

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

doi: 10.51639/2713-0568_2021_1_2_4

УДК 535.621(075.8)

ГРНТИ 44.01.90, 44.31.38, 29.31.27

О лазерно-информационных технологиях в водородной энергетике

*¹ Привалов В. Е., ² Туркин В. А., ³ Шеманин В. Г.

¹ 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

² 353918, Россия, г. Новороссийск, пр. Ленина 39, Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова

² 353919, Россия, г. Новороссийск, Мысхакское шоссе 75, Новороссийский филиал БГТУ им. В. Г. Шухова

email: vaevpriv@yandex.ru, shemanin-v-g@nb-bstu.ru

Рассмотрены азы водородной энергетике и, в частности, возможности использование достижений лазерно-информационной технологий. Для обеспечения безопасности и диагностики утечек водорода выполнена оценка возможности измерения концентрации молекул водорода в диапазоне концентраций $10^{13} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в атмосфере на расстояниях зондирования до 100 м и найдено, что времени измерения от 400 нс до 26,5 мин достаточно и это можно реализовать в одном лидаре комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: лазерно-информационные технологии (ЛИТ), молекула водорода, топливный элемент, лидар комбинационного рассеяния света (КРС), атмосфера, концентрация, время измерения.

1. Введение

Топливом в традиционной энергетике много веков служили и служат дрова, уголь, торф, нефтепродукты, включая природный газ. Последний, как известно, состоит, в основном, из пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} . Эти виды топлива, по крайней мере, ещё десятилетия, будут служить основой энергетике. К такой энергетике есть претензии. Теплотехника и механика характеризуются, как правило, низким коэффициентом полезного действия (КПД). Сжигание указанных видов топлива характеризуется выбросами окислов углерода, азота (и не только), что резко ухудшает экологическую обстановку. Поэтому взгляды энергетиков сосредоточены на других энергоносителях и другом энергообмене (например, превращении химической энергии прямо в электрическую). Появляются международные проекты, предполагающие к 2050 году исключить ископаемые энергоносители из энергетике [1]. Разумеется, к реальным физическим причинам примешиваются интересы конкретных стран, плохая обеспеченность энергоресурсами и, наконец, чисто политические мотивы.

2. Водород

Водород, по-видимому, наиболее распространенный в природе элемент таблицы Менделеева [2, 3]. Водородом в газовой фазе заполнен космос. В виде плазмы он составляет значительную массу звезд, включая Солнце. Космические лучи, в том числе, корпускулярное излучение Солнца, в большой мере состоит из ядер водорода (протонов). Водород составляет примерно 1 % массы

земной коры. В составе самого распространенного на Земле вещества – воды масса водорода составляет более 11 %.

Водород самое легкое и энергоемкое топливо. Поэтому его предполагают использовать в качестве одного из основных теплоносителей энергетики будущего. Не следует думать, что это явилось единственной причиной интереса к водороду. Известно, что производством водорода интересовались в Англии еще в XIX веке [4]. Водород используют для повышения качества бензина, производства удобрений (в первую очередь, азотных), улучшения качества стали, для гидроочистки, регенерации катализаторов, в пищевой промышленности и др.

По-видимому, наиболее эффективным топливом водород является при термоядерной реакции [5]. При этом наблюдается самый большой выход энергии на единицу массы используемого топлива и самая экономичная реакция, учитывая количество водорода в природе, и самая экологически чистая. Более чем за полвека, человек пока не достиг осуществления управляемого термоядерного синтеза. Не решена ещё и проблема получения энергии с помощью «микровзрывов». Поэтому встает вопрос о других способах сжигания водорода. Результаты сжигания зависят ещё и от степени чистоты водорода, а она зависит от способа производства.

3. Производство водорода

Весьма чистый водород получается при электролизе воды, который обычно осуществляется на постоянном токе. Однако при этом способе электролиза затраты электрической энергии на производство водорода превосходят энергию от его сжигания. Полученный электролизом водород называют «зеленым». Другой чистый водород получают электролизом от ядерной энергетики. Его называют «желтым» или «оранжевым».

Промышленное производство водорода сегодня обычно ведут конверсией природного газа или метана («серый» водород): водяной пар ($700...1000^{\circ}\text{C}$) смешивается с природным газом или метаном под давлением в присутствии катализатора. Пропуская струю воды через нагретый уголь, получают «бурый» водород. Это наиболее грязные виды водорода. Если «серый» водород очистить от образовавшегося углекислого газа, который преобразуют в твердый углерод, то получают «голубой» водород, который чище «серого», но уступает «зеленому».

При электролизе воды в кислой среде выделяется водород, в щелочной – кислород. Эффективность выделения определяется катализаторами. Например, для выделения кислорода, используют гексаферриты с никелем или титаном [6].

Серьезным шагом вперед в производстве водорода стал топливный элемент (водородная ячейка) Стэнли Мейера [7, 8]. Ячейка работает на воде, катализатором служит сода. Водород и кислород высвобождаются из воды, которая является диэлектрической средой в электрическом резонансном контуре. Рис. 1 и 2 помогают понять принцип действия. На рис. 1 представлены силы, действующие в молекуле воды. Внешнее электрическое поле ослабляет силы взаимодействия атомов водорода и кислорода и разрывает молекулу воды.

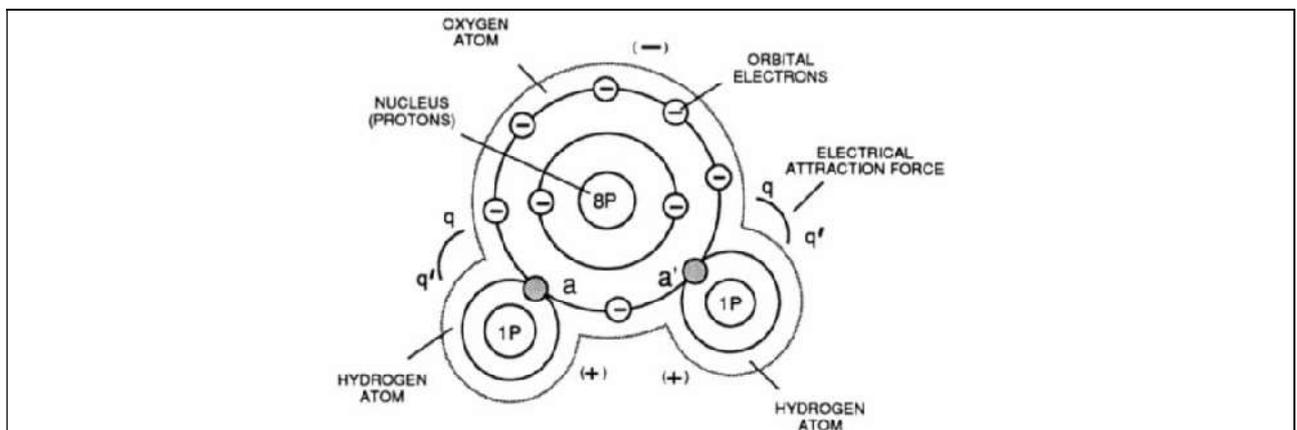


Рис. 1. Электрические заряды в молекуле воды

А на рис. 2 приведена электрическая схема элемента Мейера. Он представляет собой резонансный зарядный дроссель 4 соединенный последовательно с ячейкой возбуждения 5.

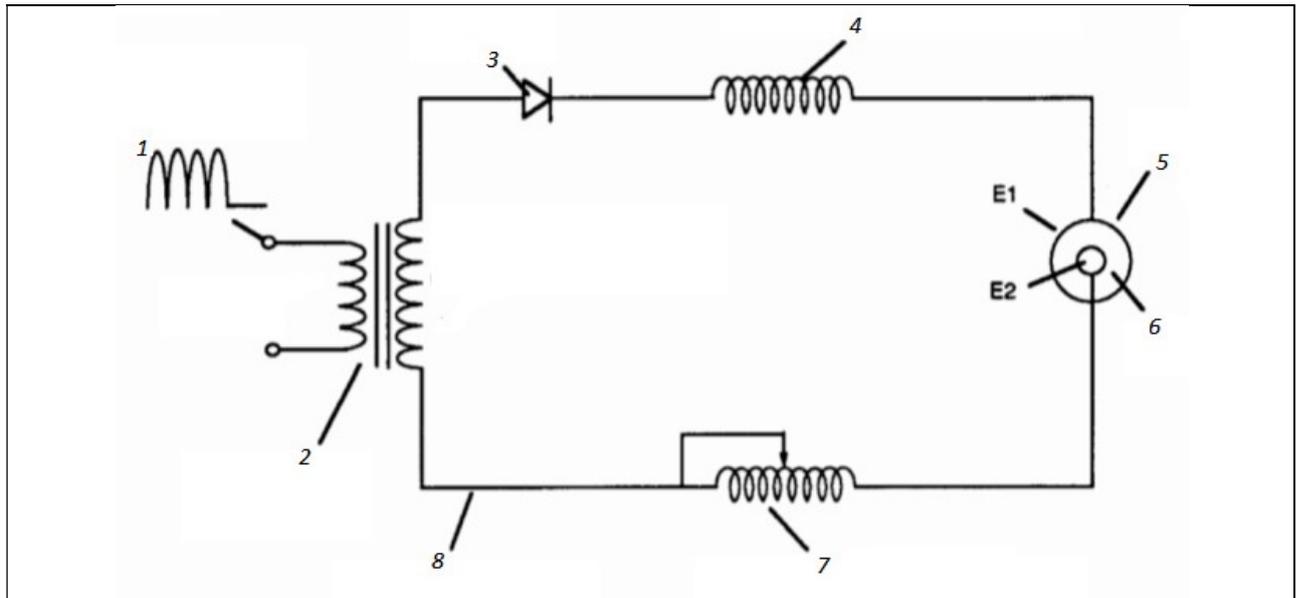


Рис. 2. Принципиальная схема установки из [8]: 1 – переменное импульсное напряжение, 2 – изолированный импульсный трансформатор, 3 – блокирующий диод, 4 – резонансный зарядный дроссель, 5 – ячейка возбуждения (конденсатор), 6 – натуральная вода, 7 – подстраиваемый резонансный зарядный дроссель, 8 – изолированная электрическая земля

В работах [9–13] описаны усовершенствованные топливные ячейки Мейера. Обзор более поздних вариантов, включая лазерные, авторов настоящей статьи приведен в работе [14]. Достоинством всех перечисленных работ является то, что предлагаемое оборудование работает при напряжении 1–2 кВ и токах – несколько мА. Ячейки остаются холодными.

Может сложиться впечатление, что все это пока лабораторные образцы, которые не могут обеспечить большой выход водорода и годятся только для передвижения мелких объектов. Это не так. Мейер демонстрировал фильм, в котором двигалась моторная лодка с водородным двигателем. В Санкт-Петербурге создан и эксплуатируется опытный образец трамвая с водородным двигателем. Японские и немецкие фирмы сообщают об экспериментальных моделях автомобилей с водородным двигателем.

В некоторых двигателях водород не сжигается, а используется прямое превращение химической энергии в электрическую. Применение водородного двигателя особенно перспективно на водном транспорте: не надо возить на борту топливо, не возникает экологических проблем. Естественно, следует выработать требования к очистке воды и разработать или найти подходящее оборудование из уже имеющегося.

4. Диагностика утечек водорода

Для успешной работы водородных двигателей и соответствующих транспортных систем необходимо обеспечить технику безопасности. В первую очередь, диагностику утечек водорода. Лучшее средство для этого – лидары. Авторы настоящей работы давно занимаются этим (см., например, [15]) и рассчитывают на успех.

Ранее, в [2] было показано, лидар комбинационного рассеяния света может использоваться для дистанционного измерения концентрации молекул водорода на уровне концентраций порядка 10^{13} см^{-3} и выше в атмосфере на расстояниях до сотен метров в режиме синхронного счета фотонов и можно сделать выбор оптимальных параметров такого лидара. Однако для измерения концентрации исследуемых молекул надо знать дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света ($d\sigma/d\Omega$) для исследуемой молекулой H_2 на длине волны лазерного излучения 532 нм.

В спектре комбинационного рассеяния света молекулой H_2 наблюдается мощная полоса собственных колебаний с волновым числом $\nu_0 = 4161 \text{ см}^{-1}$ [2]. Длина волны полосы комбинационного рассеяния исследуемой молекулы водорода при зондировании на длине волны излучения второй гармоники YAG–Nd лазера с длиной волны 532 нм с таким волновым числом равна 683,2 нм. Это было учтено в экспериментальном лидаре комбинационного рассеяния света, оптическая схема которого приведена на рис. 3.

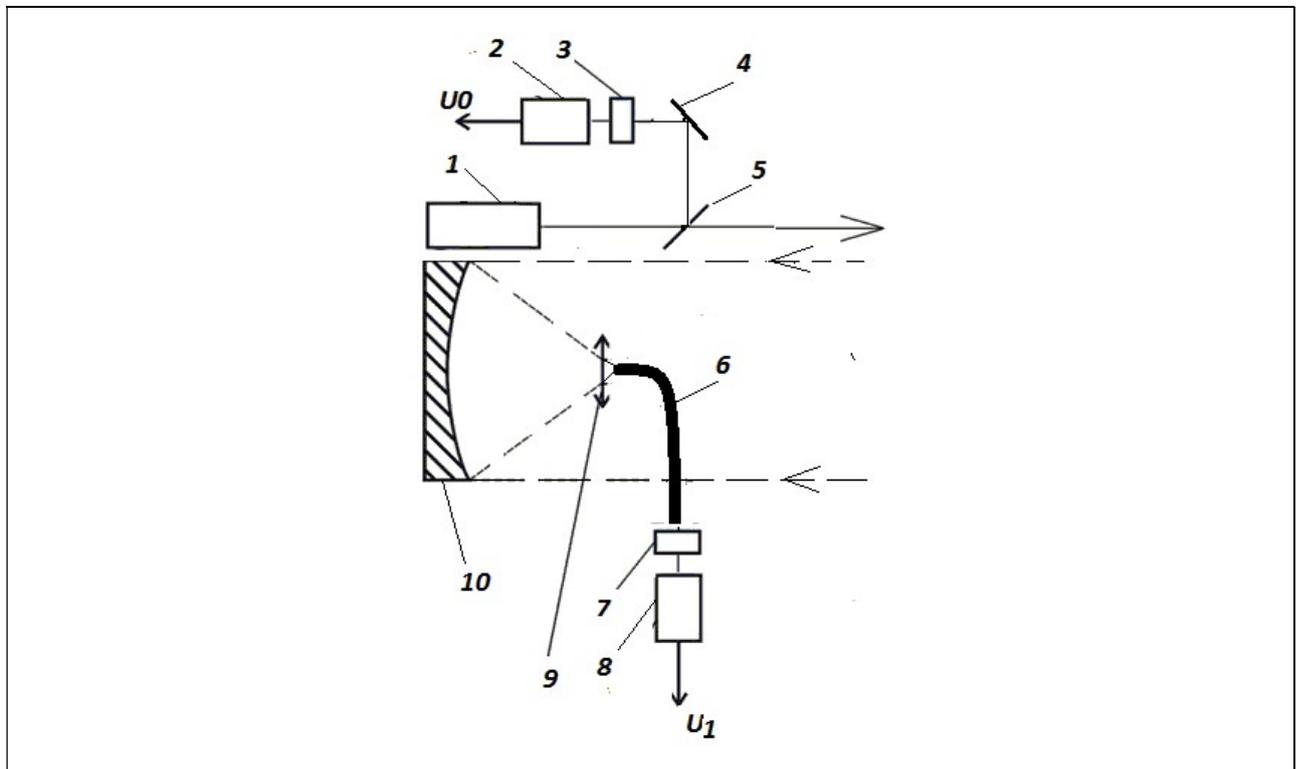


Рис. 3. Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света: 1 – лазер, 2, 8 – фотоприемник, 3, 7 – интерференционный светофильтр, 4 – глухое зеркало, 5 – стеклянная пластина, 6 – волоконный ввод, 9 – линзовый объектив, 10 – сферическое зеркало приемного телескопа

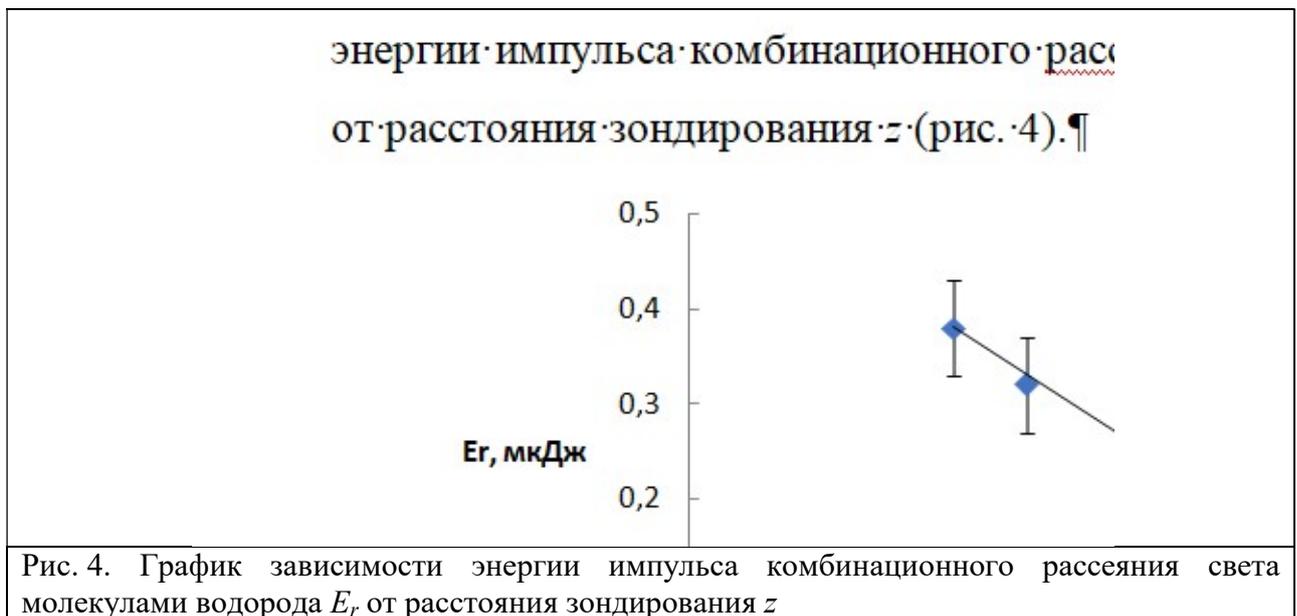
Как уже отмечалось выше, импульс YAG–Nd-лазера 1 длительностью 10 нс и энергией 10 мДж на длине волны 532 нм направлялся в специальную кювету с окнами под углом Брюстера, заполненную чистым водородом, концентрация которого была $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Часть лазерного излучения стеклянной пластиной 5 и зеркалом 4 через интерференционный светофильтр 3 направлялась на фотодиод 2 для контроля энергии лазерного импульса и синхронизации работы всего лидара (сигнал U_0 — опорный сигнал, который задает начало отсчета времени, а его амплитуда — энергию лазерного импульса). Рассеянное назад излучение комбинационного рассеяния света молекулами H_2 собиралось с расстояния до 2 м телескопом типа Ньютона с сферическим зеркалом 10 и линзой 9 в волоконный световод 6 и через интерференционный светофильтр 7 с максимумом пропускания на длине волны комбинационного рассеяния полушириной 2 нм направлялось на фотоприемник 8, сигнал U_R с которого записывался специальной микропроцессорной измерительной системой [15], работающей на линии с ПК, и был пропорционален энергии комбинационного рассеяния света молекулами водорода. Средние значения U_R с погрешностями для многократных измерений на каждом расстоянии зондирования z приведены в таблице 1. Для пересчета амплитуды сигнала лидара комбинационного рассеяния в энергию импульса комбинационного рассеяния были проведены калибровочные эксперименты по измерению коэффициента передачи фотоприемного модуля [2]. Обработка результатов этих экспериментов позволила получить коэффициент передачи оптоэлектронного тракта $K_\phi = 0,4 \pm 0,1 \text{ мкДж/В}$.

Таблица 1

Измеренные значения сигнала и импульсные значения энергии комбинационного рассеяния света молекулами водорода для различных расстояний зондирования

z , м	U_R , В	ΔU_R , В	$E(z)$, мкДж
0,97	0,95	0,12	0,36
1,1	0,80	0,14	0,31
1,3	0,68	0,15	0,23
1,6	0,35	0,16	0,13
1,75	0,19	0,17	0,09

По данным значениям энергии комбинационного рассеяния света, приведенным в четвертом столбце таблицы 1, построена зависимость энергии импульса комбинационного рассеяния света молекулами водорода E_r от расстояния зондирования z (рис. 4).



5. Дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света молекулами H_2

Мощность регистрируемого сигнала комбинационного рассеяния в общем случае связана с измеряемой энергией на длине волны λ , принимаемой фотоприемником за время измерения $\tau_1 = 50$ нс, следующей зависимостью

$$P(\lambda, z) = \frac{E(\lambda, z)}{\tau_1},$$

где $P(\lambda, z)$ — мощность сигнала комбинационного рассеяния света на фотоприемнике на длине волны λ , приходящего с расстояния z ; $E(\lambda, z)$ — энергия импульсного сигнала комбинационного рассеяния на фотоприемнике на той же длине волны; τ_1 — длительность лазерного импульса.

В нашей экспериментальной ситуации мощность регистрируемого излучения комбинационного рассеяния в предположении однократного рассеяния в направлении назад и отсутствии ослабления излучения на воздушной трассе длиной до 2 м можно описать лидарным уравнением для комбинационного рассеяния света типа [2, 15]:

$$P(\lambda, z) = P_L K_1 \Delta z A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \frac{N_a}{z^2}. \quad (1)$$

где P_L — мощность лазера; λ_L — длина волны лазера; K_1 — постоянная лидара; Δz — шаг по расстоянию, $\Delta z = \frac{c\tau_L}{2}$; A_0 — площадь приемного телескопа; $(d\sigma/d\Omega)$ — дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света исследуемой молекулой на длине волны лазера и N_a — концентрация молекул.

Далее, для нашего случая лидара комбинационного рассеяния света в постоянной лидара K_1 можно выделить множитель $\xi_p(\lambda)$, зависящий от спектральной чувствительности фотокатода

фотоприемника в виде выражения $K_1 = K_2 \cdot \xi_p(\lambda)$, где K_2 — новая постоянная лидача, равная 0,495 на длине волны 532 нм (по данным наших измерений [15]). Относительная спектральная чувствительность фотокатода ФЭУ на длине волны 683,2 нм $\xi(\lambda) = 0,25$ по данным [16].

Решение лидарного уравнения (1) для комбинационного рассеяния с такими параметрами позволило найти дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света молекулами H_2 ($d\sigma/d\Omega$) при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Оно получилось равным $(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$, что хорошо согласуется с данными других авторов [2].

Используя это значение, выполним численное решение лидарного уравнения (1), переписав его для чисел фотонов [2, 17], для длин волн лазерного излучения 405, 532 и 650 нм с частотой следования лазерных импульсов 100 кГц, энергии в импульсе 1 мДж и диапазона расстояния зондирования 5...100 м и получим зависимости времени измерения t от расстояния зондирования z для концентрации водорода $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и выбранных длин волн лазерного излучения при зондировании в атмосфере таким лидаром, как на рис. 3. Поэтому для зондирования молекул водорода достаточно времени измерения от 400 мс до 2,65 мин, что возможно реализовать в одном лидаре комбинационного рассеяния света в конкретных экспериментальных условиях [15, 18].

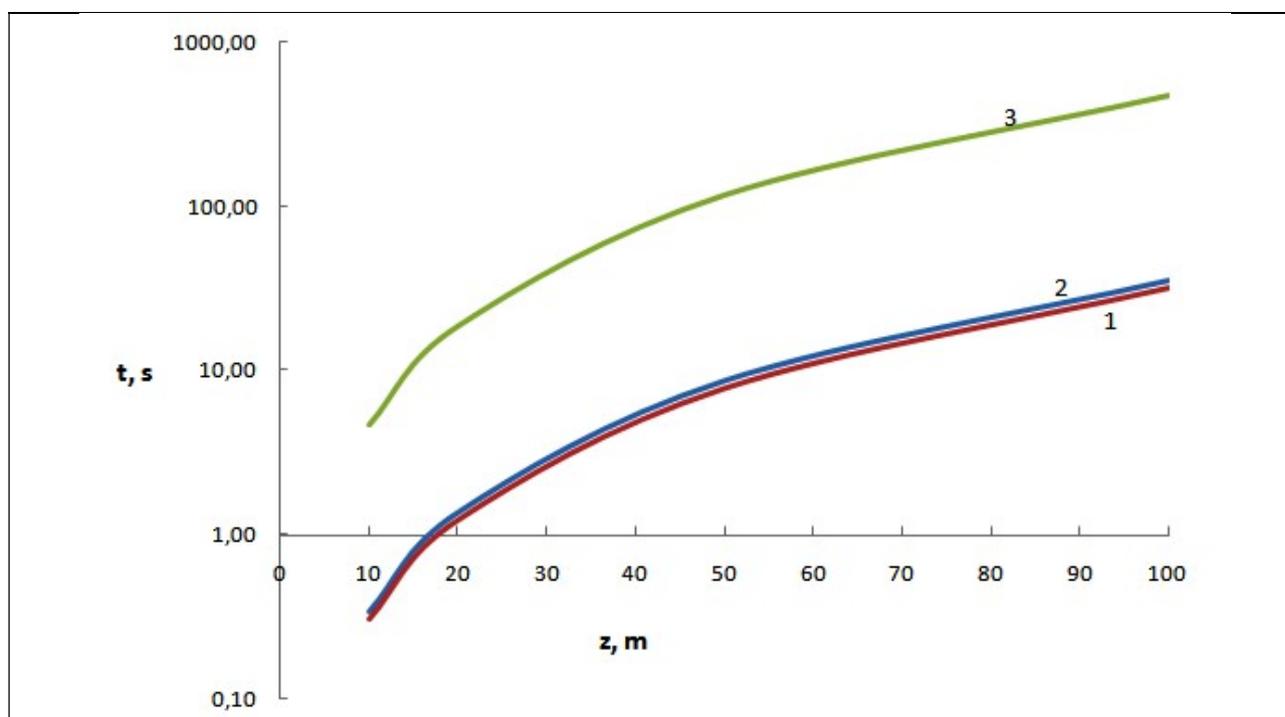


Рис. 5. График зависимости времени измерения t (в логарифмическом масштабе, в с) от расстояния зондирования z из [2] для концентрации водорода $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и длин волн лазерного излучения 405(1), 532(2) и 650(3) нм при зондировании в атмосфере таким лидаром

6. Заключение

Таким образом, найдено дифференциальное сечение ($d\sigma/d\Omega$) комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами H_2 на длине волны лазерного излучения 532 нм, используя которое можно измерять концентрацию молекулярного водорода $N(z)$ в газовых потоках и чистой атмосфере на заданных расстояниях от излучателя с высокой точностью и пространственным разрешением 7,5 м. Для зондирования молекул водорода получен диапазон времени измерения от 400 мс до 2,65 мин, что позволяет использовать лидар комбинационного рассеяния света в конкретных экспериментальных условиях

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами, на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. П Щукин. В России нашли альтернативу газу и углю. [Электронный ресурс] URL: https://lenta.ru/news/2021/04/15/vodor/?utm_referrer=https%3A%2F%2Fzen.yandex.com&utm_campaign=dbr (02.05.2021).
2. В. Е. Привалов, А. Э. Фотиади, В. Г. Шеманин. Лидары. С-Пб.: Изд. Политех. 2017. 128 с.
3. М. Роговая. Водород: перспективы энергетического перехода. Журнал "Коммерсантъ Наука" №23. [Электронный ресурс] URL: <https://zen.yandex.ru/media/kommersant/vodorod-perspektivy-energeticheskogo-perehoda-60d49ea701c59234cb830a0b> (02.05.2021).
4. Россия меняет курс с углеводородной на водородную энергетику, но почему и кто это придумал? [Электронный ресурс] URL: https://zen.yandex.ru/media/scikit/rossiia-meniayet-kurs-s-uglevodorodnoi-na-vodorodnuu-energetiku-no-pochemu-i-kto-eto-pridumal-60c1a45c2d0f390304f491a9?&utm_campaign=dbr (02.05.2021).
5. И. Край. Термоядерный синтез: энергия будущего? [Электронный ресурс] URL: <https://www.mirf.ru/science/termoyadernyj-sintez-energiya-buduschego/> (02.05.2021).
6. Российские ученые открыли катализатор для получения топлива из воды. [Электронный ресурс] URL: <https://tvzvezda.ru/news/20216291131-9RA76.html> (02.05.2021).
7. Stanley A. Meyer. US Patent № 4826581.
8. Stanley A. Meyer. The Birthday of new technology, Water fuel cell, Technical brief, Hydrogen fracturing process, Crove City, Ohio. 1995. [Электронный ресурс] URL: https://vk.com/doc72110428_365553645?hash=cf3a3a09bfb78824b9&dl=23e8b23c85441b4472 (13.11.2018).
9. Martins Vanags, Janis Kleperis, Gunars Bajars. Water electrolysis with inductive voltage pulses, INTECH. 2012.
10. George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus, Michelle V. Buchanan. The Hydrogen Economy. 2004.
11. Naohiro Shimizu, Souzaburo Hotta, Takayuki Sekiya, Osamu Oda. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply. 2005. Springer Link.
12. Nigel Monk, Simon Watson. Review of pulsed power for efficient hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2016. (13.11.2018).
13. Ф. М. Канарев, В. В. Подобедов, А. И Тлишев. Электролитическая ячейка низкоамперного электролизера для получения водорода из воды. Патент России № 2227817 от 27.04.2004
14. В. Е. Привалов. Устройство для разложения воды. Труды 26 международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии». Новороссийск 2018, с. 40–41
15. Э. И. Воронина, В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Зондирование молекул водорода на лабораторном лидаре КР. Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 5. С. 14–17.
16. Справочник по лазерам. Под ред. А. М. Прохорова Т. I. М.: Советское Радио. 1978. 591 с.
17. V. E. Privalov, V. G. Shemanin. Accuracy of lidar measurements of the concentration of hydrofluoride molecules in the atmospheric boundary layer. Measurement Techniques. 2020. V. 63. No. 7. P. 543–548. URL: <https://doi.org/10.1007/s11018-020-01821-0>

On laser information technologies in hydrogen energy

*¹ Privalov V. E., ² Turkin V. A., ³ Shemanin V. G.

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, Russia, St. Petersburg, st. Polytechnicheskaya 29,

² *State Maritime University named after Admiral F. F. Ushakov, 353918, Russia, Novorossiysk, Lenin Ave. 39,*

³ *Novorossiysk Branch of Belgorod V G Shukhov State Technology University, 353919, Russia, Novorossiysk, Myskhakskoe shosse 75*

The basics of hydrogen energy and, in particular, the possibilities of using the achievements of laser information technologies are considered. To ensure safety and diagnose hydrogen leaks, an assessment was made of the possibility of measuring the concentration of hydrogen molecules in the concentration range of $10^{13} \dots 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in the atmosphere at sensing distances up to 100 m and it was found that the measurement time from 400 ns to 26.5 min is sufficient and this can be implemented in one cattle lidar.

Keywords: laser information technologies (LIT), hydrogen molecule, fuel cell, Raman scattering (RS) lidar, atmosphere, concentration, measurement time.