

Міністерство освіти та науки України
Національний університет «Одеська політехніка»

Міністерство освіти та науки України
Національний університет «Одеська політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СЕГЕДА ВОЛОДИМИР ОЛЕГОВИЧ

УДК 621.039.588

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЯДЕРНИХ
РЕАКТОРІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ**

Спеціальність 143 – Атомна енергетика
Галузь знань 14 – Електрична інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.Сегеда

Науковий керівник Дубковський Вячеслав Олександрович,
доктор технічних наук, професор, професор кафедри атомних
електростанцій

ОДЕСА- 2025

АНОТАЦІЯ

Cegeda B.O. Використання високотемпературних ядерних реакторів для виробництва водню. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 143 – Атомна енергетика. – Національний університет «Одеська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Одеса, 2025.

Виробництво водню з використанням ядерної енергії є одним з перспективних напрямків впровадження ядерних реакторів в неелектричні технології та є альтернативою викопному органічному паливу.

Високотемпературні газоохолоджувальні реактори (ВТГР) за рахунок більш високої температури теплоносія на виході з реактора, яка становить 850 - 950 °С, дозволяють забезпечувати тепловою енергією необхідного потенціалу технологічні процеси отримання водню з використанням природного газу або вугілля, термохімічні процеси для вироблення водню та високотемпературний електроліз.

Дисертаційна робота присвячена визначенню можливостей застосування високотемпературних газоохолоджуваних реакторів у технологіях виробництва водню, розробці технологічних схем атомно-водневих установок, проведення досліджень по визначенню енергетичної ефективності установок, в яких реалізовані відмінні технології виробництва водню, проведення порівняльного аналізу технологічних схем атомно-водневих установок різних типів.

У **вступі** визначена актуальність роботи, мета та завдання дослідження, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, відображено її зв'язок з науково-дослідними роботами, що виконувались в Національному університеті «Одеська політехніка» за напрямком підвищення енергетичної ефективності атомних енергоустановок, відзначений особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** роботи проаналізовано сучасний світовий стан вироблення водню, наведена класифікація методів отримання водню, розглянуті технології вироблення водню шляхом конверсії природних копалин, методом електролізу та термічного розкладу води, а також альтернативні та біотехнологічні технології вироблення водню.

У **другому розділі** роботи надається аналіз використання ядерних енергетичних реакторів у енерготехнологічних установках по виробництву водню, стан розвитку високотемпературних газоохолоджуваних реакторів та переваги застосування цього типу реактора в технологіях вироблення водню. Наведені технологічні схеми атомно-водневих енерготехнологічних установок, які використовують природний газ та вугілля, технологічні схеми з застосуванням термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

У **третьому розділі** роботи розглянуто методичні основи термодинамічного дослідження енергетичної ефективності атомних енерготехнологічних установок. Визначені метод термодинамічного дослідження та термодинамічні критерії, які оцінюють енергетичну досконалість атомно-водневих установок. Проведено розрахунки енергетичних показників хімічних реакцій в технологіях отримання водню за допомогою високотемпературних реакторів.

У **четвертому розділі** роботи представлені результати досліджень атомно-водневих енерготехнологічних установок. Розроблена методика розрахунку технологічних схем атомно-водневих енерготехнологічних установок. Проведено чисельне дослідження та порівняльний аналіз енергетичної ефективності атомно-водневих установок з високотемпературними реакторами з використанням природного газу, сірко-йодного термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

Доведено, що енергетична ефективність використання високотемпературних газоохолоджуваних реакторів у розглянутих

неелектричних технологіях вища, ніж при застосуванні реакторів цього типу тільки для вироблення електроенергії.

Наукова новизна отриманих результатів:

- розроблені технологічні схеми атомно-водневих установок з ВТГР з конверсією природного газу, сірко-йодного термохімічного циклу та високотемпературного електролізу, які дозволяють проводити дослідження енергетичної ефективності установок;
- розроблено методику розрахунку технологічних схем атомно-водневих енерготехнологічних установок;
- запропоновано при визначенні показників ексергетичної досконалості установок для розрахунку ексергії, підведеної від ВТГР використовувати поняття «первинної енергії», тобто ядерній енергії, яка численно дорівнює тепловій енергії ядерного реактора;
- визначена енергетична ефективність атомно-водневих установок з ВТГР, працюючих з використанням визначених технологій;
- вперше проведено порівняльний енергетичний аналіз установок по виробленню водню за допомогою ВТГР з використанням конверсії органічного палива, термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що:

- отримані результати можуть бути застосовані при виборі технологій та технологічних схем та техніко-економічному обґрунтуванні створення атомно-водневих установок з ВТГР;
- результати дисертації використано у держбюджетній науково-дослідній роботі № 193-42 «Ядерна та радіаційна безпека і ефективність енергоблоків АЕС з урахуванням сучасних проблем та тенденцій в атомній електроенергетиці» (№ д/р 0121U108086);

- результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі Національного університету «Одеська політехніка» для підготовки фахівців за спеціальністю 143 – Атомна енергетика.

Ключові слова: ядерний реактор, технологічний процес, термодинамічний аналіз, конверсія, температура, відновлювальна енергетика, енергетична ефективність, тепловий розрахунок, турбіна.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. V. Dubkovskyi, V. Segeda. The use of high-temperature nuclear reactors in hydrogen production technologies. Proceedings of Odessa Polytechnic University, Issue 2(68), 2023, P.19-24. <https://doi.org/10.15276/opu.2.68.2023.02>.

Автором розроблено технологічну схему багатопільової АЕТУ з ВТГР по виробництву водню та генерації електроенергії.

2. Дубковський В., Сегеда В., Добронос Є. Використання високотемпературних ядерних реакторів для енерготехнології. Ядерна та радіаційна безпека. Вип.2(102), 2024, с.68-73.

[https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2\(102\).07](https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2(102).07). Автором розраховані показники роботи технологічних схем АЕТУ та визначено можливу економію природного газу при виробництві водню з застосуванням ВТГР.

3. Дубковський В., Сегеда В. , Добронос Є. Можливості застосування модульних високотемпературних реакторів для конверсії органічних палив. Праці Одеського політехнічного університету. Вип.2(70), 2024, с. 39-47. <https://doi.org/10.15276/opu.2.70.2024.05>. Автором розроблені технологічні схеми енерготехнологічних установок з ММВР для парової конверсії природного газу та газифікації вугілля, призначені як тільки для забезпечення технологічного процесу, так і для вироблення електричної енергії.

Наукові роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Use of high-temperature nuclear reactors in non-electrical technologies. /International conference nuclear energy for the people. 28 September - 1 October, 2022, Burgas, Bulgaria.
2. Дубковський В., **Сегеда В.** Використання високотемпературних ядерних реакторів в технологіях виробництва водню. / 32 Міжнародна науково-практична конференція «Global Trends and Direction of Scientific Research Development» Секція «Технічні науки». 31.07-02.08.2024, Гамбург, Німеччина.
3. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Thermodynamic efficiency of nuclear energy technology plants with high-temperature gas-cooled reactors. /International conference nuclear energy for the people. 01-04 October, 2024, Burgas, Bulgaria.
4. V.O. Dubkovsky 1 , E.O. Dobronos, **V.O. Segeda** Use of High-Temperature Nuclear Reactors in Non-Electrical Technologies. BgNS TRANSACTIONS volume 26, number 1 (2022/23), pp. 9–14.

ABSTRACT

Segeda V.O. The use of high-temperature nuclear reactors for hydrogen production. - Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 143 – Nuclear Energy. – Odessa National Polytechnic University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Odesa, 2025.

Hydrogen production using nuclear energy is one of the promising areas of introducing nuclear reactors into non-electric technologies and is an alternative to fossil organic fuels. High-temperature gas-cooled reactors (HTGR) due to the higher coolant temperature at the reactor outlet, which is 850 - 950 °C, allow providing thermal energy of the required potential to technological processes of hydrogen production using natural gas and coal, thermochemical processes and high-temperature electrolysis.

The dissertation is devoted to determining the possibilities of using high-temperature gas-cooled reactors in hydrogen production technologies, developing technological schemes of nuclear-hydrogen plants, conducting research to determine the energy efficiency of plants in which excellent hydrogen production technologies are implemented, conducting a comparative analysis of technological schemes of nuclear-hydrogen plants of different types.

The introduction defines the relevance of the work, the goal and objectives of the research, the scientific novelty and practical significance of the results obtained, reflects its connection with the scientific and research works carried out at the National University "Odesa Polytechnic" in the direction of increasing the energy efficiency of nuclear power plants, and notes the personal contribution of the applicant.

Chapter 1 of the work analyzes the current global state of hydrogen production, provides a classification of hydrogen production methods, considers hydrogen production technologies through the conversion of natural resources,

electrolysis and thermal decomposition of water, as well as alternative and biotechnological technologies for hydrogen production.

Chapter 2 of the work provides an analysis of the use of nuclear power reactors in energy technology plants for hydrogen production, the state of development of high-temperature gas-cooled reactors and the advantages of using this type of reactor for hydrogen production technologies. Technological schemes of nuclear-hydrogen energy technology plants using natural gas and coal, technological schemes using a thermochemical cycle and high-temperature electrolysis are presented.

Chapter 3 of the work examines the methodological foundations of thermodynamic research of the energy efficiency of nuclear energy technology plants. The method of thermodynamic research and thermodynamic criteria that assess the energy perfection of nuclear-hydrogen plants are determined. Calculations of energy indicators of chemical reactions in technologies for obtaining hydrogen using high-temperature reactors have been carried out.

Chapter 4 of the work presents the results of research on nuclear-hydrogen energy technology installations. A methodology for calculating technological schemes of nuclear-hydrogen energy technology installations has been developed. A numerical study and comparative analysis of the energy efficiency of nuclear-hydrogen installations with high-temperature reactors using natural gas, sulfur-iodine thermochemical cycle and high-temperature electrolysis have been carried out. It has been proven that the energy efficiency of using high-temperature gas-cooled reactors in the considered non-electric technologies is higher than when using reactors of this type only for electricity generation.

Scientific novelty of the obtained results:

- technological schemes of nuclear-hydrogen plants with HTGR with natural gas conversion and coal gasification, sulfur-iodine thermochemical cycle and high-temperature electrolysis have been developed, which allow for research into the energy efficiency of the plants;

- a methodology for calculating technological schemes of nuclear-hydrogen energy-technological plants has been developed;
- it has been proposed to use the concept of "primary energy" when determining the indicators of exergy perfection of plants for calculating the exergy summed up from HTGR, i.e. nuclear energy, which is numerically equal to the thermal energy of a nuclear reactor;
- the energy efficiency of nuclear-hydrogen plants with HTGR operating using different technologies has been determined;
- for the first time, a comparative energy analysis of plants for hydrogen production using HTGR using organic fuel conversion, thermochemical cycle and high-temperature electrolysis has been carried out.

The practical significance of the results obtained is that:

- the results obtained can be applied in the selection of technologies and technological schemes and the feasibility study of the creation of nuclear-hydrogen plants with HTGR;
- the results of the dissertation were used in the state budget research work No. 193-42 "Nuclear and radiation safety and efficiency of NPP power units taking into account modern problems and trends in nuclear power" (No. d/r 0121U108086);
- the results of the dissertation are used in the educational process of the National University "Odesa Polytechnic" for the training of specialists in the specialty 143 - Nuclear power engineering.

Keywords: nuclear reactor, technological process, thermodynamic analysis, conversion, exergy analysis, renewable energy, energy efficiency, thermal calculation.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE GRADUATE

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. V. Dubkovskyi, **V. Segeda**. The use of high-temperature nuclear reactors in hydrogen production technologies. Proceedings of Odessa Polytechnic University, Issue 2(68), 2023, P.19-24. <https://doi.org/10.15276/opu.2.68.2023.02> .
2. Dubkovsky V., **Segeda V.**, Dobronos E. The use of high-temperature nuclear reactors for energy technology. Nuclear and radiation safety. Issue 2(102), 2024, pp. 68-73. [https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2\(102\).07](https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2(102).07) .
3. Dubkovsky V., **Segeda V.** , Dobronos E. Possibilities of using modular high-temperature reactors for conversion of organic fuels. Proceedings of Odessa Polytechnic University. Issue 2(70), 2024. c. 39-47. <https://doi.org/10.15276/opu.2.70.2024.05>.

Scientific papers certifying the approbation of the dissertation materials:

1. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Use of high-temperature nuclear reactors in non-electrical technologies. /International conference nuclear energy for the people.28 September - 1 October, 2022, Burgas, Bulgaria.
2. Dubkovsky V., **Segeda V.** The use of high-temperature nuclear reactors in hydrogen production technologies. / 32nd International Scientific and Practical Conference "Global Trends and Direction of Scientific Research Development" Section "Technical Sciences". 31.07-02.08.2024, Hamburg, Germany.
3. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Thermodynamic efficiency of nuclear energy technology plants with high-temperature gas-cooled reactors. /International conference nuclear energy for the people. 01-04 October, 2024, Burgas, Bulgaria.

4. V.O. Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O. Segeda**. Use of High-Temperature Nuclear Reactors in Non-Electrical Technologies. BgNS TRANSACTIONS volume 26 number 1 (2022/23) pp. 9–14.

ЗМІСТ

Вступ.....	14
1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ.....	19
1.1. Класифікація методів отримання водню.....	19
1.2. Вироблення водню шляхом конверсії природних копалин.....	23
1.3. Вироблення водню методом електролізу та термічного розкладу води.....	29
1.4. Альтернативні та біотехнологічні технології вироблення водню...	34
Висновки до розділу 1.....	38
2 ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ.....	39
2.1 Використання ядерних реакторів у енерготехнологічних установках по виробництву водню.....	39
2.2 Стан розвитку високотемпературних газоохолоджуваних реакторів.....	45
2.3 Технології виробництва водню за допомогою ВТГР.....	50
2.4 Теплові схеми енерготехнологічних установок з ВТГР для виробництва водню.....	54
2.4.1. Технологічні схеми АЕТУ з ВТГР з використанням у якості технологічної сировини природного газу.....	56
2.4.2. Технологічні схеми АЕТУ з ВТГР з використанням у якості технологічної сировини вугілля.....	58
2.4.3. Технологічна схема вироблення водню з застосуванням високотемпературного електролізу.....	60
2.4.4. Технологічна схема вироблення водню з застосуванням сірко-йодного термохімічного циклу.....	61

Висновки до розділу 2.....	62
3 МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ АТОМНО-ВОДНЕВИХ УСТАНОВОК З ВТГР.....	63
3.1 Методичні основи термодинамічного аналізу енерготехнологічних установок.....	63
3.2 Ексергетичні методи дослідження енерготехнологічних установок..	69
3.3 Розрахунки енергетичних показників хімічних реакцій в технологіях отримання водню за допомогою високотемпературних реакторів.....	74
3.3.1 Отримання водню шляхом конверсії природного газу.....	76
3.3.2 Отримання водню шляхом газифікації вугілля.....	77
3.3.3 Вироблення водню з застосуванням термохімічних циклів.....	78
3.4 Критерії термодинамічної ефективності атомно-водневих установок з ВТГР.....	81
3.4.1 Критерії ефективності використання теплоти.....	82
3.4.2 Критерії ексергетичної досконалості.....	86
Висновки до розділу 3.....	89
4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ АТОМНО-ВОДНЕВИХ ЕНЕГОТЕХНОЛОГІЧНИХ УСТАНОВОК З ВТГР.....	90
4.1 Вироблення водню шляхом конверсії природного газу.....	91
4.1.1 Розрахункові технологічні схеми.....	91
4.1.2 Визначення параметрів та показників енергетичної ефективності атомно-водневих установок з конверсією природного газу.....	93
4.2 Вироблення водню з застосуванням термохімічних циклів.....	103
4.3 Вироблення водню шляхом високотемпературного електролізу...	108
4.4 Порівняльний енергетичний аналіз технологій вироблення водню..	114
Висновки до розділу 4.....	118
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	119
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	121

ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації і відомості про апробацію результатів дисертації.....	129
ДОДАТОК Б Акти впровадження результатів дисертації.....	131

ВСТУП

Актуальність теми. Виробництво водню з використанням ядерної енергії є одним з перспективних напрямків впровадження ядерних реакторів в неелектричні технології та є альтернативою викопному органічному паливу. У 2050 році водень може забезпечити світові потреби в енергії до 18-24 % [1-4].

Водень як енергоносіє не має альтернатив для зниження викидів продуктів згоряння викопного палива, насамперед діоксиду вуглецю. Зниження до 2050 року викидів діоксиду вуглецю на 95% від рівня 1990 р. є досяжною метою країн Євросоюзу. При цьому попит на природний газ в ЄС знизиться з ~ 5000 ТВт·год у 2020 р. до ~ 4000 ТВт·году 2050 р. [4].

Для вирішення кліматичної проблеми нашої планети у 2015 року була укладена Паризька угода, яка надала атомній енергетиці особливий «зелений статус», як безоксидному виду енергетики, що сприяє сповільненню підвищення температури на планеті та зниженню викидів парникових газів.

На сьогодні промисловими технологіями вироблення водню є конверсія природного газу, газифікація вугілля та електроліз [1-2], [4-5].

Отримання водню з застосуванням енергії ядерних реакторів можливо або використовуючи вироблену ядерним реактором електричну енергію, або теплову енергію достатнього потенціалу для забезпечення відповідного технологічного процесу.

Ядерні реактори з водним теплоносієм у найближчі 10-20 років ймовірно будуть найбільш використовуваною технологією генерації електроенергії. Враховуючи обмеження температури теплоносія на виході з активної зони на рівні 350 °С, це дозволяє реалізувати тільки один поточний варіант виробництва водню - низькотемпературний електроліз води.

Однак через високі питомі витрати електроенергії процес електролізу води для вироблення водню стає конкурентоспроможним лише тоді, коли

доступна дешева електроенергія або коли потрібен водень особливо високої чистоти.

Високотемпературні газоохолоджувальні реактори (ВТГР) за рахунок більш високої температури теплоносія на виході з реактора, яка становить 850 - 950 °С, дозволяють забезпечувати тепловою енергією необхідного потенціалу ендотермічні процеси конверсії природного газу та газифікації вугілля, термохімічні цикли вироблення водню та високотемпературний електроліз.

Така перевага ВТГР перед іншими типами енергетичних ядерних реакторів робить їх найбільш привабливими для технологій виробництва водню.

Дисертаційна робота присвячена визначенню можливостей застосування високотемпературних газоохолоджуваних реакторів у технологіях виробництва водню, розробці технологічних схем атомно-водневих установок, проведенню досліджень по визначенню енергетичної ефективності установок, в яких реалізовані технології виробництва водню, проведенню порівняльного аналізу технологічних схем атомно-водневих установок різних типів.

Мета роботи – дослідження можливостей застосування ВТГР в технологіях виробництва водню та визначення енергетичної ефективності атомно-водневих установок.

Для досягнення мети роботи виконані наступні завдання:

- проведено аналіз сучасних технологій виробництва водню;
- визначено можливість використання ядерних реакторів в технологіях виробництва водню;
- вибрані та обгрунтовані технології виробництва водню за допомогою ВТГР;
- розроблені технологічні схеми атомно-водневих установок з ВТГР;

- розроблена методика енергетичного дослідження технологічних схем на основі вибраного методу термодинамічного аналізу енерготехнологічних установок;
- проведено розрахункові досліджень енергетичної ефективності установок;
- проведено порівняльний аналіз атомно-водневих енерготехнологічних установок.

Об'єктом дослідження є технологічні схеми атомно-водневих енерготехнологічних установок з ВТГР.

Предметом дослідження є показники енергетичної ефективності атомно-водневих установок з ВТГР.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань було використано метод термодинамічного дослідження енерготехнологічних установок, які виробляють продукцію як енергетичного, так і неенергетичного (технологічного) виду, запропонований В. Дубковським. Цей метод дозволяє на єдиній термодинамічній основі визначати ефективність вироблення як енергетичних – електрична та теплова енергія, так і технологічних видів продукції – синтез-газ, водень, мінеральні добрива та інше. Для розрахунку хіміко-технологічних процесів - складу вхідних та вихідних продуктів хімічних реакцій та теплових ефектів хімічних реакцій використані методи хімічної термодинаміки.

Наукова новизна отриманих результатів:

- розроблено технологічні схеми атомно-водневих установок з ВТГР з конверсією природного газу та газифікацією вугілля, сірко-йодного термохімічного циклу та високотемпературного електролізу, які дозволяють проводити дослідження енергетичної ефективності установок;
- розроблено методику розрахунку технологічних схем атомно-водневих енерготехнологічних установок;

- запропоновано при визначенні показників ексергетичної досконалості установок для розрахунку ексергії, підведеної від ВТГР використовувати поняття «первинної енергії», тобто ядерній енергії, яка численно дорівнює тепловій енергії ядерного реактора;
- визначено енергетичну ефективність атомно-водневих установок з ВТГР, працюючих з використанням розглянутих технологій;
- вперше проведено порівняльний енергетичний аналіз установок по виробленню водню за допомогою ВТГР з використанням конверсії органічного палива, термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що:

- отримані результати можуть бути застосовані при виборі технологій та технологічних схем та техніко-економічному обґрунтуванні створення атомно-водневих установок з ВТГР;
- результати дисертації використано у держбюджетній науково-дослідній роботі № 193-42 «Ядерна та радіаційна безпека і ефективність енергоблоків АЕС з урахуванням сучасних проблем та тенденцій в атомній електроенергетиці» (№ д/р 0121U108086);
- результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі Національного університету «Одеська політехніка» для підготовки фахівців за спеціальністю 143 – атомна енергетика.

Результати дисертації впроваджені у навчальний процес кафедри атомних електростанцій Національного університету «Одеська політехніка» для підготовки бакалаврів та магістрів за спеціальністю 143 – Атомна енергетика загальною кількістю 30 студентів, що підтверджується відповідним актом впровадження (див. Додаток А).

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими напрямами Університету та кафедри. Основні теоретичні і практичні результати дисертаційної роботи одержані відповідно до цілей Енергетичної стратегії

України на період до 2050 року у досягненні максимального рівня кліматичної нейтральності та максимальному скороченню використання вугілля в енергетичному секторі, схваленої розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 року № 605-р., та у рамках Комплексної кафедральної науково-дослідної роботи №193-42 «Ядерна та радіаційна безпека і ефективність енергоблоків АЕС з урахуванням сучасних проблем та тенденцій в атомній електроенергетиці». У кафедральний звіт увійшов підрозділ «Використання високотемпературних газохолоджуваних реакторів для виробництва водню », виконаний В.Сегедою.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів полягає у постановці цілей та задач дисертації, аналізу літературних джерел по технологіям вироблення водню, обґрунтуванні переваг застосування ВТГР в технологіях вироблення водню, розробленні технологічних схем, методики розрахунку та визначення показників енергетичної досконалості атомно-водневих установок, проведенні порівняльного енергетичного аналізу установок по виробленню водню за допомогою ВТГР з використанням конверсії органічного палива, термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися на трьох міжнародних конференціях.

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи викладено в трьох наукових статтях, опублікованих у виданнях, включених до Переліку фахових видань України (всі видання індексуються у міжнародних науко метричних базах даних, зокрема: Index Copernicus International, Ulrich's Periodicals 21 Directory, Electronic Journals Library, Google Scholar та ін.), одна з яких опублікована в журналі, який входить до науко-метричної бази SCOPUS, а також у двох опублікованих докладах наукових конференцій, одних тезах наукової конференції та міжнародному збірнику наукових статей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел з 68 найменувань, 19 рисунків та 18 таблиць, додатків на 2 сторінках. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 131 сторінку, в тому числі 120 сторінок основного тексту.

1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ

1.1 Класифікація методів отримання водню

Водень - один з найпоширеніших хімічних елементів у Всесвіті. Він міститься у багатьох сполуках, насамперед у воді. Використання водню як енергоносія може незабаром скласти конкуренцію викопним видам палива. У природі водень зустрічається майже виключно у вигляді сполук і виробляється різними методами [1-4].

Важливим аспектом є екологічна складова використання водню як енергоносія. Проблеми зміни клімату та екстремальних температур стають все більш серйозними, зростає ймовірність природних катаклізмів. Ці негативні наслідки пов'язані із забрудненням, створеним людством протягом століть, включаючи постійні викиди парникових газів від використання викопного палива. Парникові гази мають численні компоненти, але найпоширенішим є вуглекислий газ (CO_2), який використовується як пропорційний фактор для визначення негативного впливу на навколишнє середовище інших компонентів парникових газів. Наприклад, одна тонна метану має такий самий негативний вплив на атмосферу, як приблизно 20-25 тон вуглекислого газу, тому парниковий ефект метану вважається рівним 20-25 тонам вуглекислого газу. Тому, щоб досягти еквіваленту нульових викидів вуглекислого газу до 2050 року, необхідно терміново вжити заходів для радикальної декарбонізації до 2030-х років. Для досягнення цих цілей необхідно зробити енергетичний перехід до безоксидних технологій виробництва, споживання та повторного використання енергії, особливо з огляду на той факт, що на традиційні технології виробництва енергії припадає значна частка глобальних викидів парникових газів.

У таблиці 1.1 наведена структура світового виробництва та споживання водню.

Таблиця 1.1 - Структура світового виробництва та споживання водню

Генерація		Споживання	
Реформінг природного газу	~85%	Технології виробництва аміаку	50%
Реформінг легких фракцій нафти	7%	Нафтодобувна та нафтопереробна галузь	37%
Газифікація вугілля	4%	Виробництво метанолу	8%
Електроліз	4%	Космічна галузь	4%
Інші	< 1%	Інші	4%

Останніми роками в науково-технічній літературі для демонстрації екологічності технологій виробництва водню пропонується класифікація, яка називається «класифікація за кольором» [4]. Основним критерієм кольорової класифікації водню є екологічність. Чим більше оксидів вуглецю виділяється під час виробництва водню, тим менш екологічно чистим вважається водень. Кожен «клас» позначається певним кольором.

Чорний водень

Вугілля використовується як сировина для виробництва чорного водню. Газифікація вугілля - це високотемпературний процес, в якому вуглець палива взаємодіє з окислювачем. Цей процес необхідний для отримання горючих газів, таких як H_2 , CO і CH_4 . Залежно від використовуваної сировини і типу перетворення – водяна пара або кисень у нестехеометричних співвідношеннях, співвідношення компонентів у газовій суміші сильно варіюється. Для отримання чорного водню у якості технологічної сировини використовується кам'яне вугілля.

Коричневий (бурий) водень

Для отримання коричневого водню у якості технологічної сировини використовується буре вугілля. Процес газифікації відбувається, коли буре вугілля піддають впливу повітря або чистого кисню та водяної пари при високому тиску та температурах понад 1800°C. В результаті здійснюється газифікація вугілля та утворюється суміш газів, так званий синтез-газ, який зазвичай складається з водню, оксиду та діоксиду вуглецю, метану, етилену та золи і шлаку. Можна застосувати процес парового риформінгу для перетворення шкідливого CO в CO₂.

Процес отримання водню шляхом газифікації кам'яного або бурого вугілля найменш екологічним порівняно з іншими методами.

Сірий водень

Сірий водень отримують шляхом парової конверсії метану. На сьогодні це основна технологія виробництва водню, на яку припадає понад 70 відсотків. Сировиною для цієї реакції є природний газ. Виробництво «сірого» водню не потребує уловлювання вуглекислого газу. Хоча процес легко реалізувати з практичної точки зору, хімічна реакція виділяє таку ж кількість вуглекислого газу, як і при спалюванні газу, а також споживає енергію в процесі ендотермічного перетворення.

Блакитний водень

Блакитний водень - це водень, отриманий шляхом парової конверсії метану, але за умови уловлювання та зберігання вуглецю, що дає скорочення викидів вуглецю - приблизно в два рази.

Цей вид отримання водню є дуже витратним.

Смарагдовий водень

Отримують розкладанням біометану та природного газу за допомогою термоплазмового електролізу.

Бірюзовий водень

Цей водень отримують розкладанням метану на водень та твердий вуглець шляхом піролізу.

Виробництво бірюзового водню дає відносно низький рівень викиду оксиду вуглецю, який може бути видалений, або використаний у промисловості, наприклад, у виробництві сталі. Таким чином оксид вуглецю не потрапляє в атмосферу.

Жовтий (помаранчевий, рожевий) водень

Як і зелений, його одержують шляхом електролізу. Проте джерелом енергії є атомні електростанції . Викиди діоксиду вуглецю відсутні, але метод не є абсолютно екологічним.

Зелений водень

Зелений водень є найбільш екологічним з вироблених, тому що отримують його за допомогою електролізу.

Якщо електрика надходить від відновлюваних джерел енергії (ВДЕ), таких як вітер, сонячна або гідроенергія, викиди CO₂ відсутні.

Білий водень

Білий водень (природний, геологічний) - зустрічається в природі або міститься в земній корі. Він існує в чистому вигляді і не потребує виробництва, але його потрібно видобувати, і він робить свій внесок у непрямі викиди. Газоподібний водень природним чином утворюється в земній корі в результаті реакцій води з гірськими породами. Цей процес передбачає взаємодію молекул води з багатими на залізо мінералами, такими

як олівін, за високих температур і тиску. Коли вода реагує з цими мінералами, виділяється газоподібний водень, на відміну від інших методів виробництва водню. Цей водень проникає в земну кору і може зберігатися в природних підземних сховищах для використання в якості джерела енергії.

Найбільш екологічною технологією отримання водню є виробництво «зеленого водню». Також до екологічно прийнятних технологій можна віднести виробництво «жовтого», «смарагдового» та «бірюзового» водню. Але при цьому треба враховувати у який спосіб вироблена електроенергія, що використовується – на теплових чи атомних електростанціях, або з застосуванням відновлювальних джерел.

У наведеній класифікації атомні електростанції використовуються тільки як джерело електроенергії. Але ж потенціал теплової енергії, що виробляється високотемпературними ядерними реакторами дозволяє безпосередньо, тобто без перетворення в електроенергію, використовувати її для конверсії природного газу та газифікації вугілля, забезпечувати високопотенційною тепловою енергією термохімічні цикли, призначені для вироблення водню та високотемпературний електроліз, що суттєво підвищує ефективність використання ядерної енергії при виробництві водню та значно, на 30-50 % знижує у порівнянні з «чорною» та «коричневою» технологіями витрати органічного викопного палива і, відповідно, зменшує викиди парникових газів та теплового забруднення довкілля.

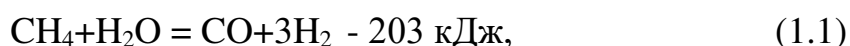
1.2 Вироблення водню шляхом конверсії природних копалин

Конверсія природного газу.

Перетворення природного газу, який складається на 95-98% з метану, залежно від родовища, у пароводяній або паровуглекислотної конверсії, є найбільш поширеною технологією виробництва водню, за допомогою якої наразі виробляється близько 83-85% водню, що виробляється у світі [5]. Це

пояснюється тим, що вона має високу ефективність - понад 80% при промисловому виробництві водню. Як наслідок, собівартість водню за цією технологією є найнижчою порівняно з собівартістю водню, виробленого іншими методами.

Хімічні реакції процесу парової конверсії метану:



Реакція (1.1) є оборотною та протікає з поглинанням теплоти, для зміщення рівноваги конверсія метану проводиться при високій температурі – 1400-1800 °С (високотемпературна конверсія). За наявності каталізатора (каталітична конверсія) процес проходить при температурі 800-900 °С. Зазвичай у якості каталізатора використовують металевий нікель.

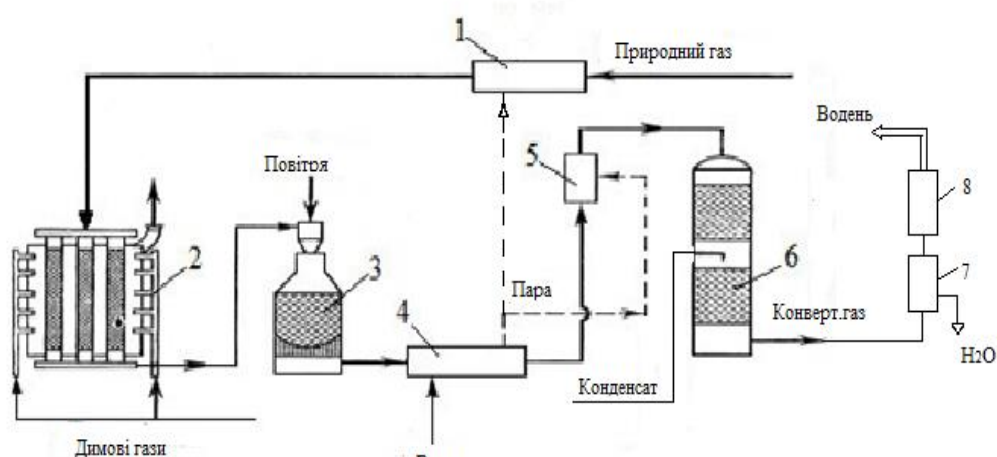
Хімічні реакції процесу паровуглекислотної конверсії метану:



Паровуглекислотна конверсія природного газу також застосовується для вироблення синтез-газу та метанолу.

На рисунку 1.1 наведена технологічна схема отримання водню шляхом каталітичної конверсії природного газу.

Попередньо підготовлений природний газ змішується з парою, виробленою в котлі-утилізаторі 4, в парогазовому змішувачі 1. Отримана парогазова суміш направляється в трубчастий контактний конвертер метану 2, який є першим етапом конверсії метану. Приблизно 70% метану конвертується в конвертері при температурі 750-800 °С. Реакція конверсії є ендотермічною. Необхідне тепло забезпечується деякими продуктами згоряння природного газу або, якщо можливо, іншими джерелами тепла. Газ подається з трубчастого конвертера до шахтного конвертера метану 3.



1 – парогазозмішувач; 2 – трубчастий контактний конвертер метану; 3 – контактний апарат ємкісного типу (шахтний конвертер метану); 4 – котел-утилізатор; 5 – парогазозмішувач; 6 – доконвертор оксиду вуглецю; 7 – теплообмінник видалення водяної пари; 8 – МЕА –очистка.

Рисунок 1.1 – Схема отримання водню шляхом каталітичної конверсії метану

У другий ступінь конвертера подається повітря для проведення ендотермічних реакцій перетворення. Температура в конвертері підтримується на рівні 1000 °С. Гарячий газ з другого ступеня конвертера надходить в котел-утилізатор 4, де тепло використовується для перетворення води в пару. Газ з котла-утилізатора направляється в парогазовий змішувач 5, де подається водяна пара для доконверсії оксиду вуглецю за реакцією (1.5) в, а звідти - в доконвертор оксиду вуглецю 6.

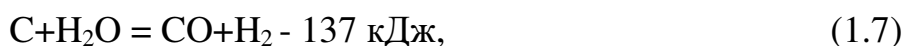
Конденсат впорскується в доконвертор 6 для зниження температури під час зворотної екзотермічної реакції. Потім газ охолоджується і направляється в теплообмінник 7, де відбувається конденсація, а водяна пара направляється в очищувач моноетаноламіну 8 (очищення МЕА), де з конвертованого газу видаляється вуглекислий газ. Таким чином, на виході з установки отримують водень з вмістом домішок не більше 2%.

Виробництво водню шляхом конверсії природного газу економічно є найменш витратним. Вартість вироблення водню знаходиться в межах 1.5 – 3.0 дол. США за 1кг [6,7].

Газифікація вугілля.

Газифікація вугілля - одна з найстаріших промислових технологій. Виробництво водню з вугілля пов'язане з піролізом води, де вугілля використовується як джерело енергії і технологічна сировина. Вугілля одночасно піддається впливу пари і кисню, що є процесом парокисневої конверсії (газифікації). Ця технологія характеризується високою одиничною потужністю та відсутністю обмеження щільності потоків енергії [1].

Реакції процесу газифікації вугілля:



При газифікації вугілля найчастіше застосовують стаціонарний шар. При цьому газифікація здійснюється в циліндричній шахті (хімічному

реакторі). Вугілля подається зверху, газифікуючий агент – знизу. Газифікація відбувається за температури понад 1000 °С.

При газифікації з використанням повітря одержують низькокалорійний газ теплотою згоряння $Q^p_n = 5,0 - 5,3$ кДж/ моль з вмістом CO ~ 28 % та H_2 – 12,4% . При газифікації водяною парою одержують горючий газ, що містить переважно понад 40 % об'ємних CO та 50 % об'ємних H_2 [9].

Газифікація вугілля киснем і парою під тиском призводить до збільшення виходу метану і підвищення теплоти згоряння газу. Для всіх типів вугілля підвищення тиску збільшує виробництво метану і зменшує виробництво водню. Основним недоліком методу виробництва водню з природного палива є те, що при цьому відбувається викид великої кількості CO_2 в атмосферу, а його використання вимагає значних капітальних та операційних витрат, що суттєво підвищує вартість кінцевого продукту. Крім того, хоча цей метод ідеально підходить для великомасштабного виробництва, його нелегко адаптувати до об'єктів малої потужності (наприклад, автозаправних станцій, автономних енергосистем), необхідних для децентралізованого виробництва водню. Ще одним недоліком цього методу є наявність домішок CO і CO_2 в кінцевому продукті, що накладає додаткові вимоги до очищення водню при використанні в багатьох установках [10].

Найбільше застосування для газифікації вугілля знайшли такі технології:

- метод Копперс-Тотцек (віхровий спосіб);
- метод Вінклера (газифікація у киплячому шарі);
- газифікація під тиском у стаціонарному шарі;
- метод Лургі (газифікація у щільному шарі при підвищеному тиску).

В таблиці 1.2 наведено осереднений склад синтез-газу, який

утворюється при газифікації вугілля.

Таблиця 1.2 – Осереднений склад синтез-газу, який утворюється при газифікації вугілля

Склад газу (об'єм.%)	Метод газифікації				
	Копперс-Тотцек	Вінклера	Газифікація під тиском у стаціонарному шарі		Лургі
			повітря	водяна пара	
H ₂	29	40	12.4	50	40
CO	56	38	27.8	40	22
CH ₄	1	2	0.2	~ 2.5	10
CO ₂	12	19	3.6	~ 7.5	27
N ₂	2	1	56	-	1

Виробництво водню шляхом газифікації вугілля як і конверсія природного газу економічно є найменш витратним. Вартість вироблення водню знаходиться в межах 2.0 – 2.5 дол. США за 1кг [6,7].

Коксування

Коксування - це безповітряне розкладання твердого або рідкого викопного палива при високих температурах з утворенням коксу, легкої речовини і твердого залишку. Коксування може здійснюватися з кам'яним вугіллям, бурим вугіллям, торфом, кам'яновугільним пеком (залишок дистиляції вугілля, торфу і деревної смоли), нафтовою смолою (після піролізу), бурим вугіллям і кам'яновугільною смолою. Газоподібні продукти коксування включають CO, CH₄, CO₂, N₂, водяну пару і леткі газоподібні вуглеводні, а також водень. Вміст водню в газоподібних продуктах коксування може змінюватися в широкому діапазоні від 20% в торфі, 35% в бурому вугіллі, 50% в кам'яному вугіллі і до 80% в бурому вугіллі і кам'яновугільній смолі [2], [11].

Піроліз вуглеводнів.

Водень можна виробляти і при сильному нагріванні вуглеводнів [3], [12-13] наприклад, метану :



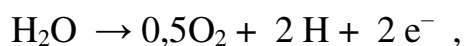
Піроліз вуглеводнів можна здійснювати з застосуванням різних технологій. Процес відбувається при температурі понад 800°C за відсутності кисню. Реакція є ендотермічною і вимагає високої енергії для ініціювання. Для ефективного піролізу були розроблені різні технології, наприклад, плазмові реактори. Ця технологія є екологічно чистою і може бути використана для виробництва «зеленої» енергії.

1.3 Вироблення водню методом електролізу та термічного розкладу води

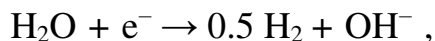
Як відомо, електроліз - це серія електрохімічних окислювально-відновних реакцій, що відбуваються при подачі електричного струму на розчин електроліту, в який занурені електроди. Електроліз дозволяє необмежено використовувати дешеву сировину, таку як H_2O , і виробляти водень високої чистоти. Основним напрямком зниження енергоємності процесів електролізу води є пошук нових електродних матеріалів та електролітів, здатних підвищити ефективність таких процесів [14].

Крім води, яка є одним з основних джерел отримання водню, все більший інтерес викликає сірководень, завдяки низьким енерговитратам при електролітичному відділенні H_2 від H_2S , його великим запасам в природі (в морській і річковій воді, природному газі) і як побічного продукту нафтопереробної, хімічної та металургійної промисловості. Тому, крім пошуку шляхів підвищення ефективності електролітичного виробництва водню з води, тривають дослідження з розробки нових процесів, заснованих на електрохімічному перетворенні сірководню для одночасного отримання молекулярного водню та інших важливих продуктів, що дозволить значно підвищити рентабельність виробництва водню з H_2S [15]. Порівняно з

іншими методами виробництва водню [16-17], електроліз виділяється простотою технічної схеми, ефективним використанням відновлюваних джерел енергії [18-19] та відносно легким обслуговуванням установок [20-21]. Основною проблемою виробництва водню електролізом є висока енергоємність процесу відділення води [22]. Високотемпературний електроліз є більш енергоефективним, ніж низькотемпературний, оскільки частина енергії, що підводиться до процесу, є тепловою. Теоретично, при температурах вище 2873 К джерело електроенергії не потрібне, оскільки вода розкладається на водень і кисень в результаті піролізу. Електрохімічні реакції, які призводять до виробництва водню шляхом електролізу, складаються з реакцій на аноді:



де здійснюється виділення кисню, та катоді:



де отримується водень.

На сьогодні для виробництва водню існують три основних електролізних технологій, які відрізняються типом електроліту, умовами та параметрами проведення процесу електролізу:

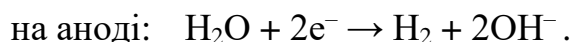
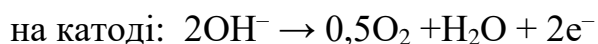
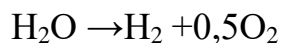
- лужний;
- з твердим полімерним електролітом;
- з твердим оксидним електролітом.

В [23] наведено основні параметри цих технологій вироблення водню (таблиця 1.3).

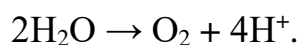
Таблиця 1.3 – Параметри процесу електролізу для різних типів електролізерів

Електролізер	Витрати електроенергії кВт*Г/м ³ Н ₂	Температура, К	Продуктивність м ³ /год Н ₂	Тиск, МПа	ККД %
лужний	4,5-5,5	370-420	до 500	0,1-5	50-65
з твердим полімерним електролітом	3,5-4,5	310-360	до 100	0,1-15	65-85
з твердим оксидним електролітом	2,7-3,5	1000-1170		0,1-3	85-95

Лужний електролізер - пристрій, що використовує процес проходження електричного струму через розчин електроліту (20-30% розчин КОН або NaOH) від анода до катода, внаслідок якого на них утворюються гази: водень та кисень, відповідно [24]:

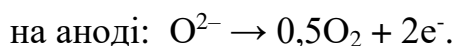
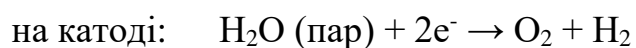


У електролізерах з твердим полімерним електролітом на катоді та аноді відповідно відбуваються реакції:



Перевагами цього типу електролізерів перед лужними електролізерами є вища ефективність процесу, ширший діапазон регулювання продуктивності

та швидкості, менший час запуску та зупинки, виробництво водню з вищою чистотою та тиском на виході, компактність та простота в експлуатації, відсутність токсичного лугу в обладнанні. Електролізери цього типу в кілька разів дорожчі за водно-лужні електролізери з аналогічною продуктивністю, але вони є екологічно чистими, споживають менше енергії, значно менші за вагою і габаритами, безпечніші, можуть працювати в нестационарному режимі і простіші в обслуговуванні. Важливою особливістю таких систем електролізу води є те, що чистота виробленого водню відповідає якості газу, необхідного для використання в паливних елементах. У той же час, системи електролізу на основі твердих полімерних електролітів висувають більш жорсткі вимоги до чистоти води, що подається. Оцінки, засновані на однаковому терміні служби (близько 5 років), показують, що собівартість водню, виробленого електролізом з використанням твердих полімерних електролітів, навіть нижча, ніж собівартість водню, виробленого лужним електролізом, особливо з урахуванням витрат на будівництво, допоміжне обладнання, очистку водню і утилізацію лужного розчину [23]. У твердооксидних електролізерах високотемпературний електроліз водяної пари відбувається в комірках з твердими електролітами на основі діоксиду цирконію, модифікованого різними добавками оксидів рідкоземельних елементів для підвищення електропровідності [10]. Такі електроліти є аніонними провідниками, і струм переноситься іонами кисню, що утворюються під час дисоціації води та виділення водню на катоді:



У лужному електролізі, який зазвичай містить 20-40% розчин їдкого розчину КОН або NaOH, електрична енергія подається на два електроди,

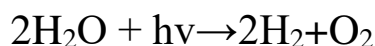
що являють собою пластини з нікелю або хромонікелевої сталі. На катоді вода дисоціює на H^+ і OH^- , іони останніх проходять через електроліт і мембрану сепаратора, відповідно, і виводяться на аноді з виділенням O_2 . Газоподібний водень розчиняється у воді і виділяється в сепараційній камері. Робоча температура нижче $150^\circ C$. Потреба в електроенергії становить 4-4,5 кВт-год на $nm^3 H_2$, що відповідає ефективності понад 80%. Потреба у воді теоретично становить 0,8 л на nm^3 водню, але на практиці - 1,0 л [35]. Більш досконалим методом є електроліз води з твердим полімерним електролітом SPEWE (solid polymer electrolyte water electrolysis) з використанням кислотної полімерної мембрани. Іони водню рухаються через мембрану і рекомбінують з електронами, утворюючи молекулярний водень. Завдяки своїй компактній конструкції SPEWE можуть працювати при вищому тиску і вищій густині струму, ніж КОН-елементи, вони можуть працювати при більш високому тиску і вищій густині струму. Типові робочі температури досягають $200-400^\circ C$, а тиск - десятків мегапаскалів. Мембранний електроліз обіцяє простоту конструкції, високу безпеку, тривалий термін служби і високу ефективність. Потреба в енергії знизилася до рівня нижче 4 кВт-год/ $nm^3 H_2$ [35]. Іншим важливим варіантом електролізу, який вважається перспективним, є високотемпературний електроліз. На відміну від водного електролізу, загальна енергія, необхідна для газофазного електролізу, зменшується за рахунок теплоти утворення пари, а теплова енергія набагато дешевша у постачанні, ніж електрична. Витрата електроенергії при високотемпературному електролізі знижується на ~35% порівняно зі низкотемпературним електролізом в діапазоні високих температур $800-1000^\circ C$ [35]. Впровадження цього процесу створює потенціал для значного скорочення споживання електроенергії для електролітичного виробництва водню. Не вся енергія повинна постачатися у вигляді електроенергії. Частина енергії може бути тепловою. Підвищення робочої температури

процесу електролізу дозволяє збільшувати частку теплової енергії, яка може постачатися із зовнішніх джерел, наприклад, при спалюванні вуглеводневого палива, використанні енергії ядерних реакторів або теплових електростанцій, або відновлюваних джерел енергії. Твердооксидні електролізери є перспективними для виробництва електроенергії на стаціонарних установках, але доступні лише в експериментальній та прототипній формі. При сучасному стані технології електролізу води для виробництва водню електрохімічні методи виробництва водню і кисню для великих споживачів не можуть конкурувати з хімічними методами і їх частка у виробництві водню зменшується за рахунок збільшення виробництва іншими методами. Наразі електролізні методи є економічно вигідними для споживачів з високими вимогами до чистоти водню і кисню, установок малої потужності і дуже дешевої електроенергії, де вуглеводнева сировина недоступна [23].

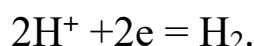
1.4 Біотехнологічні та альтернативні технології вироблення водню

Біотехнологічні методи виробництва водню зазвичай включають виробництво водню з біомаси та твердих побутових відходів. Альтернативні технології включають виробництво водню з використанням електроенергії відновлюваних джерел - вітрової та сонячної енергії. Ядерна енергія також може бути включена до цих джерел генерації електроенергії. Біомаса - це варіант використання відновлюваних ресурсів, який можна виробляти у великих кількостях і який є особливо привабливим для виробництва водню. За даними Міжнародного інституту прикладного системного аналізу, глобальний потенціал біомаси наразі оцінюється приблизно в $250 \cdot 10^9$ ГДж і, за прогнозами, збільшиться до $350 \cdot 10^9$ ГДж до 2050 року [24]. Ці значення можна порівняти зі світовим споживанням викопного палива близько $300 \cdot 10^9$

ГДж [24]. Водень виробляють з біомаси біохімічними або термохімічними методами. Біохімічні методи використовують фотосинтез через метаболізм бактерій у біомасі для виробництва молекулярного водню. Джерелом енергії для цього процесу є сонячне випромінювання, а донором електронів - вода. Джерелом вуглецю для мікроорганізмів, що виробляють водень шляхом фотосинтезу, є органічні кислоти, особливо оцтова, масляна та малінова, і вони споживають мало субстратів, таких як глюкоза та сахароза [25]. Загалом, процес виробництва водню під час фотосинтезу описується наступним рівнянням:



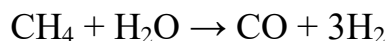
Утворення водню відбувається згідно рівняння:



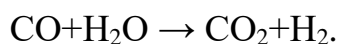
При виробництві водню з біомаси біохімічними методами необхідно створити безкисневе середовище, а оскільки кисень також виробляється в процесі фотосинтезу, необхідно вирішити проблему безперервного видалення кисню для підтримки безкисневого середовища [26]. Термохімічні методи вироблення водню з біомаси включають піроліз та газифікацію. У випадку піролізу біомасу нагрівають без доступу повітря при температурі 400-500 °C і тиску 0,1-0,5 МПа. Результатом цього є утворення рідких та твердих продуктів [27]. Тверді продукти включають H_2 , CH_4 , CO , CO_2 та інші гази в залежності від природи піролізованої біомаси. Рідкі продукти включають дьоготь і масло, які залишаються рідкими при кімнатній температурі. Тверді продукти переважно складаються з горючих залишків перегонки вугілля, майже чистого вуглецю та інших інертних матеріалів [27]. Процеси піролізу біомаси в першу чергу призначені для виробництва біопалива, але реакція також може виробляти водень, якщо піроліз відбувається при температурі і часі, достатньо високих для стабілізації летючої фази:

біомаса + теплота $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{інші продукти}$.

Метан і пари інших одержуваних вуглеводнів потім можуть бути конвертовані за допомогою пари з утворенням водню:



з подальшим збільшенням його кількості за рахунок реакції CO з водою:



Собівартість виробництва водню з піролізу біомаси коливається від 8,86 до 15,52 доларів США за кг залежно від розміру обладнання та типу біомаси [28]. Газифікація біомаси призводить до утворення великої кількості газоподібних продуктів, включаючи невелику кількість смоли та золи. Процес багато в чому схожий на газифікацію вугілля і відбувається при температурі 700-1200°C. Газифікацію можна розглядати як різновид піролізу, але вона здійснюється при більш високих температурах для оптимізації виробництва газової фази, тоді як піроліз спрямований на виробництво біомаси. Газоподібний продукт, отриманий в результаті газифікації, потім перетворюється на водень разом з водяною парою, кількість якої може бути збільшена за допомогою реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Склад газоподібного продукту значною мірою залежить від процесу та умов газифікації, газифікатора, складу сировини та типу реактора [29]. Більшість систем, що використовуються на практиці, включають газифікатори з нерухомим (висхідним або низхідним) або псевдозрідженим шаром, а також проточні газифікатори. Наприклад, за допомогою газифікатора з псевдозрідженим шаром і відповідних каталізаторів можна досягти до 60% виробництва водню [27]. Проблемою, яка виникає при газифікації біомаси, є утворення смоли та золи.

Альтернативним методом виробництва водню є електроліз води з використанням електроенергії, що виробляється сонячними електростанціями або вітровими електростанціями. Але ж виробництво електроенергії на таких станціях залежить від погодних умов і добової та

сезонної нерівномірності, тому накопичений водню під час роботи станції дає можливість виробляти електроенергію шляхом спалювання водню в той час, коли відсутнє джерело відновлюваної енергії. Тому зберігання сонячної та вітрової енергії у вигляді водню є перспективним напрямком для будівництва систем альтернативної енергетики на основі відновлюваних джерел енергії. Однак такі технології є дорогими через низьку ефективність джерел енергії (15-35%) б, тому майже не використовуються в промисловості. З метою підвищення ефективності використання сонячної енергії для виробництва водню останнім часом розробляються технології, які безпосередньо перетворюють сонячну енергію на водень. Для цього використовують сонячні панелі на основі двовимірних матеріалів, які є кристалічними сполуками, що складаються з одного шару атомів. Двовимірні матеріали мають видатні електронні властивості. Одним з найвідоміших матеріалів є графен, кристалічна решітка якого складається з атомів вуглецю. Цей матеріал майже прозорий для видимого світла. Графен у сотні разів міцніший за метали і має найвищу тепло- та електропровідність серед усіх відомих матеріалів. Теоретично, використання таких сонячних водневих панелей може підвищити ефективність використання сонячної енергії до 95-98%.

Висновки до розділу 1.

1. Проаналізовано сучасний стан та структуру вироблення та споживання водню. Наведено класифікацію методів виробництва водню в залежності від екологічності застосованих технологій.

2. Розглянуто методи вироблення водню з використанням природного газу та вугілля. Визначені переваги та недоліки існуючих технологій конверсії органічних палив при виробленні водню та витрати на виробництво.

3. Основною проблемою виробництва водню електролізом є висока енергоємність процесу. Високотемпературний електроліз є більш енергоефективним, ніж низькотемпературний, оскільки частина енергії, що підводиться до процесу, є тепловою.

4. Біотехнологічні методи виробництва водню з застосуванням альтернативних джерел енергії дозволять переробляти біомасу, глобальний потенціал якої оцінюється приблизно в $250 \cdot 10^9$ ГДж і, за прогнозами, збільшиться до $350 \cdot 10^9$ ГДж до 2050 року.

2 ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ

2.1 Використання ядерних реакторів у енерготехнологічних установках по виробництву водню

Використання безоксидних технологій для виробництва електричної енергії, промислової та побутової теплової енергії є одною з ключових світових проблем, які забезпечать сталий розвиток економіки та сприяють зниженню викидів парникових газів та обмежать зростання глобальної температури нашої планети. Джерелами генерації такої енергії є ядерна енергетика, гідроенергетика та відновлювальні джерела, насамперед сонячна та вітрова енергетика. Використання відновлювальних джерел постійно зростає, але для їхнього застосування у якості базових джерел ще треба вирішити проблему їх добового та сезонного акумулювання. Гідроенергетика має природний ліміт потужності, значна частина якої вже використовується. Ядерна енергетика забезпечує постійний та надійний рівень енергії та можливості його зростання.

На початок 2023 року в світі знаходиться в експлуатації 413 ядерних реакторів загальною потужністю 378 ГВт(е) та накопиченим досвідом приблизно 17500 років експлуатації. Ядерна енергетика перетворилася на промислово надійне джерело електроенергії та ключовий компонент світової енергетичної економіки. Ядерна енергетика являє собою низьковуглецеву технологію з низькими обсягами викидів парникових газів [31]. Наразі в 15 країнах будується 64 атомні електростанції загальною потужністю понад 63 ГВт(е). Лише на чотири країни — Китай, Індію, Республіку Корея та Російську Федерацію — припадає 39 ядерних енергоблоків та 58% електричної потужності - 37 ГВт(е).

Ядерна енергія може використовуватися для різних промислових технологій та виробництв, таких як опріснення морської води, виробництва водню, централізоване теплопостачання або охолодження, видобуток третинних нафтових ресурсів і застосування технологічного тепла, перетворення вугілля та природного газу, забезпечення теплотою синтезу хімічної сировини. Очікується, що великий попит на ядерну енергію для промислового застосування швидко зростатиме через постійне зростання споживання енергії, обмежену доступність викопного палива та підвищену чутливість до впливу спалювання викопного палива на навколишнє середовище. Зі зростанням цін на традиційну нафту нетрадиційні нафтові ресурси все частіше використовуються для задоволення такого зростаючого попиту, особливо для транспорту [30], [31].

З визначених у попередньому розділі традиційних технологіях та методах отримання водню застосування ядерних реакторів можливо або використовуючи вироблену ядерним реактором електричну енергію, або теплову енергію достатнього потенціалу для забезпечення відповідного технологічного процесу.

Ядерні реактори з водним теплоносієм у найближчі 10-20 років ймовірно будуть найбільш використованою технологією генерації електроенергії. Враховуючи обмеження температури теплоносія на виході з активної зони на рівні 350 °C, це дозволяє реалізувати тільки один поточний варіант виробництва водню: низькотемпературний електроліз води. Оскільки технологія вироблення водню шляхом електролізу не потребує теплопостачання, водяні електролізери можна від'єднати від атомної електростанції. Тому устаткування для електролізу можуть бути незалежним від місця розташування атомної електростанції. Можливо також і децентралізоване виробництво водню. Однак через високі питомі витрати електроенергії процес електролізу води стає конкурентоспроможним лише тоді, коли доступна дешева електроенергія або коли потрібен водень

особливо високої чистоти. Використання електроенергії, виробленої за рахунок атомної енергії в непікові періоди з існуючих реакторів з водяним охолодженням, може бути економічно конкурентоспроможним, але капітальні витрати електролізерів у періоди пікових цін на електроенергію можуть бути занадто високими [1],[11],[15].

Інші варіанти виробництва водню вимагають більш високих температур. За винятком температур, досяжних реакторами з рідкометалевим або газовим охолодженням, відомо небагато методів виробництва водню при температурних рівнях, які мають всі інші типи ядерних реакторів. Надкритичні реактори з водяним охолодженням мають потенціал для віддачі тепла при температурі 550 °C. При такій температурі методи виробництва водню включають парову конверсію метану та обмежену кількість термоелектрохімічних циклів. Проведені дослідження таких систем виробництва водню не підтвердили їх конкурентоспроможність. Тим не менш, технологічні схеми свідчать про те, що ефективність системи може бути вищою, ніж для низькотемпературного електролізу води. Це робить лабораторні дослідження потенційних технологій виробництва водню вартими того, щоб їх продовжувати [36].

Таким чином, найпростіший спосіб отримання водню з застосуванням ядерної енергетики - це поєднання установок по виробленню водню методом електролізу та атомної електростанції, як постачальника електричної енергії. Повний огляд як низькотемпературного, так і високотемпературного електролізу наведено в [31]. У 2003–2009 роках у Національній лабораторії Айдахо (INL) США проводились експериментальні дослідження високотемпературного електролізу з твердим оксидним електролітом (High Temperature Solid Electrolysis - HTSE) для великомасштабного виробництва водню в поєднанні з ядерними реакторами. У співпраці з декількома промисловими партнерами для розробки комірок для електролізу твердих оксидів було створено комплексну експериментальну програму, спрямовану

на тестування комірок - solid oxide electrolysis cell (SOEC) у поєднанні з дослідженням матеріалів і детальним моделюванням за допомогою комп'ютерних кодів гідродинаміки та аналізу технологічної схеми. У 2012 році в INL було побудовано нову випробувальну установку HTSE потужністю у 4 кВт, щоб продемонструвати роботу установки з технологією SOEC [32].

Ще однією технологією, у якій можна застосовувати електричну енергію, вироблену на атомних електростанціях є водний електроліз твердого полімерного електроліту (solid polymer electrolyte water electrolysis - SPEWE) [35]. У цій технології використовуються кислотні полімерні мембрани як діафрагми, і таким чином не має потреби у додатковому електроліті. Іони водню мігрують через мембрану і рекомбінують з електронами в молекули водню. Кисень залишається у воді. SPEWE може працювати при більш високому тиску і при більш високій щільності струму завдяки компактній конструкції в порівнянні з елементами з електролітом КОН. Типові робочі температури становлять 200–400 °С; тиск може досягати декількох десятків МПа. Мембранний електроліз простіший за своєю конструкцією, безпечніший і обіцяє довший термін служби та вищу ефективність. Потреба в електроенергії буде знижена до значень нижче 4 кВт-год/нм³ Н₂.

При усіх перевагах електролізного методу отримання водню - доступністю сировини, простотою технологічної схеми, відносною легкістю обслуговування устаткування потрібно розуміти, що при виробленні електроенергії на атомній електростанції більша частина енергії, отриманої від ядерного реактора відводиться у навколишнє середовище. Так, для вододіючих ядерних реакторів, доля яких у світовій атомній енергетиці є найбільшою, ККД -нетто становить 30-31% . Тобто 69-70 % первинної енергії, отриманої від ядерного реактора відводиться в навколишнє середовище і у подальшому не може бути використано ніяким чином.

Якщо врахувати досить значну потребу електроенергії при електролізному виробництві водню $2.5-5.5 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{нм}^3$, можна стверджувати, що використання електроенергії, виробленої на атомних електростанціях з термодинамічної точки зору не є досконалим.

Промислові потреби в тепловій енергії, яку можуть забезпечити ядерні реактори характеризуються широким спектром рівня температур для різних галузей промисловості та систем енергопостачання. Потребу в тепловій енергії можна класифікувати в трьох різних температурних діапазонах (див. Таблицю 2.1):

- низький рівень температури ($\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Промислові процеси включають приготування гарячої води для побутових потреб;
- рівень середньої температури ($100-550/600 \text{ }^\circ\text{C}$): теплота зазвичай подається через пару як місцевий теплоносій, головним чином з метою випаровування або сушіння;
- високий рівень температури ($>550/600 \text{ }^\circ\text{C}$): високопотенційна теплота, як правило, необхідне для виробництва металів, кераміки та скла (наприклад, забезпечується гарячими димовими газами або електричною індукцією).

Таблиця 2.1 – Вимоги до рівня температур основних промислових процесів

Промисловий процес	Діапазон температур ($^\circ\text{C}$)
Опалення будинків і будівель	100–170
Опріснення води	100–130
Виробництво вінілхлоридів	100–200
Крекінг нафти	200–600
Переробка нафтових пісків та горючих сланців	300–600
Виробництво синтез-газу та водню з природного газу	400–800
Виробництво губчатого заліза	700–1000
Чорна металургія	600–1600
Виробництво етилену з нафти або етану	700–900
Одержання водню з застосуванням термохімічних циклів	600–900
Виробництво синтез-газу та водню шляхом газифікації вугілля	800-1000

При створенні енерготехнологічних комплексів вироблення водню з застосуванням ядерної енергії, незалежно від вибраної технології - електролізу або термохімічних методів – конверсії природного газу, газифікації вугілля тощо, важливою проблемою є поєднання ядерноенергетичної та технологічної частин установок.

У сучасних концепціях застосування тепла ядерних реакторів використовуються проміжні контури для передачі технологічного тепла від ядерної енергетичної установки до технологічної частини. Таким чином буде здійснене розмежування між ядерноенергетичною та технологічною частитою атомної енерготехнологічної установки (АЕТУ), що буде упереджати прямий доступ теплоносіїв, технологічних агентів та продуктів хімічних реакцій з ядерної частини до технологічної і навпаки. Ядерноенергетична та технологічна частини установки зможуть експлуатуватися незалежно одна від одної, і, що важливо, технологічна частина буде експлуатуватися і обслуговується як звичайна установка (тобто в неядерних умовах). Придатність ядерноенергетичної установки для підключення до певного промислового застосування, визначається рівнем температури теплоносія на виході з реактора. Всі концепції ядерних реакторів четвертого покоління обіцяють середню температуру теплоносія на виході не менше 550 °С, що задовольняє попит досить ряду технологій в різних галузях промисловості. Швидкі реактори зі свинцевим охолодженням, реактори на розплавлених солях, швидкі реактори з газовим охолодженням та ВТГР забезпечать процеси парової конверсії природного газу чи газифікації вугілля для виробництва водню.

У високотемпературних газоохолоджуваних ядерних ректорах –ВТГР для запобігання проникнення радіаційних речовин у енергетичну, а для енерготехнологічних установок і у технологічну частити, використовують проміжний контур. Температурний напір у теплообміннику проміжного

контуру становить близько 50 °C [33],[34]. Температура гелію на виході з реактора знаходиться в межах 850-950 °C [30].

Виробництво синтез-газу ($\text{CO} + \text{H}_2$) з використанням теплоти ядерних реакторів в технологіях парової конверсії природного газу є перспективним напрямком [30]. Ядерне виробництво синтетичного палива, такого як бензин, дизельне паливо та гас, також можливе з нейтральним рівнем викидів вуглекислого газу. Отримання ядерного водню в результаті розщеплення води і вилучення вуглекислого газу з атмосфери або використання вуглекислого газу, уловленого в інтегрованих комбінованих циклах газифікації, і перетворення його в чадний газ призведе до синтез-газу в якості вихідного матеріалу для процесів «газ-рідина» (наприклад, синтез Фішера-Тропша). Використання ядерної первинної енергії забезпечить можливість необмеженого виробництва рідкого палива без будь-якого парникового впливу.

Потенціал теплової енергії, яка виробляється високотемпературним ядерним реактором дозволяє безпосередньо використовувати її для енергетичного забезпечення виробництва синтез-газу, водню, відновлювального газу для металургії з природних копалин – природного газу та вугілля. При цьому на 30-50 % скорочується витрата природних копалин та відповідно знижуються викиди парникових газів у навколишнє середовище.

Загалом розроблено значна кількість концептуальних проектів для ядерних неелектричних промислових технологічних застосувань тепла та пари від ядерного джерела, і багато з них засновані на використанні ВТГР[29-34] для виробництва водню.

2.2 Стан розвитку високотемпературних газоохолоджуваних реакторів

Високотемпературний реактор з газовим охолодженням- ВТГР це ядерний реактор, в якому використані у якості теплоносія інертний газ – гелій та повністю керамічне паливо. Реактор характеризується властивими функціями безпеки та відмінним утриманням продуктів ядерного поділу в паливі та графітовій матриці, що є перевагою порівняно з технологіями легководних ядерних реакторів. Температура на виході з реакторів цього типу, як правило, від 750 °С до 950 °С, значно вища, ніж у інших ядерних реакторів; наприклад, стандартна температура на виході для реакторів з водою під тиском становить близько 320 °С. Така висока вихідна температура не тільки підвищує ефективність перетворення виробництва електроенергії, але й розширює можливості використання ядерного тепла для промислового технологічних процесів в більш високому діапазоні температур, якого важко досягти звичайними ядерними реакторами. У довгостроковій перспективі робоча температура може досягати 950 °С. Такі реактори, однак, вимагатимуть використання нових конструкційних матеріалів. Перший ВТГР був виготовлений під час дослідження у 1945 року в Сполучених Штатах. У 1960-х роках у Великій Британії, Сполучених Штатах і Німеччині з'явилися експериментальні ВТГР, а потім пілотні енергетичні та промислові реактори в Сполучених Штатах і Німеччині, які працювали з середини 1970-х до початку 1990-х років. Досвід експлуатації та вдосконалення конструкції знайшли своє відображення у трьох експериментальних ВТГР, які в даний час експлуатуються в Японії та Китайській Народній Республіці. Ці реактори демонструють стабільну роботу та показники безпеки системи без будь-яких значних технічних проблем [37-39].

Перші високотемпературні реактори розглядались насамперед для вироблення електроенергії. Атомна газотурбінна електростанція з ВТГР, працююча по циклу Брайтона мала ККД, вище 42 -43 %, та менші у порівнянні з АЕС з іншими типами реакторів потреби в технічній воді,

ефективний паливний цикл, можливість використання повітряного охолодження підвищений рівень безпеки.

Внаслідок вивчення перспектив розвитку високотемпературних газоохолоджуваних реакторів, що відбулося в заснованій наприкінці ХХ століття при МАГАТЕ Міжнародній робочій групі (МРГ) з газоохолоджуваних реакторів, стало зрозуміло, що чимало держав розглядають використання ВТГР передусім як постачальника теплової енергії для промислового сектору.

Дослідження масштабів і структури споживання паливних ресурсів у системі енергозабезпечення кількох держав виявило існування великого потенційного ринку для застосування теплової енергії ВТГР. Це дозволить замістити значні обсяги природного газу та нафти.

Вихідна температура теплоносія-гелію з реактора, зазвичай, коливається в діапазоні від 750°C до 950°C, що помітно перевищує показники звичайних ядерних реакторів. Висока температура на виході не лише збільшує ефективність перетворення теплової енергії, вироблену ВТГР в електричну, а й дозволяє застосування тепла високотемпературних реакторів як джерела високопотенційної теплової енергії у неелектричних технологіях. У перспективі температура теплоносія на виході з активної зони можуть становити 1100 – 1200 °C і навіть вище. Проте високотемпературні реактори з таким рівнем температур потребуватимуть створення конструкційних матеріалів з відповідними властивостями [40-41].

Досвід експлуатації перших атомних енергоблоків з високотемпературними реакторами дав можливість для удосконалення конструкцій палива, паливного циклу, створення обладнання та устаткування енергоблоків.

У вісімдесятих роках німецька компанія INTERATOM, пізніше Siemens, запропонувала активну зону ВТГР з кульковим шаром (pebble-bed), та пасивною системою відводу теплоти з активної зони реактора в аварійних

режимах роботи. Конструкцію назвали HTR Modul.1. У 1986 у Сполучених Штатах було створено проєкт модульного високотемпературного газоохолоджуваного реактора (MHTGR). Активна зона реактора утворена з графітової матриці - шестиграних графітових блоків. В графітовій матриці зроблені циліндричні канали для циркуляції теплоносія та закриті канали для паливних елементів та вигоряючого поглинача.

У Німеччині у середині 80-х років було введено в експлуатацію THTR (Thorium Hochtemperatur Reaktor) потужністю 750 МВт(т) зі сферичними твелями. Параметри теплоносія- гелію гелію: на вході в активну зону температура 250 °С, на виході з активної зони - 750 °С, тиск - 4.0 МПа. Реакторна установка працювала у складі з паротурбінну установкою. Потужність енергоблоку становила 300 МВт(е).

У Японії на початку 2000-х років введений в експлуатацію ВТГР тепловою потужністю 30 МВт - HTTR (High Temperature Test Reactor). Температура теплоносія-гелію на вході в реактор - 400 °С, на виході - 850 – 950 °С. Композиція активної зони реактору – матриця з гексагональних графітових блоків з диспергованими мікротвелями.

В КНР був спроектований і побудований високотемпературний реактор HTR-10 (High Temperature Reactor) потужністю 10 МВт для проведення досліджень застосування у виробництві електроенергії та промислових технологіях. Активна зона HTR-10 має засипку з кулькових твелів. Температура входу і виходу гелію з активної зони становить 250 °С і 700 °С відповідно.

У США створено модульний високотемпературний реактор потужністю 600 МВт(т) - Gas Turbine-Modular Helium Reactor с гелієвим теплоносієм, працюючий за циклом Брайтона по одноконтурній схемі з гелієвою турбіною. Активну зону складають гексагональні графітові тепловиділяючі збірки з диспергованими мікротвелями. Температура гелію на вході в реактор складала 491 °С, на виході - 850 °С. Електрична потужність

установки складає 290 МВт. Реактор може використовувати у якості пального стратегічний плутоній, який може надходити від демонтованої ядерної зброї [38].

У Китаї у 2023 році основі отриманого досвіду експлуатації HTR-10 було введено в експлуатацію високотемпературний газоохолодний реактор (HTGCR) потужністю 200 МВт. Активна зона реактора – циліндрична з кульковими твелями. При проектуванні та спорудженні реакторної установки використано модульну конструкцію.

У таблиці 2.3 наведені параметри високотемпературних реакторів.

Таблиця 2.3 – Параметри високотемпературних реакторів

	MHTGR	THTR	HTTR	HTR-10	GT-MHR
1	2	3	4	5	6
Потужність, МВт(т)	350	750	30	10	600
Питома потужність, Вт/м ³	5.9	6.0	2.5	2.0	6.5
Теплоносії	гелій				
Тиск теплоносія, МПа	6.4	4.0	4.0	3.0	7.0
Форма паливного елемента	Гексагональна	Гексагональна	Гексагональна	Сферична	Гексагональна
Температура гелію на виході/вході в реактор, °С	686/ 258	750/250	(850-950)/395	700/250	850/491
Паливо	UO ₂	(U,Th) O ₂	UO ₂	UO ₂	Можливі різні композиції
Конструктивний матеріал активної зони/уповільнювач нейтронів	графіт	графіт	графіт	графіт	графіт
Збагачення, %	19	93	3-10(серед.6)	17	середнє -19
Початок/кінець експлуатації	-----	1985-1991	1998 до наступного часу	2000 до наступного часу	-----

З наведеного стану розвитку ВТГР можна зробити висновок, що у світовій ядерній енергетиці створюються та експлуатуються

високотемпературні газохолоджені реактори. Використання у якості теплоносія гелію дозволило значно, до 850°C - 950°C підвищити температуру на виході з активної зони реактора, що дає принципову можливість успішно використовувати реактори такого типу як для вироблення електричної енергії, так і в промислових технологіях.

2.3 Технології виробництва водню за допомогою ВТГР

Умовами широкомасштабного застосування та подальшого розвитку ядерної енергетики є безпечна експлуатація атомних електростанцій та підвищення ефективності використання ядерної енергії. Розробка, створення та експлуатація ВТГР і газотурбінних атомних установок (АГТУ) з такими реакторами дозволить підвищити ККД до 46-50 % за рахунок більш високої температури теплоносія на виході з реактора - 850-950 °C, що значно перевищує значення ККД АЕС з водо-водяними реакторами [30], [38], [42].

Можливість використання високотемпературних газоохолоджувальних ядерних реакторів для виробництва не тільки електричної енергії, а і для забезпечення високопотенційною тепловою енергією інших (неелектричних) технологій дозволить значно розширити застосування ядерної енергії та зменшить витрати органічних палив і, відповідно, знизить техногенне навантаження на довкілля.

Одним з перспективних напрямків впровадження ВТГР в неелектричні технології є виробництво водню як альтернативі викопному органічному паливу [4],[19],[43].

Крім застосування ВТГР для виробництва електроенергії, високопотенційну частину теплоти реактора можна використовувати для традиційного процесу виробництва водню шляхом парової конверсії природного газу або газифікації вугілля, хоча при цьому буде потрібно пристосувати технологічні процеси до потенціалу ядерної теплоти. Однак досяжний максимум у скорочення викидів CO₂ обмежений 15-30% через викиди, пов'язані з процесами, які не можуть бути усунені шляхом заміщення джерел енергії.

Таким чином, хоча загальний вплив може бути зменшений, оскільки водень замінить викопне паливо в промисловому та транспортному секторах,

значні обсяги викидів вуглецю залишаться, враховуючи, що попит на водень, та синтетичне паливо як альтернативне низьковуглецеве паливу для транспорту та промисловості різко зросте в майбутньому. Більш високого ступеню декарбонізації виробництва водню можна досягти шляхом використання тепла та електроенергії ВТГР для методів виробництва водню з низьким вмістом вуглецю, наприклад, високотемпературного парового електролізу або з застосуванням термохімічних циклів. Незважаючи на те, що ці підходи в даний час знаходяться на стадії розробки або на стадії демонстрації, очікується, що вони досягнуть більш високої енергоефективності для виробництва водню, ніж низькотемпературний електроліз, при якому застосовується лише електрична енергія. У довгостроковій перспективі при досягненні температури гелію на виході з активної зони ВТГР понад $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, що забезпечить температурний потенціал $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище для технологічних процесів, дозволить підвищити ефективність і конкурентоспроможність виробництва водню з використанням високотемпературного ядерного тепла.

Вважаються перспективними наступні технології виробництва водню за допомогою високотемпературних газоохолоджуваних ядерних реакторів:

- традиційний процес виробництва водню шляхом пароводяної конверсії природного газу або газифікації вугілля;
- виробництво водню з низьким вмістом вуглецю шляхом використання теплової та електричної енергії ВТГР для низькотемпературного парового електролізу;
- використання електроенергії ВТГР для високотемпературного електролізу;
- забезпечення тепловою енергією термохімічних циклів виробництва водню.

Технології конверсії органічних палив та електролізу для вироблення водню було розглянуто у першому розділі роботи.

При використанні термохімічних циклів для вироблення водню необхідна температура технологічного процесу лежить у межах 550°C – 850°C , що дає можливість використовувати теплоту ВТГР.

Існує більш, ніж 350 термохімічних циклів, за допомогою яких можливо отримувати водень. Деякі з них, такі як цикл «метал - оксид металу», сірко-йодний цикл, сульфідно-йодний цикл, мідно-хлорний і сульфідний цикл та гібридні термохімічні цикли зараз досліджуються і знаходяться на фазі випробування з метою одержання водню і кисню з води за допомогою теплової енергії та без використання електричної енергії. Ці процеси можуть бути ефективнішими, ніж електроліз за високих температур, ефективність якого знаходиться у діапазоні від 35 % до 49 % [8], [31], [44]. Термохімічне виробництво водню з використанням хімічної енергії вугілля або природного газу, як правило, не розглядається, бо безпосередньо хімічний спосіб є ефективнішим.

В таблиці 2.4 наведені основні термохімічні цикли, за допомогою яких отримують водень.

Експериментальний реакторі HTR-10 (Китай, Інститут ядерних і нових енергетичних технологій) підключений до одного з двох методів виробництва водню, які зараз досліджуються, а саме: високотемпературний електроліз і термохімічний цикл «сірка-йод» [46], [47]. Створено лабораторію ядерного водню для комплексних досліджень за обома методами.

Розроблено проект ядерно-енергетичного комплексу з дослідження технологічних процесів вироблення водню - MHR-T, який складається з чотирьох реакторних установок тепловою потужністю 600 МВт і призначений для виробництва електроенергії та водню шляхом парової конверсії метану або високотемпературного електролізу - HTSE [31].

Таблиця 2.4 – Термохімічні цикли отримання водню.

Цикл	Хімічні реакції	Тепловий ефект, кДж/моль	Температура, К
Гібридний залізо-парогазовий цикл	Перша стадія: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{FeO}$ $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ Друга стадія: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	-23.0 -80.9 25.73 -17.74	923-1123 923-1123 923-1123 923-1123
Сульфідний цикл	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} + \text{SO}_3$ $\text{SO}_3 \rightarrow 0.5\text{O}_2 + \text{SO}_2$ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ Підсумкова реакція: $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	174.3 98.3 - 30.8 241.8	673 1053- 1193
Сірко-йодний	$\text{I}_{2\text{газ}} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{рід}} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{рід}} + 0.5\text{O}_2$ $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_{2\text{газ}}$ Підсумкова реакція: $\text{H}_2\text{O}_{\text{рід}} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	-40.4 228.6 10.8 285.8 241.8	393 1103 603 723 723
Кадмієво-карбонатний цикл	$\text{Cd} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdCO}_3 + \text{H}_2$ $\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO} + \text{CO}_2$ $\text{CdO} \rightarrow \text{Cd} + 0.5\text{O}_2$ Підсумкова реакція: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$		393 623 1723
Цинк – оксид цинка	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$ $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} + 0.5\text{O}_2$	-62.0 557.0	700 2300

У варіанті парової конверсії метану температура теплоносія на виході з реактора складає 950 °С. Електрична частина комплексу включає гелієву турбокомпресорну групу, працюючу по циклу Брайтона.

У ряді країн - США, Німеччині, Франції, Японії, КНР розглядають високотемпературний електроліз пари (HTSE) як перспективний варіант майбутнього великомасштабного виробництва водню на основі ядерної енергії для забезпечення парою та електроенергією, і розпочали або

відновили експериментальну діяльність у цій галузі [31]. Дослідження зосереджені на розробці та оптимізації плоских і трубчастих електролізних камер, проектуванні камерних збірок, виборі відповідних матеріалів та застосуванні ядерного джерела теплової енергії.

Таким чином можна констатувати, що для сучасних технологій вироблення водню: конверсії органічних палив, технологій низько- та високотемпературного електролізу, термохімічних процесів, включаючи гібридні термохімічні процеси застосування як електричної так і високопотенційної теплової енергії, виробленої ядерними реакторами є перспективним напрямком, особливо враховуючи зниження витрат органічного палива та техногенного навантаження на довкілля.

При цьому ВТГР мають перевагу перед іншими типами ядерних реакторів за рахунок вироблення високопотенційної теплової енергії.

2.4. Теплові схеми енерготехнологічних установок з ВТГР для виробництва водню

Однією з важливих проблем розробки АЕТУ, у тому числі і для вироблення водню, є розробка та дослідження теплових (технологічних) схем, вибір раціональних циклів, процесів та оптимальних параметрів, які б дозволили найбільш ефективно використовувати теплову енергію, яку виробляє ВТГР [48-50].

У підрозділі 2.3 було визначено основні, найбільш перспективні технології отримання водню з використанням ВТГР:

- парова конверсія природного газу;
- парова або паровуглекислотна газифікація вугілля;
- низько- або високотемпературний електроліз;
- застосування термохімічних циклів, у тому числі гібридних.

У роботі досліджувались теплові (технологічні) схеми енерготехнологічних установок з ВТГР, які реалізують перелічені технології отримання водню.

Технологічні схеми атомних енерготехнологічних установок для вироблення водню включають високотемпературний газоохолоджуваний реактор з гелієвим теплоносієм, газодувку, трубопроводи, допоміжні системи та системи безпеки. Для виключення можливості проникнення радіоактивності в енергетичну та технологічну частини установки у цих схемах зазвичай використовують проміжний контур, що включає теплообмінник типу «гелій-гелій», газодувку та трубопроводи. Тиск теплоносія, що циркулює в проміжному контурі вище, ніж у контурі реактора, що запобігає проникненню теплоносія реактора в проміжний контур при нещільності і розривах окремих трубок поверхні теплообмінника проміжного контуру. На основі досвіду експлуатації реакторів цього типу отримано основні параметри теплоносія. Температура гелію на виході з реактора 850-1000 °С, тиск гелію на вході в реактор 5.0-5.5 МПа. Температура гелію перед газодувкою 350 °С. Початкова температура гелію проміжного контуру – 800- 950 °С, тиск гелію промконтуру після газодувки – 5.5 МПа, температура гелію перед газодувкою промконтуру – 300 °С. Технологічні процеси забезпечуються високопотенційною теплотою реактора з рівнем температур 750 - 950 °С. Теплота середнього потенціалу 350-750 °С використовується для вироблення електроенергії, виробництва технологічної пари, промислового та побутового теплопостачання [30],[38],[46-47].

Вибір паросилової установки для енергетичної частини атомних енерготехнологічних установок ґрунтується на вирішенні специфічних вимог до параметрів пари за умовами роботи технологічної частини установки, а також потенціалом теплоти ВТГР, що йде на виробництво електроенергії. Температура гелію на вході в парогенератор знаходиться в області 700 -750

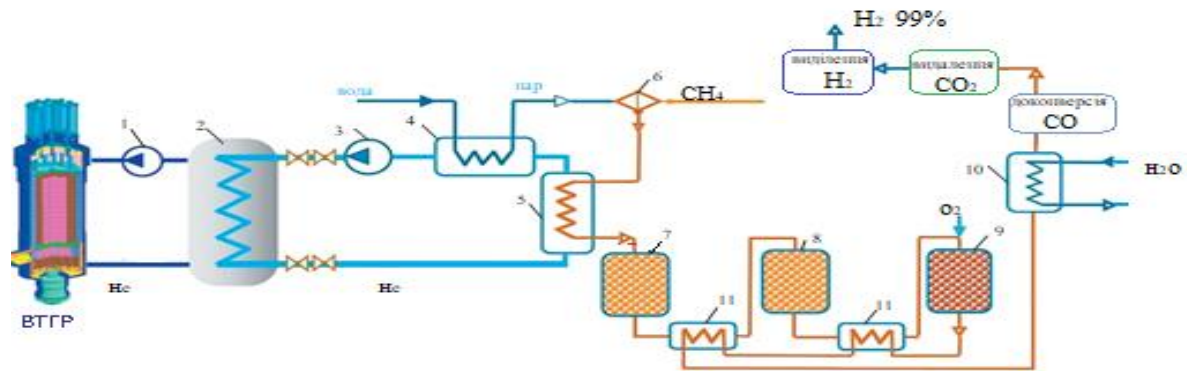
⁰С. Необхідну кількість пари на технологічні потреби можна отримувати з теплофікаційної турбіни з регульованими відборами пари або з вихлопу турбіни з протитиском.

2.4.1. Технологічні схеми АЕТУ з ВТГР з використанням у якості технологічної сировини природного газу

На рисунку 2.1 наведено принципову технологічну схему по виробленню водню шляхом парової конверсії природного газу. Теплоносій - гелій першого контуру, нагрітий у високотемпературному реакторі через теплообмінник промконтуру 2 передає тепло високотемпературному теплообміннику 4 і парогенератору 5. У високотемпературному теплообміннику технологічної частини суміш водяної пари, яка генерується в парогенераторі 4 та природного газу, що на 98% складається з метану, подається в трубчасті контактні апарати першої ступені конверсії метану 7 та 8, де конвертується ~ 70% метану, а потім через рекуперативні теплообмінники 11 - у другу ступінь конверсії – шахтний конвертор метану 9, куди також додається повітря для здійснення екзотермічної реакції остаточної конверсії метану. Конвертований газ охолоджується в рекуперативних теплообмінниках 11 та охолоджувачі 10. Охолоджений конвертований газ подається в конвертор оксиду вуглецю, де здійснюється автотермічна реакція доконверсії оксиду вуглецю, потім в систему очистки від діоксиду вуглецю та в систему виділення водню.

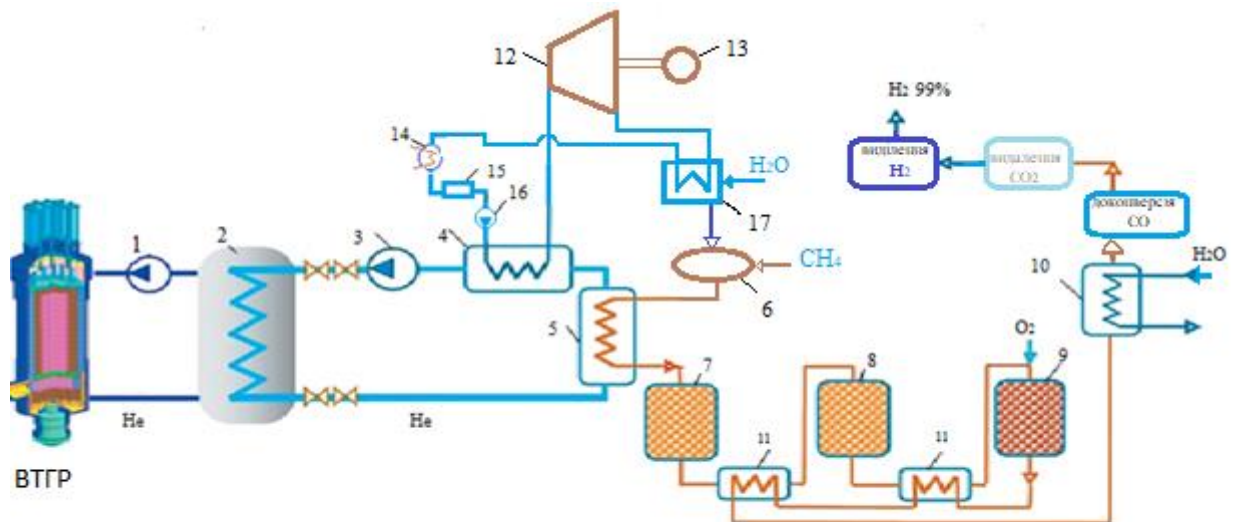
На рисунку 2.2 наведено технологічну схему багатоцільової АЕТУ, в якій виробляються водень шляхом парової конверсії природного газу та електроенергія. Пара, яка генерується парогенератором направляється на паротурбінну установку, в якій застосовано турбіну з протитиском. В залежності від співвідношення розподілу потужності ВТГР для забезпечення технологічної та енергетичної частини установки в енергетичній частині

можливо застосування теплофікаційної турбіни з регульованими відборами пари.



1,3 – газодувки; 2- теплообмінник проміжного контуру; 4 – парогенератор; 5 – високотемпературний теплообмінник технологічної частини; 6 – змішувач водяної пари та метану; 7, 8 - трубчасті контактні апарати першого ступеня конверсії метану; 9 – шахтний конвертер метану; 10 – охолоджувач конвертованого газу; 11 – рекуперативні теплообмінники

Рисунок 2.1 – Схема АЕТУ з ВТГР для виробництва водню шляхом парової конверсії природного газу



1,3 – газодувки; 2- теплообмінник проміжного контуру; 4 – парогенератор; 5 – високотемпературний теплообмінник технологічної частини; 6 – змішувач водяної пари та метану; 7, 8 - трубчасті контактні апарати першого ступеня конверсії метану; 9 – шахтний

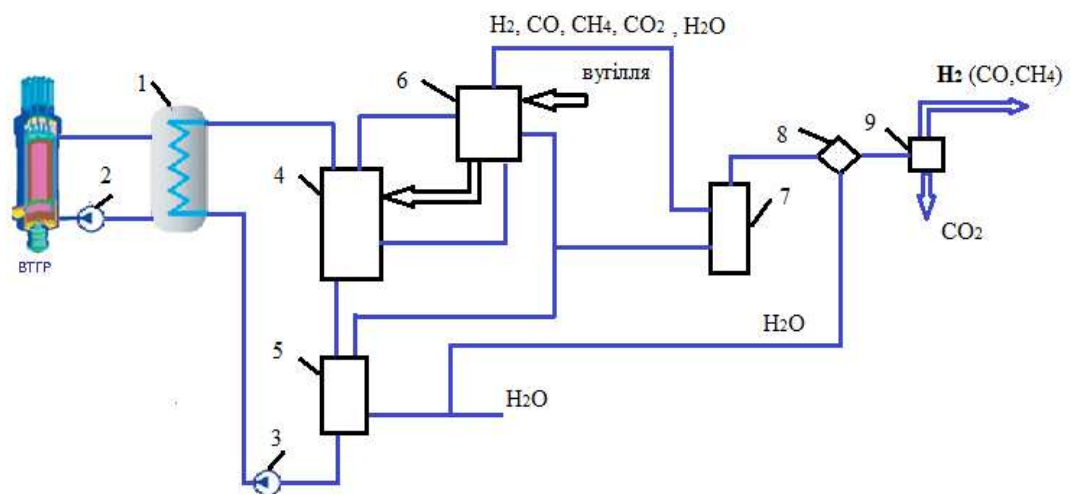
конвертер метану; 10 – охолоджувач конвертованого газу; 11 – рекуперативні теплообмінники; 12 – парова турбіна; 13 – електрогенератор; 14 – конденсатор турбіни; 15 – регенеративна система; 16 – живильний насос; 17 – генератор технологічної пари.

Рисунок.2.2 – Схема АЕТУ з ВТГР для виробництва водню та електроенергії

2.4.2. Технологічні схеми АЕТУ з ВТГР з використанням у якості технологічної сировини вугілля

На рисунку 2.3 наведено технологічну схему атомної енерготехнологічної установки по виробництву водню, в якій у якості технологічної сировини використовується вугілля.

Гелій промконтура направляється в газифікатор 4, де забезпечує ендотермічний процес парової газифікації вугілля. Після газифікатора гелій направляється в парогенератор 5, де виробляється технологічна пара для забезпечення процесів газифікації вугілля та доконверсії CO у суміші продуктів газифікації. Продукти газифікації (H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , H_2O) охолоджуються в регенеративному підігрівачі паро-вугільної суміші та подаються в доконвертор CO, де здійснюється перетворення CO у водень та після охолодження в теплообміннику 8 з конденсацією водяної пари подаються на установку по видаленню CO_2 .

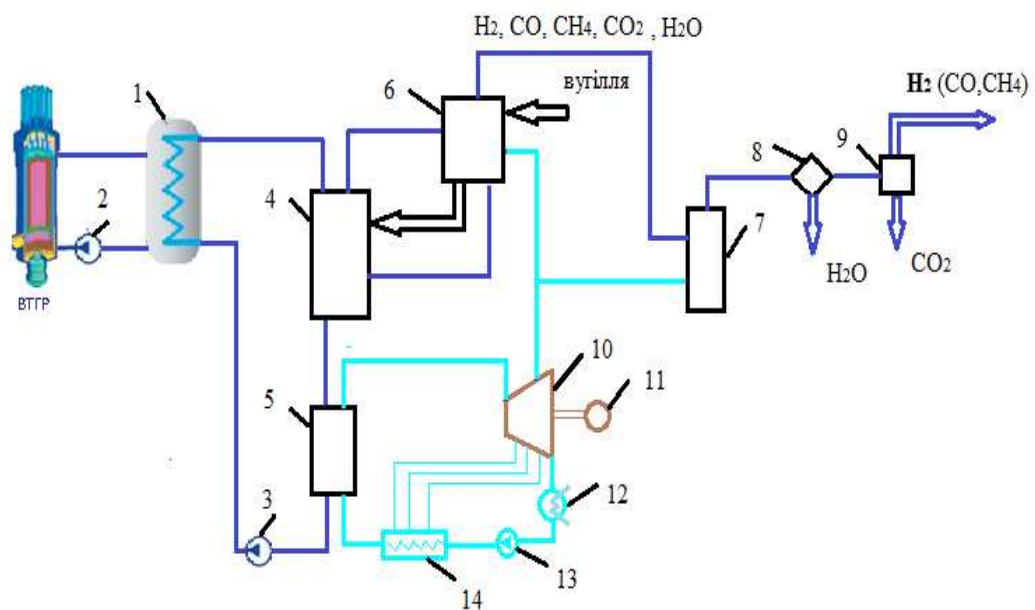


1 - теплообмінник «гелій-гелій» промконтуру; 2,3 – газодувки; 4 – газифікатор; 5 – парогенератор; 6 – регенеративний підігрівач паро-вугільної суміші; 7 – доконвертор CO; 8 – охолоджувач-конденсатор H_2O ; 9 – видалення CO_2 .

Рисунок 2.3 – Схема АЕТУ по виробництву водню з використанням у якості технологічної сировини вугілля

У підсумку на виході з установки маємо водень з незначними домішками (1.5-2.0)% метану та окису вуглецю.

На відміну від попередньої схеми парогенератор забезпечує парою паротурбінну установку, а технологічна пара подається з доборів теплофікаційної турбіни. При розгляданні відмінних умов роботи АЕТУ можливо також застосування турбіни з протитиском.



1 - теплообмінник «гелій-гелій» промконтур; 2,3 – газодувки; 4 – газифікатор; 5 – парогенератор; 6 – регенеративний підігрівач паровугільної суміші; 7 – доконвертор CO; 8 – охолоджувач-конденсатор H₂O; 9 – видалення CO₂ , 10 – парова турбіна; 11 – електрогенератор; 12 – конденсатор турбіни; 13 – живильний насос; 14 – система регенеративного підігріву.

Рисунок 2.4 – Схема АЕТУ по виробництву водню та електроенергії з використанням у якості технологічної сировини вугілля

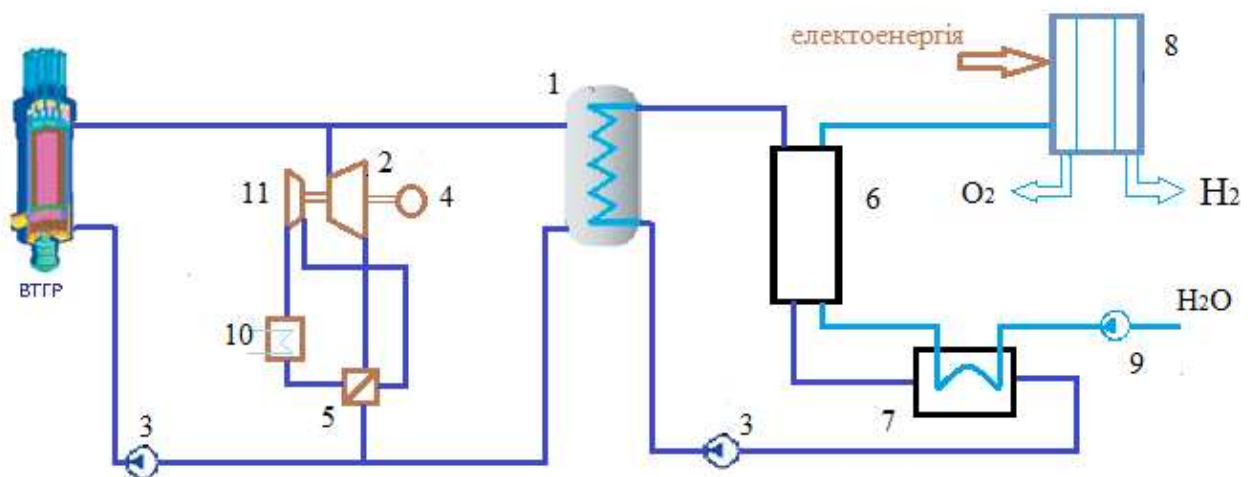
У якості технологічної сировини для наведених схем зазвичай використовують буре вугілля [50]. Температура технологічного процесу

знаходиться у межах $800\text{ }^{\circ}\text{C} - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для інтенсифікації процесу парової газифікації вугілля при використанні теплоти ВТГР Дубковським В.О. розроблено рівноважний процес газифікації вуглецю при змінній температурі процесу [50].

2.4.3. Технологічна схема вироблення водню з застосуванням високотемпературного електролізу

На рисунку 2.5 наведено технологічну схему атомно-водневої енерготехнологічної установки по виробництву водню шляхом високотемпературного електролізу.

Установка включає електроенергетичну частину – газотурбінну установку, працюючу по циклу Брайтона та технологічну частину, яка включає теплообмінник «гелій-гелій» промконтуру 1, парогенератор 6, в якому виробляється технологічна пара, що направляється в електролізер 8 та підігрівач води 7. Електроенергія, вироблена газотурбінною установкою забезпечує процес високотемпературного електролізу.

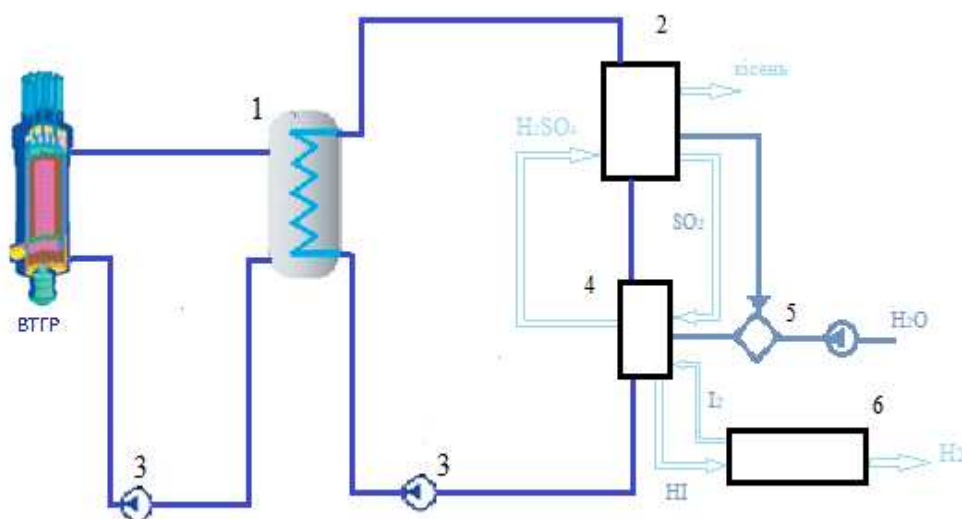


1 - теплообмінник «гелій-гелій» промконтуру; 2 – гелієва турбіна; 3 – газодувки; 4 – електрогенератор; 5 – регенеративний підігрівач гелію; 6 – парогенератор; 7 – водяний підігрівач; 8 – електролізер; 9 – насос; 10 – кінцевий охолоджувач; 11 – гелієвий компресор.

Рисунок 2.5 - Схема АЕТУ по виробництву водню шляхом високотемпературного електролізу.

2.4.4. Технологічна схема вироблення водню з застосуванням сірко-йодного термохімічного циклу

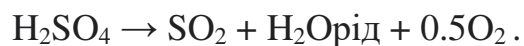
На рисунку 2.6 наведено технологічну схему отримання водню з застосуванням сірко-йодного термохімічного циклу. Сірко-йодний цикл є тристадійним. На першій стадії в апараті 4 здійснюється реакція Бунзена [51] з утворенням йодистого водню:



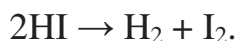
1 - теплообмінник «гелій-гелій» промконтур; 2 – технологічний апарат розкладу сірчаної кислоти; 3 – газодувки; 4 - технологічний апарат утворення йодистого водню та сірчаної кислоти; 5- змішувач; 6 - технологічний апарат розкладу йодистого водню.

Рисунок 2.6 - Технологічна схема вироблення водню з застосуванням сірко-йодного термохімічного циклу.

В апараті 2 здійснюється розклад сірчаної кислоти з утворенням діоксиду сірки, яка подається в апарат 4 для утворення сірчаної кислоти:



Утворений в апараті 4 йодистий водень подається в технологічний апарат розкладу йодистого водню 6, де здійснюється процес його розділу на водень та йод, який повертається в апарат 4:



Перші дві стадії термохімічного циклу є ендотермічними та забезпечуються тепловою енергією ВТГР.

Такі АЕТУ можуть бути і багатоцільовими з застосуванням як газотурбінної так і паротурбінної енергоустановки.

Висновки до розділу 2

1. Надано аналіз використання ядерних енергетичних реакторів у енерготехнологічних установках по виробництву водню.
2. Розглянуто стан розвитку високотемпературних газоохолоджуваних реакторів та переваги застосування цього типу реактора в технологіях вироблення водню.
3. Розроблені принципові технологічні схеми атомно-водневих енерготехнологічних установок, які використовують природний газ та вугілля; технологічні схеми з застосуванням термохімічного сірко-йодного циклу та високотемпературного електролізу.

3 МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ АТОМНО-ВОДНЕВИХ УСТАНОВОК З ВТГР

3.1 Методичні основи термодинамічного аналізу енерготехнологічних установок

На етапі дослідження та техніко-економічного обґрунтування теплових схем атомних електростанцій, електростанцій на органічному паливі, інших теплоенергетичних установок одним з основних завдань є визначення їх енергоефективності.

Для вирішення цих завдань застосовують методи термодинамічного аналізу [50], [52-53]. Термодинамічний аналіз дозволяє, по-перше, визначити ступінь термодинамічної досконалості циклів та робочих процесів енергоустановок та, по-друге, вказати можливості підвищення енергоефективності, тобто зниження витрат первинної енергії на виробництво енергетичної та технологічної продукції.

Під термодинамічною досконалістю розуміють ступінь наближення реальних робочих процесів енергетичної установки до ідеальних. Для теплових та атомних електростанцій ступінь досконалості визначається порівнянням реальних робочих процесів перетворення теплової енергії в роботу (електричну енергію) з оборотними процесами, що в кількісному вигляді є порівнянням ККД реальної установки з ККД циклу Карно.

Таким чином для реальних процесів, які не є досконалими, вводиться поняття ступеню термодинамічної досконалості, яке характеризує наближення реального процесу до ідеального.

Теоретичним підґрунтям термодинамічних методів аналізу енергетичних установок є Перший та Другий початок термодинаміки. Для енерготехнологічних установок при визначенні максимально можливої

роботи хімічної реакції, а саме визначення зміни ентропії необхідно застосовувати Третій початок, який відомий як теорема Нернста.

При дослідженні різноманітних термодинамічних процесів до останнього часу зазвичай використовувався єдиний підхід, який відображає суть термодинаміки – пристосування Першого та Другого початків термодинаміки до встановлення закономірностей енергетичного перетворення. При появленні нового об'єкту дослідження – атомних енерготехнологічних установок - до визначення закономірностей перетворення енергії додалась задача виявлення закономірностей перетворення матерії (речовини), що, як буде показано нижче, потребувало також використання Третього початку термодинаміки.

Атомні енерготехнологічні установки як об'єкт термодинамічного дослідження включають енергетичні та технологічні процеси. Класичні методи енергетичного аналізу як для суто електроенергетичних установок, так і для технологічних виробництв – конверсії палив, відновлення металів із руд, виробництва синтез-газу, водню, метанолу тощо, не можуть бути застосовані, по-перше, через відсутність необхідних термодинамічних функцій для багатьох елементів та хімічних сполук [54] і, по-друге, через наявність специфічного джерела теплоти — високотемпературного атомного реактора.

Принципова відмінність методів аналізу енергетичної ефективності суто енергетичних та технологічних установок у тому, що оцінка енергетичної ефективності енергоустановок визначається безрозмірною системою показників – відповідних ККД, в той час, як для технологічних установок ефективність визначається витратою енергії на одиницю вироблення продукту, тобто є розмірною величиною. Методи аналізу, що використовуються в даний час у неелектричних технологіях, засновані на законах збереження матерії та енергетичному балансі і не торкаються аналізу робочих процесів перетворення енергії в установках.

Однак, оскільки термодинамічний аналіз є розділом технічної термодинаміки, яка є наукою о закономірностях перетворення енергії, для оцінки енергетичної ефективності енерготехнологічних установок треба було розробити методичні основи та створити методи дослідження, які б на єдиній основі визначали ефективність перетворення як енергії, так і матерії (речовини).

На теоретичну можливість створення єдиного методу визначення енергетичної ефективності перетворення як енергії, так і матерії дає всім відома формула А. Ейнштейна.

У процесах перетворення енергії та матерії, як це притаманно енерготехнологічним установкам, можливо використання енергії різних видів – теплової, електричної, хімічної тощо, а також речовина як енергетичного – природний газ, вугілля, нафта, так і неенергетичного виду - наприклад оксиди металів. Якщо розглядати тільки енергетичні процеси, то вже треба враховувати існуючі обмеження перетворення енергії одного виду енергії в інший, які визначає Другий початок термодинаміки. В [52] визначені дві групи за ознакою можливості перетворення. Види енергії, які можуть повністю без обмежень перетворюватися у інші види відносяться до організованої (безентропійної) групи; види енергій, які не можуть повністю перетворюватись у інші види енергій є неорганізованими (ентропійними) відносяться до другої групи.

Не врахування «якості» різних видів енергії при створенні методів термодинамічного аналізу енергетичних установок призводить до некоректних, а іноді і абсурдних висновків щодо визначення енергетичної ефективності та шляхів удосконалення енергоустановок.

Для енерготехнологічних установок завдання створення методів визначення енергетичної ефективності ще більш складніше. Треба на єдиній основі визначати ефективність перетворення як енергії, так і речовини.

Методологічно це можна вирішити, якщо відповідно до поняття «оборотний термодинамічний процес», визначеного в термодинаміці застосувати поняття «оборотний хімічний процес», який визначає перетворення речовини в будь-якому технологічному процесі.

На цій науково-методологічній основі для енерготехнологічних установок, де є перетворення як енергії, так і речовини (технологічної сировини), виробляються продукти як енергетичного (електрична та теплова енергія) виду, так і технологічна продукція неенергетичного виду, наприклад губчасте залізо та сталь у ядерно-металургійних комплексах [46],[50], розроблені спеціальні методи термодинамічного аналізу, в яких по аналогії з оборотними процесами перетворення теплоти використовуються оборотні хімічні реакції отримання технологічної продукції [50].

Одним з підходів до створення метода єдиної оцінки ефективності перетворення енергії та речовини є метод, запропонований В. Дубковським та В. Лапшовим [50],[58-59].

Основою метода є використання відповідно до поняття «оборотний термодинамічний процес» поняття «оборотний хімічний процес» та принцип зростання ентропії у реальних (необоротних) хімічних реакціях. Автори методу пропонують для визначення енергетичної ефективності технологічних (хімічних) процесів перетворення речовини використовувати безрозмірні відносні показники, аналогічні ККД для оцінки ефективності перетворення енергії в енергоустановках, насамперед теплових та атомних електростанцій, які є відношенням енергії, яку необхідно витратити в оборотному процесі виробництва технологічного продукту ($A_{об}$) до фактично витраченої енергії ($A_{факт}$) в технологічному процесі:

$$\eta = \frac{A_{об}}{A_{факт}}. \quad (3.1)$$

Для визначення $A_{об}$ технологічного продукту при оцінки використання теплоти введено поняття «теплого еквівалента виробництва технологічного продукту».

Тепловий еквівалент виробництва технологічного продукту ($Q_j^{екв}$) це кількість теплоти, підведена в оборотному процесі утворення одиниці маси цього продукту (Q_{nj}^{yTB}). Якщо при цьому, крім підведеної теплоти як технологічна сировина використовується паливо, то величиною теплового еквівалента необхідно також враховувати теплоту згоряння цього палива.

$$Q_j^{екв} = Q_{nj}^{yTB} + BQ_H^p, \quad (3.2)$$

де B - витрата палива, що припадає на одиницю маси виробленого продукту;

Q_H^p – теплота згоряння витраченого палива.

Кількість витраченої теплоти, яка підводиться в оборотних хімічних процесах визначається відповідним тепловим ефектом реакції при стехіометричному відношенні усіх вхідних речовин.

Ефективність використання теплоти у процесах конверсії органічних палив при використанні теплоти ВТГР для отримання водню визначається виразом (3.2). При цьому тепловий еквівалент виробництва продуктів конверсії твердих, рідких та газоподібних палив є рівним теплоті згоряння отриманого технологічного продукту [50]. Таким чином для палив вираз (3.2) може бути записаний у вигляді:

$$Q^{екв} = \Delta H_{298}^0 + B\Delta H_{298_{згор}}^0, \quad (3.3)$$

де ΔH_{298}^0 – стандартний тепловий ефект хімічної реакції утворення технологічного продукту;

$\Delta H_{298_{згор}}^0$ – теплота згоряння використаного палива;

B – витрата використаного палива.

При температурі навколишнього середовища $T_0=298,15$ тепловий еквівалент виробництва продукту визначається величиною стандартного теплового ефекту реакцій:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{пр}i}^0 - \sum_{i=1}^m \Delta H_{\text{вх}i}^0 \quad (3.4)$$

де $\Delta H_{\text{пр}i}^0$ і $\Delta H_{\text{вх}i}^0$ — стандартні теплоти утворення відповідно продуктів реакції та вихідних речовин;

n та m — число компонентів продуктів реакції та вихідних речовин. Залежність теплового ефекту реакції від температури визначається рівнянням:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \sum_{i=1}^n \Delta I_{\text{пр}i} - \sum_{i=1}^m \Delta I_{\text{вх}i}, \quad (3.5)$$

де $\Delta I_{\text{пр}i}$ та $\Delta I_{\text{вх}i}$ — ентальпії відповідно продуктів реакцій та вхідних речовин при температурі хімічної реакції.

Тепловий еквівалент технологічної продукції енергетичного виду, до якої відноситься її водень численно дорівнює стандартній теплоті згорання продукту ($\Delta H_{298_{\text{згор}}}^0$).

Перевага наведеного методу визначення енергетичної ефективності технологічних процесів насамперед у тому, що при розрахунку показників ефективності використовуються стандартні теплоти утворення речовини, та, як буде показано у наступному підрозділі роботи – стандартні ентропії та енергії Гіббса і не потребують введення та розрахунку додаткових параметрів, речовин відліку, визначення реакцій девальвації тощо, які запропоновані, наприклад у методі Я. Шаргута [57],[60].

В підсумку можна констатувати, що на сьогодні створені методи та критерії оцінки ефективності технологічних процесів, які можна зіставляти з

критеріями досконалості енергетичних процесів, що дозволяє проводити термодинамічне дослідження атомних енерготехнологічних установок.

3.2 Ексергетичні методи дослідження енерготехнологічних установок

В дослідженні сучасних технологій та технічних систем, пов'язаних з перетворенням енергії та матерії, до яких безумовно належать енерготехнологічні установки з високотемпературними реакторами, важливе місце займають термодинамічні методи. Класичні методи, засновані на використанні лише Першого початку термодинаміки, часто виявляються недостатніми навіть для аналізу робочих процесів електростанцій, виробляючих електричну енергію та теплову енергію для промислового та побутового споживання.

Для усунення виникаючих проблем з визначенням досконалості енергоустановок у другій половині двадцятого століття почались розробки нової групи методів термодинамічного аналізу, які використовували як Перший так і Другий початки термодинаміки.

Ця група методів отримала загальну назву «ексергетичних». З.Рантом було введено термін «ексергія», яка є роботоздатною частиною енергії, тобто тою частиною будь якої енергії, яка може бути перетворена у роботу [55-56].

Необхідність введення та використання поняття "ексергія" зумовила особливість теплоти, оскільки теплова енергія в реальних (необоротних) процесах не може бути повністю перетворена в інші види енергії. Ексергія оцінює працездатність теплоти, тобто ту частину теплоти, яка може бути перетворена в інший вид енергії: механічну, електричну тощо. Досконалість перетворення теплової енергії визначається ступенем наближення реальних (необоротних) процесів до ідеальних (оборотних) процесів.

Ексергетичні методи найбільш доцільно застосовувати для аналізу та визначення ефективності таких установок та технічних систем, в яких провідне місце займають процеси перетворення енергії, де використання

лише Першого початку термодинаміки не дає відповіді на досконалість роботи установок та таким чином потребують залучення Другого початку. За визначенням, такими установками та системами є такі, в яких важливу роль відіграє зміна ентропії. Тому при визначенні ефективності електричних, механічних, електромеханічних установок та систем зазвичай ексергетичні методи не використовуються.

Застосування ексергетичних методів термодинамічного аналізу доцільно для двох типів установок та систем: які призначені для перетворення первинної енергії – хімічної енергії викопних палив та ядерної енергії спочатку у теплову енергію, а потім в інші види утилізованої енергії та установки та системи призначені для перетворення речовини (хімічні, металургійні, біохімічні). Перші зазвичай називають енергетичними, а другі – технологічними.

Основи для створення ексергетичних методів були закладені в роботах С.Карно, Р. Клаузіуса, В.Томсона, Д. Гіббса. Значний вклад внесли роботи В.Нернста, який сформулював теорему, визначаючи поведінку ентропії при наближенні термодинамічної температури до нуля та, яка є Третім початком термодинаміки та М. Планка, якому належить сучасне формулювання Третього початка.

Клаузіусом для кількісної оцінки незворотності в замкнутих кругових процесах було введено вираз $T_0 \sum \Delta S$, де $\sum \Delta S$ - сумарне збільшення ентропії системи. Цей вираз Клаузіус назвав "втратою працездатності".

Введення Клаузіусом термодинамічної функції, названої "еквівалентом перетворення", а згодом "ентропією" і сформульований ним принцип зростання ентропії в реальних (незворотних) процесах перетворення енергії сприяло використанню термодинамічних принципів при дослідженні хімічних реакцій та перетворення речовини. У цей напрямок великий внесок зробив Д. Гіббс, автор вчення про термодинамічні потенціали. Д. Гіббс ввів

нову термодинамічну функцію — ізобарно-ізотермічний потенціал, що характеризує максимальну роботу хімічної реакції:

$$G = U + PV - TS, \quad (3.6)$$

де U – внутрішня енергія; P - тиск; V - об'єм;

T - термодинамічна температура; S - ентропія.

Ця термодинамічна функція отримала назву енергії Гіббса.

Запропоновано З. Рантом поняття «ексергія», яка є роботоздатною частиною енергії, тобто тою частиною будь якої енергії, яка може бути перетворена у роботу [55-56], було перенесено і на матерію. Я. Шаргутом та Р. Петелою було дано визначення ексергії матерії, як "максимальної роботи, яку ця матерія може здійснювати в оборотному процесі з навколишнім середовищем як джерело дарових теплоти і речовин, якщо в кінці процесу всі види матерії, що беруть участь у ньому, приходять у стан термодинамічної рівноваги з усіма компонентами довкілля" [57].

Запропонована Я. Шаргутом енергетична оцінка перетворення матерії потребувала розширення термодинамічного поняття «навколишнє середовище». Крім класичних ознак навколишнього середовища - температури T_0 , тиску P_0 та нескінченної теплоємності, яка визначає сталість температури та тиску навколишнього середовища, до визначення «навколишнього середовища» треба внести «умовні речовини відліку», які є найбільш поширеними у навколишньому середовищі. Для визначення енергетичного перетворення хімічних елементів або сполук, з яких складається речовина вибирається відповідна речовина відліку та складаються «рівняння відліку», які були названі «реакціями девальвації». Максимально можлива робота (енергетична характеристика перетворення речовини) визначалась, як енергія, яку необхідно витратити для переходу хімічного елемента або сполуки у стан рівноваги з відповідною речовиною відліку за допомогою реакцій девальвації.

Для розрахунку реакцій девальвації авторами запропоновані термодинамічні функції: «ентальпія девальвації» (α_{Π}), «ентропія девальвації» (σ_{Π}) та «вільна ентальпія девальвації» (ξ_{Π}), які пов'язані виразом:

$$\xi_{\Pi} = \alpha_{\Pi} - T_{\Pi} \cdot \sigma_{\Pi}, \quad (3.7)$$

де $T_{\Pi} = 298,15 \text{ K}$ – температура речовин, які знаходяться у стані рівноваги з навколишнім середовищем.

Істотним недоліком цього методу є необхідність визначення умовних речовин відлику та розрахунків термодинамічних параметрів девальвації та реакцій девальвації при дослідженні технологічних процесів.

Використання Шаргутом поняття ексергії заліза, руди, флюсів та інших неенергетичних матеріалів та визначення її через ентальпії та ентропії девальвації та запровадження умовних рівнів відлику значно ускладнює суть ексергетичного методу аналізу. Поняття ексергії як працездатності теплоти так само, як і поняття теплоти можна застосовувати тільки до теплових процесів, але не до речовини, тим більше неенергетичного вигляду. Можливо оцінювати ексергію теплоти, що підводиться або відводиться в робочому процесі, але не можна говорити про ексергію речовини, також не можна говорити і про її тепловміст.

Ці вади та недоліки, притаманні методу Шаргута можна уникнути, якщо при визначенні ефективності виробництва неенергетичних видів продукції оцінювати ексергію теплоти, яка використана при виробництві продукту.

Для ексергетичної оцінки ефективності виробництва неенергетичної (технологічної) продукції авторами методу введено по аналогії з тепловим еквівалентом поняття «ексергетичного еквівалента» [50].

Аналітично ексергетичний еквівалент визначається по класичній формулі зв'язку теплової енергії та ексергії:

$$E_j^{\text{екв}} = Q_j^{\text{екв}} - T_0 \cdot \Delta S_j^{\text{екв}}, \quad (3.8)$$

де $\Delta S_j^{\text{екв}} = \Delta S_j^0 - B_j \cdot \Delta S_{\text{згор}}^0$ – зміна ентропії в оборотних хімічних реакціях утворення продукту (ΔS_j^0) та згоряння використаного палива ($\Delta S_{\text{згор}}^0$);

B_j - питома витрата використаного палива на одиницю виробленого продукту.

Зміна ентропії у реакції згоряння $\Delta S_{\text{згор}}^0$ розраховується по стандартним ентропіям (S_0) та кількості вхідних ($M^{\text{вх}}$) та продуктів ($M^{\text{пр}}$) відповідної реакції згоряння використаного пального:

$$\Delta S_{\text{згор}}^0 = \sum_{j=1}^n M_j^{\text{пр}} \cdot S_{\text{пр(згор)}j}^0 - \sum_{j=1}^m M_j^{\text{вх}} \cdot S_{\text{вх(згор)}j}^0 \quad (3.9)$$

Оскільки тепловий ефект реакції згоряння від'ємний (реакція згоряння ендотермічна) а в хімічному процесі отримання продукту теплота згоряння використовується, то по відношенню до процесу отримання продукту тепловий ефект реакції згоряння є позитивним.

Зміна ентропії хімічної реакції утворення продукту (ΔS_j^0) визначається аналогічно зміні ентропії реакції згоряння:

$$\Delta S_j^0 = \sum_{j=1}^k M_j^{\text{пр}} \cdot S_{\text{пр}j}^0 - \sum_{j=1}^l M_j^{\text{вх}} \cdot S_{\text{вх}j}^0, \quad (3.10)$$

де $M_j^{\text{пр}}$, $M_j^{\text{вх}}$ –кількість відповідно продуктів та вхідних речовин реакції утворення технологічного продукту;

$S_{\text{пр}j}^0$, $S_{\text{вх}j}^0$ - стандартні ентропії відповідно продуктів та вхідних речовин.

Тепловий еквівалент виробництва технологічного продукту визначається стандартними тепловими ефектами хімічних реакцій утворення продукту і згоряння палива (3.4), то вираз (3.8) з урахуванням (3.9) і (3.10) можна представити у вигляді алгебраїчної суми енергії Гіббса відповідних компонентів:

$$E_j^{\text{екв}} = \sum_{j=1}^k M_j^{\text{пр}} \cdot \Delta G_{\text{пр}j}^0 - \sum_{j=1}^l M_j^{\text{вх}} \cdot \Delta G_{\text{вх}j}^0 - \left(\sum_{j=1}^n M_j^{\text{пр}} \cdot \Delta G_{\text{пр(згор)}j}^0 - \sum_{j=1}^m M_j^{\text{вх}} \cdot \Delta G_{\text{вх(згор)}j}^0 \right), \quad (3.11)$$

де $\Delta G_j^0 = \Delta H_j^0 - T_0 \cdot S_j^0$ – стандартна енергія Гіббса компоненти.

Також як і у визначенні теплового ефекту реакції згоряння, знак енергії Гіббса змінений на протилежний.

Таким чином, ексергетичний еквівалент виробництва технологічного продукту виражається сумою зміни стандартних значень енергії Гіббса оборотних реакцій утворення продукту та згоряння палива, що використовується:

$$E_j^{\text{екв}} = \Delta G_{298j}^0 - B \cdot \Delta G_{298(\text{згор})j}^0. \quad (3.12)$$

В [50] наведені розраховані автором значення стандартних теплових ефектів оборотних хімічних реакцій (таблиця 3.6) та стандартних теплот згоряння деяких речовин та значення їх ексергетичних еквівалентів (таблиця 3.7), які будуть використані при розрахунку та аналізі досконалості атомно-водневих установок.

Для розрахунку показників та аналізу ефективності використання енергії високотемпературного газоохолоджуваного реактора у наведених у другому розділі роботи технологіях та відповідних технологічних схемах, які є предметом дослідження роботи, проведені дослідження з використанням наведеного метода визначення ефективності використання теплоти та ексергії.

3.3 Розрахунки енергетичних показників в технологіях отримання водню за допомогою високотемпературних реакторів

Для проведення термодинамічного аналізу та визначення ефективності використання енергії ВТГР у технологіях виробництва водню необхідно розрахувати чисельні значення стандартних теплових ефектів (ΔH_{298}^0) та

енергій Гіббса (ΔG_{298}^0) оборотних хімічних реакцій, за якими здійснюються технології отримання водню.

Відповідно до наведених у підрозділах роботи 2.3 та 2.4 технологій виробництва водню та технологічних схем розглянемо енергетичні показники для наступних технологій:

- перетворення органічних палив: конверсії природного газу та газифікації вугілля;
- використанням термохімічних циклів;
- застосуванням високотемпературного електролізу.

Визначимо енергетичні показники для означених технологій. В таблиці 3.1 наведені стандартні теплові ефекти утворення речовин, стандарті енергії Гіббса та стандартні ентропії (s^0), значення яких необхідні для розрахунку оборотних хімічних реакцій.

Таблиця 3.1 – Стандартні теплові ефекти утворення речовин, стандарті енергії Гіббса та стандартні ентропії

Речовина	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	s^0 кДж/моль К	Речо- вина	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	s^0 кДж/мольК
CO ₂	-393.51	-394.38	213.67	CH ₄	-74.81	-50.82	186.31
C	0	0	5.74	I ₂ (газ)	62.43	19.37	260.6
CO	-110.52	-137.14	197.54	I ₂ (кр)	0	0	116.10
H ₂ O (г)	-241.82	-228.61	188.72	H ₂ O (рід)	-285.3	-237.25	109.5
H ₂	0	0	130.52	H ₂ (газ)	26.57	1.78	206.48
H ₂ SO ₄	-814.2	-690.3	156.90	O ₂	0	0	205.04
SO ₂ (газ)	-296.90	-300.21	248.07	FeO	-265.00	-244.00	60.8

Fe	0	0	27.5	SO ₃ (газ)	-395.8	-371.2	256.7
Fe ₃ O ₄	-1117.13	-1014.17	146.19	Cd	0	0	51.56
CdO	-259.0	-229.3	54.8	CdCO ₃	Дані відсутні	Дані відсутні	Дані відсутні
Zn	0	0	41.63	ZnO	-350.6	-320.7	43.51

3.3.1 Отримання водню шляхом конверсії природного газу

Конверсія природного газу відбувається при застосуванні водяної пари (парова конверсія) або суміші водяної пари та діоксиду вуглецю (паровуглекислотна конверсія). Для отримання водню використовують парову конверсію, тому що вміст водню у продуктах пароводяної конверсії значно вище, ніж у вуглекислотній.

Отримання водню у технологічному процесі парової конверсії складається з безпосередньо парової конверсії природного газу та доконверсії оксиду вуглецю.

Парова конверсія природного газу здійснюється по реакції:



Стандартний тепловий ефект реакції розраховується по (3.4) та складає:

$$\Delta H_{298}^0 = 206,20 \text{ кДж/моль}.$$

Зміна енергії Гіббса реакції визначається як:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_{i=1}^m M_i^{\text{пр}} \Delta G_{\text{пр}i}^0 - \sum_{i=1}^m M_i^{\text{вх}} \Delta G_{\text{вх}i}^0, \quad (3.14)$$

де $M_i^{\text{вх}}$, $M_i^{\text{пр}}$ - кількість молів відповідно вхідних речовин та продуктів реакції;

$\Delta G_{\text{вх}i}^0$, $\Delta G_{\text{пр}i}^0$ - стандартні енергії Гіббса утворення відповідно вхідних речовин та продуктів реакції;

та склала $\Delta G_{298}^0 = 142,29 \text{ кДж/моль}.$

Доконверсія оксиду вуглецю здійснюється по реакції:



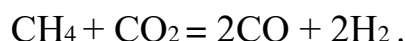
Стандартний тепловий ефект реакції складає:

$$\Delta H_{298}^0 = 41,17 \text{ кДж/моль}.$$

Зміна енергії Гіббса реакції, розрахована по (3.14) склала:

$$\Delta G_{298}^0 = -28,63 \text{ кДж/моль}.$$

Паровуглекислотна конверсія природного газу здійснюється по реакціям (1.3) – (1.5). Визначим енергетичні показники вуглекислотної стадії цього процесу конверсії:



Стандартний тепловий ефект реакції розраховується по (3.4) та складає:

$$\Delta H_{298}^0 = 247,28 \text{ кДж/моль}.$$

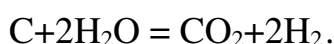
Зміна енергії Гіббса реакції, розрахована по (3.14) склала:

$$\Delta G_{298}^0 = 170,92 \text{ кДж/моль}.$$

3.3.2 Отримання водню шляхом газифікації вугілля

Процес газифікації вугілля визначається реакціями (1.6) – (1.8). Визначимо показники цих реакцій.

Реакція утворення водню:



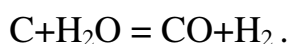
Стандартний тепловий ефект реакції розраховується по (3.4) та складає:

$$\Delta H_{298}^0 = 90,13 \text{ кДж/моль}.$$

Зміна енергії Гіббса реакції, розрахована по (3.14) склала:

$$\Delta G_{298}^0 = 62,84 \text{ кДж/моль}.$$

Реакція утворення водню та оксиду вуглецю:



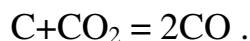
Стандартний тепловий ефект реакції розрахований по (3.4) склав:

$$\Delta H_{298}^0 = 131,30 \text{ кДж/моль}.$$

Зміна енергії Гіббса реакції, розрахована по (3.14) склала:

$$\Delta G_{298}^0 = 91,47 \text{ кДж/моль}.$$

Реакція вуглекислотної газифікації вуглецю:



Стандартний тепловий ефект реакції розрахований по (3.4) склав:

$$\Delta H_{298}^0 = 172.47 \text{ кДж/моль}.$$

Зміна енергії Гіббса реакції, розрахована по (3.14) склала:

$$\Delta G_{298}^0 = 120,10 \text{ кДж/моль}.$$

3.3.3 Вироблення водню з застосуванням термохімічних циклів

Як зазначено в підрозділі 2.3 існує понад 350 термохімічних циклів, за допомогою яких можливо отримувати водень. В таблиці 2.4 наведені основні термохімічні цикли, за допомогою яких отримують водень. Визначено значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій, застосованих у цих циклах.

Сірко- йодний термохімічний цикл

Стадії сірко-йодного циклу потребують рівень температур в широкому діапазоні 393- 1103 К. В таблиці 3.2 наведені розраховані по (3.4) та (3.13) значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій циклу.

Таблиця 3.2 – Значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса сірко- йодного термохімічного циклу

Стадія термохімічного процесу	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль
$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{Орід} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	106.24	87.97
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{Орід} + 0.5\text{O}_2$	232.30	152.84
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	-53.14	-3.56
$\text{H}_2\text{Орід} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	285.3	237.25
$\text{H}_2\text{Опара} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	241.82	228.61

Гібридний залізо-парогазовий цикл

Цей термохімічний цикл проходить у дві стадії при температурах 923-1123 К. В таблиці 3.3 наведені розраховані по (3.4) та (3.13) значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій циклу.

Таблиця 3.3 – Значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса гібридного залізо-парогазового циклу

Стадія термохімічного процесу	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль
Перша стадія:		
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{FeO}$	-23.18	-2.18
$3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	-80.33	-40.35
Друга стадія:		
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$	39.14	24.89
$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	-17.99	-13.24

Сульфідний термохімічний цикл

Цикл потребує двох рівнів температур: 673 К та 1053-1193 К. В таблиці 3.4 наведені розраховані по (3.4) та (3.13) значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій циклу.

Таблиця 3.4 – Значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса сульфідного термохімічного циклу

Стадія термохімічного процесу	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} + \text{SO}_3$	176.58	90.49
$\text{SO}_3 \rightarrow 0.5\text{O}_2 + \text{SO}_2$	98.9	70.99
$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$	-33.7	67.13
Підсумкова реакція: $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	241.82	228.61

Кадмієво-карбонатний цикл

Цикл потребує трьох рівнів температур : 393 К, 623 К та 1723 К. В таблиці 3.5 наведені розраховані по (3.4) та (3.13) значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій циклу.

Таблиця 3.5 – Значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса кадмієво-карбонатного термохімічного циклу

Стадія термохімічного процесу	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль
$\text{Cd} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdCO}_3 + \text{H}_2$	-	-
$\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO} + \text{CO}_2$	-	-
$\text{CdO} \rightarrow \text{Cd} + 0.5\text{O}_2$	259.0	229.3
Підсумкова реакція: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	241.82	228.61

Цикл цинк- оксид цинку

Цикл потребує двох рівнів температур: 700 К та 2300 К. В таблиці 3.6 наведені розраховані по (3.4) та (3.13) значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса для хімічних реакцій циклу.

Таблиця 3.6 – Значення стандартних теплових ефектів та енергій Гіббса термохімічного циклу цинк-оксид цинку

Стадія термохімічного процесу	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$	-108.78	-92.09
$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} + 0.5\text{O}_2$	350.6	320.7

З розглянутих термохімічних циклів отримання водню два останніх не можуть бути реалізовані за допомогою ВТГР, оскільки рівень температур окремих стадій значно перевищує температуру гелія на виході з реактора.

Тому буде визначена ефективність використання ВТГР для реалізації перших чотирьох термохімічних циклів отримання водню.

3.4 Критерії термодинамічної ефективності атомно-водневих установок з ВТГР

Для аналізу термодинамічної ефективності атомно-водневих установок з високотемпературним реактором необхідно визначити критерії ефективності. Складність визначення полягає в тому, що установки розподіляються на суто технологічні, схеми яких наведені на рисунках 2.1 , 2.3, 2.6 так ї енерготехнологічні або багатоцільові, схеми яких наведені на рисунках 2.2 , 2.4, 2.5.

Якщо для енергетичних процесів, під якими у даному випадку треба розуміти вироблення електричної, або електричної та теплової енергії, існують методи енергетичного аналізу, засновані на визначенні відносних (безрозмірних) критеріїв, які характеризують ефективність виробництва електричної та теплової енергії - термічний ККД, ККД теплової або атомної електростанції, ККД теплоелектроцентралі (ТЕЦ) по виробленню електроенергії та відпуску теплоти та інші, то для технологічних процесів ефективність визначається розмірними показниками, такими, як витрати енергії на виробництво одиниці технологічного продукту або питомими витратами сировини.

Критеріями ефективності енергетичних процесів неможливо оцінити ефективність технологічних процесів, а для багатоцільових енерготехнологічних установок порівняти ефективність енергетичних та технологічних процесів та визначити загальну ефективність установки.

Тому в роботі для дослідження енергетичної ефективності енерготехнологічних установок вибрано метод термодинамічного дослідження атомно-водневих енерготехнологічних установок з

високотемпературними реакторами, наведений у [50], який на єдиній основі визначає досконалість як енергетичних, так і технологічних процесів.

Оцінка термодинамічної ефективності установок визначалась по критеріям ефективності використання теплової енергії в енергетичних та технологічних процесах та ексергетичним критеріям.

3.4.1 Критерії ефективності використання теплоти

Термодинамічна ефективність атомно-водневих енерготехнологічних установок з ВТГР може визначатися витратою теплової енергії реактора на виробництво енергетичної та технологічної продукції. При цьому важливо обрати критерії, які б могли як ефективність окремо виробленого енергетичного та технологічного продукту, так і ефективність установки в цілому та давали змогу порівнювати ефективність вироблення різномірної продукції.

Загальним видом такого критерію ефективності використання теплоти є вираз, наведений в [50]:

$$\eta_i = \frac{Q_j^{\text{вик}}}{Q_j^{\text{витр}}} \quad (3.16)$$

Стосовно електроенергії та теплоти, відпущеної поза енерготехнологічною установкою, вираз (3.1) набуває вигляду відповідних ККД. Для технологічних процесів величиною $Q_j^{\text{вик}}$ доцільно виразити тепловий еквівалент виробництва того чи іншого виду продукції ($Q_j^{\text{екв}}$), а величиною $Q_j^{\text{витр}}$ - кількість теплоти, фактично витрачена в процесі:

$$\eta_i = \frac{Q_j^{\text{екв}}}{Q_j^{\text{витр}}} \quad (3.17)$$

Визначення теплового еквівалента виробництва технологічного продукту наведено в підрозділі 3.1.

Особливістю $Q_j^{\text{екв}}$ є те, що як хімічні, так і теплові процеси при виробництві технологічного продукту оборотними. Тобто кількість теплоти, що підводиться у оборотних процесах, визначається сумарним тепловим ефектом перебігу реакції при стехіометричному співвідношенні вхідних речовин. Процеси підігріву та охолодження вихідних речовин і продуктів реакцій також є оборотними, причому початкову температури вихідних речовин і кінцеву температуру продуктів реакції прийнято рівними температурі навколишнього середовища. Таким чином сумарна кількість теплоти, необхідна для виробництва технологічного продукту, виявляється незалежною від температури протікання реакції та визначається величиною теплового ефекту реакції при температурі навколишнього середовища.

Для визначення досконалості технологічного процесу тепловий еквівалент має таке ж значення, як ККД циклу Карно для визначення досконалості теплових процесів.

При виробництві водню за допомогою тепла ВТГР можуть послідовно протікати кілька видів реакцій з виробництвом проміжних продуктів або технологічних реагентів як шляхом конверсії органічних палив, так і при використанні термохімічних циклів. Ефективність технологічної частини атомно-водневої енерготехнологічної установки доцільно оцінити по теплоті, яка витрачається на отримання кінцевого продукту. При виробництві водню проміжним технологічним реагентом є синтез-газ, одержаний шляхом попередньої конверсії природного газу або газифікації твердих і реформінгу рідких палив. Корисно-використану кількість теплоти в цьому випадку доцільно оцінити за стандартним тепловим ефектом сумарних реакцій та теплотою згоряння вхідної сировини (органічного палива), тим самим можна визначити ефективність енерготехнологічної установки в цілому.

Фактично витрачена теплота на виробництво відповідного виду продукції може бути визначена в кожному конкретному випадку за

величиною теплоти, відданої теплоносієм-гелієм у відповідному теплообміннику або технологічному устаткуванні:

$$Q_{pi} = G_{He} c_p^{He} (t_{вх}^{He} - t_{вих}^{He}) , \quad (3.18)$$

де Q_{pi} - теплота ВТГР, витрачена на виробництво i -того вида продукції;

G_{He} – витрата теплоносія-гелію;

c_p^{He} – ізобарна теплоємність гелію;

$t_{вх}^{He}, t_{вих}^{He}$ – відповідно температура гелію на вході та виході в теплообмінник чи технологічний апарат;

та по теплоті згоряння палива, використаного у якості технологічної сировини:

$$Q_{пал_i} = B_{пал} \cdot Q_H^p . \quad (3.19)$$

Якщо у технологічному процесі використовується водяний пар, наприклад у паровій конверсії природного газу або газифікації вугілля, то треба врахувати витрату теплоти на його отримання.

Критерій оцінки використання теплоти в одноцільовій атомно-водневій енерготехнологічній установці, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ або вугілля запишеться як:

$$\eta_T = \frac{G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{екв}}{Q_p + B \cdot Q_H^p} , \quad (3.20)$$

де G_{H_2} - продуктивність вироблення водню;

$Q_{H_2}^{екв}$ - тепловий еквівалент виробництва водню;

Q_p - теплова потужність ВТГР;

B – витрата технологічної сировини;

Q_H^p - нижча теплота згоряння сировини.

Критерій оцінки використання теплоти в двоцільовій атомно-водневій енерготехнологічній установці, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ або вугілля та виробляє водень та електроенергію:

$$\eta_T = \frac{E + G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{екв}}{Q_p + B \cdot Q_H^p}, \quad (3.21)$$

де E – електрична потужність.

Ефективність використання теплоти для вироблення електроенергії багатоцільовою установкою визначається як:

$$\eta_T = \frac{E}{Q_p^e}, \quad (3.22)$$

де Q_p^e – теплова потужність ВТГР, витрачена на виробництво електроенергії.

Ефективність використання теплоти для вироблення водню двоцільовою установкою визначається як:

$$\eta_T = \frac{G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{екв}}{Q_p^{техн} + B \cdot Q_H^p}, \quad (3.23)$$

де $Q_p^{техн}$ – теплова потужність ВТГР, витрачена на виробництво водню.

Критерії ефективності використання теплоти для атомно-водневих установок, в яких застосовуються термохімічні цикли або високотемпературний електроліз води мають аналогічний вигляд з урахуванням того, що в установках цього типу відсутня технологічна сировина.

Для одноцільових установок критерій використання теплоти з застосуванням термохімічних циклів запишеться як:

$$\eta_T = \frac{G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{екв}}{Q_p}. \quad (3.24)$$

Критерій оцінки використання теплоти в двоцільових станках, виробляючій водень з застосуванням термохімічних циклів та електроенергію:

$$\eta_T = \frac{E + G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_p}, \quad (3.25)$$

при цьому ефективність використання теплоти для вироблення електроенергії двоцільовою установкою визначається по (3.22), а ефективність використання теплоти для вироблення водню як:

$$\eta_T = \frac{G_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_p^{\text{техн}}}. \quad (3.26)$$

3.4.2 Ексергетичні критерії ефективності

Наведені критерії дозволяють лише кількісно оцінити використання енергії високотемпературного реактора для виробництва водню або водню та електроенергії. У той же час якість теплоти, що використовується при виробництві тієї продукції, виявляється різною.

Для визначення досконалості використання теплової енергії паралельно з системою кількісної оцінки ступеню використання теплоти при аналізі термодинамічної ефективності енерготехнологічних установок доцільно використовувати систему ексергетичних критеріїв, які оцінюють якість витраченої теплоти при виробництві технологічного продукту.

Введене поняття ексергетичного еквіваленту виробництва технологічної продукції $E_j^{\text{екв}}$ (див. підрозділ 3.2) дозволяє розробити критерії, які визначають ексергетичну досконалість перетворення енергії в енерготехнологічних установках.

Ексергетичний критерій досконалості в одноцільовій атомно-водневій енерготехнологічній установці, використовуючий у якості технологічної сировини природний газ або вугілля запишеться як:

$$\eta_e = \frac{G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{екв}}{E_p + B \cdot Q_H^p}, \quad (3.27)$$

де $E_p = Q_p - T_0 \Delta S$ – ексергія теплоти, виробленої ВТГР;

ΔS – зміна ентропії теплоносія.

Есергетичний критерій досконалості вироблення водню та електроенергії двоцільовою атомно-водневою енерготехнологічною установкою, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ або вугілля :

$$\eta_e = \frac{E + G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{екв}}{E_p + B \cdot Q_H^p}. \quad (3.28)$$

Есергетичний критерій досконалості вироблення водню двоцільовою установкою визначається як:

$$\eta_e^{техн} = \frac{G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{екв}}{E_p^{техн} + B \cdot Q_H^p}. \quad (3.29)$$

де $E_p^{техн} = Q_p^{техн} - T_0 \Delta S$ - ексергія теплоти ВТГР, витраченої на забезпечення технологічного процесу.

Есергетичний критерій досконалості вироблення електроенергії двоцільовою установкою визначається як:

$$\eta_e^E = \frac{E}{E_p^e}, \quad (3.30)$$

де E_p^e - ексергія теплоти ВТГР, витраченої на вироблення електроенергії.

Ексергетичні критерії для атомно-водневих установок, в яких застосовуються термохімічні цикли або високотемпературний електроліз води мають аналогічний вигляд з урахуванням того, що в установках цього типу відсутня технологічна сировина.

Для одноцільових установок ексергетичний критерій запишеться як:

$$\eta_e = \frac{G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}}}{E_p}. \quad (3.31)$$

Ексергетичний критерій для двоцільових становах, виробляючій водень з застосуванням термохімічних циклів та електроенергію:

$$\eta_e = \frac{E + G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}}}{E_p}, \quad (3.32)$$

при цьому ексергетичний критерій досконалості для вироблення електроенергії двоцільовою установкою визначається по (3.30), а ексергетичний критерій для вироблення водню як:

$$\eta_e = \frac{G_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}}}{E_p^{\text{техн}}}. \quad (3.33)$$

Критерії ефективності використання теплоти атомно-водневими установками (3.20) – (3.26) та ексергетичні критерії досконалості (3.27) – (3.33) будуть використані у наступному розділі роботи для визначення термодинамічної ефективності атомно-водневих енерготехнологічних установок та проведення порівняльного аналізу.

У [50] ексергія, яка підводиться від реактора визначається за класичною формулою:

$$E_p = Q_p - T_0 \Delta S,$$

де ΔS – зміна ентропії теплоносія.

Однак, цей вираз визначає ексергію *теплоти*, виробленої ВТГР.

На наш погляд при розрахунку ексергетичних показників слід використовувати витрати первинної енергії, тобто в даному випадку – ядерної енергії, яка є безентропійною [52] та численно дорівнює тепловій енергії, яка вироблена реактором.

Висновки до розділу 3

1. Проведено розрахунки енергетичних показників хімічних реакцій в технологіях отримання водню за допомогою високотемпературних реакторів.
2. Визначено метод термодинамічного дослідження та термодинамічні критерії, які на єдиній енергетичній основі оцінюють енергетичну досконалість технологічних процесів атомно-водневих установок.
3. При розрахунку ексергетичних показників досконалості запропоновано використовувати витрати первинної енергії – ядерної енергії ВТГР, яка є безентропійною та численно дорівнює тепловій енергії, яка вироблена реактором.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ АТОМНО-ВОДНЕВИХ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНИХ УСТАНОВОК З ВТГР

У першому та другому розділах роботи були визначені основні сучасні технології вироблення водню та можливості використання високотемпературних газоохолоджуваних реакторів у відповідних технологічних процесах. На основі досвіду експлуатації ВТГР обґрунтовано параметри, які є вхідними даними для дослідження енергетичної ефективності використання ВТГР у технологіях вироблення водню (див. підрозділ 2.3).

Розробка атомно-водневих енерготехнологічних установок з ВТГР включає вирішення низки науково-технічних проблем, серед яких можна виділити розробку та удосконалення технологічних схем та пов'язаною з нею проблемою підвищення технологічної ефективності установок, без розв'язання яких неможливо створення конкурентоспроможних атомних енерготехнологічних установок.

На цьому етапі досліджень необхідно розробити принципові теплові (технологічні) схеми установок, визначити параметри – рівень температур у вузлових точках схем; тиск та температури процесів реформінгу органічної сировини; співвідношення технологічних агентів; розподіл витрат теплоносія тощо.

Дослідження енергетичної ефективності атомно-водневих установок проводилось за методом термодинамічного аналізу енерготехнологічних установок, запропонованим В. Дубковським [50],[59], наведеним у третьому розділі роботи з визначенням показників теплової та ексергетичної досконалості.

4.1. Вироблення водню шляхом конверсії природного газу

Метою досліджень є створення та обґрунтування енергетичної ефективності технологічних схем атомно-водневих енерготехнологічних установок з ВТГР, в яких теплова енергія, вироблена високотемпературним реактором застосовується тільки для забезпечення тільки вироблення водню, або для вироблення водню та електричної енергії, а технологічною сировиною є природний газ.

При застосуванні ВТГР для конверсії органічних палив – природного газу або вугілля мінімальний необхідний температурний рівень для забезпечення технологічних процесів складає 750-850 °С для каталітичної пароводяної або паровуглекислотної конверсії природного газу [5], [47], та 800-900 °С для пароводяної газифікації вугілля [1],[35],[50],[61], [67-68].

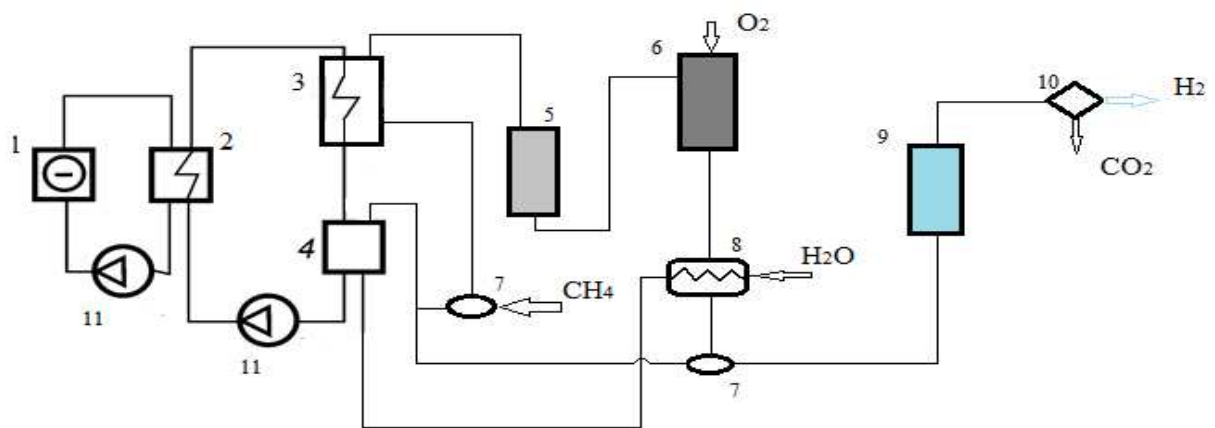
Проведено термодинамічне дослідження атомно-водневих енерготехнологічних установок з використанням у якості технологічної сировини природного газу.

4.1.1 Розрахункові технологічні схеми

На рисунку 4.1 наведена розрахункова технологічна схема одноцільової атомно-водневої установки, призначеної для конверсії природного газу.

Гелій після підігріву в реакторі направляється до теплообмінника промконтур 2, де нагріває гелій другого контуру. Гелій другого контуру направляється в високотемпературний теплообмінник, де забезпечує підігрів паро-метанової суміші, після чого направляється у технологічний парогенератор, де генерується водяна пара для конверсії метану. Підігріта до температури конверсії паро-метанова суміш направляється у першу ступінь конвертора, де здійснюється ~ 70 % конверсії, після чого подається у другу ступінь конвертора - шахтний конвертор метану 6, куди також додається

повітря для здійснення реакції остаточної конверсії метану. Конвертований газ після другої ступені конверсії направляється у котел-утилізатор 8, де нагріває воду перед її подачею у технологічний парогенератор 4. Далі конвертований газ змішується з водяною парою та направляється в доконвертор CO 9, де проходить автотермічна реакція доконверсії оксиду вуглецю. З конвертованого газу видаляється CO_2 у системі очищення конвертованого газу 10. Кількість метану у конвертованому газі складає незначний відсоток, тому очищення синтез-газу від метану проводиться тільки у разі високих вимог до його чистоти.



1-ВТГР; 2- теплообмінник промконтур; 3 – високотемпературний теплообмінник; 4 – технологічний парогенератор; 5- перша ступінь конвертора метану; 6- друга ступінь конвертора метану; 7- змішувачі; 8- котел-утилізатор; 9-доконвертор CO; 10 – очищення конвертованого газу від CO_2 ; 11 – гелієві газодувки.

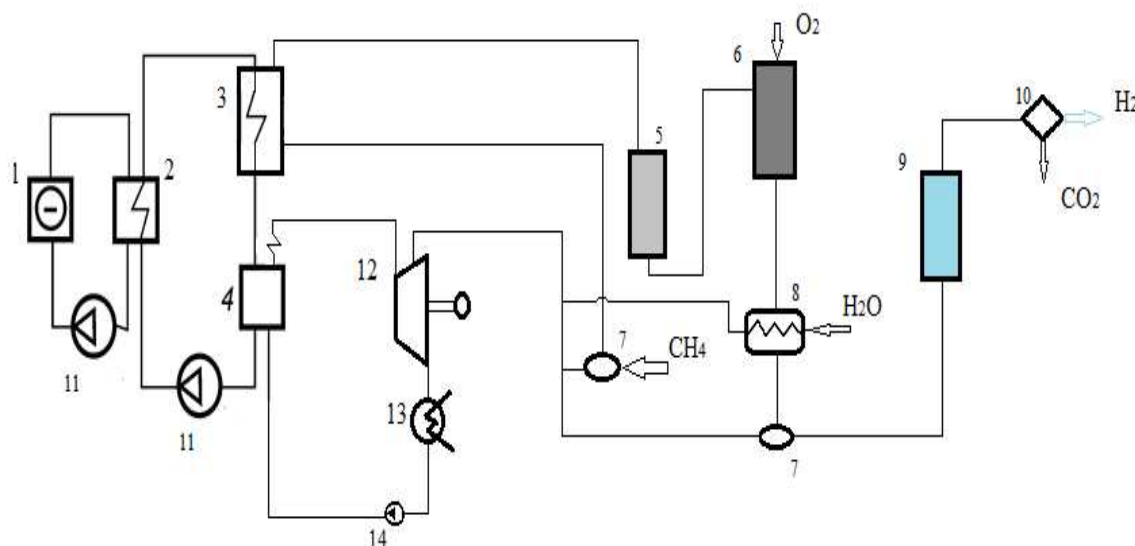
Рисунок 4.1 – Розрахункова технологічна схема одноцільової атомно-водневої установки, з конверсією природного газу

На рисунку 4.2 наведена розрахункова технологічна схема двоцільової атомно-водневої установки, призначеної для конверсії природного газу та вироблення електроенергії.

Установка складається з технологічної та енергетичної частини. На відміну від одноцільової установки технологічна пара для процесу конверсії отримується від відборів паротурбінної установки та пари, виробленої у котлі-утилізаторі. Тип та параметри паротурбінної установки повинні бути

такими, щоб задовільнити потреби технологічної частини установки у технологічній парі.

Розподіл енергії теплоносія ВТГР між технологічною та енергетичною частинами визначається температурою гелію на виході з конвертора метану.



1-ВТГР; 2- теплообмінник промконтур; 3 – високотемпературний теплообмінник; 4 – технологічний парогенератор; 5- перша ступінь конвертора метану; 6- друга ступінь конвертора метану; 7- змішувачі; 8- котел-утилізатор; 9-доконвертор СО; 10 – очищення конвертованого газу від CO_2 ; 11 – гелієві газодувки; 12 – парова турбіна з електрогенератором; 13 – конденсатор турбіни; 14- конденсатний насос.

Рисунок 4.2 - Розрахункова технологічна схема двоцільової атомно-водневої установки з конверсією природного газу

4.1.2 Визначення параметрів та показників енергетичної ефективності атомно-водневих установок з конверсією природного газу

Для визначення кількості виробленої продукції та показників енергетичної ефективності були прийняті наступні вхідні параметри. Теплова потужність ВТГР - 3000 МВт, температура гелію на виході з реактора - $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, тиск гелію на вході в реактор 5.0 МПа. Температура гелію перед газодувкою реактора - $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура гелію на виході з

теплообмінника проміжного контуру – 900 °С, тиск гелію у промконтурі – 5.5 МПа, температура гелію перед газодувкою промконтуру – 300 °С.

Кількість оксиду вуглецю, необхідної водяної пари та виробленого водню в залежності від кількості конвертованого природного газу визначалась по стехіометричним реакціям (1.1) –(1.2).

Методика та результати розрахунку одноцільової атомно-водневої установки з конверсією природного газу

Теплова потужність високотемпературного теплообмінника (ВТТ):

$$Q^{ВТТ} = G_{He} c_p^{He} (t_{He}^{вх} - t_{He}^{вих}), \quad (4.1)$$

де G_{He} - витрата теплоносія-гелію;

$t_{He}^{вх}, t_{He}^{вих}$ – температури гелію відповідно на вході та виході з ВТТ.

Енергетичний баланс ВТТ:

$$Q^{ВТТ} = M_{CH_4}^{I_{ст}} \cdot \Delta H_T + Q_{під}, \quad (4.2)$$

де

$$Q_{під} = M_{CH_4} C_p^{CH_4} (t_{конв}^{I_{ст}} - t_{вх}^{CH_4}) + M_{H_2O} (i_{t_{конв}} - i_{п}). \quad (4.3)$$

де M_{CH_4} – кількість конвертованого метану;

$M_{CH_4}^{I_{ст}}$ – кількість метану, конвертованого у першій ступені конвертора;

ΔH_T - тепловий ефект реакції конверсії;

$t_{конв}^{I_{ст}}$ – температура першої стадії конверсії;

$t_{вх}^{CH_4}$ – температура метану на вході в змішувач;

M_{H_2O} – кількість технологічної пари, потрібної для забезпечення конверсії метану та доконверсії оксиду вуглецю;

$i_{t_{конв}}$ – ентальпія технологічної пари при температурі конверсії у першій стадії;

$i_{\text{п}}$ – ентальпія технологічної пари на виході з технологічного парогенератора.

Необхідна теплова потужність технологічного парогенератора визначалась як:

$$Q_{\text{пг}} = M_{\text{H}_2\text{O}}(i_{\text{п}} - i_{\text{вх}}^{\text{пг}}), \quad (4.4)$$

де $i_{\text{вх}}^{\text{пг}}$ – ентальпія технологічної пари на виході з котла-утилізатора.

Теплова потужність котла-утилізатора визначалась як:

$$Q^{\text{к-у}} = (M_{\text{H}_2} \cdot C_p^{\text{H}_2} + M_{\text{CO}} \cdot C_p^{\text{CO}})(t_{\text{конв}}^{\text{II}} - t_{\text{докон}}^{\text{CO}}), \quad (4.5)$$

де M_{H_2} , M_{CO} – відповідно кількість водню та оксиду вуглецю у продуктах конверсії;

$C_p^{\text{H}_2}$, C_p^{CO} – теплоємність відповідно водню та оксиду вуглецю;

$t_{\text{конв}}^{\text{II}}$ – температура другої стадії конверсії;

$t_{\text{докон}}^{\text{CO}}$ – температура процесу доконверсії оксиду вуглецю.

Ентальпію технологічної пари на виході з котла-утилізатора знаходимо з рівняння теплового балансу котла-утилізатора:

$$Q^{\text{к-у}} = M_{\text{H}_2\text{O}}(i_{\text{вх}}^{\text{пг}} - i_{\text{в}}), \quad (4.6)$$

де $i_{\text{в}}$ – ентальпія технологічної води на вході в котел-утилізатор.

Кількість метану, необхідна для забезпечення ендотермічної реакції конверсії у другій ступені конверсії:

$$M_{\text{CH}_4}^{\text{згор}} = \frac{Q_{\text{конв}}^{\text{II}}}{Q_{\text{н}}^{\text{р}}}, \quad (4.7)$$

$$Q_{\text{конв}}^{\text{II}} = M_{\text{CH}_4}^{\text{II ст}} \cdot \Delta H_{\text{T}}. \quad (4.8)$$

де $Q_{\text{конв}}^{\text{II}}$ – кількість теплоти для забезпечення конверсії у другій стадії;

$M_{\text{CH}_4}^{\text{II ст}}$ – кількість метану, конвертованого у другій ступені конвертора;

$Q_{\text{н}}^{\text{р}}$ – теплота згоряння метану.

Ефективність використання теплоти установкою:

$$\eta = \frac{M_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_p + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p}, \quad (4.9)$$

де M_{H_2} – кількість отриманого водню;

$\Delta H_{\text{згор}}^0$ – стандартна теплота згоряння водню;

$M_{CH_4}^{\text{заг}}$ – загальна кількість витраченого метану;

$Q_{H_2}^{\text{екв}}$ – тепловий еквівалент виробництва водню, який для водню дорівнює стандартній теплоті його згоряння (див. 3.1).

При визначенні ексергетичної досконалості АЕТУ в [50] пропонується оцінювати ексергію ядерного реактора як ексергію теплоти, виробленою реактором - (3.27) - (3.33). З урахуванням зазначеної у третьому розділі роботи того факту, що при розрахунку ексергетичних показників слід використовувати витрати первинної енергії, тобто в даному випадку – ядерної енергії, яка є безентропійною [52] та численно дорівнює тепловій енергії, виробленої реактором, при розрахунку показників ексергетичної досконалості підведена ексергія приймалась рівною первинній енергії, а саме ядерній енергії, яка численно дорівнює тепловій енергії теплоносія.

Тому ексергетична досконалість вироблення водню установкою визначається як:

$$\eta^e = \frac{M_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_p + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p}, \quad (4.10)$$

де $E_{H_2}^{\text{екв}}$ – ексергетичний еквівалент виробництва водню.

В таблиці 4.1 наведені результати розрахунку параметрів та показників одноцільової атомно-водневої установки, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ.

Розрахунки проводились ітераційним методом, оскільки потужність технологічного парогенератора залежить як від потужності ВТТ, так і від

параметрів технологічної пари, яка поступає в парогенератор з котла – утилізатора. Тепловий розрахунок котла-утилізатора показав, що його потужність дозволяє визначену для здійснення конверсії кількість технологічної води перетворити в водяний пар і, таким чином у парогенераторі фактично відбувається підігрів технологічної пари. Параметри технологічної пари становлять $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиск $p=2\text{ МПа}$. Температура гелію на виході з ВТТ – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура доконверсії оксиду вуглецю прийнята $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ [62].

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку параметрів та показників одноцільової атомно-водневої установки, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ.

Показник	Значення	Показник	Значення
1	2	3	4
Теплова потужність високотемпературного теплообмінника, $Q^{ВТТ}$, МВт	2509.7	Температура II стадії конверсії, $t_{\text{конв}}^{II\text{ст}}$, $^{\circ}\text{C}$	1000
Теплота підігріву пари та метану у ВТТ, $Q_{\text{під}}$, МВт	776.8	Кількість теплоти для забезпечення конверсії у другій ступені конвертора, $Q_{\text{конв}}^{II}$, МВт	742,7
Теплота I стадії конверсії, $M_{\text{CH}_4}^{I\text{ст}} \cdot \Delta H_T$, МВт	1732,9	Кількість метану, конвертованого у другій ступні конвертора, $M_{\text{CH}_4}^{II\text{ст}}$, кмоль/с	3,6
Теплова потужність парогенератора, $Q_{\text{ПГ}}$, МВт	503,7	Загальна кількість конвертованого метану, $M_{\text{CH}_4}^{\text{конв}}$, кмоль/с	12.0
Теплова потужність котла-утилізатора, $Q^{K-у}$, МВт	816,6	Кількість метану, необхідна для забезпечення реакції конверсії у другій ступені конверсії, $M_{\text{CH}_4}^{\text{згор}}$, кмоль/с	1,055
Температура першої стадії конверсії, $t_{\text{конв}}^{I\text{ст}}$, $^{\circ}\text{C}$	800	Загальна кількість витраченого метану $M_{\text{CH}_4}^{\text{заг}}$, кмоль/с	13.055

Кількість метану, конвертованого у першій ступені конвертора, $M_{CH_4}^{I_{ст}}$, кмоль/с	8,4	Кількість отриманого водню, M_{H_2} , кмоль/с	48,0
---	-----	---	------

Ефективність використання теплоти в установці:

$$\eta = 0.9531.$$

Ексергетична досконалість вироблення водню установкою:

$$\eta^e = 0.9007.$$

Методика розрахунку двоцільової атомно-водневої установки з конверсією природного газу

Теплова потужність високотемпературного теплообмінника визначається по (4.1). Температура гелію на виході з ВТТ $t_{ВХ}^{ВТТ} = 700$ °С для можливості вироблення парогенератором перегрітої пари 560 °С. Теплова потужність парогенератора $Q_{ПГ}$ визначалась як різниця між тепловими потужностями реактора та високотемпературного теплообмінника.

Кількість метану, конвертованого у першій ступені конвертора визначається з енергетичного балансу ВТТ (рівняння 4.2). Кількість теплоти, необхідної для підігріву метану та пари до температури конверсії у першій ступені конвертора:

$$Q_{під} = M_{CH_4} C_p^{CH_4} (t_{конв}^{I_{ст}} - t_{вх}^{CH_4}) + M_{H_2O} (i_{t_{конв}} - i_{п}^{доб}), \quad (4.11)$$

де $i_{п}^{доб}$ – ентальпія пари з добору турбіни.

Теплова потужність котла-утилізатора розрахована по (4.5).

Кількість технологічної пари, яка виробляється в котлі-утилізаторі ($G_{пара}^{к-у}$) визначалась з рівняння:

$$Q^{к-у} = G_{пари}^{к-у} (i_{пари}^{техн} - i_{в}), \quad (4.12)$$

де $i_{пари}^{техн}$ – ентальпія технологічної пари.

Кількість пари з добору турбіни для забезпечення процесу конверсії ($G^{\text{техн.доб}}$) визначалась як різниця між необхідною кількістю пари для процесу конверсії та $G_{\text{пари}}^{\text{к-у}}$.

Кількість метану, необхідна для забезпечення ендотермічної реакції конверсії у другій ступені конверсії розраховувалась по (4.7).

В енергетичній частині використовувались параметри та показники парової турбіни ТЕС К-800-240 з температурою гострої пари 560 °С.

Електрична потужність турбіни :

$$N_{\text{е}}^{\text{нетто}} = Q_{\text{ПГ}} \eta_T - \Delta N_T, \quad (4.13)$$

де η_T - ККД турбоустановки.

Зниження електричної потужності турбіни за рахунок технологічного добору :

$$\Delta N_T = G^{\text{техн.доб}} (i_{\text{пари}}^{\text{техн}} - i_{\text{вих}}) \eta_{oi}, \quad (4.14)$$

де $i_{\text{вих}}$ - ентальпія пари на виході з турбіни,

η_{oi} – внутрішній відносний ККД турбіни.

В таблиці 4.2 наведені результати розрахунку параметрів та показників двоцільової атомно-водневої установки, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ.

Таблиця 4.2 – Результати розрахунку параметрів та показників технологічної частини двоцільової атомно-водневої установки, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ

Показник	Значення	Показник	Значення
1	2	3	4
Теплова потужність високотемпературного теплообмінника, Q^{BT} , МВт	1000	Температура II стадії конверсії, $t_{\text{конв}}^{\text{II ст}}$, °С	1000
Теплота підігріву пари та метану у ВТТ, $Q_{\text{під}}$, МВт	309,4	Кількість теплоти для забезпечення конверсії у другій ступені	296,37

		конвертора, $Q_{\text{конв}}^{\text{II}}$, МВт	
Теплота I стадії конверсії, $M_{\text{CH}_4}^{\text{I ст}} \cdot \Delta H_T$, МВт	690,56	Кількість метану, конвертованого у другій ступні конвертора, $M_{\text{CH}_4}^{\text{II ст}}$, кмоль/с	1,435
Теплова потужність парогенератора, $Q_{\text{ПГ}}$, МВт	2000	Загальна кількість конвертованого метану, $M_{\text{CH}_4}^{\text{конв}}$, кмоль/с	4.784

Продовження таблиці 4.2 – Результати розрахунку параметрів та показників технологічної частини двоцільової атомно-водневої установки, яка використовує у якості технологічної сировини природний газ

Показник	Значення	Показник	Значення
1	2	3	4
Теплова потужність котла-утилізатора, Q^{K-y} , МВт	369,5	Кількість метану, необхідна для забезпечення реакції конверсії у другій ступені конверсії, $M_{\text{CH}_4}^{\text{згор}}$, кмоль/с	0,4210
Температура першої стадії конверсії, $t_{\text{конв}}^{\text{I ст}}$, °С	800	Загальна кількість витраченого метану $M_{\text{CH}_4}^{\text{заг}}$, кмоль/с	5.2050
Кількість метану, конвертованого у першій ступені конвертора, $M_{\text{CH}_4}^{\text{I ст}}$, кмоль/с	3,349	Кількість отриманого водню, M_{H_2} , кмоль/с	19,186
Зниження потужності турбіни за рахунок відбору пари на конверсію, ΔN_T , МВт	36.66	Електрична потужність, $N_{\text{е}}^{\text{нетто}}$, МВт	803,34

Розрахунок показників ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості установки.

Показник ефективності використання теплоти установкою:

$$\eta_T^{\text{уст}} = \frac{M_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{\text{екв}} + N}{Q_p + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p} = 0,8172. \quad (4.15)$$

Показник ефективності використання теплоти в технологічній частині установки:

$$\eta_T^{\text{техн}} = \frac{M_{H_2} \cdot Q_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_{\text{втт}} + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p + Q^{\text{відб}}} = 0,9684. \quad (4.16)$$

Показники ексергетичної досконалості.

Показник ексергетичної досконалості установки:

$$\eta_e^{\text{уст}} = \frac{M_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}} + N}{Q_p + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p} = 0,7792. \quad (4.17)$$

Показник ексергетичної досконалості технологічної частини установки:

$$\eta_e^{\text{техн}} = \frac{M_{H_2} \cdot E_{H_2}^{\text{екв}}}{Q_{\text{втт}} + M_{CH_4}^{\text{заг}} \cdot Q_H^p + E^{\text{відб}}} = 0,9309. \quad (4.18)$$

$$E^{\text{відб}} = Q^{\text{відб}} - T_0 (s^{\text{отб}} - s_0) G^{\text{техн.доб}},$$

де $s^{\text{отб}}$ – ентропія відборної пари на конверсію.

Відповідні показники для енергетичної частини становлять:

$$\eta_T^e = 0.42 \text{ та } \eta_e^e = 0.6504.$$

В таблиці 4.3 наведено результати розрахунків двоцільової атомно-водневої установки для різних значень температури виходу гелію з високотемпературного теплообмінника.

Розподіл енергії ВТГР між технологічною та енергетичною частинами установки визначається температурою гелію на виході з високотемпературного теплообмінника - $t_{\text{вих}}^{\text{ВТТ}}$.

Таблиця 4.3 – Результати розрахунків двоцільової атомно-водневої установки

ПАРАМЕТР	Температура виходу гелію з високотемпературного теплообмінника, $t_{\text{вих}}^{\text{ВТТ}}$, °C			
1	2	3	4	5
	600	650	700	750
$Q^{\text{ВТТ}}$, МВт	1500	1250	1000	750
$Q_{\text{ПГ}}$, МВт	1500	1750	2000	2250
$Q_{\text{під}}$, МВт	464.3	386.2	309,4	232.1
$Q^{\text{к-у}}$, МВт	523.8	495.6	396.5	297.3
$M_{\text{CH}_4}^{\text{конв}}$, кмоль/с	7.176	5.980	4.784	3.588
$M_{\text{CH}_4}^{\text{Iст}}$, кмоль/с	5.023	4.186	3.349	2.512
$M_{\text{CH}_4}^{\text{IIст}}$, кмоль/с	2.153	1.794	1.435	1.076
$M_{\text{CH}_4}^{\text{згор}}$, кмоль/с	0.6306	0.5244	0.4210	0.3153
$M_{\text{CH}_4}^{\text{заг}}$, кмоль/с	7.8066	6.5044	5.2050	3.9033
M_{H_2} , кмоль/с	28.704	23.921	19.186	14.352
$G_{\text{пара}}^{\text{к-у}}$, кг/с	171.6	162.3	129.8	97.4
$G^{\text{техн.доб}}$, кг/с	86.74	52.98	42.40	31.77
$M_{\text{H}_2\text{O}}$, кмоль/с	14.352	11.960	9.586	7.176
N, МВт	630	735	840	945
$\eta_T^{\text{уст}}$	0.8114	0.7997	0.7602	0.7177
$\eta_T^{\text{техн}}$	0.8850	0.8751	0.8771	0.8749
$\eta_e^{\text{уст}}$	0.7703	0.7511	0.7248	0.6861
$\eta_e^{\text{техн}}$	0.8367	0.8398	0.8417	0.8396

На рисунку 4.3 наведено залежність показників ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості від $t_{\text{вих}}^{\text{ВТТ}}$.

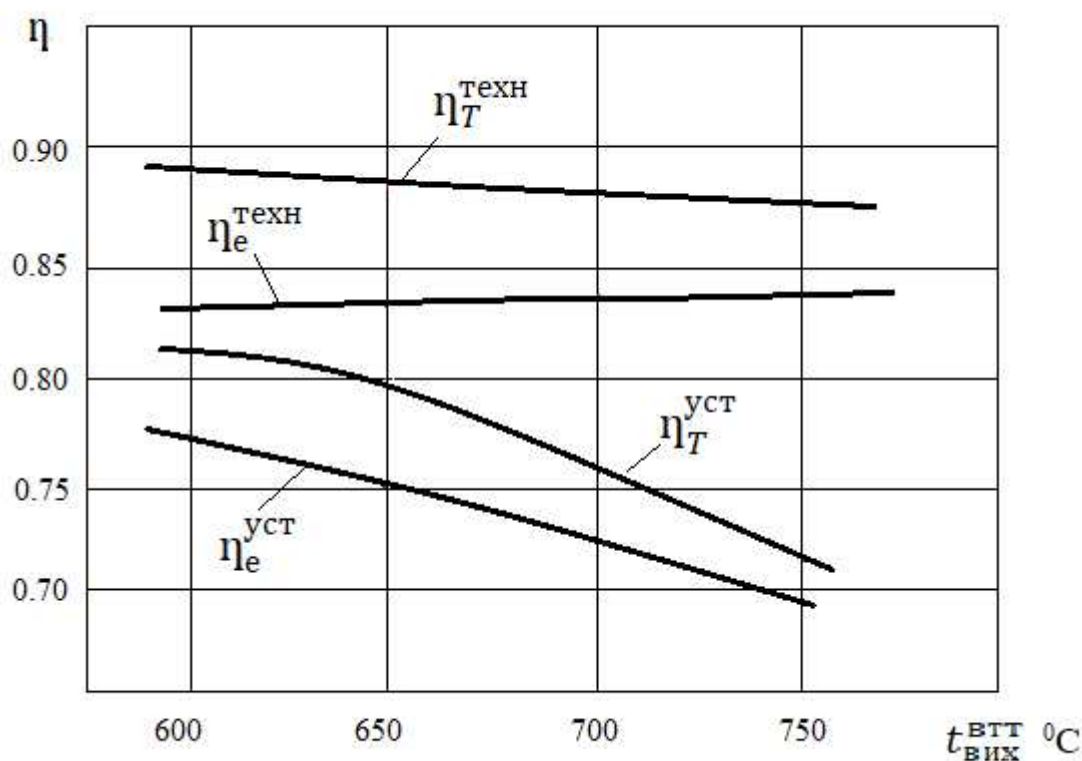


Рисунок 4.3 - Залежність показників ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості від температури гелію на виході з високотемпературного теплообмінника

Показники використання теплоти та ексергетичної досконалості технологічного процесу двоцільової атомно-водневої установки значно перевищують відповідні показники енергетичної частини. Це визначається відповідно до Другого початку термодинаміки необхідністю холодного джерела для будь-якого теплового двигуна.

4.2 Вироблення водню з застосуванням термохімічних циклів

Термохімічний цикл — це процес, що складається з серії термічно керованих хімічних реакцій, у яких вода розкладається на водень і кисень при помірних температурах. Підтримуючі проміжні хімічні сполуки

використовуються для виконання послідовності хімічних і фізичних процесів, регенеруються і переробляються в середині системи, а в ідеалі повністю залишаються в установці. Єдиною вхідною речовиною є вода. Термічний потенціал для забезпечення багатьох термохімічних циклів відповідає температурним параметрам ВТГР.

Одним з термохімічних циклів, для якого необхідні температури хімічних реакцій оптимально співпадають з температурним потенціалом, який забезпечує високотемпературний реактор є сірко-йодний термохімічний цикл вироблення водню [31], [63]. Цикл складається з трьох стадій, хімічні реакції та параметри яких наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Стадії сірко-йодного термохімічного циклу вироблення водню

Стадія	Хімічна реакція	Температура, °C
Перша	$I_{2\text{рід}} + SO_{2\text{г}} + 2H_{2\text{Орід}} \rightarrow 2HI_{\text{рід}} + H_{2\text{SO}_{4\text{рід}}}$ $2HI_{\text{рід}} \rightarrow 2HI_{\text{г}}$ Рециркуляція: 14 молів H_2O та 8 молів I_2 на 1 моль H_2 [63]	120 230
Друга	$H_{2\text{SO}_{4\text{рід}}} \rightarrow H_{2\text{SO}_{4\text{г}}}$ $H_{2\text{SO}_{4\text{г}}} \rightarrow SO_{3\text{г}} + H_{2\text{Ог}}$ $SO_{3\text{г}} \rightarrow SO_{2\text{г}} + 0.5O_2$	360 400 870
Третя	$2HI_{\text{г}} \rightarrow H_2 + I_{2\text{рід}}$	330

Стандарті теплові ефекти реакцій наведені в таблиці 2.4.

На рисунку 4.4 показано схему термохімічного сірко-йодного циклу.

Перша стадія термохімічного циклу протікає екзотермічно ($\Delta H_0 = -40.4$ кДж/(моль К). Друга та третя стадії циклу протікають ендотермічно. Стандарті теплові ефекти цих стадій становлять відповідно 228.6 кДж/(моль К) та 10.8 кДж/(моль К).

Забезпечення протікання другої стадії циклу – розклад сірчаної кислоти потребує рівень температур 400-900 °C, третя стадія – розклад йодистого водню - 350 – 400 °C.

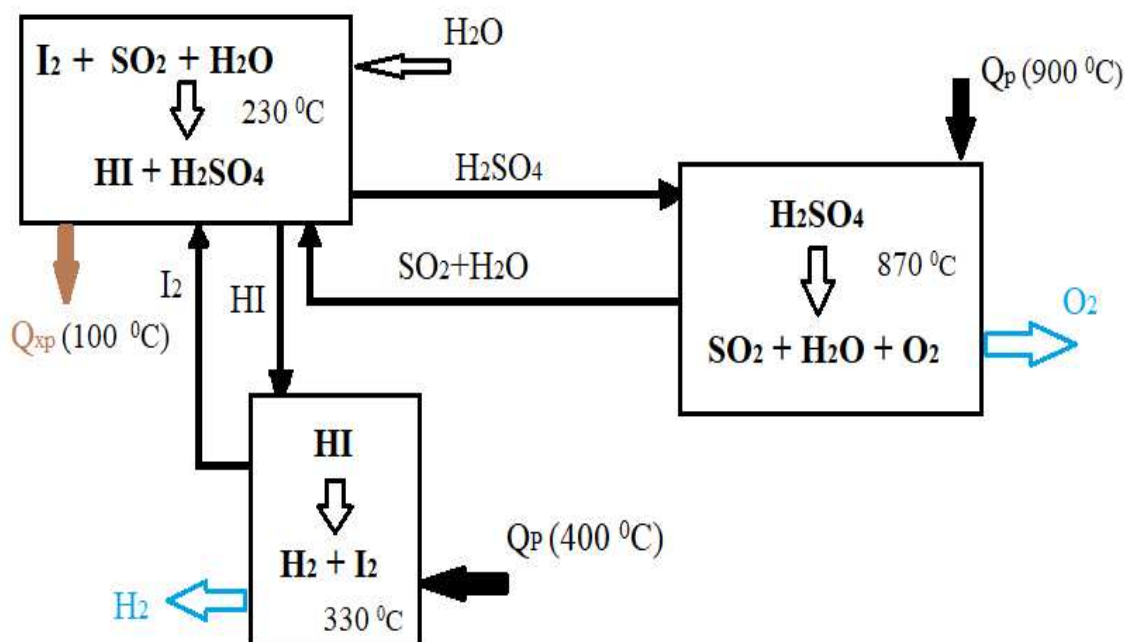
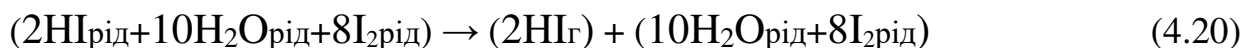


Рисунок 4.4 – Схема термохімічного сірко-йодного циклу

Необхідність значної надлишкової циркуляції речовин термохімічного циклу визначається константами рівноваги перетворення розкладу йодистого водню та триоксиду сірки. В [31] наведено залежність ступеню розкладу йодистого водню та триоксиду сірки (ϵ) від температури протікання хімічної реакції (рисунок 4.5).

За даними [63-65] визначені технологічні фази сірко-йодного термохімічного циклу. Цикл може бути розділений на сім технологічних фаз з урахуванням необхідної рециркуляції:



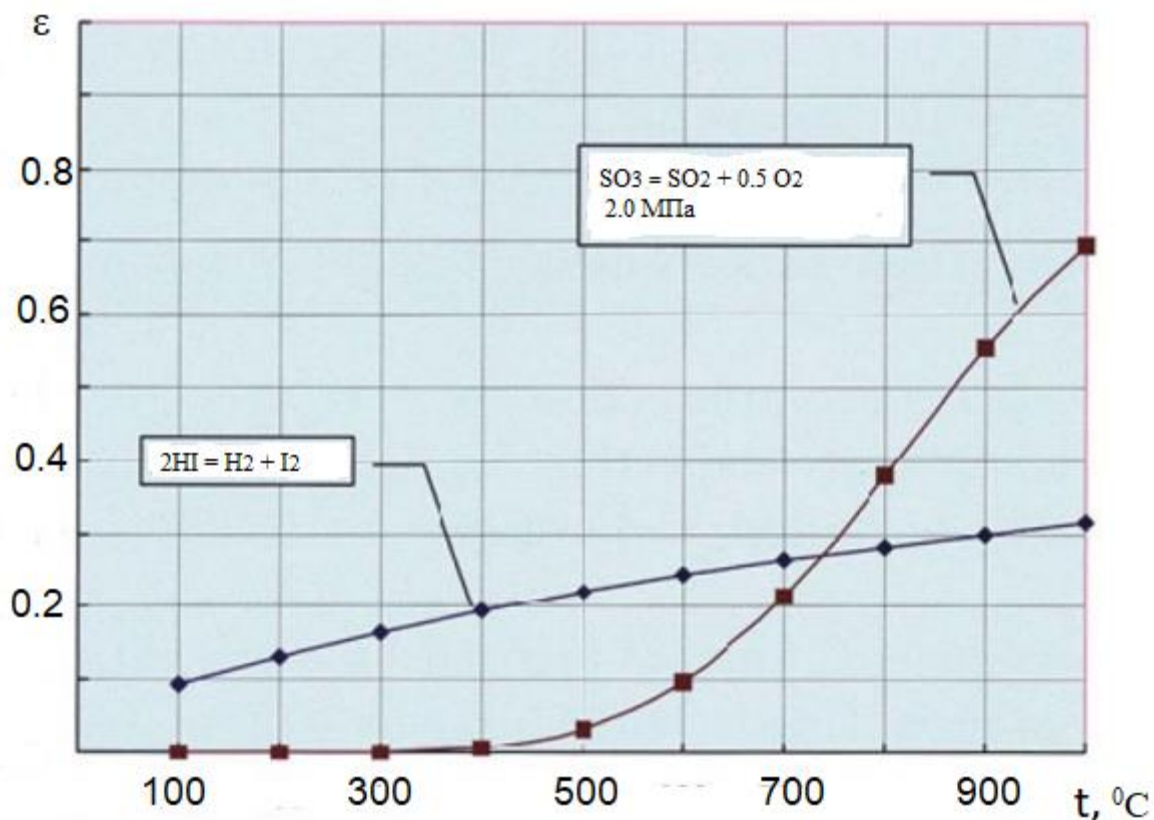


Рисунок 4.5 – Залежність ступеню розкладу йодистого водню та триоксиду сірки (ϵ) від температури протікання хімічної реакції

Фаза (4.19) є реакцією Бунзена. Вона протікає екзотермічно в рідкій фазі і призводить до утворення двох незмішуваних водно-кислотних фаз, складу яких зазначені в дужках. Фаза яка є сумішшю йодистого водню, йоду і води розкладається по (4.20) з випаровуванням йодистого водню, який потім розкладається по (4.21) на водень та рідкий йод. Фаза (4.22) є розділення H_2SO_4 та H_2O . Цей етап є найбільш енерговитратним через велику кількість молей води для випаровування. Досі для цього поділу пропонувалася лише дистиляція [65]. Реакції (4.24)–(4.25) протікають у газовій фазі та виробляють водяну пару, SO_2 та кисень.

Енергетичні витрати на виробництво водню складаються з витрат на ендотермічні хімічні реакції стадій термохімічного циклу, енергії розподілу сумішей та підігріву циркулюючих реагентів.

Якщо не враховувати енергію підігріву циркулюючих, яка становить незначну величину у порівнянні з витратами на забезпечення хімічних реакцій та розподіл сумішей [65], то ефективність використання теплоти при реалізації сірко-йодного термохімічного циклу можливо визначити як:

$$\eta = \frac{Q_{H_2}^{екв}}{\Delta H_{\Sigma} + Q_{\Sigma}^{розп}}, \quad (4.26)$$

де ΔH_{Σ} - сумарний тепловий ефект реакцій термохімічного циклу для вироблення 1 моля водню;

$Q_{\Sigma}^{розп}$ — сумарні витрати енергії на розподіл сумішей у термохімічному циклі на вироблення 1 моля водню.

Переважну частину $Q_{\Sigma}^{розп}$ становить енергія, яка витрачається у фазі (4.22) [65] та може бути розрахована по формулі:

$$Q_{\Sigma}^{розп} = G_{H_2O}^{рец} \cdot r(t, p), \quad (4.27)$$

де $r(t, p)$ — теплота випаровування рециркулюючої H_2O .

Ексергетична досконалість циклу:

$$\eta^e = \frac{E_{H_2}^{екв}}{\Delta H_{\Sigma} + Q_{\Sigma}^{розп}}. \quad (4.28)$$

Якщо для процесів розподілу сумішей циклу використовується електрична енергія [31],[65], то показники ефективності використання теплоти (4.26) та ексергетичної досконалості (4.28) визначаються як:

$$\eta = \frac{Q_{H_2}^{екв}}{\Delta H_{\Sigma} + W_{\Sigma}^{розп} / \eta_T}, \quad (4.29)$$

$$\eta^e = \frac{E_{H_2}^{екв}}{\Delta H_{\Sigma} + W_{\Sigma}^{розп} / \eta_T}, \quad (4.30)$$

де $W_{\Sigma}^{\text{розп}}$ - електроенергія, витрачена на розподіл сумішей;

η_T — ККД вироблення електричної енергії, яку може забезпечити атомна газотурбінна установка з ВТГР.

В таблиці 4.5 наведені результати розрахунків ефективності сірко-йодного термохімічного циклу для вироблення водню.

Таблиця 4.5 – Ефективність сірко-йодного термохімічного циклу для вироблення водню

Показник	Виділення сумішей за допомогою теплової енергії	Виділення сумішей за допомогою електроенергії	
		$\eta_T = 0.4$	$\eta_T = 0.5$
η	0.5737	0.3867	0.4338
η^e	0.5423	0.3656	0.4101

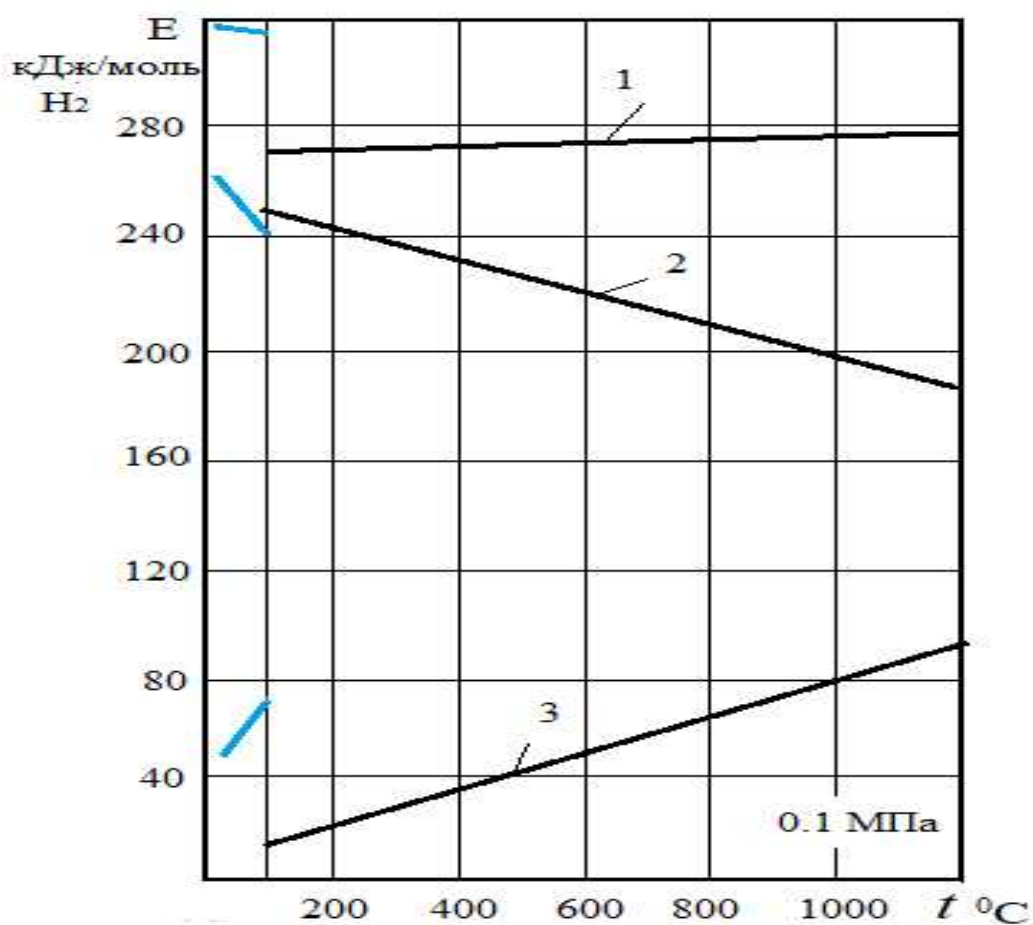
Наведені показники ефективності визначають максимально можливу ефективність сірко-йодного циклу. Усі хімічні реакції вважаються оборотними з відповідно мінімальними витратами енергії.

При розрахунку показників ексергетичної досконалості приймалось, що енергетичні витрати циклу численно дорівнюють первинній енергії, аналогічно тому, як це було застосовано при розрахунку показників ексергетичної досконалості для атомно-водневих установок з конверсією природного газу.

4.3 Вироблення водню шляхом високотемпературного електролізу

Найбільш перспективним вважається високотемпературний паровий електроліз (HTSE) [31]. На відміну від електролізу води при низькій температурі, загальна потреба в енергії електролізу в паровій фазі зменшується за рахунок теплоти пароутворення, яка може бути забезпечена набагато дешевше тепловою, а не електричною енергією. На рисунку 4.6

показано залежність загальної зміни питомої енергії, а також теплової та електричної енергії від температури водяної пари, яка поступає в електролізери [66]. Зниження витрат електроенергії становить приблизно на 30 - 35% в порівнянні зі звичайним електролізом для діапазону температур 800-1000 °С. Синім кольором вказані відповідні показники для низькотемпературного електролізу.



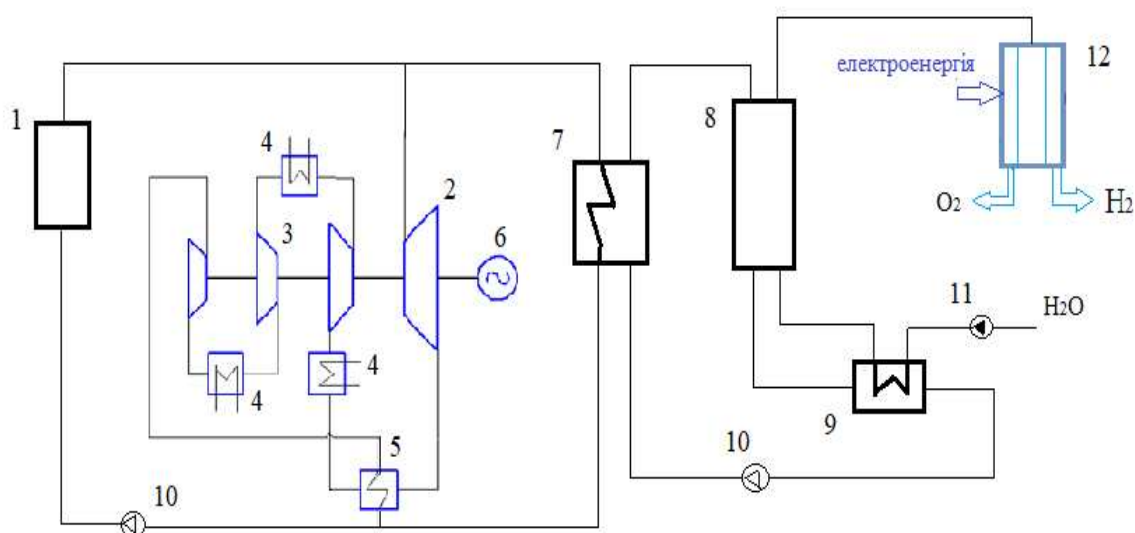
1 - загальна питома енергія; 2- питома електрична енергія, 3 – питома теплова енергія.

Рисунок 4.6 - Залежність загальної зміни питомої енергії, а також теплової та електричної енергії від температури водяної пари.

Крім того енергетична ефективність вироблення електроенергії при такому рівні температури значно вища. Процес HTSE є енергетично вигідним завдяки високій загальній ефективності використання тепла при виробництві водню у поєднанні з вискоелефективними термодинамічними циклами

вироблення електроенергії ВТГР. При цьому високотемпературний електролізер повинен бути з'єднаний з джерелом тепла та вироблення електроенергії. Атомні енерготехнологічні установки з ВТГР цілком відповідають умовам забезпечення процесу високотемпературного електролізу водяною парою відповідних параметрів та електроенергією.

На рисунку 4.7 наведена розрахункова технологічна схема атомно-водневої установки з виробленням водню шляхом високотемпературного електролізу.



1 - ВТГР; 2 – гелієва турбіна; 3 – газодувки; 4 – кінцеві охолоджувачі; 5 – регенеративний підігрівач гелію; 6 – електрогенератор; 7 – високотемпературний теплообмінник ; 8 – парогенератор; 9 – водяний підігрівач; 10-газодувки; 11 – насос; 12 – електролізер.

Рисунок 4.7 – Розрахункова технологічна схема атомно-водневої установки з виробленням водню шляхом високотемпературного електролізу

Теплова енергія, вироблена ВТГР розподіляється між електроенергетичною частиною, де встановлена атомна газотурбінна установка та технологічною частиною. В технологічній частині встановлений високотемпературний теплообмінник «гелій-гелій». Гелій з високотемпературного теплообмінника направляється у парогенератор, де

генерується технологічна пара для електролізера, після чого подається в водяний підігрівач, де підігрівас технологічну воду для парогенератора. Вироблена електрична енергія забезпечує роботу електролізера.

Загальна питома енергія ВТГР для виробництва одиниці водню в процесі високотемпературного електролізу визначається як сума теплової енергії, яку вносить технологічна пара (q_T) та електричної енергії ($N^{ел}$):

$$N^{ел-з} = N^{ел} + q_T . \quad (4.31)$$

Питома тепла енергія у свою чергу складається з енергії підігріву технологічної води ($q_{під}$) та питомої енергії випаровування і перегріву технологічної пари в парогенераторі ($q_{пг}$):

$$q_T = q_{пг} + q_{під} . \quad (4.32)$$

Питома кількість теплової енергії ВТГР, необхідна для вироблення електроенергії:

$$q_{ел} = N^{ел} / \eta_{ел} , \quad (4.33)$$

де $\eta_{ел}$ — ККД електроенергетичної частини установки.

Показники ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості атомно-водневої установки з використанням процесу високотемпературного електролізу виробництва водню:

$$\eta_T = \frac{Q_{H_2}^{екв}}{q_{ел} + q_T} \quad (4.34)$$

та

$$\eta_e = \frac{E_{H_2}^{екв}}{q_{ел} + q_T} . \quad (4.35)$$

В таблиці 4.6 наведені результати розрахунків параметрів та показників установки. Енергія, необхідна для процесу електролізу $N^{ел-з}$ для електролізерів з твердооксидним електролітом, який дозволяє проводити

процес при температурах $750^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$ [23], [31], [66] знаходиться у межах $(2.5 - 3.5) \text{ кВт}\cdot\text{г}/\text{м}^3 \text{H}_2$ ($219.6 - 307.4$) $\text{кДж}/\text{моль} \text{H}_2$.

Параметри ВТГР прийняті такі ж, як при розгляданні попередніх схем.

ККД вироблення електричної енергії для АГТУ, працюючих при температурі гелію на вході 950°C становить $\eta_{\text{ел}} = 0.5$.

Таблиця 4.6 – Результати розрахунків параметрів та показників атомно-водневої установки з виробленням водню шляхом високотемпературного електролізу

Показник	Енергія процесу електролізу, $N^{\text{ел}-3}$ кВт·г/м³ Н₂								
	2.5(219.6 кДж/ моль)			3.0(263.5 кДж/ моль)			3.5(307.4 кДж/ моль)		
	Температура процесу, °С								
	750	800	850	750	800	850	750	800	850
$q_{\text{пг}}$, кДж/моль	65.22	67.31	69.33	65.22	67.31	69.33	65.22	67.31	69.33
$q_{\text{під}}$,кДж/моль	6.034								
$q_{\text{т}}$, кДж/моль	71.25	73.35	75.43	71.25	73.35	75.43	71.25	73.35	75.43
$N^{\text{ел}}$, кДж/моль	148.35	146.25	144.17	192.27	190.17	188.09	236.15	234.05	231.97
$q_{\text{ел}}$, кДж/моль	296.69	292.50	288.34	384.54	380.34	376.18	472.29	468.10	463.94
$\eta_{\text{т}}$	0.6577	0.6613	0.6652	0.5110	0.5325	0.5343	0.4452	0.4469	0.4486
$\eta_{\text{е}}$	0.6238	0.6270	0.6307	0.4845	0.5049	0.5066	0.4221	0.4237	0.4253

На рисунках 4.8- 4.10 наведена залежність показників ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості від витрат енергії на електроліз при різних температурах процесу.

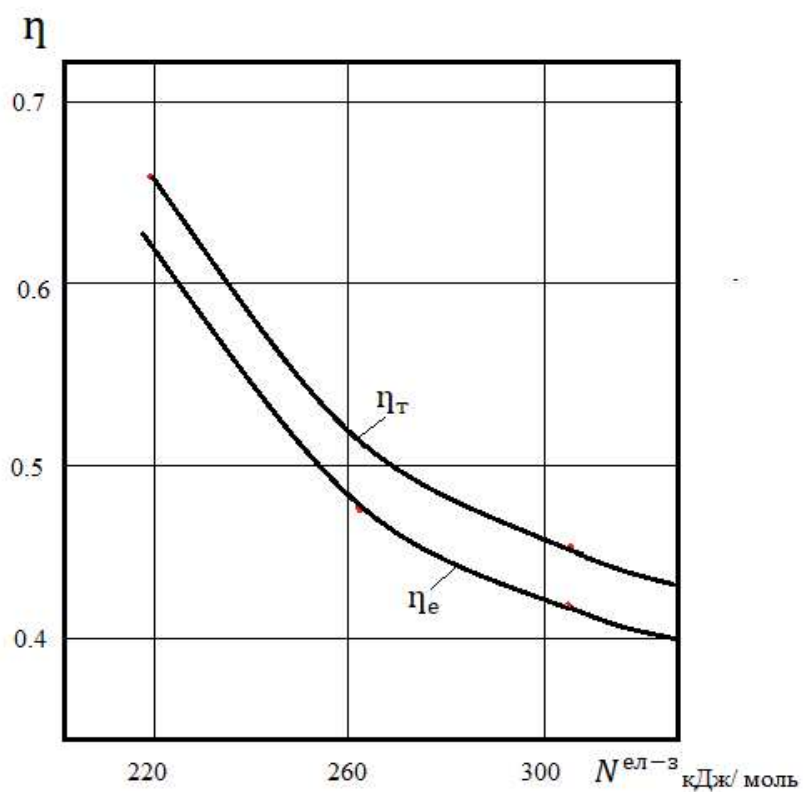


Рисунок 4.8 – Залежність показників ефективності від витрат енергії на електроліз при температурі процесу 750 °С.

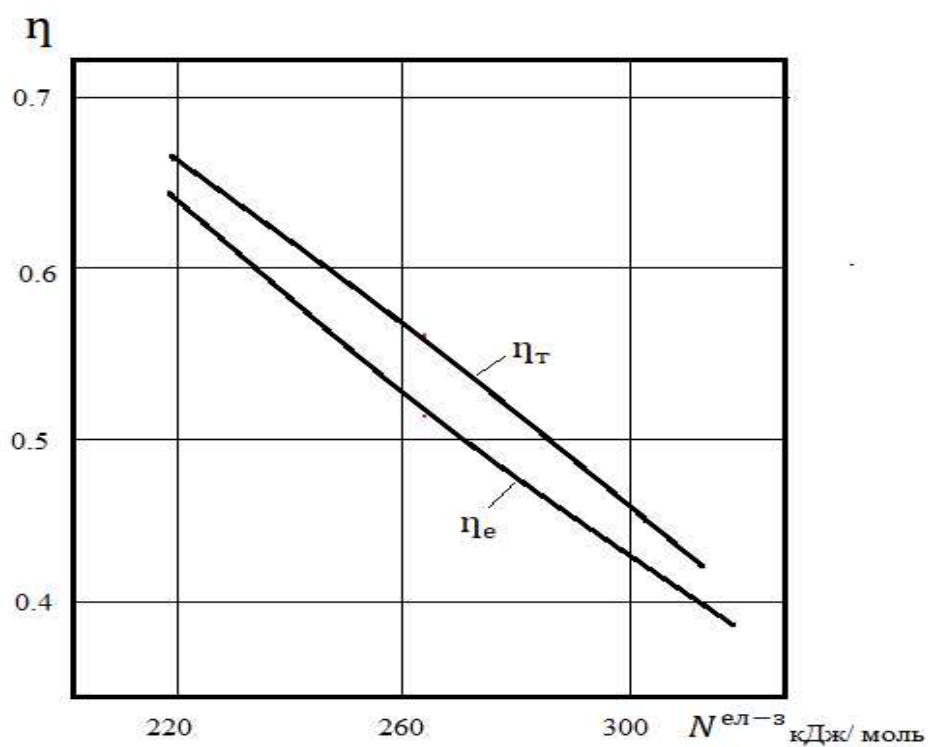


Рисунок 4.9 – Залежність показників ефективності від витрат енергії на електроліз при температурі процесу 800 °С

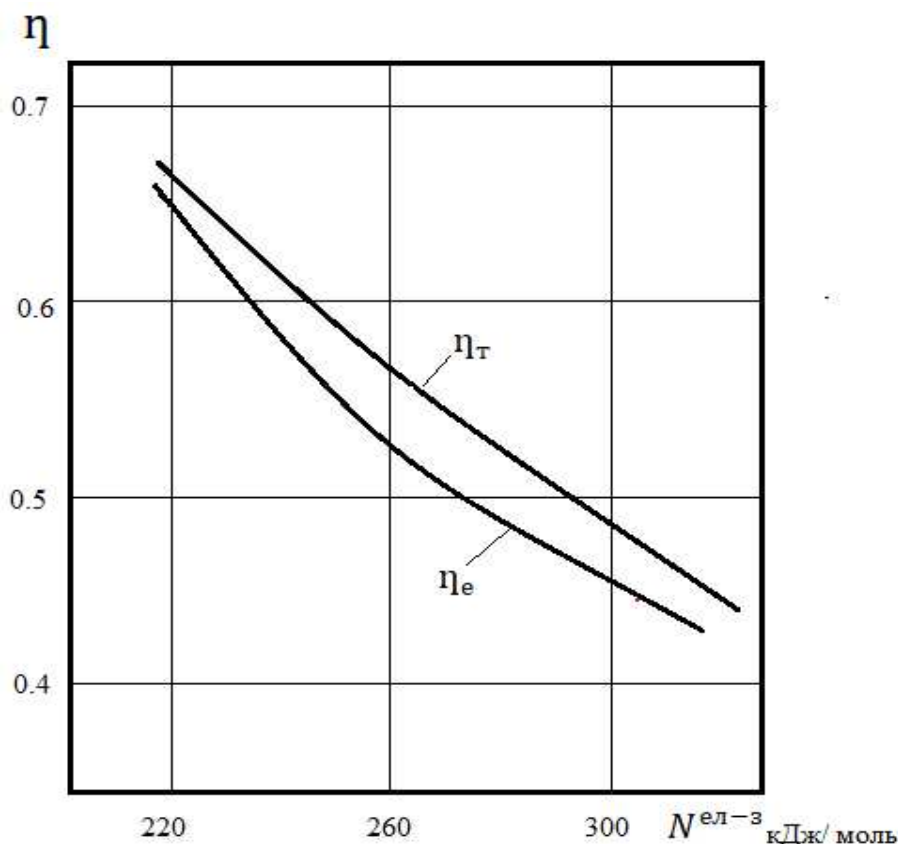


Рисунок 4.10 – Залежність показників ефективності від витрат енергії на електроліз при температурі процесу 850 °С

Як видно з таблиці 4.6 та рисунків 4.8 - 4.10, на показники енергетичної ефективності установки найбільший вплив має значення питомої енергії процесу електролізу, тобто ефективності електролізера. Вплив температури процесу, яку може забезпечити ВТГР - 750 - 850 °С знаходиться в межах одного - двох відсотків.

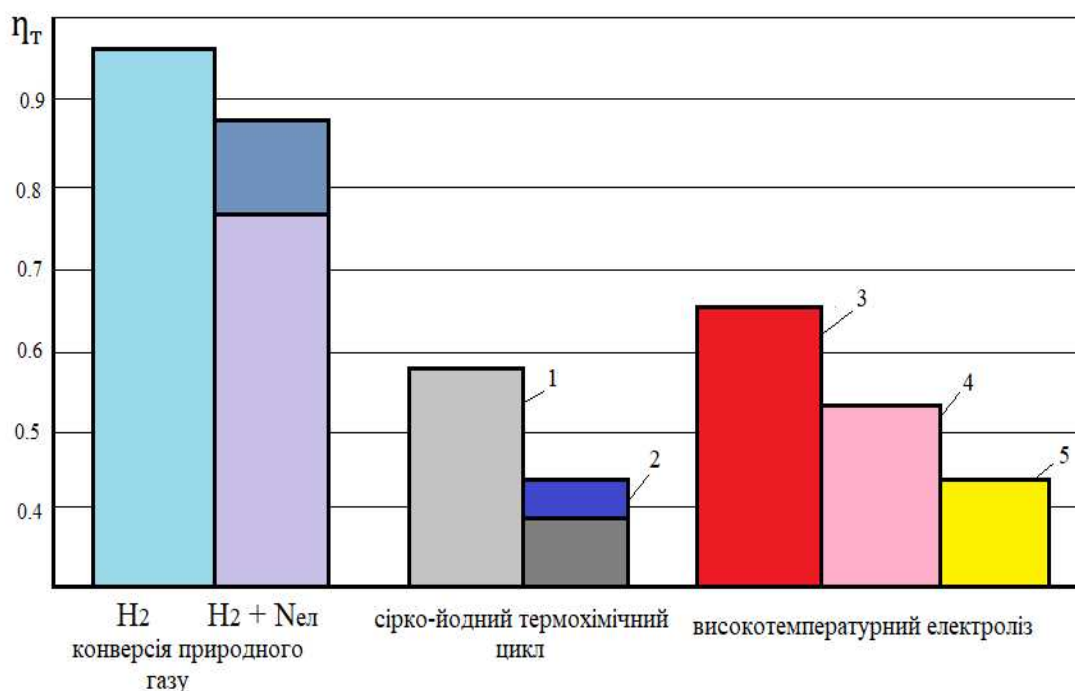
4.4 Порівняльний енергетичний аналіз технологій вироблення водню

Отримані результати термодинамічного дослідження основних сучасних технологій вироблення водню, а саме:

- парової конверсії природного газу ;
- застосування термохімічних циклів;
- високотемпературного електролізу,

з використанням високотемпературних газоохолоджуваних реакторів, дозволяють провести порівняльний енергетичний аналіз розглянутих технологічних схем атомно-водневих установок.

На рисунку 4.11 показана порівняльна ефективність використання теплоти ВТГР для атомно-водневих установок, а на рисунку 4.12 – порівняльна ексергетична досконалість.

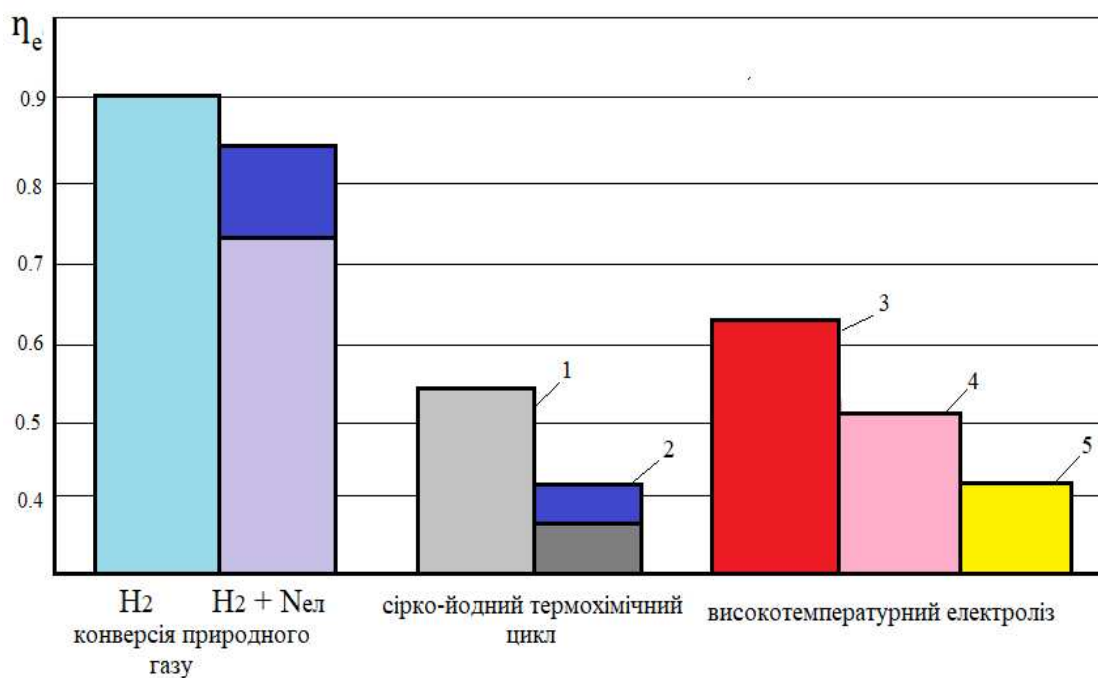


1 - виділення сумішей за допомогою теплової енергії; 2 - виділення сумішей за допомогою електроенергії; 3 - $N^{el-3} = 2.5 \text{ кВт} \cdot \text{г}/\text{м}^3 H_2$; 4 - $N^{el-3} = 3.0 \text{ кВт} \cdot \text{г}/\text{м}^3 H_2$; 5 - $N^{el-3} = 3.5 \text{ кВт} \cdot \text{г}/\text{м}^3 H_2$.

Рисунок 4.11 – Порівняльна ефективність використання теплоти ВТГР атомно-водневих установок

Для двоцільової установки з конверсією природного газу ($H_2 + N_{el}$) вказані межі значень відповідних показників, які залежать від температури теплоносія-гелію гелію на виході з високотемпературного теплообмінника.

Для установки з сірко-йодним термохімічним циклом мають місце значні витрати енергії на виділення реагентів із сумішей, що знижує енергетичну ефективність. Виділення реагентів із сумішей за допомогою теплової енергії ВТГР підвищує енергетичну ефективність установки (позначено «1» на рисунках 4.11-4.12) в порівнянні з використанням електричної енергії, ефективність вироблення якої в свою чергу може бути відмінною (позначено «2» на рисунках 4.11-4.12).



1 - виділення сумішей за допомогою теплової енергії; 2 - виділення сумішей за допомогою електроенергії; 3 - $N^{\text{ел-з}} = 2.5 \text{ кВт} \cdot \text{г/м}^3 \text{ H}_2$; 4 - $N^{\text{ел-з}} = 3.0 \text{ кВт} \cdot \text{г/м}^3 \text{ H}_2$; 5 - $N^{\text{ел-з}} = 3.5 \text{ кВт} \cdot \text{г/м}^3 \text{ H}_2$.

Рисунок 4.12 – Порівняльна ефективність ексергетичної досконалості атомно-водневих установок

Зіставляючи результати проведених досліджень можна констатувати, що атомно-водневі установки з конверсією природного газу мають найвищі значення показників енергетичної ефективності. Однак слід зазначити, що в установках з використанням термохімічного циклу та високотемпературного електролізу не використовується технологічна сировина, що є важливою

перевагою таких установок. Більш високі показники установки з конверсією природного газу свідчать про більш ефективне використання енергії, яку виробляє ВТГР. Відносно низькі показники для установки з сірко-йодним термохімічним циклом визначаються значними витратами енергії на виділення компонент хімічних реакцій з сумішей, які ще збільшуються при застосуванні для цього електричної енергії.

Для установок з високотемпературним електролізом вплив на енергетичну ефективність надає ефективність роботи електролізера, яка впливає на кількість спожитої електричної енергії.

Найвищі показники ефективності використання теплоти та ексергетичної досконалості має одноцільова установка з конверсією природного газу. Це визначається тим, що у одноцільовій установці не має перетворення ентропійного виду енергії (теплової) в безентропійний вид (електричної). Але ж такий перехід, відповідно до Другого початку термодинаміки неможливий без наявності холодного джерела, тобто віддачі частини теплової енергії в навколишнє середовище. Тому у двоцільовій атомно-водневій установці з конверсією природного газу показники енергетичної ефективності нижчі, ніж у одноцільовій.

Показники ефективності використання теплоти дають кількісну оцінку використання теплоти ВТГР. Показники ексергетичної досконалості дають змогу якісно оцінити ефективність перетворення енергії. При цьому роботоздатність (ексергія) всіх видів отриманої продукції віднесена до витрат первинної енергії ядерним реактором, яку чисельно можна прийняти рівною тепловій потужності ядерного реактора, оскільки ядерна енергія відноситься до безентропійних видів енергії [52].

Отримані показники визначають верхню теоретично досяжну межу ефективності атомно-водневих установок, оскільки енергетичні характеристики хімічних реакцій приймалися мінімальними, тобто як для оборотних реакцій, а теплові та гідрогазодинамічні втрати, які мають місце

при роботі енергетичного та технологічного обладнання на даному етапі досліджень визначити неможливо.

В цілому результати проведених досліджень дозволяють стверджувати про більш високу енергетичну ефективність використання ВТГР у неелектричних технологіях у порівнянні з використанням реакторів цього типу для вироблення електричної енергії.

Висновки до розділу 4

1. Проведено чисельне дослідження та порівняльний аналіз енергетичної ефективності атомно-водневих установок з високотемпературними реакторами з використанням природного газу, сірко-йодного термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

2. Доведено, що енергетична ефективність використання ВТГР у розглянутих неелектричних технологіях вища, ніж при застосуванні ВТГР тільки для вироблення електроенергії.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота містить раніше не захищені наукові положення та отримані автором результати для вирішення актуальної наукової проблеми застосування ядерних реакторів в технологіях виробництва водню, до вирішення якої у тому числі входить задача визначення та співставлення енергетичної ефективності розглянутих технологій.

У представлений до захисту роботі отримані наступні наукові результати:

1. Проведено аналіз сучасних технологій отримання водню та визначена класифікація методів з урахуванням екологічності його виробництва.

2. Проведено аналіз літературних джерел щодо застосування ядерних реакторів у неелектричних технологіях. Визначено, що одними з найбільш перспективних технологій є технології виробництва водню з використанням у якості джерела енергії високотемпературного газоохолоджуваного ядерного реактора.

3. Визначені технології отримання водню з використанням високотемпературних газоохолоджуваних реакторів:

- пароводяна конверсія природного викопного палива (природний газ, вугілля);
- термохімічні цикли;
- високотемпературний електроліз.

Розроблені принципові технологічні схеми атомно-водневих енерготехнологічних установок.

Розраховані чисельні значення стандартних теплових ефектів (ΔH_{298}^0) та енергій Гіббса (ΔG_{298}^0) оборотних хімічних реакцій, за якими здійснюються технології отримання водню.

4. Обґрунтовано вибір термодинамічного методу розрахунку енергетичної ефективності атомно-водневих енерготехнологічних установок. Визначені критерії енергетичної ефективності та розроблена методика розрахунку технологічних схем установок.

5. Проведено чисельне дослідження та порівняльний аналіз енергетичної ефективності атомно-водневих установок з високотемпературними реакторами з використанням природного газу, сірко-йодного термохімічного циклу та високотемпературного електролізу.

6. Найбільш ефективно енергія ВТГР використовується у атомно-водневих установках з конверсією природного газу. В залежності від технологічної схеми показник використання теплоти в таких установках дорівнює $\eta_T = 0.85-0.91$, а показник ексергетичної досконалості $\eta_e = 0.77 - 0.90$.

Для установки з термохімічним сірко-йодним циклом ці показники становлять відповідно $\eta_T = 0.574$ та $\eta_e = 0.542$, а для високотемпературного електролізу не перевищують значень $\eta_T = 0.665$ та $\eta_e = 0.631$ навіть для мінімальної питомої енергії на процес електролізу $2.5 \text{ кВт} \cdot \text{г} / \text{м}^3 \text{H}_2$.

7. Енергетична ефективність використання ВТГР у розглянутих неелектричних технологіях вироблення водню вища, ніж при застосуванні ВТГР тільки для вироблення електроенергії.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шевченко В.Г., Ляшенко В.І., Осадча Н.В. Світові тенденції розвитку водневої енергетики. Вісник економічної науки України. 2021. №2(41). С 17-26. DOI: [https://doi.org/10.37405/1729-7206.2021.2\(41\).17-26](https://doi.org/10.37405/1729-7206.2021.2(41).17-26).
2. Kim, H. Choi, J. Lim, Y. Rhim, D. Chun, S. Kim, S. Lee, J. Yoo, Hydrogen production via steam gasification of ash free coals, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 14, 2013, Pages6014-6020, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.058>.
3. A Hydrogen Strategy for a climate neutral Europe. 8 Ju-ly 2020, Brussels https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/FS_20_1296.
4. Шрайбер О.А., Дубровський В.В., Тесленко О.І. Сучасний стан і перспективи розвитку водневої енергетики у світі. Вчені записки НТУ ім. І.В. Вернадського. Серія:Технічні науки. Том 32(71), №5, с. 199-209. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.5/30>.
5. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics”, AIChE Journal, Volume 35, Issue 1, January 1989, Pages 88-96.
6. <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>
7. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geoconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473- 480.
8. Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / за ред. В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна –Київ.: «KIM», -2015. -294 с.
9. Єфименко В.В. Хімічна технологія твердих природних енергоносіїв: підручник.–К.:НАУ,2019.–516с. <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/51026>.

10. Водень. Властивості, одержання, зберігання, транспортування, застосування: довідник. Хімія, 1989. – 671 с.
11. https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/33205_9-tekhnologiya-proizvodstva-neftyano-koksa-i-ispolzuemoe-v-promyshlennosti-syre/
12. Hirsch, A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 1, 2004, Pages 47- 55, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00048-X).
13. Tiina Keipi, Henrik Tolvanen, Jukka Kontinen, Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies, *Energy Conversion and Management*, Volume 159, 2018, Pages 264-273, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>.
14. http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4474.html
15. http://www.materials.kiev.ua/Hydrogen/Book_printVer.pdf
16. Smolinka T. Fuels – Hydrogen Production. Water Electrolysis. *Encyclopedia Electrochemical Power Sources*. 2009. P. 394–413. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00315-4>.
17. Phillips R., Dunnill Ch. W. Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. Iss. 102. P. 100643–100651. <https://doi.org/10.1039/C6RA22242K>.
18. Kaya M. F., Demir N., Rees N. V., El-Kharouf A. Improving PEM water electrolyser's performance by magnetic field application. *Appl. Energy*. 2020. Vol. 264. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114721>.
19. Shevchenko A. A., Zipunnikov M. M., Kotenko A. L., Vorobiova I. O., Semykin V. M. Study of the influence of operating conditions on high pressure electrolyzer efficiency. *J. Mech. Eng.* 2019. Vol. 22. No. 4. P. 53–60. <https://doi.org/10.15407/pmach2019.04.053>.
20. Sanath Y., De Silva K., Middleton P. H., Kolhe M. Performance analysis of single cell alkaline electrolyser using mathematical model. *IOP*

Conf. Ser.: Materials Sci. and Eng. 2019. Vol. 605. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/605/1/012002>.

21. Davis J. T., Qi J., Fan X., Bui J. C., Esposito D. V. Floating membraneless PV-electrolyzer based on buoyancy- driven product separation. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. Iss. 3. P. 1224–1238.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.086>.

22. Schalenbach M., Carmo M., Fritz D. L., Mergel J., Stolten D. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. Iss. 35. P. 14921–14933.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.013>.

23. V. Dubkovskyi, **V. Segeda**. The use of high-temperature nuclear reactors in hydrogen production technologies. *Proceedings of Odessa Polytechnic University*, Issue 2(68), 2023, P.19-24. <https://doi.org/10.15276/opu.2.68.2023.02>.

24. W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb, Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 17, Issue 9, 1992, Pages 699-705, ISSN 0360-3199,
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90090-J](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90090-J).

23. Lipman T. E. What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy // *Final Report UCD–ITC–RR–04–10*, July 12, 2004. — 74 p.

24. Hay, J. X. W. Biohydrogen production through photofermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage [Text] / J. X. W. Hay, T. Y. Wu, J. C. Juan, J. Md. 25. Jahim // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2013. – Vol. 7, Issue 3. – P. 334–352. doi: 10.1002/bbb.1403.

26. Seifert, K. Microbiological methods of hydrogen generation, biogas [Text] / K. Seifert, M. Thiel, E. Wicher, M. Włodarczak, M. Łaniecki. – Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland, 2012. – P. 225–250. doi: 10.5772/33563.

27. Ni Meng, Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass // *Fuel Proc. Technology*. — 2006. — 87. — P. 461—472.
28. Abudadata A., Dincer I. Efficiency evaluation of dry hydrogen production from biomass gasification // *Thermochim. acta*. — 2010. — 507–508. — P. 127—134.
29. Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2. Reactions of gasification // *Energy Sources. Part A*. — 2008. — 30. — P. 636—648.
30. «Advances In Small Modular Reactor Technology Developments, 2020 Edition (https://aris.iaea.org/Publications/SMR_Book_2020.pdf).
31. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Hydrogen Production Using Nuclear Energy, IAEA Nuclear Energy Series No. NP-T-4.2, IAEA, Vienna (2013).
32. ZHANG, X., O'BRIEN, J.E., TAO, G., ZHOU, C., HOUSLEY, G.K., Experimental design, operation, and results of a 4 kW high temperature steam electrolysis experiment, *J. Power Sources* 297 (2015) 90–97.
33. BROWN, L.C., et al., High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power, GA-A24285, General Atomics, San Diego, CA (2003).
34. FUJIKAWA, S., et al., Achievement of reactor-outlet coolant temperature of 950°C in HTTR, *J. Nucl. Sci. Technol.* 41 (2004) 1245–1254.
35. Verfondern, K. (Ed.), Nuclear Energy for Hydrogen Production, *Energy Technology*, Vol. 58, Forschungszentrum Jülich, Jülich (2007).
36. IAEA (2007), Advanced Applications of Water Cooled Nuclear Power Plants, IAEA-TECDOC-1584, International Atomic Energy Agency, Vienna, www.iaea.org/publications/7901/advancedapplications-of-water-cooled-nuclear-power-plants.
37. Беденіг Д. Газоохолоджувані високотемпературні реактори/Пер.з нім. В.В. Гур'єва; під ред. и с доп. Ю.І.Міт'єва. - М: Атоміздат, 1975.-223 с.

38. Beck, L.M. and L.F. Pincock (2011), High Temperature Gas-Cooled Reactors: Lessons Learned Applicable to the Next Generation Nuclear Plant, Idaho National Laboratory, Next Generation Nuclear Plant Project, INL/EXT-10-19329, <https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/5026001.pdf>

39. Fütterer, M.A. et al. (2021), “The high temperature gas-cooled reactor”, Encyclopedia of Nuclear Energy, Volume 1, pp. 512-522, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.12205-5>.

40. Верхівкер Г.П., Кравченко В.П. Основи розрахунку та конструювання ядерних енергетичних реакторів. Підручник./В 360/ Під заг.ред. В.О. Дубковського, Одеський національний політехнічний університет – Одеса: ТЕС, 2008.- 409 с.

41. Hittner, D. (2017), “High Temperature Industrial Nuclear Cogeneration”, NEA Nuclear Innovation 2050 R&D Cooperative Programme Proposal, www.oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2020-07/09hittner2050_heatandcogeneration.pdf

42. Дмитренко Н.П. Сучасний стан реакторів IV покоління з газовим теплоносієм (ВТГР) у світі та перспективи їх використання в Україні. // Енергетика: економіка, технології, екологія. - 2012. - №1. – с. 27-33.

43. Vorrath S. BNEF: Renewable hydrogen can replace gas in power generation. URL: <https://ieefa.org/bnef-renewable-hydrogen-can-replace-gas-in-power-generation>.

44. HITTNER, D., BOGUSCH, E., FÜTTERER, M., DE GROOT, S., RUER, J., High and very high temperature reactor research for multipurpose energy applications, Nucl. Eng. Des. 241 (2011) 3490–3504.

45. WU, Z., LIN, D., ZHONG, D., The design features of the HTR-10, Nucl. Eng. Design 218 (2002) 25–32.

46. OECD/NEA “High-temperature Gas-cooled Reactors and Industrial Heat Applications”, 2022 https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_70442/high-temperature-gas-cooled-reactors-and-industrial-heat-applications.

47. IAEA “Industrial Applications of Nuclear Energy“, 2017 https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1772_web.pdf.
48. Дубковський В., Сегеда В., Добронос Є. Можливості застосування модульних високотемпературних реакторів для конверсії органічних палив. Праці Одеського політехнічного університету. Вип.2(70), 2024, с. 39-47. <https://doi.org/10.15276/opu.2.70.2024.05>.
49. Дубковський В., Сегеда В., Добронос Є. Використання високотемпературних ядерних реакторів для енерготехнології. Ядерна та радіаційна безпека. Вип.2(102), 2024, с.68-73. [https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2\(102\).07](https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2(102).07).
50. Дубковський В.О. Раціональні процеси, цикли та схеми енергоустановок. – Одеса, Наука и техніка, 2003. – 224 с.
51. Besenbruch, G. 1982. General Atomic sulfur iodine thermochemical water-splitting process. Proceedings of the American Chemical Society, Div. Pet. Chem., 27(1):48-53.
52. Ексергетичні Розрахунки технічних систем: Довід. посібник/ Бродянский В.М., Верхивкер Г.П., Карчев Я.Я. и др. Під ред. Долинського А.А., Бродянского В.М., АН УРСР, Ін-т технічної теплофізики. – Київ: Наук. Думка, 1991. – 360 с.
53. Гохштейн Д.П. Сучасні методи термодинамічного аналізу енергетичних установок. – М.: Энергія, 1969. – 368 с.
54. Степанов В. С. Хімічна енергія і ексергія речовини. –: Наука, 1985.- 100 с.
55. Рант З. Ексергія – новий термін для позначення «технічної працездатності» // Питання термодинамічного аналізу (ексергетичний метод).— М.: Мир, 1965. — С. 11—14.
56. Рант З. Ексергетичні характеристики процесів згоряння// Ексергія і енергія/ Пер. с нім. Н.В.Калініна; под ред. В.М.Бродяньського.- М.: Світ, 1968.- С.38-43.

57. Шаргут Я., Петела Р. Ексергія/ Пер. с польск. Ю.І.Батуріна і Д. Ф. Стржижовського під. ред. В. М. Бродяньського. – : Энергия, 1968.- 379 с.

58. Гохштейн Д.П., Дубковський В.О., Лапшов В.М. Критерії термодинамічної ефективності атомних енерготехнологічних установок// Питання атомної науки і техніки. Сер. Атомно-воднева енергетика та технологія //Питання атомної науки і техніки.– М., - 1980.- Вып.2(7). – с.31-33.

59. Дубковський В.О. Енерготехнологічне використання нетрадиційних та атомних енергоустановок. Дисерт. на здобуття вчен. ступ. докт. техн. наук. ОГПУ, Одеса, 1998. - 336 с.

60. Шаргут Я. Теплоенергетика у металургії/ Пер. с польск. Я.П. Петраковського.- М.: Металургіздат, 1976.-152 с.

61. JÄGER, W., WEISBRODT, I., HÖRNING, H., Nuclear process heat applications for the modular HTR, Nucl. Eng. Design 78 (1984) 137–145.

62. Лобойко В.О. Конверсія оксиду вуглецю на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі при знижених співвідношеннях водяної пари до сухого газу. Дис. На здобуття наук. ступ. канд.техн.наук. НТУ «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

63. VITART, X., CARLES, P., “Thermochemical production of hydrogen using nuclear heat: A survey of technical and economical issues”, Proc. Int. Conf. on Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability Global 2005, Tsukuba (2005) paper IL008.

64. NORMAN, J.H., et al., Thermochemical Water-Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations and Process Engineering, Report GA-A16713, General Atomics, San Diego, CA (1982).

65. GOLDSTEIN, S., BORGARD, J.M., VITART, X., Upperbound and best estimate of the efficiency of the IS cycle, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 619–626.

66. HINO, R., et al., R&D on hydrogen production by high temperature electrolysis of steam, *Nuclear Engineering and Design* 233 (2004) 363–375.

67. Gary J. Stiegel, Massood Ramezan, Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, *International Journal of Coal Geology*, Volume 65, Issues 3–4, 2006, Pages 173-190, ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.002>.

68. V.O. Dubkovsky 1, E.O. Dobronos, **V.O. Segeda** Use of High-Temperature Nuclear Reactors in Non-Electrical Technologies. *BgNS TRANSACTIONS* volume 26, number 1 (2022/23), pp. 9–14.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ І ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. V. Dubkovskyi, **V. Segeda**. The use of high-temperature nuclear reactors in hydrogen production technologies. Proceedings of Odessa Polytechnic University, Issue 2(68), 2023, P.19-24. <https://doi.org/10.15276/opu.2.68.2023.02>.
2. Дубковський В., **Сегеда В.**, Добронос Є. Використання високотемпературних ядерних реакторів для енерготехнології. Ядерна та радіаційна безпека. Вип.2(102), 2024, с.68-73. [https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2\(102\).07](https://doi.org/10.32918/nrs.2024.2(102).07).
3. Дубковський В., **Сегеда В.** , Добронос Є. Можливості застосування модульних високотемпературних реакторів для конверсії органічних палив. Праці Одеського політехнічного університету. Вип.2(70), 2024, с. 39-47. <https://doi.org/10.15276/opu.2.70.2024.05>.

Наукові роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Use of high-temperature nuclear reactors in non-electrical technologies. /International conference nuclear energy for the people.28 September - 1 October, 2022, Burgas, Bulgaria.
2. Дубковський В., **Сегеда В.** Використання високотемпературних ядерних реакторів в технологіях виробництва водню. / 32 Міжнародна науково-практична конференція «Global Trends and Direction of Scientific

Research Development» Секція «Технічні науки». 31.07-02.08.2024, Гамбург, Німеччина.

3. V.O.Dubkovsky, E.O. Dobronos, **V.O.Segeda**. Thermodynamic efficiency of nuclear energy technology plants with high-temperature gas-cooled reactors. /International conference nuclear energy for the people. 01-04 October, 2024, Burgas, Bulgaria.

4. V.O. Dubkovsky 1, E.O. Dobronos, **V.O. Segeda** Use of High-Temperature Nuclear Reactors in Non-Electrical Technologies. BgNS TRANSACTIONS volume 26, number 1 (2022/23), pp. 9–14.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ



Перший проректор Національного університету
«Одеська політехніка»
професор, докт. техн. наук

Сергій Нестеренко

березня 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Цей акт є підтвердженням того, що результати дисертаційної роботи аспіранта Національного університету «Одеська політехніка» Сегеди Володимира Олеговича «Використання ядерних реакторів для виробництва водню» впроваджені в навчальний процес кафедри атомних електричних станцій Національного університету «Одеська політехніка», а саме:

- в методичні матеріали «Атомні електростанції ч.1» та «Термодинамічний аналіз та оптимізація АЕС» за результатами, отриманими в дисертаційній роботі внесені доповнення в частини «Термодинамічні цикли, теплова і загальна економічність АЕС» та «Особливості термодинамічного аналізу багатоцільових атомних енерготехнологічних установок»;

- при виконанні кваліфікаційних робіт:

бакалавра Савич Валерії Сергіївни, ст. гр. ТЯ- 2004. Тема роботи: «Вплив параметрів ВТГР на ефективність енерготехнологічної установки для вироблення водню»;

магістра Данилюка Андрія Андрійовича ст.гр. ТЯ-1904. Тема роботи «Визначення показників ефективності атомної газотурбінної установки з модульним високотемпературним реактором».

Завідувач кафедри АЕС

Володимир Кравченко