Компании Directa Plus и Iterchimica уже провели испытания асфальта с добавкой Eco Pave в лабораторных условиях, а в ближайшее время будет проложен участок автомобильной дороги с новым покрытием. Несмотря на использование «высокотехнологичного» графена, стоимость добавки Eco Pave, согласно обещаниям компаний, будет находиться на приемлемом уровне. Затраты на её приобретение окупятся во много раз за счет снижения затрат на ремонт дорог и на замену отработавшего свой срок дорожного покрытия.

www.dailytechinfo.org



Литий-металлические батареи увеличат запас хода электрокара в 3 раза



Фото: EAST NEWS

Канадские ученые разработали новый метод создания литий-металлических аккумуляторов. Открытая химиками технология позволит увеличить запас хода электромобиля с 200 км до 600 км, а также сделает батареи более дешевыми и безопасными.

Одним из наиболее перспективных материалов в области производства аккумуляторов считается металлический литий. С его помощью можно значи-

тельно повысить емкость батареи и тем самым увеличить запас хода электромобиля. Однако, как пишет Electrek, литий-металлические аккумуляторы быстро разрушаются из-за формирования дендритов – отложений лития.

Дендриты представляют собой кристаллические структуры, которые вырастают в электролит аккумулятора и нарушают эффективность работы батареи. В некоторых случаях из-за их формирования аккумулятор может загореться и даже взорваться.

Ученым из Университета Уотерлу (Канада) удалось создать защитную систему, которая позволяет избежать возгорания. Для этого они добавили в электролит химическое соединение на основе фосфора и серы. При взаимодействии с металлическим литиевым электродом соединение вырабатывает тонкий защитный слой.

«Мы хотели создать простой метод защиты металлического лития, который можно было бы масштаби-

ровать. Достаточно добавить химическое соединение, и система будет работать самостоятельно», – пояснил руководитель исследования Кванкван Пан.

Химики протестировали созданные ими прототипы аккумуляторов и подтвердили, что их кулоновская эффективность составляет почти 100 %. Результаты исследования были опубликованы в журнале *Joule*.

Использование литий-металлических батарей позволит увеличить запас хода электромобиля в три

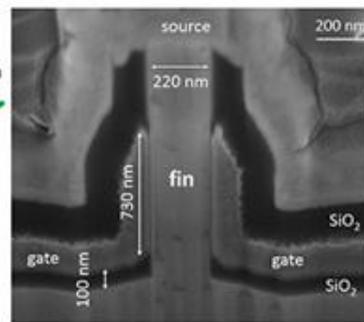
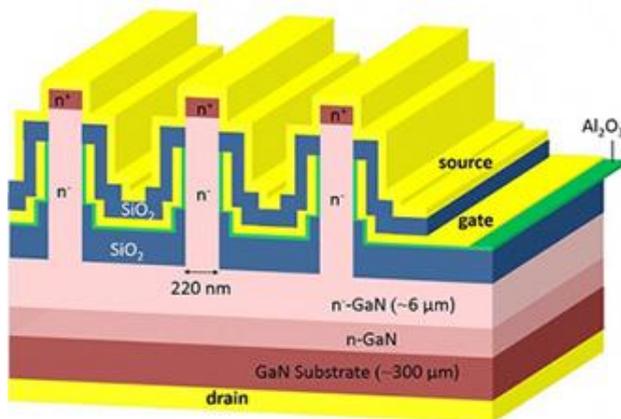
раза. Однако произойдет это нескоро – по словам Пана, на тестирование и разработку коммерческой версии аккумулятора потребуется несколько лет.

Ранее ученые из Университета Райса представили другой метод устранения дендритов в литий-металлических батареях. Созданный ими аккумулятор сохраняет литий в уникальном аноде – гибриде графена и углеродных нанотрубок.

hightech.fm



Нитрид-галлиевые транзисторы снизят потери в мощной электронике



Мощные устройства для преобразования переменного тока в постоянный для повышения или понижения напряжения используются повсеместно. Однако до последнего времени они характеризовались низкой эффективностью, так как получали гораздо больше энергии, чем отдавали.

Отчасти проблему решили появившиеся на рынке преобразователи на базе нитрида галлия. При всей своей эффективности они не могут работать с напряжениями выше 600 В, что ограничивает область применения таких устройств бытовой электроникой.

«Все устройства, имеющиеся в продаже, относятся к так называемым плоскостным устройствам, – пояснил профессор Томас Паласиос (Tomás Palacios) из MIT. – Это значит, что они целиком изготовлены на верхней поверхности заготовки из нитрида галлия, что подходит для маломощных приложений, таких как зарядное устройство ноутбука, но к высокой и средней мощности намного лучше приспособлены вертикальные устройства. В них ток вместо поверхности проходит сквозь сам полупроводник».

В такой вертикальной конструкции вся поверхность освобождается для входных и выходных проводов, что позволяет работать с более высокими токовыми нагрузками. Кроме того, тепло генерируется проходящим током не в узком приповерхностном слое, а во всём объёме полупроводника, улучшая и делая более равномерным рассеяние.

Для того чтобы управление током было эффективным, электронный транспорт нужно ограничить относительно небольшой площадью, на которую электрическое поле затвора транзистора будет оказывать достаточное воздействие. Для этого в прошлом приходилось прибегать к капризным и затратным процедурам внедрения в нитрид галлия физических барьеров, направляющих ток в канал под затвором.

Паласиос с коллегами нашли гораздо более элегантное решение: они ограничили ток не физически, а геометрически – их вертикальные нитрид-галлиевые транзисторы имеют сверху остроконечные выступы. По обе стороны каждого такого «плавника» размещаются электрические контакты, вместе играющие роль затвора. Ток входит в транзистор через ещё один контакт на верхушке выступа, а покидает его на дне. Узость «плавника» гарантирует, что электрод затвора сможет открывать и запирает транзистор.

На международном симпозиуме IEEE по электронной технике исследователи из MIT, Колумбийского университета, компаний IBM и IQE и научно-технического альянса Singarot-MIT представили вертикальные нитрид-галлиевые устройства, работающие с напряжением в 1 200 В.

Такой возможности уже достаточно для применения мощной полупроводниковой техники в электромобилях, но учёные подчёркивают, что тестируемое ими устройство – это лишь первый прото-

SPACE

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

SPACE

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

тип, собранный прямо в лаборатории. Они рассчитывают, что дальнейшая оптимизация их изобретения поднимет верхнюю границу рабочего напряжения до

3 300–5 000 В и откроет нитриду галлия путь в мощную электронику инфраструктуры энергоснабжения.

ko.com.ua



Российские ученые научились выявлять сверхмалые концентрации токсинов



Ученые Дальневосточного федерального университета (ДВФУ) и Дальневосточного отделения (ДВО) РАН разработали прототип сенсорной системы для регистрации даже самых малых концентраций токсичного сероводорода в воде. Как сообщил ДВФУ, эту разработку можно применять для экологического мониторинга и медицинских исследований.

Разработка поддержана грантами Российского научного фонда и президента России для молодых ученых. Новая биосенсорная система способна регистрировать сверхмалые концентрации – от 100 пикомоль сероводорода в воде. Это на несколько порядков ниже, чем концентрация токсичного вещества в крови здорового человека. Как отметили в ДВФУ, биополимерная пленка обладает чувствительными рецепторами и начинает светиться, сигнализируя о наличии сероводорода.

«Определение малых концентраций сероводорода в водных средах имеет важное практическое значение, поскольку этот газ является продуктом метаболизма живых систем и разложения органики. С помощью новой технологии можно вести экологический мониторинг морских акваторий, а также выполнять ряд биомедицинских исследований», – сообщил научный сотрудник школы естественных наук ДВФУ и института автоматизации и процессов управления ДВО РАН Александр Сергеев.

ria.ru



Из ткани сделали микробные топливные ячейки



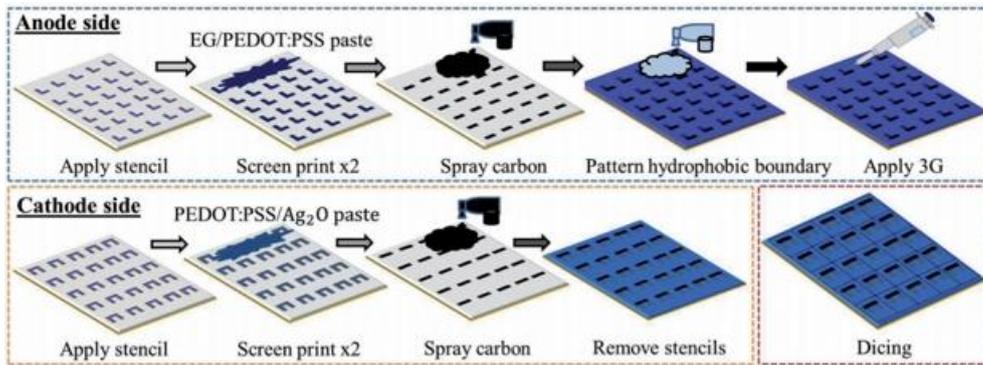
Sumiao Pang et al. / *Advanced Energy Materials*, 2017

Инженеры разработали микробные топливные элементы, которые можно сгибать и скручивать без ухудшения характеристик. Как сообщается в работе, опубликованной в журнале *Advanced Energy*

Materials, этого удалось добиться благодаря использованию тканевой подложки.

Помимо аккумуляторов существуют и другие электрохимические источники тока – топливные элементы. В них электрический ток образуется за счет химических реакций, в результате которых высвобождаются электроны, попадающие в электрическую цепь. В отличие от аккумуляторов, топливные элементы работают за счет топлива, которое подается извне. Они могут применяться в самых разных сферах, например, в автомобилях.

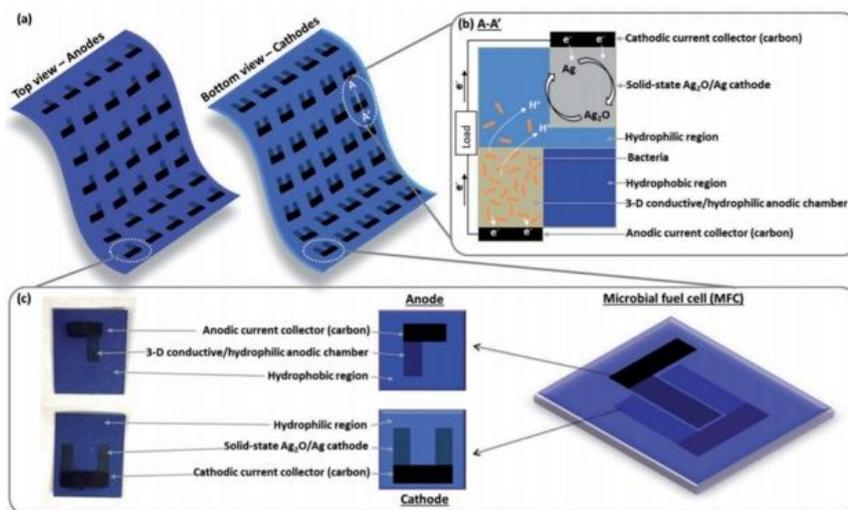
Существуют и микробные топливные элементы, в которых преобразование топлива происходит за счет микроорганизмов. Как правило, такие элементы состоят из двух камер (анодной и катодной), разделенных протонной мембраной, которая пропускает ионы водорода, образующиеся во время химической реакции, но не пропускает при этом электроны.



Процесс производства топливных элементов
Sumiao Pang et al. / *Advanced Energy Materials*, 2017

Ученые из Бингемтонского университета разработали однокамерный безмембранный микробный топливный элемент на основе ткани. Процесс производства происходит следующим образом. В качестве основы берется эластичная ткань из полиэстера и полиуретана, и на две ее стороны с помощью трафаретной печати наносятся анод и катод. Анод состоит

из камеры с бактериями синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*), которые служат биокатализатором. Катод, в свою очередь, состоит из смеси серебра и оксида серебра для окислительно-восстановительных реакций. И катод, и анод покрываются углеродом, который служит в качестве токоприемника.



Структура топливного элемента
Sumiao Pang et al. / *Advanced Energy Materials*, 2017

Во время работы топливного элемента на аноде происходит выработка протонов и электронов, которые восстанавливают оксид серебра, но, поскольку он имеет пористую структуру, пропускающую кислород, серебро снова окисляется. Движение электронов между анодом и катодом обеспечивает выработку электричества.

Исследователи протестировали электрохимические и механические характеристики такого топливного элемента. Его максимальная мощность составила 6,4 микроватта на квадратный сантиметр, а плотность тока – 52 микроампера на квадратный сантиметр. Исследователи утверждают, что эти характеристики не изменяются даже после сильного растяже-

ния или скручивания. В качестве возможного применения таких топливных элементов на основе ткани учёные рассматривают источник тока для носимых устройств, который будет вырабатывать электричество из пота.

Недавно британские исследователи научились печатать на струйном принтере биофотовольтаические панели, в которых активным элементом являются бактерии, расщепляющие воду за счет фотосинтеза. А другая группа исследователей из Великобритании создала на основе микробного топливного элемента плавающего робота, добывающего энергию для своего движения из окружающей воды.

nplus1.ru





Морские ветровые фермы потенциально могут обеспечить энергией всех



Roar Lindefjord/Woldcam/Statoil

Анна Посснер (Anna Possner) и Кен Калдейра (Ken Caldeira) из Института Карнеги, США, утверждают, что плавающие в море ветровые турбины могут дать в три раза больше электроэнергии, чем турбины, установленные на суше, увеличивая энергетический потенциал технологии. Подробности исследования авторы изложили в статье, опубликованной в PNAS.

Новая работа опубликована в трудный для этой технологии момент – традиционно считалось, что ветровые турбины на суше могут обеспечить до 7 ватт электроэнергии на квадратный метр. Но недавнее моделирование показало, что наземные турбины, вероятно, будут обеспечивать только 1 ватт на квадратный метр при установке в больших количествах. Проблема в том, что турбины истощают силу

ветров, идущих дальше, создавая явление, называемое «ветровой тенью», которое оказалось более серьезной проблемой, чем прогнозировалось.

Ученые из Института Карнеги искали ответ на вопрос, будут ли турбины, установленные в открытом океане, где воздушные потоки на 70 % сильнее, чем на суше, также сталкиваться с проблемами ветровой тени. Поэтому они провели виртуальные эксперименты с использованием климатической модели, которые показали, что турбины, размещенные в Северной Атлантике, могут производить в три раза больше энергии, чем существующая ветровая ферма аналогичного размера в штате Канзас, США.

Этот значительный потенциал основан на формирующихся зимой областях низкого давления, которые чаще встречаются в море, чем на суше. Они эффективно перемещают энергию от быстрых ветров в верхних слоях к поверхности океана, ускоряя приземные ветры. Это означает, что морские ветровые турбины, расположенные в непосредственной близости, все равно будут попадать в ветровые тени друг друга, но, по мнению авторов, скорость ветра восстановится благодаря перемещению энергии, что обеспечит устойчивую высокую мощность. Более того, по их предположениям, оффшорные ветровые электростанции только в Северной Атлантике «потенциально могут обеспечить энергию для всей цивилизации».

scientificrussia.ru



Ученые узнали, как растут нанонити



© Владимир Смирнов/ТАСС

Как сообщила в четверг пресс-служба Сколтеха, международная группа ученых из России, Финляндии, Дании и Италии исследовали рост и разложение нитевидных нанокристаллов (нанонитей, или виске-

ров) и продемонстрировали, как происходит внедрение атомов в кристалл при его росте и их удаление при разложении.

Результаты исследования помогут контролировать свойства кристаллов и использовать их для создания нового поколения электронных устройств. Результаты исследования опубликованы в журнале Scientific Reports.

«Эта работа может стать основой для создания нового поколения устройств, например, газовых сенсоров, диодов, полевых транзисторов и ИК-фотодетекторов на основе нанонитей, которые будут использовать ранее изученные материалы в качестве своего ключевого компонента», – рассказала сотрудник Центра фотоники и квантовых материалов Сколтеха Евгения Гильштейн.

Нанонити – это новый вид наноматериалов, перспективный для высокоэффективной электроники. Они могут найти применение в химических и биоло-

гических сенсорах, солнечных батареях и лазерах. Кроме того, нитевидные нанокристаллы, являясь удлиненным кристаллом, идеально подходят для изучения роста кристаллов.

Понимание процессов роста кристаллов нужно для того, чтобы производить микропроцессоры, солнечные батареи, фотоэлементы и многое другое. Несмотря на то, что основные процессы, определяющие рост кристаллов, уже известны, было непонятно как ведут себя отдельные атомы на поверхности кристаллов. Знание об этом открывает новые возможности для манипуляций с нанопроводами: легирования, комбинирования различных материалов в одном нанопроводе, создания новых материалов и контроля их роста.

Ученые проследили за ростом и разложением кристаллов на примере нанонитей из оксида меди, самого изученного материала.

«С помощью электронной микроскопии в ходе эксперимента удалось наблюдать три важных состояния кристалла: рост, переходный режим и разложение. Переходный режим, впервые идентифицированный в данном эксперименте, демонстрирует то, как происходит переход от роста к разложению, и открывает новые возможности для работы с нанонитями. Понимание роста кристалла на атомарном уровне может оказаться полезным для осуществления контроля роста любых кристаллов», – сказал профессор Сколтеха Альберт Насибулин – один из авторов исследования.

По словам ученых, благодаря результатам исследования электронные устройства можно будет производить дешево и в больших количествах за счет малых размеров нановолокон.

tass.ru/nauka/4698363



Sponge City: город будущего, который защитит от наводнений и жары

Ввиду резкого изменения климата все острее встает вопрос адаптации городов к новым погодным условиям. Согласно данным метеорологов, среднегодовое количество осадков за последние годы увеличилось в несколько раз. Группа архитекторов из Германии предлагает использовать изменившуюся погоду во благо, приспособив дома для сбора воды.

Разработкой нового проекта руководит Карло Бекер, а сам проект получил название Sponge City. В природе, как известно, часть воды впитывается почвой, а другая часть испаряется, охлаждая воздух. В городах же из стекла и бетона все несколько иначе: асфальт и цемент не пропускают воду, которая утекает в канализацию. А бетон поглощает тепло и отталкивает жидкость. Проект Sponge City сохраняет дождевую воду, используя ее для охлаждения города в жару. Таким образом, получается одновременно избавить городских жителей от жары и симитировать природный цикл сохранения воды в природе.

«Вода после осадков впитывается там, куда падает – на крыши и фасады домов, где выращивают растения, или на придорожные водоемы. Вода – это ресурс, который больше не нужно выводить за пределы города».

Устроено все следующим образом: на домах расположена специальная крыша толщиной 6–8 сантиметров. Она, как и площадка вокруг дома, оснащена дренажной системой, которая впитывает влагу как губка (отсюда и название). Затем сохранившаяся жидкость проходит очистку и используется для поливки и системы кондиционирования помещений. Подобную технологию планируют применять и в Китае в городах-миллионниках: Шанхай, Ухань и Сямынь, которые ежегодно страдают от наводнений. Планируется, что к 2020 году до 80 % городских строений будут впитывать и использовать до 70 % дождевой воды.

hi-news.ru



Светящиеся растения заменят фонари и светильники

На освещение улиц и квартир тратится до 20 % производимого электричества. Одним из вариантов снижения этих энергозатрат может стать использование биолюминесцентных растений. Идея звучит фантастично, но разработки в этой области с помощью генной инженерии уже ведутся. Science Daily сообщает о команде исследователей, которые

намереваются достичь той же цели с помощью нанотехнологий.

Природа одарила многие организмы способностью светиться, но биолюминесцентные растения пока встречаются только в фантастическом фильме «Аватар». Ученые пытаются исправить ситуацию, задействовав генную инженерию. Ранее они уже внедряли гены люминесцентных бактерий и светляч-

ков в растения, например, в табак. Однако было трудно заставить нужные гены работать в нужных органах растений. Для того чтобы сделать свечение растений контролируемым, сотрудники Массачусетского технологического института отказались от геной инженерии в пользу нанотехнологий.



Фото: American Chemical Society

Они создали кремниевые и полимерные наночастицы разного размера, которые перемещались внутри растения по строго определенным направлениям. Внутри каждой частицы содержалось одно из трех веществ: испускающий свет люциферин; люцифераза, которая модифицировала его и заставляла светиться; а также кофермент А, повышавший активность люциферазы. Частицы под давлением в водной среде внедрялись в устьица кресс-салата и других растений. Исследователи могли контролировать, в

каких растительных тканях окажутся введенные вещества, поскольку это зависело от размера и поверхностного заряда наночастиц.

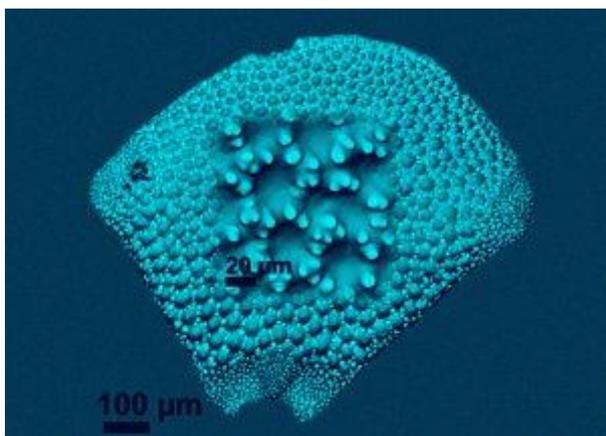
Получившийся в результате светящийся кресс-салат оказался в 100 000 раз ярче, чем генномодифицированный табак и наполовину таким же ярким, как светодиод мощностью 1 мкВт. Свечение регулируется: его можно отключить, добавив соединение, блокирующее действие люциферазы. Пока технологии хватает на 4 часа, а количество света составляет лишь одну тысячную от необходимого для чтения, но исследователи полагают, что у их идеи значительные перспективы. Возможно, в будущем им удастся создать растения, которые смогут светиться всю жизнь. В таком случае деревья на городских улицах можно будет превратить в фонари, а домашние растения в горшках – в ночники.

Флора все чаще привлекает ученых и инженеров. Ранее сообщалось, что сотрудники DARPA создадут растения-шпионы, сообщающие об изменениях окружающей среды. А другое растение – совершенная сельскохозяйственная культура, устойчивая к засухам и наводнениям – должно спасти Землю от голода и изменений климата.

hightech.fm



Змеихвостки научили химиков делать прочную керамику при комнатной температуре



Iryna Polishchuk et al./ Science, 2017

Химики изучили механизм упрочнения кальцитных материалов, которые используют иглокожие из класса офиур (они же змеихвостки). Как сообщается в *Science*, снизить хрупкость животным удается за счет формирования системы упорядоченных наночастиц, сдавливающих аморфную часть материала.

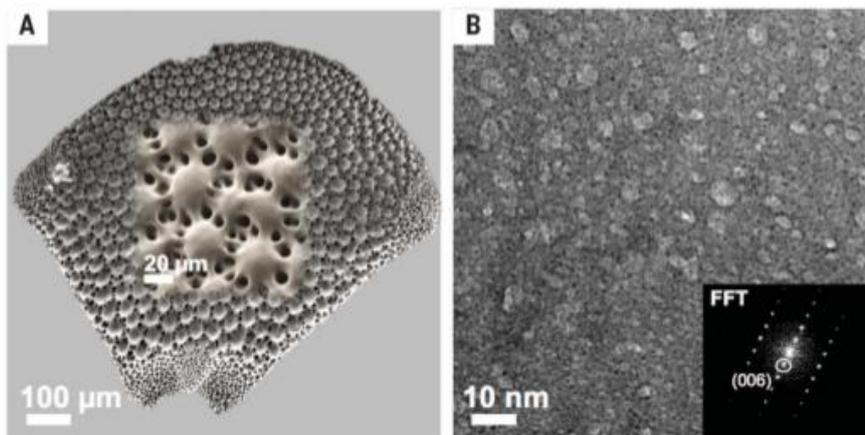
Животные для получения необходимых им функциональных материалов (таких, например, как части скелета, оптические и химические сенсоры, органы для пережевывания пищи) вынуждены получать вещества в весьма ограниченных условиях. Они не только не могут менять температуру и давление окружающей среды, но и набор элементов, доступных для синтеза, у них тоже весьма ограничен. Тем не менее иногда животным удается находить элегантные методы для получения материалов с довольно необычными свойствами, на получение аналогов которых ученые вынуждены тратить значительно больше времени и ресурсов. Поэтому исследователи нередко изучают «технологии» разных животных и пытаются повторить или микроструктуру материала, или его химический состав, или условия, необходимые для его получения.

Коллектив химиков из Израиля, США и других стран под руководством Боаза Покроя (Boaz Pokroy) из Израильского технологического института Технион изучил механизм, который офиуры вида *Ophiocoma wendtii* используют для упрочнения своей оптической линзы. Это первый вид офиур, у которых

была обнаружена фоточувствительность – оптические линзы из кальцита они используют для улавливания света. Линза состоит из сетки микрокристаллов, которые фокусируют свет в нужную область.

Механизм формирования материала кальцитных линз офиур химики изучили по данным рентгеновской дифракции и просвечивающей микроскопии образцов линз при различных температурах. Оказалось, что для упрочнения изначально хрупкого каль-

цита офиуры используют одновременное осаждение большого количества наночастиц, которое вызывает сжатие материала. В результате кристаллизации происходит образование двух фаз: одной – аморфной, а второй – кристаллической, состоящей из большого количества наночастиц с повышенным содержанием магния. При этом твердые наночастицы кристаллизуются снаружи участков аморфного вещества, вызывая его сжатие.



Внешний вид материала кальцитной линзы офиуры и микрофотография участка поверхности, где светлые участки соответствуют областям кристалличности. *Iryna Polishchuk et al./ Science, 2017*

Такая сжимающая нагрузка приводит к упрочнению материала, аналогично сжатию при получении каленого стекла или преднапряженного бетона. Основное отличие механизма, используемого офиурами, состоит в том, что осуществляется он при постоянной температуре окружающей среды. Ученые предполагают, что в будущем подобный механизм может быть применён и для упрочнения синтетических керамических материалов для раз-

личных приложений, от оптических линз до биоимплантатов.

Использование морских животных в качестве образцов для подражания – не редкость при создании материалов с необычными механическими характеристиками. Например, недавно ученые посмотрели, из чего состоит биссус некоторых мидий и, повторив его химический состав, сделали прочные растягивающиеся нити.

nplus1.ru



Светящиеся слоистые кристаллы сделают экраны для техники более экологичными



Shroom Room/Flickr

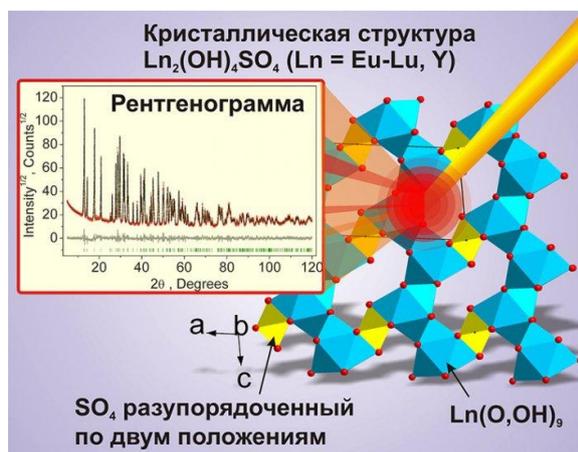
Российский ученый описал структуру и свойства нового вещества, полученного его китайскими кол-

легами. Это слоистые кристаллы гидроксидов редкоземельных металлов $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Lu}, \text{Y}$), из которых экологически чистым способом легко получить люминофоры – вещества, преобразующие электрическую энергию в свечение, – для панелей, экранов и других электронных устройств. Об открытии физика из Сибирского федерального университета (СФУ) и Института физики им. Л.В. Киренского (ИФ) СО РАН сообщается в журнале *Chemistry: A European Journal*.

Открытие произошло, как часто бывает, случайно. Китайские исследователи синтезировали новое порошковое вещество, смешивая в разных пропорциях нитраты редкоземельных элементов с сульфатами и гидратами аммония. Поскольку в его составе присутствовали редкоземельные элементы, соедине-

ние обладало люминесцентными свойствами, при этом спектр его был уникален и не похож на спектры известных веществ – сравнение его рентгенограммы с таковыми из базы данных не дало соответствия. Следовательно, вещество не просто имеет новый состав, но и открывает новый класс соединений.

Для начала перед учеными стояла задача охарактеризовать кристаллическую структуру вещества – определить, из каких атомов оно состоит и как эти атомы упорядочены относительно друг друга.



Максим Молокеев
Структура нового вещества

«Сложность состояла в том, что вещество никак не удавалось получить в виде монокристалла, следовательно, стандартными монокристалльными рентгеновскими способами воспользоваться было нельзя. Задача же определения структуры из порошка крайне сложна и требует огромного опыта работы и знаний», – отметил соавтор статьи, кандидат физико-

математических наук, старший научный сотрудник ИФ СО РАН и старший преподаватель СФУ Максим Молокеев.

Именно эту задачу китайские ученые и попросили решить Максима Молокеева. Он успешно расшифровал порошковую рентгенограмму. Выяснилось, что новый материал состоит из тетраэдров SO_4^{2-} и ионов редкоземельных элементов, окруженных атомами кислорода в форме трехшапочной тригональной призмы. При этом тетраэдры SO_4 разупорядочены по нескольким положениям, то есть эти структурные элементы постоянно меняют свою ориентацию в пространстве и времени (что усложняет решение структуры).

Обнаруженная структура подтвердила уникальность этого слоистого соединения: оно действительно относится к новому, ранее неизвестному классу. Кроме того, установлено, что новое соединение обладает очень редкими и ценными свойствами. При нагреве до $800\text{ }^\circ\text{C}$ из него испаряется вода и получаются люминофоры, пригодные для использования в промышленных масштабах (например, в экранах). Обычно такие люминофоры получают «грязным» способом – с выделением токсичных побочных продуктов. Новое же вещество позволяет добиться нужных соединений экологически чистым способом.

В будущем этот класс веществ однозначно пополнится новыми изоструктурными соединениями, в которых происходит лишь замещение одних ионов другими без кардинального преобразования структуры. Эти новые соединения вполне могут применяться, например, в производстве катализаторов, в микроэлектронике, для защиты от ультрафиолета и в других перспективных областях науки и техники.

indicator.ru



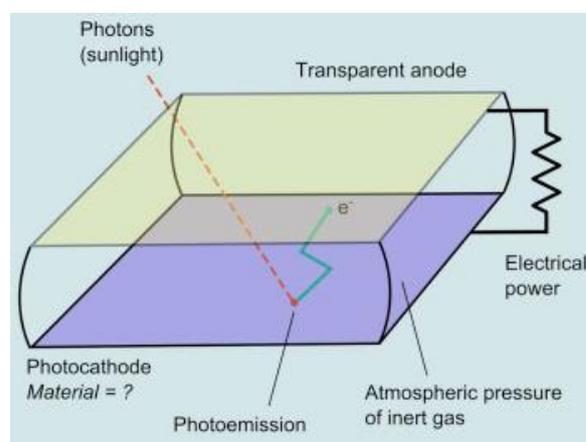
Фотокатодные солнечные батареи возвращаются

На новом уровне известную с 60-х годов прошлого столетия идею фотокатодных солнечных элементов возродили учёные Гэвин Белл (Gavin Bell) и Йорк Рамахерз (York Ramachers) в лаборатории Уорвикского университета (Ковентри, Великобритания).

Созданное ими устройство напоминает оконный стеклопакет. Оно состоит из двух стеклянных пластин, промежуток между которыми заполнен инертным газом. Такое решение делает эту конструкцию более дешёвой в производстве и удобной в эксплуатации, чем прежние варианты с вакуумом внутри.

Наружная пластина прозрачна и проводит электричество, а внутренняя покрыта специальным материалом, который под действием солнечного света испускает электроны. Выбиваемые из фотокатода

электроны проходят через газ и попадают на внешний электрод с минимальными потерями.



Такие фотоэлектрические панели хотя и отличаются от полупроводниковых солнечных батарей по природе зарядового транспорта, но базируются на общем с ними принципе: носители заряда высвобождаются, если энергия поступающих фотонов превышает энергетический барьер. В случае фотокатодных устройств роль запрещённой зоны полупроводника выполняет работа выхода фотоэлектронной эмиссии.

В статье для журнала *Joule*, британские физики представили расчёты эффективности преобразования энергии для своей конструкции. Кроме того, они вывели аналог предела Шокли – Квайссера для этого типа фотоэлектрических устройств, который составляет почти 57 %, но в реальности эффективность работы подобных солнечных элементов значительно ниже идеальной. Улучшить её можно, выбрав наиболее оптимальный материал для фотокатода. Одна из возможных кандидатур – тонкие плёнки алмаза.

ko.com.ua



Открыт новый метод получения электричества

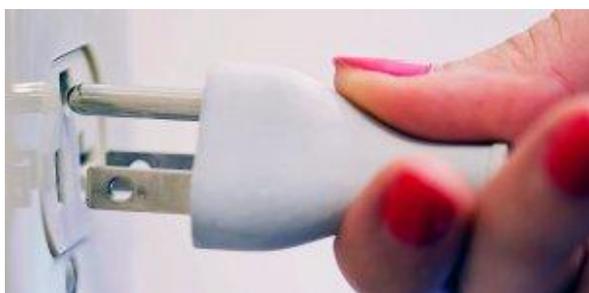


Фото: UAlberta Engineering

Группа канадских инженеров из Альбертского университета разработала новый способ производства электроэнергии для зарядки портативных устройств или датчиков. Это открытие задает новые стандарты трибоэлектрических наногенераторов.

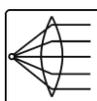
На это открытие ученых натолкнула случайность: аспирант Цзюнь Лю, работая с атомно-силовым микроскопом, забыл нажать кнопку, подающую ток на образец, но все равно увидел, как ток проходит через материал. Сначала он и его коллеги подумали, что

это какая-то аномалия или помехи, но в ходе исследования выяснилось, что механическая энергия консоли микроскопа,двигающейся по поверхности, может вырабатывать поток электричества. Однако вместо того чтобы высвободить всю энергию в одной вспышке, возник установившийся ток.

«Это большое открытие, – считает профессор Томас Тандат, научный руководитель Лю. – До сих пор другие команды смогли только выработать очень высокое напряжение, но не ток. То, что обнаружил Лю, это новый способ получения непрерывного потока сильного тока».

На практике это означает, что генераторы наноразмера имеют возможность получать энергию для электрических устройств на основе мельчайших движений и колебаний: от работы двигателя, движения по автотрассе и даже от сердцебиения. Как пишет *Phys.org*, применять эту технологию можно будет повсюду, от сенсоров для наблюдения за состоянием трубопроводов или мостов до носимой электроники.

hightech.fm



«Нанотрава» сделала стекло одновременно мутным и прозрачным

С помощью нанесения на поверхность стекла текстуры в виде «нанотравы» материаловедам удалось сделать его одновременно и мутным, и пропускающим свет в широком диапазоне длин волн. Мутность такого стекла можно переключать, пропитывая текстуру стекла водой. По утверждению авторов опубликованной в *Optica* статьи, такие стекла будут полезны в солнечных батареях и светодиодах.

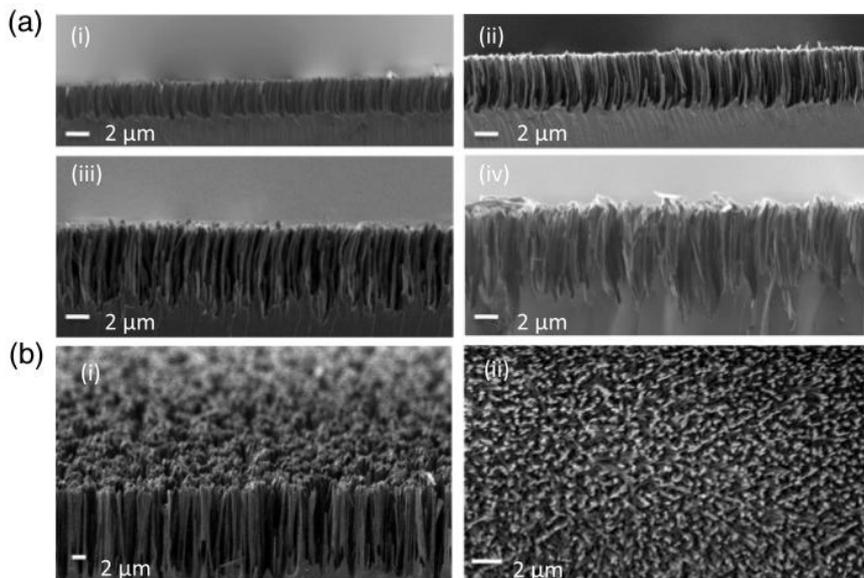
Для того чтобы повысить эффективность стеклянных элементов в оптоэлектронных устройствах, ученые пытаются совместить два чуть ли не взаимоисключающих свойства: пропускание света (для увеличения степени преобразования энергии) и повышен-

ной мутности (для увеличения количества рассеянного света и площади его поглощения на поверхности солнечной батареи). Как правило, рассеяние света из-за мутности стекла приводит к тому, что большая часть света просто отражается и не проходит сквозь стекло, поэтому задача сделать такой материал, в котором свет рассеивается, но все равно проходит сквозь него, до сих пор остается актуальной.

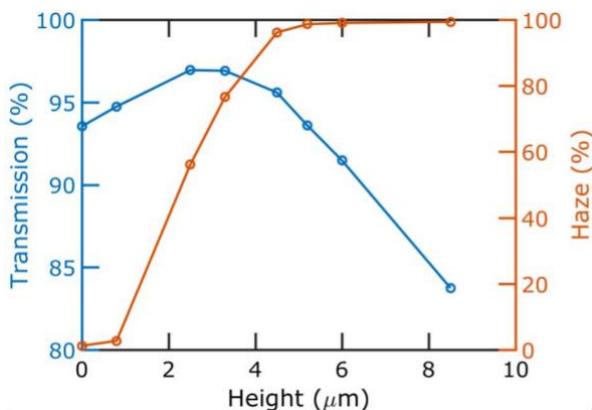
Группа материаловеда из Питтсбургского университета под руководством Пола Леу (Paul W. Leu) разработала методику, позволяющую получать стекло, одновременно мутное и пропускающее свет. Для этого авторы работы с помощью травления покрыли

поверхность кварцевого стекла «нанотравой» (nanograss) – массивом близкорасположенных цилиндрических наностержней. Диаметр отдельных нанотравинок составлял от 100 нм до 200 нм, а их длину химически варьировали от 0 до 8,5 микрон. Измерения коэффициента пропускания света и

мутности были проведены для света длиной волны от 250 нм до 1 200 нм, для всех основных экспериментов авторы работы использовали монохроматический пучок света длиной волны 550 нанометров – в середине видимого диапазона.



Микрофотографии поперечных сколов стекла с нанотравой различной длины. S. Haghaniyar et al./ Optica, 2017



Зависимость коэффициента пропускания света длиной волны 550 нанометров (голубые символы) и мутность стекла (оранжевые символы) в зависимости от длины нанотравинок. S. Haghaniyar et al./ Optica, 2017

Оказалось, что коэффициент пропускания в зависимости от длины нанотравы ведет себя не монотонно. Так, стекло с гладкой поверхностью пропускает примерно 93 % падающего на него света, но при увеличении длины травинок до 2,5 микрон коэффициент пропускания увеличивается до 97 %, после чего вновь начинает падать. Мутность же стекла повышается монотонно: если для стекла без поверхностной текстуры она равна нулю, то для травинок длиной больше 6 микрон стекло становится абсолютно мутным. Интересно, что даже для самого мутного стекла коэффициент пропускания света при этом может быть и около 90 %.

При этом для травинок длиной около 3–4 микрон и коэффициент пропускания, и мутность превышают 95 %. Для объяснения таких необычных свойств предложили модель, которая связывает механизм рассеяния света на поверхностной нанотекстуре с увеличением мутности и снижением доли отраженного света.

Помимо необычной комбинации мутности и пропускания, такое стекло может переключать свою мутность с помощью растворителей с близким по значению коэффициентом преломления. Если нанотекстуру самого мутного стекла пропитать нужной жидкостью (это может быть, например, вода), то механизм рассеяния изменится, и стекло станет практически полностью прозрачным. После испарения жидкости с поверхности стекло возвращает свою изначальную мутность.



Стекло, покрытое нанотравой длиной 6 микрон, сразу после смачивания водой и через 80 секунд, когда вся вода с поверхности испарилась. S. Haghaniyar et al./ Optica, 2017



Авторы работы отмечают, что сейчас для того, чтобы изменить мутность стекла, обычно необходимо приложить к нему электрическое напряжение. Предложенный способ изменения прозрачности не требует ничего, кроме воды. Поэтому такое стекло может оказаться полезным не только для электронных устройств,

но и, например, для создания умных окон, которые при необходимости становятся непрозрачными.

Отметим, что нанотекстуру ученые уже применяли для повышения прозрачности стекла, подняв ее выше 99 %. Однако при этом ученые изучали именно количество проходящего сквозь стекло света, не уделяя отдельного внимания механизмам рассеяния света.

nanonewsnet.ru по материалам nplus1.ru



Добавка оксида титана увеличила эффективность солнечных электростанций

Сотрудник Сибирского федерального университета (СФУ) вместе с иностранными коллегами повысил эффективность теплоносителей, которые используются для работы солнечных электростанций. Результаты исследований были опубликованы в журнале *Renewable Energy*.

Несмотря на то что солнечные установки, особенно электростанции, очень зависят от погоды и требуют большой территории, они эксплуатируются во многих странах. На таких электростанциях солнечная энергия концентрируется в определенной емкости, в которой находится органический теплоноситель. Это жидкость, которая, циркулируя, передает полученное тепло в емкость с водой. Вода закипает и приводит в движение турбины, которые и вырабатывают электроэнергию.

Многие исследователи занимаются улучшением свойств теплоносителя, пытаются ускорить процесс закипания воды и тем самым повысить производительность солнечных установок. Авторы статьи из *Renewable Energy* добавляли в жидкости из бифенила $C_{12}H_{10}$ и оксидифенила $C_{12}H_{10}O$ наночастицы оксида титана TiO_2 , пробуя разные концентрации. Ученые отмечают, что нужно было учитывать много параметров, в том числе физическую стабильность. Это значит, что жидкость должна долгое

время сохранять свои физические свойства и частицы в ней не должны оседать. Когда ученые нашли оптимальный состав наножидкости, они исследовали ее свойства: вязкость, плотность, теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент теплопроводности.

«Мы обнаружили, что при добавлении наночастиц титана в теплоноситель его свойства кардинально меняются. С повышением температуры коэффициенты теплопроводности исходной жидкости и частиц оксида титана уменьшались, а после приготовления наножидкости эти показатели начинали увеличиваться», – рассказал один из авторов статьи Андрей Ясинский, старший преподаватель кафедры металлургии цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета.

«Разработанная нами наножидкость позволяет вырабатывать электрическую энергию более эффективно. Внедрение разработки, конечно, планируется, но вся работа выполнялась на оборудовании испанских коллег, поэтому дальнейшее развитие исследования будет зависеть от них. Хочу отметить вклад в работу профессора Кадисского университета Хавьера Наваса, потому что идея исследования принадлежит ему», – добавил ученый.

indicator.ru



Создан новый вид металлического стекла

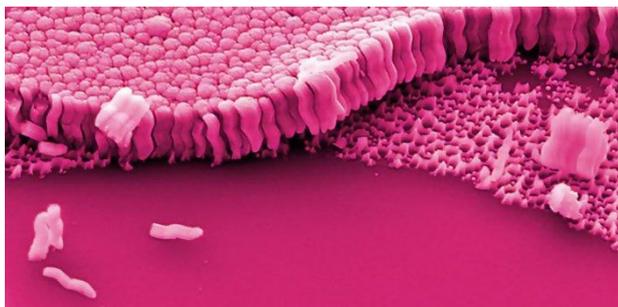


Фото: Yale University

Команда исследователей Йельского университета (США) создала новый тип металлического стекла с уникальной кристаллической фазой.

Обычно твердые металлы обладают жесткой, кристаллической атомной структурой, но металлическое стекло, как следует из названия, больше напоминает стекло с его случайным расположением атомов. Такое стекло состоит из сложных сплавов и приобретает свою необычную структуру, когда расплавленный металл очень быстро охлаждается, что предотвращает образование кристаллов. В результа-

те получается такой же податливый во время производства материал, как и пластик, но после остывания становящийся прочным, как сталь.

Йельские исследователи разработали новый тип этого материала, сделав из металлического стекла нанотрубки диаметром 35 нм. Как сообщает New Atlas, из-за столь малого размера у атомов не остается места для ядер, что приводит к образованию новой фазы. «Это дало нам возможность контролировать число ядер в образце, – сказал Джуди Ча, ведущий исследователь проекта. – Когда нет ядра, не-

смотря на то что по законам природы оно должно быть, – возникает качественно новая кристаллическая фаза, невиданная ранее».

Пока сложно сказать, как именно можно будет применять новый материал. Инженеры считают, что основное преимущество их изобретения заключается в процессе его производства. Меняя диаметр металлических нанотрубок, исследователи могут контролировать число ядер в атомах и, как результат, открывать новые кристаллические фазы с новыми свойствами.

hightech.fm



Китай разрабатывает супербактерию для очистки воды



Фото: Ozone Pure Water

Результатом бурного роста китайской промышленности стало беспрецедентное загрязнение окружающей среды, в том числе водных ресурсов. Для того чтобы справиться с проблемой, правительство Поднебесной повысило штрафы для предприятий за сброс загрязняющих веществ. Как сообщает Bloomberg, решением проблемы может стать разработка исследователей из Гонконга – особый вид бактерий, питающийся отходами.

Строгие правила в отношении сточных вод вступили в силу в 2015 г. Они включают регуляцию выбросов, стимуляцию внедрения технологий очистки и рост штрафов за нарушения экологического законодательства. Эти меры стали дополнительным бременем для китайских предприятий, которые уже страдают из-за удорожания земли и рабочей силы. Для того чтобы избежать разорения, компании должны автоматизировать производство или прибегать к новым технологиям очистки.

Одним из главных источников загрязняющих веществ является текстильная промышленность Китая. Она производит одежду по низким ценам, но платой за это является массовое загрязнение. Под давлением общественности ведущие мировые бренды, такие как H&M, Zara, Nike и Adidas, приняли стандарты качества воды для своих поставщиков и намерены к 2020 г. добиться нулевых выбросов опасных химических веществ. Однако это невозможно сделать без повышения цен для потребителей.

Компания TAL применила микроорганизмы вместо химических веществ для переваривания органических соединений при стирке тканей, что на 80 % сократило выбросы. Раньше компания закупала бактерии в других лабораториях, но в прошлом году запустила собственную исследовательскую программу, основанную на секвенировании ДНК и призванную найти «супербактерии», превосходящие аналоги по цене и эффективности.

Исследователи намерены добиться успеха в течение двух лет. Затем они поделятся разработкой с другими компаниями. Такое решение будет очень кстати, ведь у многих производителей нет средств на модернизацию и установку систем очистки воды. Исследования показывают, что многие из них сильно страдают от новых требований и боятся закрытия.

Китай считает отходы проблемой, но при грамотном подходе они могут стать ценным сырьем. Так, Toyota намерена производить электричество и водород из отходов сельхозпроизводства.

hightech.fm



Найден способ, который уменьшит вредные выбросы тепловых электростанций в два раза

Ученые смоделировали процесс сжигания угля в котлах теплоэлектростанций (ТЭЦ) и выяснили, уголь какого типа при сгорании дает меньше вред-

ных выбросов. В результате удалось подобрать режим работы, при котором количество выбросов уменьшается в два раза. Свое исследование сотруд-

ники Сибирского федерального университета и их коллеги из Института теплофизики имени С.С. Кута-теладзе СО РАН, Новосибирского государственного университета и Делфтского технического университета (Нидерланды) представили в журнале Fuel.



Тепловая электростанция
Siphiwe Sibeko/Reuters

На ТЭЦ, обеспечивающих электроэнергией многие города мира, производство тепла и электроэнергии начинается с того, что в топочной камере сжигается уголь. Тепло, которое выделяется при этом, нагревает пародымовую смесь, а та в свою очередь двигает турбину – так вырабатывается электричество, а сопутствующее тепло используется для нагревания. Однако при сжигании угля на ТЭЦ в атмосферу выделяются вредные вещества – оксиды азота.

Одной из наиболее перспективных технологий, позволяющих снизить выбросы, считается дожигание, или трехступенчатое сжигание топлива. Для этого после первичного сжигания, во время которого основная масса угля сгорает при дефиците воздуха, остатки топлива поступают в особую зону над топочной камерой. Дожигание требует доставки дополнительного топлива в эту зону. В итоге выбросы оксидов азота падают примерно на 10 % благодаря тому, что эти вещества вступают в реакцию с углеводородом, образуя цианистый водород и молекулярный азот.

«Экологический эффект дожигания газа и нефти куда значительнее, однако работать необходимо и с углем – это имеет крайне важный практический смысл, так как именно уголь применяется на многих ТЭЦ», – отметил соавтор статьи Александр Дектерев, заведующий кафедрой теплофизики СФУ.

Ранее для снижения вредных выбросов физики предложили измельчать уголь не в привычную пыль (частицы порядка 200 микрон), а в еще более мелкие микрочастицы (размером 20–30 микрон). Эта техника позволяет получить более устойчивый факел сжигания в ТЭЦ: угольная микропыль лучше смешивается и быстрее горит. Этот эффект уже был продемонстрирован на небольших экспериментальных котлах. Пламя от сжигания угля микропомола больше напоминало пламя от горения нефти, и сгорающие частицы были практически незаметны. Однако оставалось неясным, работает ли данный эффект в обычных котлах ТЭЦ. Это попытались смоделировать ученые из Красноярска.

Они взяли за образец стандартный паровой котел БКЗ-500-140 Красноярской ТЭЦ-2, экспериментальные данные по которому были доступны. Ученые загрузили эти данные в модель и перестроили ее с поправкой на применение дожигания. В новой модели базовым топливом выступил бурый канско-ачинский уголь, а топливом для дожигания – длиннопламенный кузнецкий уголь. Предварительные расчеты показали, что математическая модель, реализованная авторами статьи в компьютерной программе собственной разработки, позволяет корректно описывать процессы в котле.

Ученые моделировали три схемы ступенчатого сжигания: с обычным углем, углем микропомола и механоактивированным (активированным механической обработкой). Оказалось, что последний вариант является предпочтительным и приводит к снижению выбросов NO_x на 50 % по сравнению с базовым вариантом и на 20 % по сравнению с обычным углем. Авторы надеются, что работа вызовет интерес у разработчиков и проектировщиков для модернизации существующего котельного оборудования и при проектировании перспективных энергоблоков.

indicator.ru



Реактор на основе водорода и бора будет готов в течение 10 лет

По мнению физика-теоретика Генриха Хоры, прогресс в лазерной технологии позволит в скором времени реализовать реакцию термоядерного синтеза на основе водорода и бора. Вместе с десятью коллегами из шести стран он описал шаги, необходимые для создания такого реактора.

По мнению Генриха Хора из Университета Нового Южного Уэльса, возможность синтеза водорода и

бора теперь открыта и ближе к реализации, чем реакции дейтерия и трития, которой занимаются Национальный комплекс NIF в США и проект ITER во Франции. В 1970-х гг. он предсказал, что синтез водорода и бора возможен без теплового равновесия. Вместо того чтобы нагревать топливо до температуры Солнца при помощи громадных магнитов, удерживающих плазму, синтез бора и водорода достига-

ется быстрыми вспышками двух мощных лазеров, сжимающих ядра.

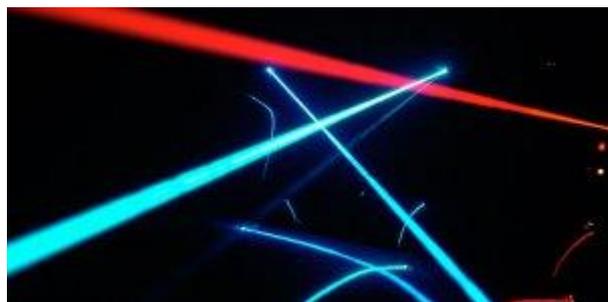


Фото: EAST NEWS

Этот вид синтеза не производит нейтронов и поэтому не радиоактивен в своей первичной реакции. В отличие от большинства других источников энергии – угольной, газовой или атомной, – при которых нагретая жидкость вращает турбины, энергия, выработанная из водорода и бора, напрямую превращается в электричество. Минусом этой реакции всегда была

необходимость в гораздо более высокой температуре и плотности – почти 3 млн °С.

Однако, как пишет Phys.org, значительный прогресс в создании мощных высокоинтенсивных лазеров позволил ученым создать то, что некогда считалось невозможным.

«Если через несколько лет исследований мы не накатимся на серьезные инженерные трудности, то прототип реактора мы соберем в течение 10 лет, – утверждает Уоррен Маккензи, управляющий директор австралийской компании NB11 Energy, которая владеет патентом на процесс Хоры. – С технической точки зрения, наш подход намного проще в реализации, потому что топливо и отходы безопасны, реактору не требуется теплообменник и паротурбогенератор, а необходимые лазеры можно свободно приобрести».

Как считает Эрл Мармар, один из ведущих специалистов по водородной энергетике в мире, энергия термоядерного синтеза станет доступна к 2030 г., и только с ее помощью у нас появится возможность отказаться от нефти и угля.

hightech.fm



Катализатор выхлопной системы заставили работать всего при 150 градусах



Атомная структура катализатора CeO_2/Pt , полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Полосы на фоне – слои оксида церия. Кружками обведены отдельные атомы платины. L. Nie et al./ Science, 2017

Химики разработали новый катализатор для переработки автомобильных выхлопов на основе платины и оксида церия. Как пишет Science, стопроцентной конверсии угарного газа на таком катализаторе удастся добиться при 150 °С, что примерно на 100 градусов ниже, чем во всех современных каталитических системах.

Для того чтобы повысить эффективность работы автомобильных двигателей, инженеры стремятся свести к минимуму количество энергии, уходящей в окружающую среду. Это приводит к тому, что и температура выхлопных газов постоянно снижается.

Однако снижение температуры затрудняет работу катализаторов в автомобильных конвертерах, с помощью которых вредные компоненты выхлопов преобразуются в более безопасные для атмосферы и здоровья человека газы. Поэтому проблема разработки материала, позволяющего окислять угарный газ при умеренных температурах (до 200 °С) – одна из важных проблем современной химии катализаторов.

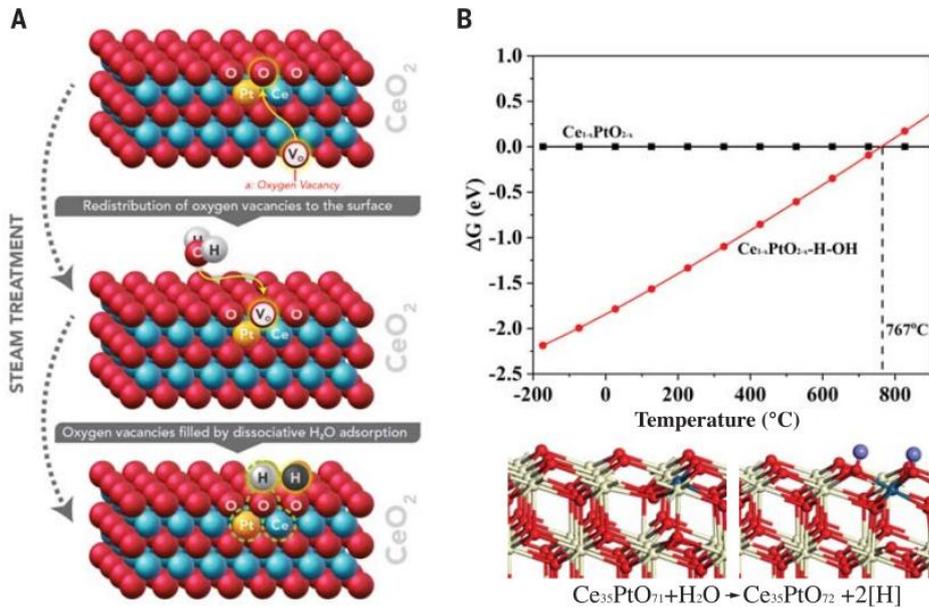
Для того чтобы можно было окислять оксид углерода при нужных температурах, химики из Китая и США под руководством Юн Вана (Yong Wang) из Тихоокеанской северо-западной национальной лаборатории предложили использовать новый тип катализатора на основе платины и оксида церия. Этот материал относится к сравнительно новому типу катализаторов на отдельных атомах. Он состоит из активных атомов платины, равномерно распределенных по поверхности оксида церия (с помощью похожего катализатора, в котором атомы платины распределены по поверхности медной подложки, можно, например, гидрировать непредельные углеводороды).

Для того чтобы этот катализатор работал, его сначала при 750 градусах активировали с помощью обработки в гидротермальных условиях. При активации атом платины встраивается на место церия в поверхностном слое. Авторы работы отмечают, что подобную методику активации катализатора часто применяют в цеолитных материалах, но для катализаторов на отдельных атомах его можно использовать лишь очень аккуратно и в отдельных случаях,

чтобы не допустить образования металлических наночастиц.

Благодаря такой активации кислородные вакансии выходят на поверхность катализатора, и в них

встраиваются молекулы воды. В результате образовавшаяся система с двумя атомами водорода легче адсорбирует молекулы угарного газа и кислорода и осуществляет реакцию $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$.



Изменение структуры поверхности катализатора в процессе гидротермальной обработки. На графике приведены температурные зависимости свободной энергии двух химических структур, которые пересекаются при температуре активации катализатора
L. Nie et al./ Science, 2017

Это приводит к тому, что температура, при которой происходит полная конверсия угарного газа (то есть весь угарный газ превращается в углекислый), снижается с 320 °C до 148 °C. Отдельно ученые отмечают, что во время катализа не происходит дезактивации катализатора основными или побочными продуктами реакции. При этом катализатор продолжает работать и при повышении температуры (вплоть до температуры активации в 750 градусов), не подвергаясь механической и химической деградации и не снижая своей эффективности.

Авторы работы также отмечают, что для эффективной работы такого катализатора необходимо наличие молекул воды в реакционной смеси, а в автомо-

бильных выхлопных газах они всегда присутствуют. Кроме реакций конверсии угарного газа такой катализатор оказывается эффективным и для окисления других компонентов выхлопов: насыщенных и ненасыщенных углеводородов и оксидов азота. По мнению химиков, такие катализаторы уже в ближайшее время могут выйти на промышленное производство.

Оксид церия в качестве катализатора для реакций с участием кислорода используется довольно часто, но полностью объяснить его эффективность ученым до недавнего времени не удавалось. Лишь недавно химики смогли описать выигрыш энергии в процессе каталитической реакции с помощью введения нового вида конфигурационной анизотропии.

nplus1.ru

