

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

doi: 10.51639/2713-0568_2022_2_1_5

УДК 535.33, 621.039.533.6: 535.14

ГРНТИ 44.31.19, 29.33.49

Лазеры и зелёная энергетика

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

¹ 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

² 353924, Россия, Новороссийск, Государственный морской университет
им. Ф. Ф. Ушакова

³ 353919, Россия, Новороссийск, Мысхакское шоссе 75,

филиал Белгородского государственного технологического университета
им. В. Г. Шухова в г. Новороссийске

e-mail: * vaevpriv@yandex.ru, turvla@mail.ru, shemanin-v-g@nb-bstu.ru

Рассмотрены виды энергетика, предпочтительные на транспорте с экологической точки зрения. Проведён анализ состояния энергетика с использованием различных газов и, в частности, разработки аппаратуры для водного транспорта. Рассмотрены различные виды топлив в газовой фазе, уменьшающей объём отходов. Выполнена оценка погрешности измерения концентрации молекул водорода лидарами для обеспечения безопасной работы аппаратуры. Определены оптимальные параметры лазерного зондирования. Рассмотрены конкретные условия эксплуатации аппаратуры. Определены оптимальные типы лидаров, подходящих для рассматриваемых задач. Результаты исследования позволяют выбрать оптимальные параметры лазера и лидара комбинационного рассеяния света для зондирования молекул водорода в атмосфере на расстояниях зондирования до 1500 м. Чтобы зондировать молекулы водорода с концентрациями $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ на длине волны лазерного излучения 405 нм в диапазоне зондирования до 1500 м достаточно времени измерения от 0,3 с до 218,3 мин, что сложно реализовать в одном лидаре комбинационного рассеяния света в конкретных экспериментальных условиях. Если ограничить диапазон зондирования 500 м, то достаточно будет времени измерения 15,8 мин. Подбирая время измерения за счёт параметров того же варианта лидара, можно увеличить расстояние зондирования необходимых концентраций молекул водорода в атмосфере.

Ключевые слова: экология, виды топлива, топливный элемент, особенности водорода, лидары, концентрация молекул газа, погрешность измерения концентрации.

Введение

Безопасная энергетика – одна из ведущих задач, которую должно решить человечество ближайшие десятилетия. Безопасность – многоплановая проблема, в первую очередь, экологическая (см., например, [1]). Следовательно, в первую очередь, должны решаться вопросы минимальных вредных выбросов. Таковую энергетика сегодня называют зелёной.

При этом, естественно, следует не забывать и об энергетической эффективности, финансах, габаритах и т. д. Многое определяется топливом. Всё чаще отдаётся предпочтение газообразному топливу. На первое место в промышленности выходит природный газ (смесь пропана и бутана). Изучаются возможности применения метана, метанола, сероводорода и др. Но самым распространённым элементом во Вселенной является водород: он составляет три четверти всей материи, т. е. гораздо больше, чем все остальные элементы вместе взятые. Водород составляет примерно 1 % массы земной коры. В составе самого распространённого на Земле вещества – воды масса водорода составляет более 11 %. Почему же он не занял первое место по применению в промышленности много лет назад?

1. Водород в науке и технике

Многое о свойствах водорода мы узнаем из учебника (например, [2]). Известно, что производством водорода интересовались в Англии еще в XIX веке [3]. 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 [4]. 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. Задумались о сжигании водорода [3]. Для этого нужно добывать его в больших количествах. В. И. Вернадский [5] считал, что термодинамические и химические условия глубин Земли позволяют предполагать возникновение среды, благоприятной для наличия водорода, с ростом глубины. Активность химических реакций уменьшается, исчезает кислород, начинают преобладать металлы, растёт количество водорода. При этом температура и давление растут. Это должно привести к появлению соединений водорода, в том числе растворённого в металлах. Водородная дегазация планеты – явление выделения водорода в смеси с другими газами (чаще всего углеводородами, гелием и радоном) в рифтовых зонах, при извержениях вулканов, из разломов земной коры, кимберлитовых трубок, некоторых шахт и скважин.

Все процессы на Земле следует рассматривать нанизанными на ось водородной дегазации [6]. Землетрясения тектонического происхождения сопровождаются увеличением содержания водорода в воздухе. На геохимической модели Земли (рисунок 1) видно, что до поверхности нашей планеты водород доходит в виде углеводородов, воды и в виде газа H_2 . Единственным объяснением водородной дегазации Земли является наличие достаточно больших запасов водорода в недрах, а также круговорот водорода в системе – недра-поверхность-недра. К возможным источникам водорода относят и вулканы [4]. Существует предположение, что абиогенная нефть и природный газ образуются из неорганических веществ в мантии Земли при условии достаточной концентрации водорода во флюидном потоке и мигрируют в земную кору. Особенно хорошо это наблюдается в современных осях расширения океанов [5].

Таким образом, водородный баланс нашей планеты выглядит следующим образом. В атмосфере планеты находится примерно 2,5 миллиардов тонн водорода. Он уходит в космос по 250 тысяч тонн в год. Источником восполнения является водородное «дыхание» Земли», то есть водородная дегазация. После завершения процесса формирования планеты, радиогенный разогрев вещества планеты приводил к разложению гидридов с выделением водорода [3]. Появление интереса к водородной энергетике

породило массу проектов по производству водорода [1]. В зависимости от способа производства водорода появился «зелёный», «голубой», «серый» и др. Самый чистый водород – зелёный получается электролизом воды. Но он дорогой и не считается рентабельным: затраты на электролиз превышают энергию сгорания водорода. Но можно не сжигать водород, а использовать энергию химической реакции. Это пригодно не для всех применений. Поэтому чаще используют серый водород. Экологические проблемы подталкивают к производству зелёного водорода. Ещё в 1972 году начал разрабатываться проект строительства приливной электростанции в заливе Шелихова для производства «зелёного» водорода. Можно не строить плотину, закрывающую весь залив Шелихова, а только Пенжинскую губу или только её часть до мыса Опасный. Всё равно, это потребует очень больших затрат. Кроме того, потребуется передавать электроэнергию на тысячи километров, так как вблизи нет потребителей этой огромной энергии. Либо транспортировать водород танкерами на место использования. Можно поступить иначе. Водород в огромных количествах сам выходит на поверхность Земли. Надо найти места наибольшего выхода и изучать возможность его сбора и, если потребуется, очистки. Рассмотрим это подробнее. Мы бегло познакомились с возможностью выхода водорода из ядра к поверхности Земли. Как выглядят эти выходы? В зонах выходов водорода в рельефе Земли образуются структуры проседания, по форме напоминающие блюдца, диаметром от 100 м до нескольких километров. Известно, что в угольных шахтах временами появляется метан. Происходят взрывы. Но метан, по-видимому, не главное действующее лицо. Идёт водородная дегазация. Водород, проходя угольные пласты, образует метан. При появлении искр или открытого огня (горящая сигарета) происходит взрыв. Взрывается водород с метаном. Водород вносит основной вклад. Метан является индикатором появления водорода в данном случае.

Для обнаружения опасности следует ставить датчики водорода, а не метана: сначала появляется водород. Когда появляется метан, уже поздно сигнализировать. Хорошими датчиками водорода являются обеспечивающие дистанционные измерения высокой точности лидары [9]. Для обеспечения таких измерений были проведены расчётные и экспериментальные работы [10–12]. Чтобы лучше изучить последовательность появления водорода и метана, стоит поставить лидары для зондирования водорода и метана.

2. Лазерные методы диагностики водорода

Для оценки возможностей зондирования молекулярного водорода в атмосфере на уровне фоновых концентраций выполним компьютерное моделирование лидарного уравнения из [11] для варианта лидара комбинационного рассеяния света с биаксиальной [12, 13] оптической схемой. Дифференциальное сечение комбинационного рассеяния ($d\sigma/d\Omega$) молекулами H_2 при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм возьмём из [10]. Оно равно $(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$.

В качестве зондирующего излучения используется излучение третьей и второй гармоники YAG-Nd-лазера с накачкой полупроводниковым лазером с длинами волн 355 и 532 нм, газовых лазеров с длинами волн 377 и 510 нм и полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм с длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе до 1 мДж при частоте следования лазерных импульсов f до 100 кГц [9]. Излучение лазера направлялось параллельно оси приемного телескопа на расстоянии 150 мм, как и в [6, 9], а излучение комбинационного рассеяния молекулами водорода в атмосфере в направлении назад собиралось приемным телескопом типа Ньютона со сферическим зеркалом 9 диаметром 200 мм и фокусировалось линзовым объективом 8 в волоконный ввод микроспектрометра FSD-8 б, который работал на линии с ПК.

Будем рассматривать однократное комбинационное рассеяние света и однородную атмосферу [9, 14]. Значения максимума полосы валентных Н-Н колебаний молекул водорода равно 4161 см^{-1} по данным [9] и для всех длин волн лазерного излучения были рассчитаны длины волн полос колебательного комбинационного рассеяния света молекулами водорода. Остальные параметры задачи взяты из [11].

С этими данными рассмотрим численное решение уравнения лидарного уравнения [11], полагая, что $G(z)$ в нашем случае равно 1, и концентрация молекул водорода – в диапазоне $N(z) = 10^{13} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Для нашей экспериментальной ситуации за время измерения t может быть зарегистрировано 200 фотонов [11]. Результаты решения уравнения для этого случая представлены на рисунке 1 как зависимость времени измерения t для нашей экспериментальной ситуации от расстояния зондирования z . В этом случае для больших расстояний порядка 1000 м наименьшее время измерения получается для длины волны 532 нм.

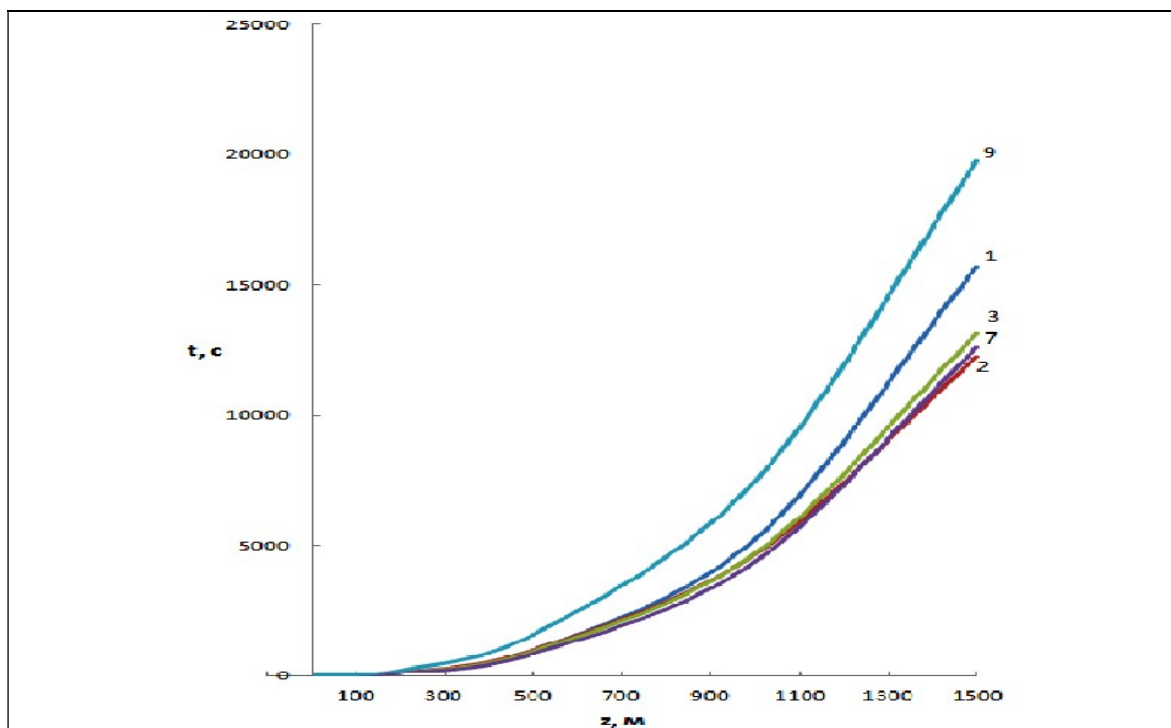


Рис. 1. Графики рассчитанной по лидарному уравнению зависимости времени измерения t (в с) от расстояния зондирования z (в м) для длин волн лазерного излучения 532(2), 377(7), 405(3), 355(1) и 510(9) нм для тех же экспериментальных условий

Более наглядно зависимость концентрации молекул водорода $N(z)$ от расстояния зондирования z для одного и того же времени измерения $t = 100$ с для всех длин волн лазерного излучения можно представить, выразив из уравнения [11], величину $N(z)$ в виде

$$N(z) = \frac{n(\nu, z)z^2}{BY(\nu, z)t}$$

где все обозначения из [11]. Рассмотрим численное решение этого уравнения для диапазона концентрации молекул водорода $N(z)$ от 10^{13} см^{-3} до 10^{17} см^{-3} .

Результаты решения уравнения представлены на рисунке 2.

Как видно из графиков на рисунке 2 кривые для выбранных длин волн лазерного излучения 377, 405 и 532 нм практически совпали, а увеличение концентрации на расстояниях зондирования более 1000 м на длине волны 377 нм отражает влияние спектральной зависимости пропускания атмосферы на результаты моделирования.

Всё это означает, что в зависимости от ожидаемой реальной концентрации на заданном расстоянии зондирования можно будет по времени измерения выбрать параметры лазера, телескопа и фотоприёмника для создания такой лидарной системы комбинационного рассеяния света молекулами водорода.

Такой выбор определяется спектральной зависимостью дифференциальных сечений полосы колебательного комбинационного рассеяния света молекулами водорода, коэффициентов ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительной спектральной чувствительности фотоприёмника.

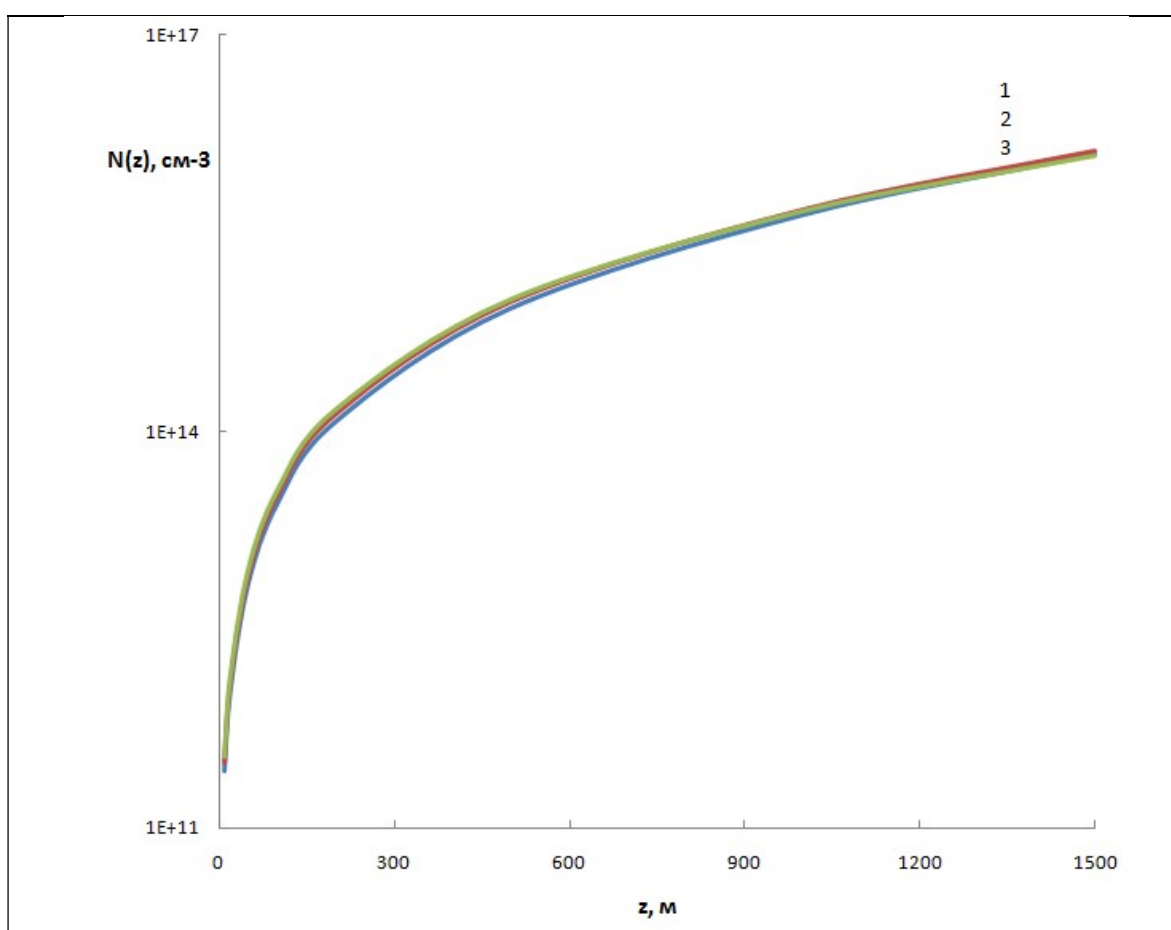


Рис. 2. Графики рассчитанной по лидарному уравнению логарифмической зависимости концентрации молекул водорода $N(z)$ (в см^{-3}) от расстояния зондирования z (в м) для одного и того же времени измерения $t=10$ с для длин волн лазерного излучения 377(1), 405(2) и 532(3) нм для той же самой экспериментальной ситуации

Представленные результаты исследований могут быть также использованы для непрерывного дистанционного мониторинга загрязняющих веществ в атмосфере и оценки качества окружающей среды, что является важнейшей составляющей деятельности человека, направленной на экологическое использование природных ресурсов [12, 13].

3. Заключение

Полученные результаты позволяют выбрать оптимальные параметры лазера и лидара комбинационного рассеяния света для зондирования молекул водорода в атмосфере на расстояниях зондирования до 1500 м. Причём они хорошо согласуются с результатами наших прежних работ [11].

Чтобы зондировать молекулы водорода с концентрациями $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ на длине волны лазерного излучения 405 нм в диапазоне зондирования до 1500 м достаточно времени измерения от 0,3 с до 218,3 мин, что сложно реализовать в одном лидаре комбинационного рассеяния света в конкретных экспериментальных условиях [9, 11, 13]. Если ограничить диапазон зондирования 500 м, то достаточно будет времени измерения 15,8 мин. А поэтому, подбирая время измерения за счёт параметров того же варианта лидара, можно увеличить расстояние зондирования необходимых концентраций молекул водорода в атмосфере.

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. Привалов В. Е., Туркин В. А., Шеманин В. Г. О лазерно-информационных технологиях в водородной энергетике // Лазеры. Измерения. Информация. 2021. Т 1. № 2. С. 004–011. DOI 10.51639/2713-0568_2021_1_2_4 [Электронный ресурс] URL: <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/article/view/9>
2. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия / СПб. 1994 «Химия». 624 с.
3. Лобанов С. Водород. Назад в будущее. // Наука. Политех. 2021. № 3 С. 44–57.
4. Край И. Термоядерный синтез: энергия будущего? [Электронный ресурс] URL: <https://www.mirf.ru/science/termoyadernyj-sintez-energiya-buduschego/> (02.05.2021).
5. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Том 4. Кн. 2 / Москва: Издательство Академии наук СССР. 1960. С. 13–14.
6. Ларин В. Н. Наша Земля. Происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли / Москва: Агар. 2005. 248 с.
7. Портнов А. Вулканы – месторождения водорода // Промышленные ведомости. 2010. С. 10–12.
8. Краюшкин В. А. Небиоогенная нефтегазоносность современных центров спрединга дна мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2008. С. 319–39.
9. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование / Москва: Мир. 1987. 550 с.
10. Воронина Э. И., Привалов В. Е., Шеманин В. Г. Зондирование молекул водорода на лабораторном лидаре КР // ПЖТФ. 2004. Том 30. С. 514–17.
11. Привалов В. Е., Шеманин В. Г. Лидарное уравнение с учётом конечной ширины линии генерации лазера // Известия РАН. Серия физическая. 2004. Том 79. Вып. 2. С. 170–180.
12. Privalov V. E., Shemanin V. G. Accuracy of lidar measurements of the concentration of hydrofluoride molecules in the atmospheric boundary layer // Measurement Techniques. 2020. V. 63. Iss. 7. P 543–548. DOI 10.1007/s11018-020-01821-0

13. Privalov V. E., Turkin V. A., Shemanin V. G. Hydrogen Power Capabilities in Water Transport // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. 872 (1) 012014 DOI 10.1088/1755-1315/872/1/012014

14. Прохоров А. М. Справочник по лазерам. Том 2. / Москва: Сов. Радио. 1978. 512 с.

Lasers and green energy

^{1*} Privalov V. E., ² Turkin V. A., ² Shemanin V. G.

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

² 353924, Russia, Novorossiysk, State Maritime University named after Admiral F.F. Ushakov
³ 353900, Russia, Novorossiysk, st. Myskhakskoe highway, 75,
 branch of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov in
 Novorossiysk

The types of energy that are preferable in transport from an environmental point of view are considered. An analysis of the state of energy with the use of various gases and, in particular, the development of equipment for water transport has been carried out. Various types of fuels in the gas phase, which reduce the amount of waste, are considered. An estimate of the error in measuring the concentration of hydrogen molecules by lidars was made to ensure the safe operation of the equipment. The optimal parameters of laser probing are determined. The specific operating conditions of the equipment are considered. The optimal types of lidars suitable for the problems under consideration are determined. The results of the study make it possible to choose the optimal parameters of the Raman laser and lidar for probing hydrogen molecules in the atmosphere at probing distances up to 1500 m. To probing hydrogen molecules with concentrations $N(z) = 1013 \text{ cm}^{-3}$ up to 1500 m, the measurement time from 0.3 s to 218.3 min is sufficient, which is difficult to implement in a single Raman lidar under specific experimental conditions. If the sounding range is limited to 500 m, then a measurement time of 15.8 min will suffice. By selecting the measurement time using the parameters of the same version of the lidar, it is possible to increase the probing distance for the required concentrations of hydrogen molecules in the atmosphere.

Key words: ecology, types of fuel, fuel cell, features of hydrogen, lidars, concentration of gas molecules, concentration measurement error.