

ТЕПЛОМАССОБМЕН ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА РАДИОЛИЗОМ ВОДОУГОЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

В. Б. Трошенькин¹, К. М. Хомяк², Б. А. Трошенькин¹

¹*Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины,
г. Харьков, Украина, troshenkin@ipmach.kharkov.ua*

²*Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина*

Разработана технология низкотемпературной радиолитической газификации глубоко залегающих угольных месторождений. Технология заключается в прокачивании потока воды, нагретого до температуры кипения, через каналы, пробуренные по угольному пласту. Причем в поток добавляются растворимые радиоактивные вещества (РАВ). Возможно введение РАВ в виде мелких частиц.

Основой разработки технологии послужили опытные данные по электролизу угольной пульпы, а также аварийные режимы атомных электростанций [1-3].

В дискуссиях на конференциях и семинарах высказывались сомнения относительно экологической безопасности разработанной технологии. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Проведем сравнение экологических последствий производства электроэнергии угольными ТЭС, атомными станциями (АЭС) и предлагаемым методом с радиолитической газификацией глубоко залегающих угольных месторождений.

Как известно, угольная энергетика включает в себя добычу угля, его транспортировку и сжигание на ТЭС. Шахты нарушают горногеологические и гидрогеологические условия в глубине земли отдельных местностей, что зачастую приводит к нежелательным изменениям на их поверхности. Вблизи шахт возникают углепородные отвалы и терриконы, а возле ТЭС - золошлаковые хранилища. Как в тех, так и в других содержатся опасные для жизни соединения тяжелых металлов и радиоактивных веществ. Так, на Украине при ежегодной добыче 75 - 80 млн. т угля на поверхность поднимается более 3000 т радиоактивных веществ. Дождевыми и подземными водами эти соединения вымываются в окружающую среду.

Горящие терриконы и действующие ТЭС отравляют атмосферу оксидами серы, азота и углерода. Не является секретом, что на предприятиях угольной энергетики имеет место значительное число профессиональных заболеваний и смертельных случаев.

Прямым следствием отказа от интенсивного освоения основных угольных месторождений мира, расположенных на значительных глубинах, будет резкое увеличение в энергетическом балансе многих стран доли энергии, производимой на атомных энергетических станциях. Последнее приведет к тяжелым экологическим последствиям.

С целью получения необходимых количеств ^{235}U и ^{239}Pu в США, СССР и других странах была создана урановая промышленность по добыче, очистке и концентрированию многих тысяч тонн урана. Поскольку содержание этого элемента в месторождениях редко превышает 1 %, вблизи урановых рудников и шахт и рядом с предприятиями по их очистке и рафинированию возникли колоссальные количества отходов низкой удельной активности.

Многолетняя эксплуатация промышленных ядерных реакторов в США, СССР, Франции, Англии, Китае и других странах привела к появлению огромных количеств искусственных радиоактивных веществ в сбрасываемой охлаждающей воде.

Следует отметить, что АЭС производят не столько электроэнергию и тепло, сколько опаснейшие радиоактивные изотопы – отходы своей деятельности. К примеру через год радиоактивность топлива возрастает более, чем в 10 млн. раз. Это можно себе представить так: из одного килограмма образуется более 10 тыс. т радиоактивных веществ, если брать уровень радиации исходного топлива.

В составе отходов находятся долгоживущие изотопы: нептуний, плутоний, америций, кюрий (Np, Pu, Am, Cm). Сравнительно небольшая мощность работающих в разных странах радиохимических заводов позволяет перерабатывать около 5 % отработанного топлива. Остальные 95 % отходов вплавляется в стеклоблоки, которые затем помещают в металлические контейнеры для захоронения. Глубина захоронения на суше колеблется от 100 до 500 м.

Практика затопления радиоактивных отходов в мировом океане сейчас является общепринятой. Только в 1946 - 1982 г.г. затопление радиоактивных отходов осуществляли 14 стран в 47 районах Тихого и Атлантического океанов.

Срок хранения отходов определяется временем распада наиболее долгоживущих элементов. Если в отходах присутствуют трансурановые элементы (Np, Pu, Am, Cm), то надежность хранения должна быть рассчитана на десятки тысяч лет. Очевидно, что в настоящее время отсутствуют материалы, способные сохранять свою кристаллическую решетку под воздействием α , β , γ -излучений. В связи с этим по прошествии нескольких десятков лет вещества, связывающие радиоактивные вещества и металлические контейнеры разрушатся, что неизбежно повысит интенсивность радиации в окружающей среде.

На сегодняшний день абсолютная надежность АЭС не гарантирована: по некоторым оценкам, в среднем каждые два с половиной года на одном из реакторов в мире происходит авария. Наиболее крупными из них были аварии на предприятии по производству плутония в Уиндскэйле (Великобритания, 1957 г.), на Чернобыльской АЭС (СССР, 1986 г.) и на Фукусимской АЭС (Япония, 2011 г.).

Напомним, что согласно данным МАГАТЭ в мире в январе 2001 г. работало 438 атомных электростанций и 31 блок находился в стадии строительства.

Можно предположить, что задержка в освоении глубинных залежей угля приведет к многократному увеличению числа реакторных блоков и соответственно к росту аварийных ситуаций на АЭС.

Даже с экономической точки зрения развитие атомной энергетики становится все более невыгодным. Так, капитальные затраты для введения в действие мощностей по производству одного киловатта электроэнергии на газе составляют 978 долларов, на угле 1500 - 2000 долларов, а для АЭС этот показатель достигает 5339 долларов.

Стоимость демонтажа АЭС по истечению срока эксплуатации (25 - 30 лет) является сложной дорогостоящей операцией

Известно также, что попытка заменить уран плутонием с использованием реактора на быстрых нейтронах сталкивается с огромными техническими трудностями и порождает проблемы безопасности, так как плутоний – очень удобный материал для нелегального изготовления атомных бомб с целью террора и шантажа.

Как видим, широко рекламируемые мероприятия по контролю хранения всё возрастающих объемов радиоактивных отходов АЭС сводятся к тому, чтобы «обоснованно» передать решение проблемы последующим поколениям людей.

Предлагаемый метод производства электроэнергии в топливных элементах с использованием радиолитического водорода из глубоких угольных месторождений исключает недостатки традиционных способов.

Прежде всего следует указать, что содержащиеся в угле и породах соединения тяжелых металлов и радиоактивных веществ не понимаются на поверхность, а остаются на месте своего залегания глубоко под землей.

Выбранные для процесса стронций (^{90}Sr) и цезий (^{137}Cs) имеют период полураспада соответственно 28,5 и 30 лет, т. е. через 70 - 80 лет среда, где находились эти вещества, будет практически нерадиоактивной. К тому же расход этих элементов на единицу массы генерируемого водорода ничтожно мал. Экономичность процесса достигается путем перекачивания воды с радиоактивными веществами (РАВ) с одного отработанного контура угольного поля в другой, предназначенный для отработки. Первоначальная загрузка РАВ в подземный газогенератор требует своего восполнения в том же объеме лишь по истечении 70 - 80 лет.

На значительных глубинах минерализованные воды могут просачиваться в подземный газогенератор через зоны тектонических нарушений. Селективная закупорка этих коллекторов должна быть выполнена закачкой соответствующих связующих, как это делается при добыче нефти. Например, для закачки может быть использован метилметакрилат - полимеризующийся под воздействием излучений.

Главным же достоинством предлагаемой технологии отработки глубоко залегающих углей является исключение тяжелого и опасного труда шахтеров под землей [4-15].

Проверку предположения, что под воздействием электрического тока взаимодействие углерода с водой обеспечивается при более низких температурах, чем наблюдалось на АЭС, проводили на опытных стендах. Экспериментально доказана возможность газификации водоугольной суспензии при температурах 50 - 450 °С и давлении 3 - 25 МПа. Получаемый газ содержал в основном водород и диоксид углерода, а также следы метана, пропана и монооксида углерода [1].

В дальнейшем теоретическими расчетами было показано, что термодинамика не ставит каких-либо ограничений на проведение электролиза угольной пульпы [16].

Принципиальная схема типовой лабораторной установки представлена на рис. 1. Электролитическая ячейка, выполненная из стекла, разделена на две части с помощью мембраны, представляющей собой пористую перегородку из спеченного стекла. В анодной камере присутствует уголь, который находится в кислом электролите во взвешенном состоянии за счет перемешивания пульпы магнитной мешалкой. Катодная камера заполнена тем же кислым электролитом. В качестве электролита используют серную кислоту ($\text{pH} \approx 3$). Каждая камера снабжена стеклянными холодильниками, через которые газы направляются в градуированные водные цилиндры. Для поддержания определенной температуры используют встроенный в магнитную мешалку нагреватель. Полученный газ компримируют в баллон и отправляют на анализ. В типовую установку было внесено ряд изменений. В частности, была убрана перегородка и отвод газов проводили через один холодильник.

В экспериментах исследовали процесс электролиза водоугольной суспензии (ВУС), приготовленной на базе лаборатории топливных процессов НТУУ «КПИ». Состав ВУС:

- соотношение твердая фаза - жидкая фаза, %: 55,13 - 44,87;

- соотношение по составу, %: бурый уголь Андрушевского месторождения Житомирской обл. - 28,78, активный углерод - 22,44, лигносульфанол - 3,9. Частицы угля ВУС имеют размер 100 мкм.

На базе НТУУ ХПИ создана и испытана лабораторная установка по радиолизу ВУС. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2. Для приготовления ВУС использовали воду «Моршинская». Объем газа определяли по вытесненной жидкости в двух сообщающихся сосудах. Заданную температуру поддерживали встроенным в магнитную мешалку нагревателем.

При радиолизе исследовали ВУС следующего состава:

- соотношение твердая фаза - жидкая фаза, %: 60 - 40;

- твердая фаза: уголь марки АШ (зольность сухой массы угля, $A^P = 30\%$);

Частицы угля АШ имеют размер 40 мкм.

В качестве радиоактивного элемента использовали образец ^{137}Cs , активностью $1,3035 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$. Энергия γ -излучения (на май 2012 г): 1,17 МэВ - 8 %, 0,52 МэВ - 92 %. Масса образца примерно 65 мг.

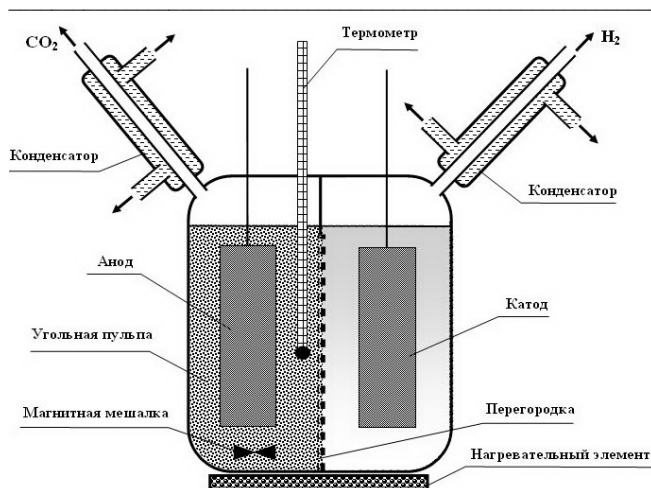


Рис. 1. Стенд по электролизу водоугольной суспензии

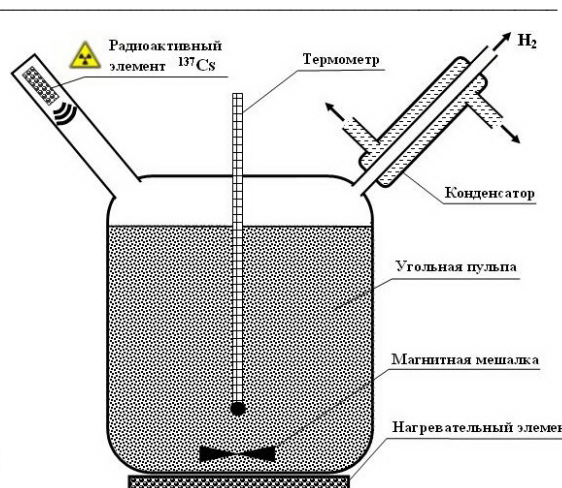


Рис. 2. Стенд по радиолизу ВУС

Результаты опытов. Температуру процесса в обоих случаях поддерживали на уровне 65 – 70 °С, время опытов - 2 ч. Данные по электролизу: объем суспензии 240 мл, напряжение - 2 В, ток - 62,7 мА, плотность тока - 3,78 мА/см², объем полученного газа - 41,5 см³ (0,0415 л), теоретический объем газа - 0,078 л, КПД - 53,2 %.

Данные по радиолизу: объем суспензии - 100 мл, объем полученного пара со следами Н₂ и СО₂ - 47 мл.

Анализ результатов процесса электролиза угольной пульпы показывает, что удалось достичь требуемой для промышленного применения скорости газогенерирования. Но если на стеклянном стенде магнитная мешалка элементарно просто решает проблему перемешивания пульпы, то в реакторе высокого давления эта проблема находится в стадии своего решения.

Опыты по радиолизу пульпы показали лишь принципиальную возможность преобразования угля и воды в водород и углекислый газ. Причина в крайне низкой мощности применяемого источника излучения: вводимая в пульпу энергия при электролизе более, чем на десять порядков превышала таковую при радиолизе. Надо сказать, что для разложения 12 - 20 молекул воды при обычном радиолизе требуется до 100 МэВ энергии [7].

Учитывая дополнительную энергию возникающую в системе при окислении угля, необходимо ввести в пульпу лишь 30 МэВ энергии. Добиться приемлемых результатов по скорости выделения газов удастся, по-видимому, в условиях кавитации, подвергая пульпу одновременно воздействию ультразвука и радиационному облучению [17].

Поскольку теоретическое значение электродвижущей силы процесса электролиза угольной пульпы составляет 0,257 В, а на практике приходится применять напряжения в 1,5 - 2 В, то часть электрической энергии неизбежно преобразуется в тепло. Коэффициент теплоотдачи рассчитывают по критериальному уравнению

$$Nu = 1,85 \cdot 10^{-6} Re^{1,6} Pr^{0,33} .$$

Причем число Re определяют по известной методике [18].

При радиоактивном облучении происходит распад воды с образованием активных радикалов. Одновременно под воздействием проникающего излучения нарушаются связи атомов в кристаллической решетке угля, что способствует взаимодействию углерода с активными радикалами. В результате образуются водород и диоксид углерода.

Оценка интенсивности теплообмена между фазами показывает, что коэффициенты теплоотдачи при радиолизе возрастают примерно в 1,5 - 2 раза по сравнению с коэффициентами при электролизе угольной пульпы.

Литература

1. Трошенькин В. Б., Маркосова В. П., Трошенькин Б. А. Тепломассообмен при производстве водорода электролизом водоугольной суспензии//Инж.-физ. ж-л, 2010. - 83. - № 2. - С. 310-317 - Режим доступа: <http://www.nas.gov.ua/programs/hydrogen/RU/Projects/Partition1/18/Pages/Publications.aspx>
2. Янко С. В., Трошенькин Б. А. Перспективы освоения глубоко залегающих угольных месторождений//Уголь Украины, 2010, №10 (646), - С. 3-10. Режим доступа - http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ugukr/2010_10/Janko%20Troshenkin.pdf
3. Трошенькин В. Б., Хомяк К. М. Особенности разработки угольных месторождений и их влияние на теплоэнергетику /Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. науч. статей. - К.: Изд-во НПВК «Триакон», - № 3(8), 2011. - С. 26-29.
4. Radiation Effects on Organic Materials/Edited by Robert O. Bolt and James G. Carroll//Пер. с англ. канд. хим. наук Е. А. Борисова и канд. хим. наук Э. Э. Финкеля под ред. д-ра хим. наук В. Л. Карпова, М.: Атомиздат, 1965.
5. Белицкий А. С., Орлова Е. И. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений. М.: Изд-во «Медицина». 1968.
6. E. Henly, E. Johnson. The chemistry and physics of high energy reactions/Пер. с англ. канд. техн. наук В. Н. Лыцова. - М.: Атомиздат, 1974.
7. Вовк И. Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. - М.: Недра, 1979.
8. Петросьянц А. М. Атомная энергия в науке и промышленности. - М.: Энергоатомиздат. 1984.
9. Гарапов А. Г. Экологические аспекты атомной энергетики/Энергетика и экология. Сб. науч. тр. - Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1988. - С. 59-62
10. Бум добычи сланцевого газа негативно сказался на атомной энергетике страны/The Wall Street Journal. - Режим доступа: - <http://focus.ua/foreing/223423>.
11. Климов Ю. И. Оценки затрат на демонтаж АЭС/Атомная техника за рубежом. - 1978, № 9.
12. Пикаев А. К. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов/А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи, И. Е. Макаров. - М.: Энергоиздат, 1988. - 136 с
13. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. - М.: Изд-во МГУ, 2000.
14. Анализ и сравнение рисков атомных и других отраслей энергетики//Сб. тр. науч. семинара, 28-30 мая 2002, Москва, 2002.
15. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию (Белая книга-2000). - М.: ИздАТ 2005. - 624 с.
16. Трошенькин В. Б. Электрохимическая газификация угля. 2. Термодинамические расчеты/Трошенькин В. Б., Маркосова В. П., Трошенькин Б. А. //Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2010. № 2, - С. 8-13.
17. Заявка на изобретение № 94037399/26, МКИ С01В3/00. Способ радиолитического получения водорода/Белов И. А., Иванов А. С., Павшук В. А.; заявл. 29.06.1994; опубл. 27.08.1996. - 4 с.
18. Трошенькин В. Б. Особенности расчета водородных генераторов//Инж.-физ. ж-л, 2010. - 83. - №1. - С.149-153.