

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА УХОДЯЩИХ ГАЗОВ И КОНДЕНСАТА ПРИ СЖИГАНИИ В КОНДЕНСАЦИОННОМ КОТЛЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Рыбаков Б.А., Савитенко М.А.  
АНО "Центр исследований и научных разработок в области энергетики  
"Водородные технологические решения"

## Аннотация

В работе выполнен анализ литературных источников, посвященный проблеме изменения климата под действием парниковых газов.

Для проведения экспериментальных исследований на базе конденсационного котла *BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I* была собрана экспериментальная установка для сжигания смеси водорода и природного газа с различным процентным содержанием компонентов. Получены результаты по составу уходящих газов (кислорода, оксидов углерода, и диоксида азота). Определена удельная электропроводность и уровень  $pH$  конденсата.

Показано, что совместное сжигание смеси водорода приводит к снижению выбросов диоксида азота и монооксида углерода в окружающую среду.

## Парниковые газы

В целях борьбы с изменением климата и его негативными последствиями 197 стран приняли Парижское соглашение в 2015 году. Это соглашение, вступившее в силу менее чем через год, направлено на существенное сокращение глобальных выбросов парниковых газов и ограничение повышения глобальной температуры в этом столетии до 2 градусов Цельсия. В 2016 году Российская Федерация подписала Парижское соглашение, в соответствии с которым взяла на себя обязательства по снижению выбросов в атмосферу парниковых газов. На климатическом

саммите в Нью-Йорке 66 стран обязались стать углеродно-нейтральными, то есть принимать меры по полной компенсации выбросов CO<sub>2</sub>.

К основным парниковым газам, которые образуются при сжигании ископаемых видов топлив, относятся углекислый газ, метан, водяной пар и закись азота. При этом, европейские страны сделали акцент на снижении выбросов в атмосферу углекислого газа.

### **Пути снижения выбросов парниковых газов в тепловой энергетике и ЖКХ**

При производстве тепловой энергии на ТЭЦ и в котельных возможны следующие пути снижения выбросов в атмосферу углекислого газа:

- повышение коэффициента полезного действия;
- повышение коэффициента использования теплоты топлива;
- переход с угля на сжигание природного газа;
- переход на сжигание низкоуглеродных топлив, к которым относятся метано-водородные смеси (МВС);
- переход на сжигание безуглеродных видов топлива, которым относится водород.

Перевод энергетических и теплофикационных котлов на природный газ приводит к существенному снижению выбросов в атмосферу углекислого газа. Необходимо обратить внимание, что при сжигании природного газа в атмосферу наряду с углекислым газом образуется водяной пар. Ряд зарубежных и Российских исследователей в своих работах сообщали о том, что, на данный момент, водяной пар является главным парниковым газом.

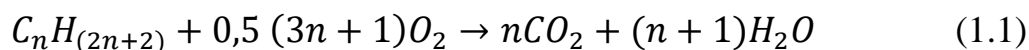
При развитии водородной энергетики будут снижаться выбросы в атмосферу углекислого газа и увеличиваться выбросы водяного пара, поскольку в процессе реакции водорода и кислорода выделяется энергия и водяной пар [1]. Однако, водяной пар также является активным парниковым газом [2,3]. В наше время парниковый эффект, в среднем до 78% обусловлен парами воды и только на 22% углекислым газом. Вкладом других газов вполне можно пренебречь. В связи с этим наряду с уменьшением выбросов в

атмосферу углекислого газа, необходимо контролировать и выбросы водяного пара.

### **Связь между составом топливного газа и выбросами парниковых газов**

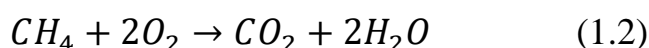
Природный газ состоит из смеси предельных углеводородов, таких как метан ( $\text{CH}_4$ ), этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), бутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), пентан ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) и гексан ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), а также незначительного количества инертных газов.

Характеристики природного газа, такие как плотность и теплота сгорания с большой точностью могут быть определены с помощью характеристик первых четырёх гомологов. Общая формула реакции предельных углеводородов с кислородом имеет следующий вид:



где  $n$  – число молекул углерода и порядковый номер гомолога углеводорода. Рассмотрим уравнения реакции горения четырех первых гомологов углеводородов  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ , которые в атмосферных условиях находятся в газообразном состоянии.

При  $n = 1$



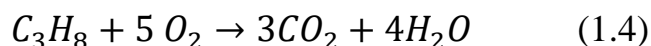
При сжигании одного килограмма метана ( $\text{CH}_4$ ) выделяется 50 МДж тепловой энергии, а также 2,75 кг углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) и 2,25 кг водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ), то есть, выбросы водяного пара в атмосферу немного ниже, чем выбросы углекислого газа.

При  $n = 2$

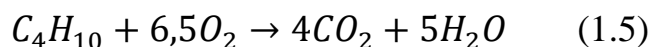


При сжигании одного килограмма этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) выделяется 47,8 МДж тепловой энергии, а также 2,93 кг углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) и 1,8 кг водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ), то есть, массовая доля водяного пара в продуктах сгорания этана меньше, чем при сжигании метана.

При  $n = 3$



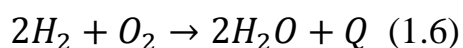
При  $n = 4$



Из данных выражений видно, что при увеличении номера гомолога углеводорода для его полного окисления требуется больший объем кислорода, при этом выделяется больший объем углекислого газа и водяного пара, чем при сжигании метана. Объем выделяющегося при сжигании углеводородов  $CO_2$  пропорционален порядковому номеру гомолога, а водяного пара –  $n + 1$ . При сжигании метана выделяется в два раза больше водяного пара, чем углекислого газа, а при увеличении доли «тяжелых» углеводородов в сжигаемом газе эта пропорция уменьшается.

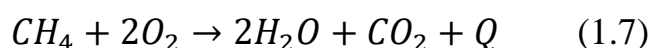
Сравним количество выбросов в атмосферу парниковых газов при сжигании водорода и метана, который является основным компонентом природного газа.

При соединении двух молекул водорода с одной молекулой кислорода возникают две молекулы воды. Реакция соединения водорода и кислорода сопровождается выделением энергии ( $Q$ ).



При сжигании одного килограмма водорода ( $H_2$ ) выделяется 120 МДж тепловой энергии и 9 кг водяного пара ( $H_2O$ ).

При соединении одной молекулы метана с двумя молекулами кислорода возникают две молекулы воды и одна молекула углекислого газа. Реакция соединения метана и кислорода сопровождается выделением тепловой энергии ( $Q$ ).



При сжигании одного килограмма метана ( $CH_4$ ) выделяется 50 МДж тепловой энергии, а также 2,75 кг углекислого газа ( $CO_2$ ) и 2,25 кг водяного пара ( $H_2O$ ), то есть 5 кг парниковых газов.

Для получения 120 МДж тепловой энергии потребуется сжечь 2,4 кг метана. При этом в атмосферу попадет 6,6 кг углекислого газа и 5,4 кг водяного пара, то есть 12 кг парниковых газов. Из данного расчёта видно, что при получении одинакового количества энергии суммарные выбросы парниковых газов при сжигании метана на 30% выше, чем при сжигании водорода. При этом выбросы водяного пара при сжигании природного газа на 40% ниже, чем при сжигании водорода.

### **Связь между КПД и удельными выбросами парниковых газов**

Удельная масса выбрасываемого в атмосферу углекислого газа при сжигании метана связана с КПД энергетической установки следующим соотношением:

$$\frac{M_{\text{CO}_2}}{\text{кВт.час}} = \frac{198}{\text{КПД}} \quad (1.8)$$

Удельная масса выбрасываемого в атмосферу водяного пара при сжигании метана связана с КПД энергетической установки следующим соотношением:

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{кВт.час}} = \frac{162}{\text{КПД}} \quad (1.9)$$

Из этого соотношения видно, что чем выше КПД энергетической установки, тем ниже величины удельных выбросов парниковых газов в атмосферу.

Одним из существенных недостатков увеличения доли водорода в сжигаемом топливном газе является увеличение выбросов в атмосферу оксидов азота. В ряду основных загрязнителей атмосферы оксиды азота занимают особое место из-за высокой токсичности. В валовом выбросе всех токсичных веществ на них приходится 6 - 8%, но по токсичности их доля оценивается в ~ 35%.

При сжигании органических топлив в паровых и водогрейных котлах самыми большими являются потери тепла с уходящими газами. Как правило, температура уходящих дымовых газов составляет (130 ÷ 200)°С, то есть,

существенно превышает температуру точки росы водяных паров. Если снизить температуру уходящих газов до  $(30 \div 50)^\circ\text{C}$ , то можно получить экономию топлива до  $(10 \div 14)\%$  при сжигании природного газа. Дополнительная теплота получается при конденсации водяных паров за счёт скрытой теплоты парообразования. При сжигании чистого водорода его экономия за счет тепла конденсации водяных паров превышает 18,5%. Утилизация теплоты уходящих дымовых газов широко распространена в странах Евросоюза. Большинство таких установок эксплуатируются на водогрейных и паровых котлах небольшой мощности ( $5 \div 50$  МВт).

Конденсат, получаемый из водяных паров, имеет повышенную кислотность из-за растворения в воде углекислого газа. С помощью добавки в конденсат гидроксида соды осуществляется его химическая нейтрализация.

### **Описание экспериментальной установки**

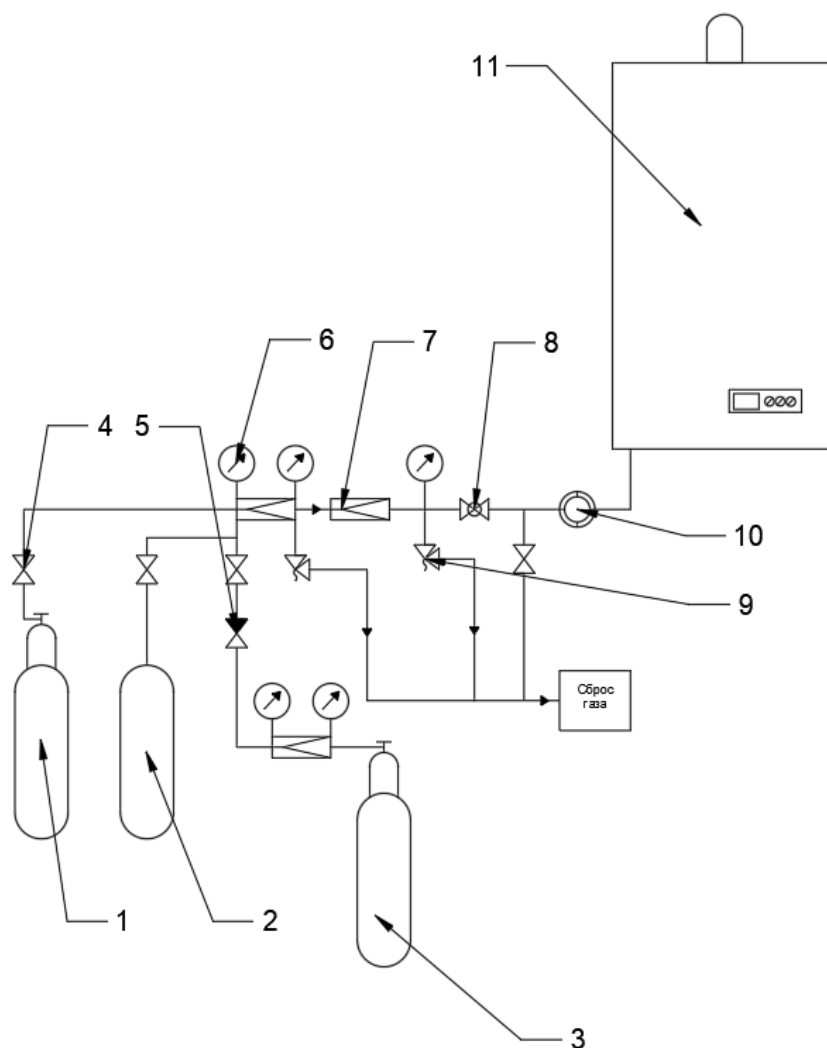
В рамках реализации договора с АНО «Водородные технологические решения» на кафедре общей физики и ядерного синтеза Московского энергетического университета (МЭИ) была спроектирована и собрана новая экспериментальная установка для исследования состава уходящих газов при сжигании различных газов состоящая и следующих основных систем:

- контура подачи газа;
- контура охлаждения газового котла;
- газового котла BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I;
- системы сбора и обработки информации.

Далее приведено подробное описание всех систем экспериментальной установки.

### **Контур подачи газа**

На рисунке 1 представлена принципиальная схема газовой магистрали.



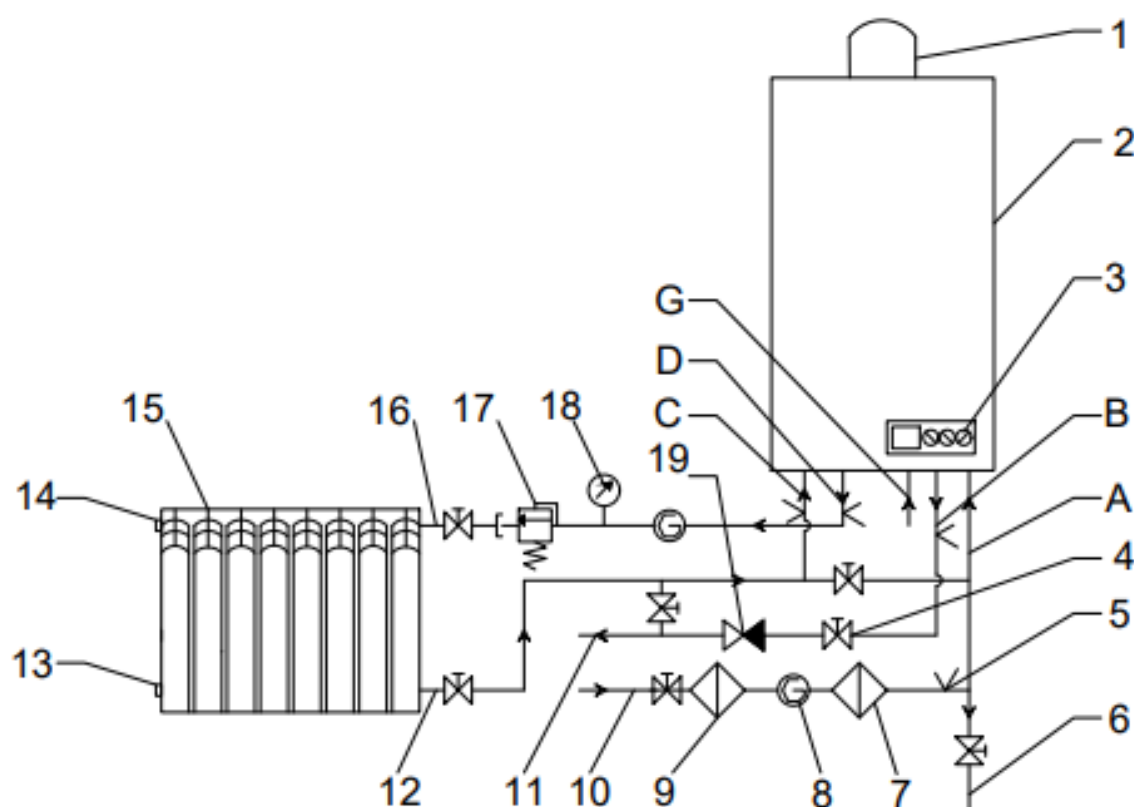
1 – баллон с рабочим газом; 2 – ресивер; 3 – баллон с инертным газом; 4 – вентиль игольчатый; 5 – клапан обратный; 6 – манометр; 7 – редуктор; 8 – кран шаровой; 9 – клапан предохранительный; 10 – счетчик; 11 – настенный конденсационный котел BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I;

Рисунок 1 – Принципиальная схема газовой магистрали

Рабочий газ подается из баллона 1 и в случае необходимости отключается вентилем 3. Для продувки газовой магистрали до и после проведения эксперимента предусмотрено ее подключение к баллону с инертным газом 2. Регулировка потока газа происходит с помощью регулятора давления. Манометр 4 служит для измерения давления газа в участках схемы. Шаровой кран 5 предназначен для отключения подачи газа в котел. Из-за высокой скорости распространения пламени при его сжигании, необходимо принять меры предосторожности, данной мерой является огнепреградитель 6.

## Контур охлаждения газового котла

В рамках выполнения договора № 2093210 от 24.08.2021 была разработана принципиальная схема и смонтирован гидравлический контур для проведения экспериментов с использованием котла газового *BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I* Принципиальная схема гидравлического контура представлена на рисунке 2.



А - вход холодной воды из водопровода, В - выход горячей воды в контур ГВС, С - обратный трубопровод контура отопления, D - прямой трубопровод контура отопления, G - вход газа, 1 - патрубок дымовых газов, 2 - настенный конденсационный котел *CIAO GREEN 25 C.S.I.*, 3 - панель управления, 4 - кран шаровой, 5 - термопара типа ХА, 6 - линия сброса воды, 7 - полифосфатный фильтр, 8 - расходомер, 9 - механический фильтр, 10 - трубопровод холодной воды, 11 - линия сброса нагретой воды, 12 - линия отработанной воды отопления, 13 - заглушка, 14 - кран Маевского, 15 - радиатор отопления, 16 - линия неотработанной воды отопления, 17 - предохранительный клапан, 18 - манометр, 19 - обратный клапан, 20 - счетчик.

Рисунок 2 – Гидравлическая схема настенного конденсационного котла *BERETTA CIAO*

*GREEN 25 C.S.I*



Контур охлаждения работает следующим образом. Вода через трубопровод холодной воды 10, через запорную арматуру и фильтры 9 и 7 подается на вход холодной воды *A* с целью заполнения трубопроводов внутри конденсационного котла 2, радиатора отопления 15, прямого и обратного трубопроводов контура отопления *C* и *D*. При заполнении всей системы охлаждения индикатор на панели управления 3 переходит в зеленую область. Для удаления из системы остатков воздуха на радиаторе отопления 16 предусмотрен кран Маевского 14. Удаление дымовых газов из системы в процессе работы газового котла осуществляется через патрубок дымовых газов 1 за пределы помещения. Для контроля всех теплофизических параметров теплоносителя, а также избежание аварийной ситуации связанной с превышением давления теплоносителя, в гидравлическом контуре установлены приборы учета объемного расхода, избыточного давления и абсолютной температуры теплоносителя на входе в газовый котел.

### **Конденсационный котел *CIAO GREEN 25 C.S.I***

Как известно, при сгорании топлива, например, магистрального газа (метана  $\text{CH}_4$ ), выделяется тепловая энергия, а также образуется углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в виде пара и ряд других химических элементов. В обычном котле температура дымовых газов после прохождения через теплообменник может достигать до  $(175-200)^\circ\text{C}$ . И водяной пар в конвекционном (обычном) теплогенераторе фактически «вылетает в трубу», унося с собой в атмосферу часть теплоты. Причём величина этой «потерянной» энергии при сжигании природного газа может достигать до 11%. Чтобы повысить эффективность работы котла, надо задействовать это тепло до того, как оно уйдёт, и передать его энергию через специальный теплообменник теплоносителю. Для этого нужно охладить дымовые газы до температуры т.н. «точки росы» (около  $40-50^\circ\text{C}$ ), при которой происходит

конденсация паров воды с выделением полезной теплоты. Т.е. — задействовать энергию фазового перехода для максимального использования теплотворной способности топлива. На рисунке 3 изображен пример работы котла конденсационного типа.

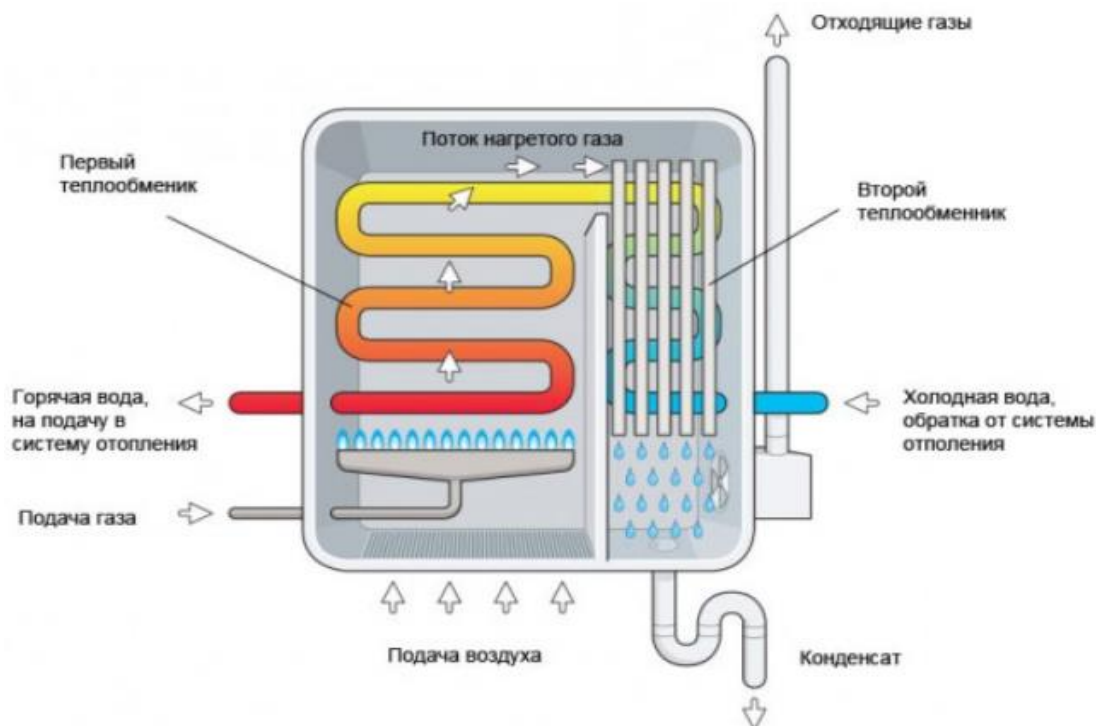
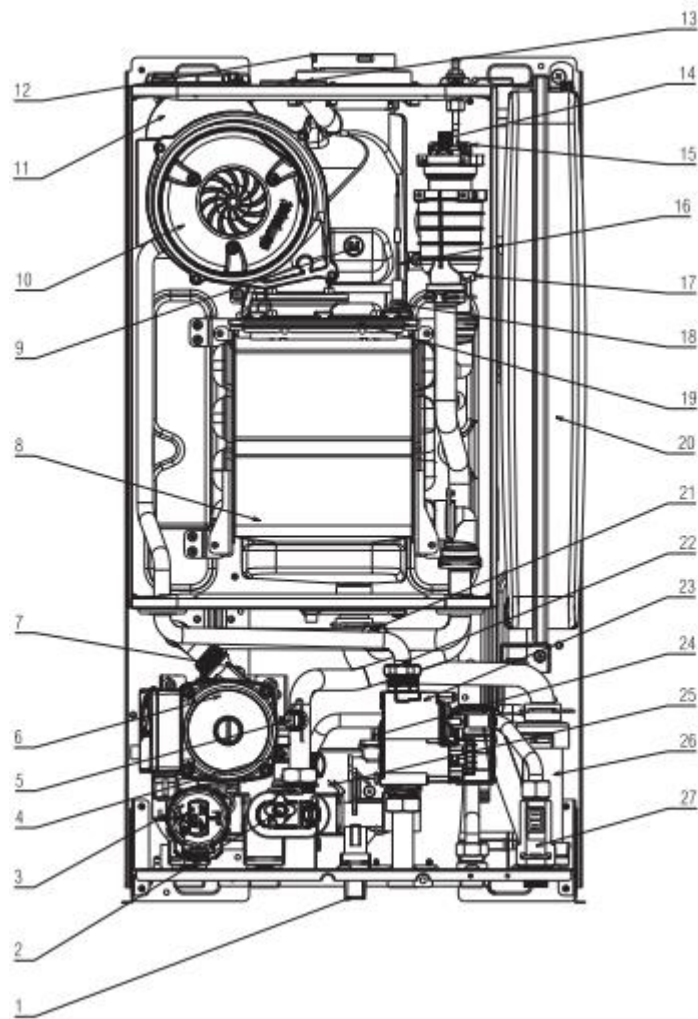


Рисунок 3 – Пример работы котла конденсационного типа

В качестве котла конденсационного типа был выбран *BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I.*, его изображение представлено на рисунке 4. А все его компоненты представлены на рисунке 5.



Рисунок 4 – Общий вид конденсационного котла BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I



1 – кран для заполнения , 2 – клапан для слива из системы, 3 – двигатель 3-х ходового клапана, 4 – предохранительный клапан, 5 – реле давления, 6 – циркуляционный насос, 7 – нижний воздушный клапан, 8 – главный теплообменник, 9 – датчик дымовых газов, 10 – вентилятор + смеситель, 11 – глушитель, 12 – патрубок дымовых газов, 13 – заглушка на штуцере анализа дымовых газов, 14 – верхний воздушный клапан, 15 – трансформатор розжига, 16 – электрод обнаружения пламени, 17 – термостат, 18 – электрод розжига, 19 – горелка, 20 – расширительный бак, 21 – датчик на обратном трубопроводе, 22 – газовая форсунка, 23 – клапан газа, 24 – датчик температуры ГВС, 25 – теплообменник ГВС, 26 – сифон, 27 – реле потока

Рисунок 5 – Компоненты конденсационный котла *BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I.*

## Методика проведения эксперимента

Перед тем как запустить котел необходимо осуществить предпусковой осмотр системы. Согласно инструкции по эксплуатации необходимо проверить:

- состояние контура охлаждения котла;
- состояние газовой магистрали;
- состояние и наличие теплоизоляции на трубопроводах, которые отходят от котла;
- системы дымоудаления и воздухозабора, они должны работать в штатном режиме;
- проверить настройку газового клапана и, в случае необходимости, настроить его согласно инструкции по эксплуатации.

Для выполнения эксперимента необходимо выполнить следующие операции:

- включить систему охлаждения котла;
- включить энергопитание котла;
- включить датчики расхода;
- включить систему сбора и обработки информации;
- заполнить систему отопления до рабочего давления;
- с помощью шарового крана подать газ в котел;
- установить комнатный термостат на нужное значение;
- с помощью переключателя режимов выставить режим работы котла в положение ГВС;
- зафиксировать все необходимые данные с помощью системы сбора и обработки информации.

Порядок выключения установки:

- закрытие баллона с рабочим газом;
- выработка оставшегося газа в системе;

- выключение котла;
- перекрытие системы охлаждения и отопления;
- выключение системы сбора и обработки информации;
- прокачка газовой магистрали азотом с последующем сбросом в атмосферу;

Для защиты от коррозии внутренней поверхности тепломеханического оборудования и трубопроводов остановленных на продолжительное время применяются способы консервации. Одним из таких способов является продувка системы азотом. Этот способ основан на эксплуатационных наблюдениях, которые показывают, что чистые поверхности металла в атмосфере азота практически не подвергаются коррозии. В связи с этим был реализована система продувки с помощью азота.

### **Измеряемые сигналы и система сбора и обработки информации**

Для отображения, записи и архивации полученных экспериментальных данных была использована системы сбора и обработки информации *National Instruments*, общий вид которой представлен на рисунке 6.



Рисунок 6 – Общий вид системы сбора и обработки информации

Оборудование позволяло получать данные получаемые с датчиков давления и расхода, а также термопар, установленных в гидравлическом контуре. Список всех измеряемых сигналов представлен в таблице 1.

Система сбора и обработки информации представляет собой шкаф управления, основным элементом которого является шасси *PXI-1050*. На базе шасси устанавливаются и подключаются модули сбора информации.

Шасси *PXI-1050* – комбинированный крейт *PXI/SCXI*, предназначенный для установки контроллера и функциональной модулей системы автоматизации. Основные характеристики шасси *PXI-1050* представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Список измеряемых сигналов

<b>Измеряемая величина</b>	<b>Измерительный прибор</b>	<b>Диапазон измерений</b>
Давление воды в контуре	Стрелочный манометр	$(0\div 10)\cdot 10^5$ Па
Расход воды в контуре отопления	Датчик расхода <i>SMC</i>	$(0\div 20)$ л/мин
Температура воды на входе и выходе в контуре ГВС	Термопар типа ХА	$(0\div 80)^\circ\text{C}$
Температура воды на входе и выходе в контуре отопления	Термопар типа ХА	$(0\div 80)^\circ\text{C}$
Температура и влажность окружающей среды	Гигрометр СХ-201А с выносным датчиком (как пример)	-
Температура уходящих газов	Термопар типа ХК	$(0\div 200)^\circ\text{C}$
Давление газа на выходе из баллона	МТИ-100/М2	$(0\div 16)$ МПа
Расход газа на выходе из баллона	Датчик расхода <i>SMC</i>	$(0\div 80)$ л/мин
Температура газа на входе в газовый котел	Термопар типа ХА	$(0\div 80)^\circ\text{C}$

Таблица 2 – Основные характеристики шасси *PXI-1050*

Характеристика	Значение
Число <i>PXI</i> слотов	8
Число <i>SCXI</i> слотов	4

Продолжение таблицы 2

Охлаждение модулей в шасси	Принудительное
Диапазон рабочих температур	0 – 50 °С
Питание	АС (сеть 50/60 Гц)
Диапазон напряжений питания	100/120/220/240 В
Максимальная потребляемая мощность	1 кВт

Крейт имеет встроенную высокоскоростную шину *PCI*, к которой подключаются модули ввода/вывода и контроллера *PCI*. Крейт *PXI/SCXI*, помимо шины *PCI*, имеет также высокопроизводительную многоканальную систему согласования и коммутации сигналов *SCXI*. Система *SCXI* использует как внешний интерфейс для встраиваемых устройств ввода/вывода сигналов и модульных приборов. Она включает модули, количество и тип которых зависит от конкретной задачи.

Аналоговые входные модули *SCXI* служат интерфейсом для разнообразных датчиков и сигналов и повышают качество и достоверность измерений посредством высокопроизводительных, малошумящих цепей согласования: усиления, изоляции, мультиплексирования, фильтрации, питания датчиков, устройств выборки/хранения и коммутации сигналов.

На усилителе *SCXI-1102* частотные фильтры пропускают низкочастотные сигналы в полосе от 0 до 2 Гц. Усилитель оказывается инерционным, но в этом есть и преимущество, поскольку при этом подавляются помехи не только высокочастотные, но также и помехи на частоте промышленной сети (наводки). Благодаря такой частотной характеристике усилитель *SCXI-1102* удобен для измерения сигналов термопар.

Модуль изолированного ввода *SCXI-1122* предназначен для усиления, нормализации и кондиционирования аналоговых сигналов. Модуль имеет 16



дифференциальных входных каналов. Каналы мультиплексируются на общий усилитель, который имеет высоковольтную гальваническую развязку между входом и выходом. Мультиплексирование выполняется с помощью реле.

Ниже приводится сводная таблица основных характеристик усилителей сигналов *SCXI-1102* (таблица 3) и *SCXI – 1122* (таблица 4).

Таблица 3 Основные характеристики усилителя сигналов *SCXI-1102*

Характеристика	Значение
Усилительных каналов	32(дифференциальных)
Диапазоны входных сигналов: коэффициент усиления 100, коэффициент усиления 1	$\pm 100$ МВ, $\pm 10$ В
Предельно – допустимые значения входных сигналов: в рабочем режиме модуля, при обесточенном модуле	$\pm 42$ В, $\pm 27$ В
Входное сопротивление: в рабочем режиме модуля, при обесточенном модуле	1 ГОм, 10 КОм
Полоса пропускания (на уровне – 3 дБ)	2 Гц
Подавление помех общего вида на частотах от 0 до 60 Гц.	110 дБ

Таблица 4 Основные характеристики модуля SCXI – 1122

Характеристики	Значения
Количество каналов	16 (дифференциальные)
Максимальный коэффициент усиления	2000
Минимальный коэффициент усиления	0,01 (ослабление)
Число ступеней коэффициента усиления	17
Минимальный диапазон входных сигналов	$\pm 5$ мВ
Максимальный диапазон входных сигналов	$\pm 250$ В

С учетом имеющего оборудования коллективом исполнителей была разработана принципиальная схема подключения основных измерительных приборов к системе сбора и обработки информации (рисунок 7).



Рисунок 7 – Принципиальная схема системы сбора и обработки информации для установки

Для преобразования электрических сигналов в физические параметры, их дальнейшей обработки и архивации применялась инструментальная среда разработки пользовательского программного обеспечения *LabVIEW*, предназначенная для графического программирования прикладных программ в виде виртуальных приборов. Драйверы всех аппаратных модулей *PXI/SCXI* интегрируются непосредственно в среду разработки пользовательского ПО и имеют встроенную в *LabVIEW* документацию.

### Описание средств измерений

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- Термопара типа ХА;
- иономер-солемер со стеклянным и вспомогательным электродами и датчиком удельной электрической с

погрешностью измерения рН, не превышающей  $\pm 0,1$  ед. рН и кондуктометр электрического сопротивления с минимально определяемой величиной удельной электрической проводимостью не более 5 мкСм/см и погрешностью не более  $\pm 5\%$ ;

- весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001;
- весы технические лабораторные любого типа 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001;
- термометр с ценой деления 0,2 °С;
- колбы мерные класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см<sup>3</sup> – 1 шт.; 500 см<sup>3</sup> – 1 шт.; 1000 см<sup>3</sup> – 1 шт.
- пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 25 см<sup>3</sup> – 1 шт.;
- цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см<sup>3</sup> – 1 шт.;
- стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см<sup>3</sup> – 6 шт.; 500 см<sup>3</sup> – 1 шт.
- термостат водяной с точностью поддержания температуры  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  – 1 шт.;
- стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.;
- колбы коническая или плоскодонная по ГОСТ 25336-82 вместимостью не менее 1,5 дм<sup>3</sup> – 2 шт.
- воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 5-6 см - 1 шт.
- эксикатор по ГОСТ 25336-82;
- шкаф сушильный общелабораторный;

- плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83;
- сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды
- вместимостью 0,5-1,0 дм<sup>3</sup> и 50-100 см<sup>3</sup>.

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- стандарт-титры "для рН-метрии" для приготовления образцовых буферных растворов по ТУ 6-09-2541-72 или гидрофталат (б бифталат) калия КООС-С<sup>^</sup>Н<sup>^</sup>СООН по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а.; калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия КН<sub>2</sub>Р<sub>0</sub>4) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а.;
  - натрий-фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.;
  - натрий-тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.;
  - бромид натрия, ч.д.а.;
  - калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.;
  - ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.;
  - спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87;
  - вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
  - вода бидистиллированная;
  - фильтровальная бумага.

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 и ГОСТ Р 51592-2000. Для измерения рН пробу воды из пробоотборного устройства отбирают после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода. Если измерение рН нельзя провести немедленно, пробу воды сифоном переливают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50-100 см<sup>3</sup>, заполняя его до краев, и герметично закрывают. Определение рН должно

быть выполнено не позднее 2 ч после отбора пробы. Пробы, отобранные в зимний период на малозагрязненных участках водных объектов, допускается хранить в течение суток в холодном месте. Перед тем, как открывать пробку флакона для измерения рН следует довести температуру пробы до того значения, которое она имела в момент отбора. Пробу конденсата для измерения удельной электрической проводимости отбирают аналогичным образом. Срок хранения пробы до анализа не должен превышать 24 ч.

### **Описание измерений параметров, уходящих из реакционной зоны газов**

В рамках проведения испытаний в уходящих из реакционной зоны (зоны горения) газах проводились измерения концентраций следующих компонентов  $O_2$ ;  $CO$ ;  $CO_2$ ;  $NO_x$  (по содержанию  $NO_2$ ).

Проведения измерений организованы в специально подготовленной точке для проведения измерений и отбора проб, оборудованной непосредственно в корпусе котлоагрегата. Измерения проводились парой приборов *Testo 320* + смарт зонд *Testo 510i*.

При проведении измерении глубина погружения пробоотборного зонда обеспечивается не менее половины внутреннего диаметра газохода в точке отбора пробы.

Измерения указанных выше параметров проводились в условиях подачи топлив, согласно описанию технического задания проведения измерений.

В уходящих газах котлоагрегата производится непосредственное измерение концентраций:

- диоксида азота ( $NO_2$ );
- оксида углерода ( $CO$ );
- кислорода ( $O_2$ );
- диоксид углерода ( $CO_2$ );

Концентрация диоксида углерода  $CO_2$  рассчитывается прибором по измеренной концентрации  $O_2$ .

Одновременно на режимах испытаний проводится регистрация основных теплотехнических параметров котлоагрегата.

Перед проведением измерений необходимо правильно выбрать место проведения измерения и тип топлива.

При проведении измерений глубина погружения пробоотборного зонда обеспечивается не менее половины внутреннего диаметра газохода в точке отбора пробы.

Для получения достоверных результатов измерения, период измерения дымовых газов составлял (согласно инструкции прибора) 3 минуты, при этом показания прибора стабилизировались.

Используемый газоанализатор определяет концентрации компонентов уходящих газов в следующих единицах:

- кислород ( $O_2$ ) - % об.;
- оксид углерода (CO) - % об.;
- диоксид азота ( $NO_2$ ) - ppm (объемные доли на миллион), мг/м<sup>3</sup>.

С целью унификации данных по концентрациям загрязняющих веществ уходящих газов котлоагрегатов в качестве основной единицы измерения концентраций было решено принять массовое и объемное содержание (концентрации) загрязняющих веществ в единице объема уходящих газов.

Соотношения между единицами измерения концентраций:

- диоксид азота ( $NO_2$ ):

$$1 \text{ ppm} = 2,054 \text{ мг/нм}^3 = 10^{-4} \% \text{ об.};$$

- оксид углерода (CO):

$$1 \text{ ppm} = 1,25 \text{ мг/нм}^3 = 10^{-4} \% \text{ об.};$$

Коэффициенты соотношений при переводе объемных концентраций в весовые определены по формуле:

$$\rho = \frac{M}{22,412} \quad (3.1)$$

где  $\rho$  – плотность измеряемого газа (CO;  $NO_2$ ;  $O_2$ ), M – молекулярная масса газа; 22,412 – объем одной килограмм-молекулы (по закону Авогадро).

Для каждого режима испытания результаты измерения концентрации загрязняющих веществ, полученные в *ppm*, приводятся к единице измерения в мг/м<sup>3</sup> сухих уходящих газов при коэффициенте разбавления уходящих газов  $h = 1,4$ .

В случае необходимости приведения измеренных концентраций к различным стандартным значениям концентрации кислорода используют соотношение:

$$C_i^{ст} = \frac{(21 - O_2^{ст})}{(21 - O_2^Ф)} * C_i^H \quad (3.2)$$

где,  $O_2^{ст}$  – стандартное значение кислорода;  $O_2^Ф$  – концентрация кислорода, определённая во время испытаний;  $C_i^H$  – стандартная концентрация измеряемого вещества, в соответствии с паспортом прибора измерения.

### **Измерение рН и удельной электрической проводимости в конденсате уходящих газов**

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной  $10^{-14}$  при температуре 25°C. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием гидроксильных ионов. В чистой воде концентрации водородных и гидроксильных ионов равны  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, что соответствует нейтральному состоянию раствора; в кислой среде  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, а в щелочных  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов в воде используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентрации. Величина эта называется водородным показателем и обозначается *рН*.

Величина *рН* является одним из важнейших показателей качества вод и характеризует состояние кислотно-основного равновесия воды. От величины *рН* зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон. На величину *рН* поверхностных вод влияет состояние



карбонатного равновесия, интенсивность процессов органических веществ, содержание гумусовых веществ. В большинстве водных объектов  $pH$  воды обычно колеблется в пределах от 6,3 до 8,5. В речных и озерных водах зимой отмечаются более низкие по сравнению с летним периодом значения  $pH$ . Величина  $pH$  поверхностных вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами или влиянию подземных вод, может изменяться в более широких пределах из-за наличия в их составе сильных кислот или оснований.

Удельная электрическая проводимость (удельная электропроводность) – количественная характеристика способности воды проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина, обратная электрическому сопротивлению воды при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , находящейся между двумя электродами поверхностью  $1\text{ см}^2$ , расстояние между которыми равно  $1\text{ см}$ . Единица удельной электрической проводимости – Сименс на  $1\text{ м}$  ( $\text{См/м}$ ). Для воды в качестве единицы измерения величины – миллиСимменс на  $1\text{ м}$  ( $\text{мСм/м}$ ) или микроСименс на  $1\text{ см}$  ( $\text{мкСм/см}$ ). В большинстве случаев удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши является приблизительной характеристикой концентрации в воде неорганических электролитов – катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Например,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_3^-$  обычно мало сказывается на величине удельной электрической проводимости, так как эти ионы редко встречаются в воде в значительных количествах. Водородные и гидроксильные ионы в диапазоне их обычных концентраций поверхностных вод суши на удельную электрическую проводимость практически не влияют. Столь же мало и влияние растворенных газов.

Таким образом, удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши зависит в основном от их минерализации и обычно колеблется в пределах от 50 до 10000  $\text{мкСм/см}$ .

Измерение  $pH$  воды осуществляют потенциометрическим, а удельной электрической проводимости – кондуктометрическим с помощью соответствующих приборов –  $pH$ -метров (иономеров) и кондуктометров.

Современные приборы комплектуются датчиками на оба показателя и позволяют проводить их измерение практически одновременно.

Методика выполнения измерений водородного показателя обеспечивает определяемый диапазон от 3 до 10 ед. *pH* и удельной электрической проводимости в диапазоне до 10000 мкСм/см в пробах водных растворов электрометрическим методом.

При измерении *pH* воды электрометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды развивает э.д.с., линейно зависящую от активности ионов водорода.

Измерение удельной электрической проводимости основано на измерении электрического сопротивления раствора, находящегося между двумя платиновыми (платинированными) электродами с поверхностью 1 см<sup>2</sup>, расстояние между которыми равно 1 см.

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст);
- влажность воздуха не более 80% при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

При измерении *pH* электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды, промокая их фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу, и через 1-3 мин (после установления постоянного значения) записывают показания прибора.

Повторяют измерения через 1 мин. За величину *pH* принимают среднюю величину из двух измерений, отличающихся не более, чем на 0,05 ед. *pH*. Если *pH*- метр не снабжен термокомпенсатором, одновременно

следует измерить температуру пробы воды. При выполнении измерений при температуре, отличающейся от 25°C более чем на  $\pm 5$  °C, следует проводить ручную компенсацию температуры в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

### **Точки отбора проб и измерений**

В рамках проведения экспериментальной работы, реализованной на стенде, рассматриваемом в предыдущих разделах, осуществлялись измерения, согласно прошедшему утверждению перечню. Отбор проб и измерения работы параметров котельного агрегата проводился в следующих точках:

1 – точка А: измерение параметров, уходящих из котла (в результате процесса горения) газов. Точка А расположена непосредственно в корпусе котельного агрегата, в специально отведённой точке для отбора проб и контроля уходящих газов;

2 – точка Б: измерение параметров, уходящих из котла (в результате процесса горения) газов. Точка Б расположена в дымоходе, предназначенном для отвода уходящих газов вне корпуса котельного агрегата;

3 – точка В: сбор конденсата. Точка В предназначена для отвода из котельного агрегата конденсата, образовавшегося в процессе горения.

В точках А и Б измерение параметров осуществлялось в режиме реального времени. Измерение проводились согласно перечню, указанному в табл. 3.9.

В точке В осуществлялся сбор пробы, который затем переправлялся в лабораторию, для проведения дополнительных анализов на определение показателей водной среды. Перечень показателей водной среды указан в табл. 3.10.

В рамках проведения экспериментальной работы рассматривалось три режима работы котла:

Режим 1 – в качестве энергетического топлива использовался природный газ (результаты представлены в табл. 1 и 2);

Режим 2 – в качестве энергетического топлива использовался природный газ 89% + молекулярный водород 11% (результаты представлены в табл. 3 и 4);

Режим 3 – в качестве энергетического топлива использовался природный газ 78% + молекулярный водород 22% (результаты представлены в табл. 5 и 6).

Таблица 5 – Параметры уходящих газов для условий сжигания энергетического топлива составом природный газ

Контролируемый параметр	Точка А	Точка Б
Температура уходящих газов, °С	77,6	67,3
Температура наружного воздуха, °С	25,2	7,3
CO <sub>2</sub> , %	8,2	8,8
NO <sub>2</sub> , ppm	8	11
CO, ppm	117	117
O <sub>2</sub> , %	5	5,1
CO относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	153	161
CO относительный, ppm к кВт*ч	169	176
NO <sub>2</sub> относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	11	17

Таблица 6 – Параметры конденсата для условий сжигания природного газа

Контролируемый параметр	Точка А	Точка Б
Температура уходящих газов, °С	77,6	67,3
Температура наружного воздуха, °С	25,2	7,3
CO <sub>2</sub> , %	8,2	8,8
NO <sub>2</sub> , ppm	8	11
CO, ppm	117	117
O <sub>2</sub> , %	5	5,1
CO относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	153	161
CO относительный, ppm к кВт*ч	169	176
NO <sub>2</sub> относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	11	17

Таблица 7 – Параметры конденсата для условий сжигания природного газа

Контролируемый параметр	Точка В
Температура окружающей среды при проведении анализа, оС	24,5
рН, ед	4,10
Eh (Окислительно-восстановительный потенциал), мВ	+36 6
Общее солесодержание, мг/л	325

Таблица 8 – Параметры уходящих газов для условий сжигания смеси природного газа (89% об.) и водорода (11% об.)

Контролируемый параметр	Точка А	Точка Б
Температура уходящих газов, °С	73,2	63,3
Температура наружного воздуха, °С	22,4	14,2
СО <sub>2</sub> , %	8,8	8,9
NO <sub>2</sub> , ppm	10	11
СО, ppm	103	106
О <sub>2</sub> , %	5,2	5,1
СО относительный, ppm к % О <sub>2</sub>	140	146
СО относительный, ppm к кВт*ч	154	160
NO <sub>2</sub> относительный, ppm к % О <sub>2</sub>	13	14

Таблица 9 – Параметры конденсата для условий сжигания смеси природного газа ( 89% об.) и водорода (11% об.)

Контролируемый параметр	Точка В
Температура окружающей среды при проведении анализа, °С	23,5
рН, ед	7,64
Eh (Окислительно-восстановительный потенциал), мВ	+30 4
Общее солесодержание, мг/л	653

Таблица 10 – Параметры уходящих газов для условий сжигания смеси природного газа (78% об.) и водорода (22% об.)

Контролируемый параметр	Точка А	Точка Б
Температура уходящих газов, °С	70,2	62,9
Температура наружного воздуха, °С	21,5	15,1
СО <sub>2</sub> , %	8,4	8,5
NO <sub>2</sub> , ppm	7	7
СО, ppm	68	70
О <sub>2</sub> , %	6	6
СО относительный, ppm к % О <sub>2</sub>	96	96
СО относительный, ppm к кВт*ч	105	107
NO <sub>2</sub> относительный, ppm к % О <sub>2</sub>	10	9

Таблица 11 – Параметры конденсата для условий сжигания смеси природного газа (78% об.) и водорода 22%

Контролируемый параметр	Точка В
Температура окружающей среды при проведении анализа, °С	23,5
pH, ед	7,24
Eh (Окислительно-восстановительный потенциал), мВ	+32 3
Общее солесодержание, мг/л	553

### Анализ полученных результатов

В рамках испытаний по приведённым данным в табл. 5 – 11 разница между точками отбора А и Б незначительна и неточность результатов может быть обусловлена лишь «метровым» ходом дымовых газов от корпуса котельного агрегата до точки выхода газов и дымовой отводной трубы.

С точки зрения анализа результатов интересно сравнение изменения содержания в энергетическом топливе молекулярного водорода.

Таблица 12 – Параметры уходящих газов для условий сжигания энергетического топлива

Процентное содержание H <sub>2</sub> , %	0		11		22	
	Точка А	Точка Б	Точка А	Точка Б	Точка А	Точка Б
Температура уходящих газов, °С	77,6	67,3	73,2	63,3	70,2	62,9

Продолжение таблицы 12

Температура	25,2	7,3	22,4	14,2	21,5	15,1
-------------	------	-----	------	------	------	------



наружного воздуха, °С						
CO <sub>2</sub> , %	8,2	8,8	8,8	8,9	8,4	8,5
NO <sub>2</sub> , ppm	8	11	10	11	7	7
CO, ppm	117	117	103	106	68	70
O <sub>2</sub> , %	5	5,1	5,2	5,1	6	6
CO относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	153	161	140	146	96	96
CO относительный, ppm к кВт*ч	169	176	154	160	105	107
NO <sub>2</sub> относительный, ppm к % O <sub>2</sub>	11	17	13	14	10	9
pH, ед	4,1		7,64		7,24	

Основываясь на данных, приведенных в таблице 12 и представленные на рисунке 7, при увеличении содержания в энергетическом топливе молекулярного водорода от 0 до 22% явно видны изменения параметров в уходящих газах:

- CO (117 ppm при H<sub>2</sub> – 0%; 103 ppm при H<sub>2</sub> – 11%; 68 ppm при H<sub>2</sub> – 22%);
- NO<sub>2</sub> (по точке Б) (11 ppm при H<sub>2</sub> – 0%; 11 ppm при H<sub>2</sub> – 11%; 7 ppm при H<sub>2</sub> – 22%);
- температура уходящих газов (77,6 °С при H<sub>2</sub> – 0%; 73,2°С при H<sub>2</sub> – 11%; 70,2 °С при H<sub>2</sub> – 22%).

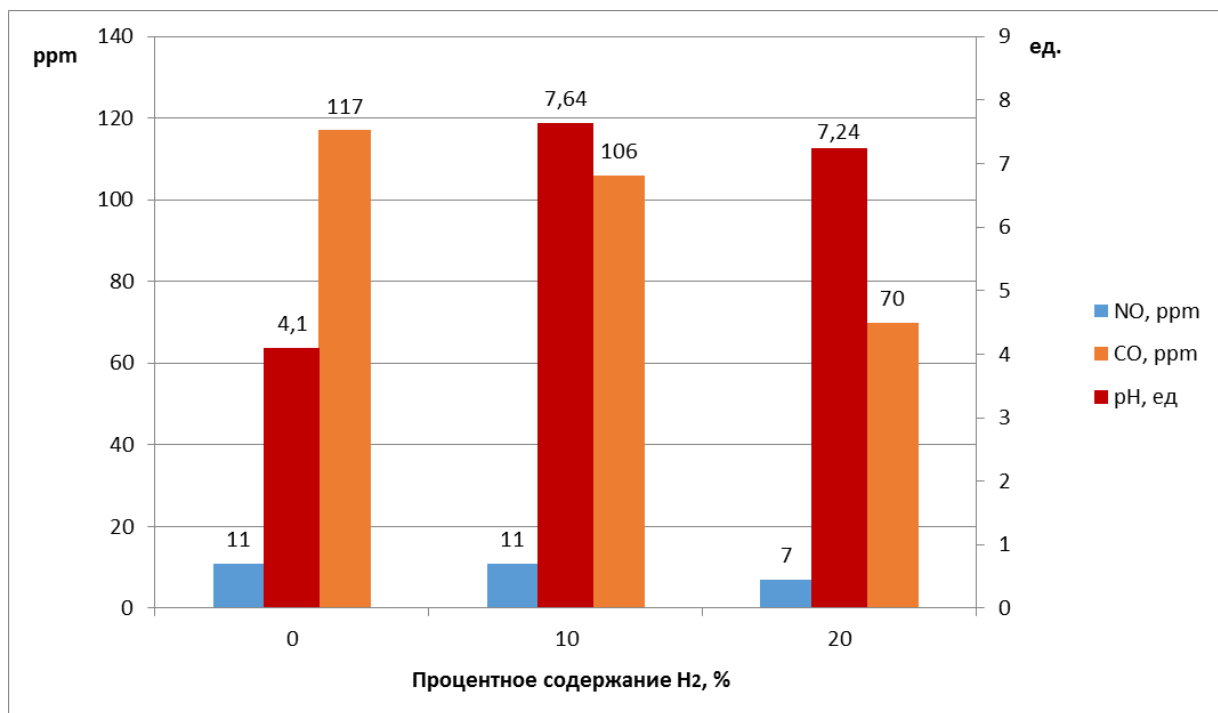


Рисунок 8 – Параметры уходящих газов и конденсата при различном содержании водорода в топливе

Данные параметры с точки зрения экологических характеристик говорят о положительной динамике использования в топливной смеси молекулярного водорода.

Анализируя характеристики конденсата, следует обратить внимание на показатели pH и общего солесодержания.

Для условий использования в качестве топлива только природного газа образующийся конденсат проявляет кислые свойства (pH = 4,10 ед.), а в случае сжигания смеси равновесие смещается в слабо щелочную, практически нейтральную среду (pH = 7,24 – 7,64 ед.), что положительно сказывается на экологической составляющей применения молекулярного водорода в качестве топлива.

С другой стороны, использование водорода в смеси значительно повышает общую минерализацию воды (а именно, при содержании H<sub>2</sub> – 0% расход составил 325 мг/л; при содержании H<sub>2</sub> – 11% расход составил 653 мг/л; при содержании H<sub>2</sub> – 22% расход составил 553 мг/л). Для более точно вывода по данному пункту требуется провести анализ компонентного состава примесей, содержащихся в конденсате.

Разница и расход конденсата в зависимости от содержания в энергетическом топливе молекулярного водорода, а именно: при содержании  $H_2$  – 0% расход составил 0,008 мг/сек; при содержании  $H_2$  – 11% расход составил 0,052 мг/сек; при содержании  $H_2$  – 22% расход составил 0,061 мг/сек. То есть, при использовании смеси водорода и природного газа расход конденсата значительно возрастает относительно варианта, когда в качестве топлива используется исключительно один природный газ (вне смеси топлив).

Таблица 13 – Теплофизические параметры для условий сжигания энергетического топлива с разным процентным содержанием  $H_2$

Процентное содержание $H_2$ , % об.	0	11	22
Расход газа, м <sup>3</sup> /час	2,68	2,73	2,92
Расход ГВС, м <sup>3</sup> /час	0,51	0,6	0,61
Т вход ГВС, °С	3,33	6,26	5,99
Т выход ГВС, °С	46,94	38,88	37,59
Q ГВС, кВт	25,98	22,64	21,92

Расход газа измерялся ультразвуковым счетчиком “ПРИНЦ-М” рассчитанным на измерение природного газа.

На рисунке 9 приведена тепловая мощность, передаваемая ГВС при разном количестве водорода в топливе:

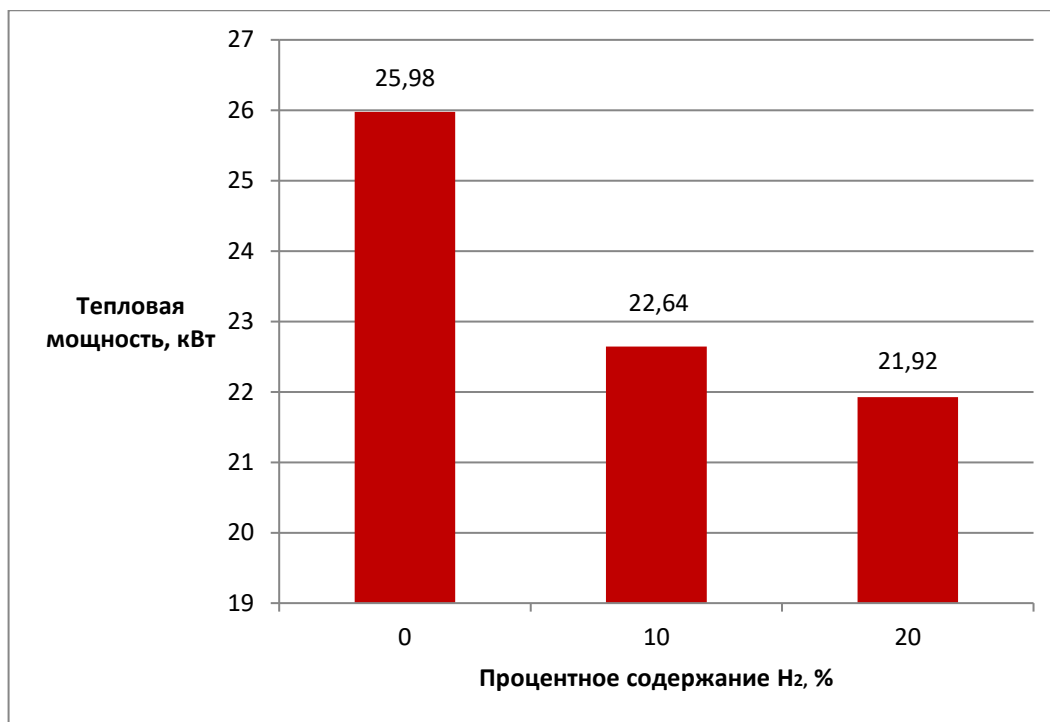


Рисунок 9 – Тепловая мощность, передаваемая ГВС при разном количестве водорода в топливе

Основываясь на данных, приведенных в таблице 13 и представленных на рисунке 9, можно судить, что при увеличении содержания в энергетическом топливе молекулярного водорода от 0 до 22% явно видны изменения тепловой мощности, передаваемой ГВС. При сжигании чистого природного газа тепловая мощность, передаваемая ГВС, составляет 25,98 кВт. С повышением содержания водорода до 11% в топливе тепловая мощность снижается до 22,64 кВт, что в процентном отношении на 13% меньше, чем при сжигании чистого природного газа. А при содержании водорода в топливном газе 22%, тепловая мощность составляет 21,92 кВт, что в процентном отношении на 16% меньше, чем при сжигании чистого природного газа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения экспериментальных исследований на базе конденсационного котла *BERETTA CIAO GREEN 25 C.S.I.* была собрана экспериментальная установка для сжигания смеси водорода и природного газа с различным процентным содержанием компонентов. Получены результаты по составу уходящих газов (кислорода, оксидов углерода и диоксида азота). Определена удельная электропроводность и уровень *pH* конденсата.

Показано, что совместное сжигание смеси водорода приводит к снижению выбросов диоксида азота и оксидов углерода в окружающую среду, однако вместе с этим снижается тепловая мощность котла.

Для условий использования в качестве топлива только природного газа конденсат, образующийся при сжигании топлива конденсат проявляет кислые свойства ( $pH = 4,10$  ед.), в случае смеси равновесие смещается в слабо щелочную, практически нейтральную среду ( $pH = 7,24 - 7,64$  ед.), что положительно сказывается на экологической составляющей применения молекулярного водорода в качестве топлива.

При использовании смеси водорода и природного газа расход конденсата значительно возрастает относительно варианта, когда в качестве топлива используется исключительно один природный газ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. The Importance and Nature of the Water Vapor Budget in Nature and Models // *Climate Sensitivity to Radiative Perturbations: Physical Mechanisms and Their Validation*. — 1996.
2. Earth's Annual Global Mean Energy Budget/ Kiehl, Trenberth // *Bulletin of the American Meteorological Society*. — 1997.

3. Radiation and Climate / Vardavas, Taylor // Oxford University Press. — 2007
4. R. Pasquariello Gas turbine innovations, with or without hydrogen / R. Pasquariello // Turbomachinery International. — 2020. — С.3-9.
5. А. А. Сабах, Х.Ким, С. Мёллер, М. Рихтер, К. Бракманн, М.Альдер Исследование камеры сгорания газовых турбин по гибкости по топливу и нагрузке // Турбины и дизели. 2020. № — 3.
6. Дуников Д.О. Водородные энергетические технологии // Водородные энергетические технологии: Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сб. науч. тр. / редкол.: Д.О. Дуников (отв. ред.) [и др.]. — М.: ОИВТ РАН.—Вып.1,2017.—С.5-21.
7. Легасов В.А. Атомно-водородная энергетика (прогноз развития) / В.А. Легасов, Н.Н. Пономарев-Степной, А.Н. Проценко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. — 1976. — (1). — С.5-34.