

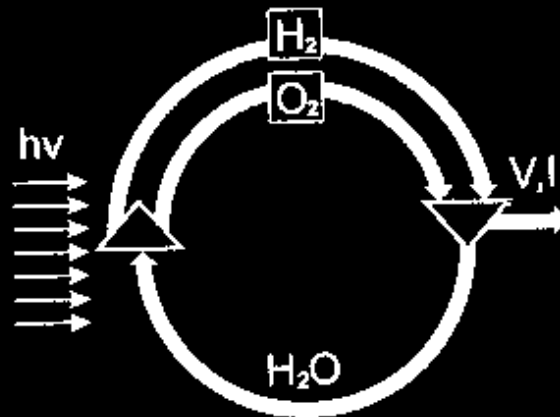


Л.Ф. Козин, С.В. Волков

---

# Водородная энергетика и экология

---



---

Наукова думка

---

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Л.Ф. Козин, С.В. Волков

Водородная  
**Энергетика**  
и ЭКОЛОГИЯ

---

ПРОЕКТ  
«НАУКОВА КНИГА»

---

КИЕВ  
НАУКОВА ДУМКА  
2002

Рассмотрены проблемы обеспечения энергоносителями мира, в том числе Украины, а также особенности развивающейся новой отрасли знаний и промышленности — водородной энергетики, которая является единственным экологически чистым способом получения энергии, которой принадлежит будущее. Описаны условия самодостаточности невозобновляемых и возобновляемых источников энергии для существования цивилизации на Земле. Обсуждаются гипотезы авторов о происхождении нефти, природного газа, каменного угля. Особое внимание уделено экологическим аспектам, в частности парниковому эффекту, озоновому дырам, проблемам, возникающим при производстве энергии.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами разведки и добычи невозобновляемых и возобновляемых источников энергии, а также аспирантов, студентов вузов и техникумов.

Розглянуто проблеми забезпечення енергоносіями світу, у тім числі України, а також особливості нової галузі знань і промисловості, що розвивається, — водневої енергетики, яка є єдиним екологічно чистим способом отримання енергії, якій належить майбутнє. Описано умови самодостаточності невідновлюваних і відновлюваних джерел енергії для існування цивілізації на Землі. Обговорено гіпотези авторів про походження нафти, природного газу, кам'яного вугілля. Особливу увагу приділено екологічним аспектам, зокрема парниковому ефекту, озоновим дірам, проблемам, які виникають під час виробництва енергії.

Для інженерно-технічних і наукових працівників, які займаються питаннями розвідання і добування невідновлюваних і відновлюваних джерел енергії, а також аспірантів, студентів вузів і технікумів.

#### Рецензенты:

чл.-кор. НАН Украины, д-р хим. наук, проф. *В.М. Огенько*,  
д-р хим. наук, проф. *В.И. Пехильо*

*Утверждено к печати ученым советом  
Института общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины*

Редакция медико-биологической, химической  
и геологической литературы

Редактор *Н.А. Серебрякова*

К 2201000000 — 018  
2002

ISBN 966-00-0796-5

© Л.Ф. Козин, С.В. Волков,  
2002

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В монографии рассмотрены состояние современной энергетики и, в первую очередь, перспективной водородной энергетики (ВЭ) и экологии в мире, в том числе в Украине, а также проблемы, затрагивающие многие страны, особенно не обеспеченные собственными энергоносителями. В настоящее время основная доля энергии вырабатывается на тепловых электростанциях (ТЭС), атомных электростанциях (АЭС), гидроэлектростанциях (ГЭС) и лишь незначительная часть на экологически чистых устройствах, использующих возобновляемые источники энергии (ВИЭ).

АЭС позволяют производить чистую электрическую и тепловую энергию практически в неограниченных масштабах. Так, АЭС Украины в настоящее время вырабатывают 39,6—42,2 % общего количества потребляемой в стране электроэнергии. Однако АЭС являются наукоемкими производствами, требующими высокой культуры эксплуатации, соблюдения технологических режимов и не прощающих ошибок конструирования и эксплуатации. Кроме того, до сих пор не решена проблема переработки отходов ядерной энергетики, которые складываются до принятия решений в будущем.

В свою очередь, выработка энергии на ТЭС, особенно с использованием каменного угля, связана с загрязнением окружающей среды оксидами серы, азота, металлов и даже радиоактивных элементов (радия, тория, урана), что значительно ухудшает условия жизни на Земле. Выбросы больших количеств CO<sub>2</sub> как продукта сгорания органического топлива, хотя предположительно усиливают парниковый эффект, что в определенных случаях в региональном масштабе сопряжено с негативными моментами, однако пока не представляют угрозы жизни планеты. Последнее обусловлено тем, что CO<sub>2</sub> уже миллиарды лет находится в динамическом круговороте: на Земле усваивается биотой морей и океанов, растениями суши, которые, отмирая, разлагаются анаэробными бактериями с образованием метана, снова окисляются до диоксида углерода и его производных, т. е. пока замыкаются циклом углерода в природе. При большей концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере образуется большая масса биоты и наоборот. В природе CO<sub>2</sub> участвует в подвижном равновесии. Конечно, при расширяющемся воспроизводстве это бесконечно продолжаться не может, поскольку сопутствующие CO<sub>2</sub> выбросы твердых частиц наносят невосполнимый урон природе.

Именно поэтому в монографии особое внимание уделено анализу проблем новой отрасли энергетики — экологически чистой ВЭ, которая вырабатывает энергию с конечным продуктом природного технологического процесса сгорания — водой, находящейся в природном круговороте. Рассмотрено 10 основных методов получения водорода и показано, что особенно перспективно получение водорода термодинамическими методами, высокотемпературным электролизом, использованием энергоаккумулирующих веществ и пиролиза каменных углей с помощью сбросной теплоты АЭС. Поскольку

запасов каменных углей в мире хватит на 250–300 лет, а в Украине — на 500–600 лет, то сочетание АЭС с ВЭ позволяет рассматривать атомно-водородные электростанции (АВЭС) как весомую альтернативу будущим энергетическим установкам.

Еще одна важная проблема может быть решена с использованием водорода. В ближайшие 30–40 лет в мире могут быть исчерпаны известные запасы жидких углеводородных ископаемых, что способно привести к кризисным ситуациям в ряде регионов мира. Разработка технологий синтеза искусственных жидких топлив из каменных углей с использованием водорода и организации широкомасштабных многотоннажных их производств возможно утолтит углеводородный голод на период сотен лет, а при переработке в промышленных масштабах отдельных видов биоты на спирты и газообразное углеводородное топливо — и на большее время.

В книге обсуждаются две гипотезы авторов: механизмы происхождения нефти на Земле и образования озоновых дыр. Нефть на Земле могла возникнуть вследствие геопланетарной катастрофы, приведшей к погребению биоты Земли в результате столкновения ее с «рыхлым небесным странником». Это могло привести к отклонению земной оси на 23,5°, вследствие чего на нашей планете возникли времена года. Обрушившаяся на земную поверхность с ее растительным покровом и обитающими животными масса «рыхлого небесного странника» могла образовать на Земле толстый поверхностный слой, изолировавший биоту от кислорода воздуха и создавший условия (температура, давление) для образования нефти и газа. Исходя из гипотезы, месторождения нефти, природного газа, а также каменных углей следует ожидать и на больших глубинах, вплоть до 10 км.

Подробно обсужден механизм возникновения и особенно исчезновения озоновых дыр при «отете» Южного или Северного полюсов в зимний период. Проанализировано влияние различных факторов на устойчивость озона в тропосфере, стратосфере и других слоях атмосферы.

Предлагаемая читателю монография состоит из девяти разделов и заключения, в которых проанализированы проблемы энергетики мира, обуславливающие технический прогресс во многих отраслях промышленности, роль водорода в решении энергетических и экологических проблем; рассмотрен энергетический баланс производства энергии в мире, в том числе в Украине; энергоресурсы горючих ископаемых мира и обеспеченность ими отдельных стран; особенности развития атомной энергетики и ее роль в энергообеспечении стран мира; эволюция производства энергии на АЭС, ТЭС и ГЭС Украины и современное состояние энергетики; проблемы развивающейся экологически чистой ВЭ. Особое внимание уделено физико-химическим свойствам водорода и гидридов металлов, методам получения водорода, синтетического бензина. Рассмотрены применение водорода в качестве универсального топлива и реагента, проблемы экологии и окружающей среды, парниковый эффект, озоновые дыры, кислотные дожди, тепловое загрязнение планеты. Проанализированы проблемы ВЭ и других источников энергии в третьем тысячелетии.

Данная монография не является учебным пособием, поэтому авторы позволили себе более свободную трактовку отдельных вопросов, представляющую их собственную точку зрения.

Авторы надеются, что поставленная ими цель ознакомить читателя с состоянием современных проблем энергетики мира и Украины, в частности водородной, хотя бы частично выполнена. Мы будем признательны читателям за замечания, направленные на улучшение книги, которые будут учтены в будущем.

## ЭНЕРГИЯ, ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС, ВОДОРОД И ЭКОЛОГИЯ

Каждый век жизни человечества несет на себе отпечаток основных достижений. В этом плане XIX в. можно назвать веком металлов и химических элементов, которые были обобщены в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, XX — веком моторов и скоростей, покорения космоса, глубин морей и океанов, освоения в огромных масштабах атомной энергии, а XXI — может стать веком новых видов энергии (например, термоядерной), биотехнологий и информационных систем. В XXI в. будут интенсивно развиваться возобновляемые (нетрадиционные) методы получения энергии (водородная энергетика, методы преобразования в электричество лучистой энергии Солнца, энергии ветра, морских волн, геотермальных вод, конверсия энергии биологических систем).

В связи с ростом народонаселения планеты Земля (численность населения удвоилась за последние 50 лет XX в. и практически достигла 6 млрд человек) и производительных сил резко увеличилось потребление энергии, что в XX в. неоднократно приводило к кризисным энергетическим ситуациям в мире. Экономика страны, в основе которой лежат эффективно функционирующие технологии и непрерывно осваиваемые промышленностью новые технические решения, напрямую связана с бережным потреблением огромных количеств энергии [1–4]. Чем больше энергии производится и потребляется той или иной страной, тем более развита ее экономика и, как следствие, достигают расцвета наука, промышленность, сельское хозяйство, развивается соционика и улучшается быт населения. Поэтому можно считать, что энергия — основа научно-технического прогресса и является фундаментом цивилизации.

Человек с незапамятных времен использовал в качестве топлива органические ресурсы — древесину, солому и др. С развитием промышленных технологий в качестве источника энергии

стали использовать уголь, а с увеличением производства органических ископаемых — нефти, углеводородов на ее основе, а также добычи природного газа — в огромных масштабах начали интенсивно использовать жидкие органические и газообразные энергоносители в промышленности, автотранспорте, авиации и быту, как более технологичные.

По истечении примерно 50 лет расходования ископаемых углеводородов в качестве топлив ученые стали осознавать конечность их природных запасов, которые также активно используются в химической и легкой промышленности для синтеза полимеров, искусственных волокон, материалов, большой гаммы реагентов с заданными свойствами и др. Альтернативой органическому топливу является ядерная энергетика, которая интенсивно развивалась в мире с 1957 по 1986 г. В итоге доля ядерной энергетике достигла 18 % общего количества вырабатываемой в мире энергии, а в ряде стран — значительно больших величин [5]. Атомоходы (ледоколы, крейсера, эсминцы) бороздят воды морей, а атомные подводные лодки совершают автономное плавание под водой в течение 6–12 мес.

Обсуждается перспектива полета в дальний космос за пределы Солнечной системы на кораблях с источником атомной энергии на основе полония [6]. Однако в связи с авариями на АЭС США (1979 г., Три-Майл-Айленд) и Украины (1986 г., Чернобыль), с наступлением так называемого постчернобыльского синдрома развитие атомной энергетики затормозилось. На четвертом блоке Чернобыльской АЭС взорвался реактор РМБК, который с технико-экономической точки зрения, по мнению академика В.А. Легасова [7], был плохим, так как потреблял большое количество ядерного топлива, а сооружение его неиндустриальными методами требовало больших капитальных затрат. В конструкции реакторов типа РМБК были недостатки в системах защиты, о которых ни проектировщики, ни производственники не знали или не спешили их устранять. При проведении экспериментов, не санкционированных профессионалами-ядерщиками, и произошла самая крупная ядерная трагедия на АЭС в XX в., затормозившая прогресс экспериментальной ядерной физики и внедрение ее результатов в практику. Авария на Чернобыльской АЭС случилась вследствие «неразумного обращения с атомом». После аварии основное внимание атомщики начали уделять безопасности функционирования ранее построенных АЭС, а также разработке новых типов реакторов для АЭС, например ВТГР-1000. Были предприняты экстраординарные меры

по точному выполнению технологических инструкций практически на всех АЭС мира. Однако по истечении некоторого времени под влиянием общественного мнения отдельные страны, в частности ФРГ, стали рассматривать варианты отказа от эксплуатации АЭС и перехода на возобновляемые источники энергии (ветровую энергетика, преобразование солнечной энергии и др.). К 2021 г. планируется поэтапно закрыть все 19 германских АЭС, функционирующих с высочайшим уровнем безопасности.

В то же время Китай планирует построить 45 новых ядерных блоков, чтобы развязать энергетическую проблему страны. Согласно доктрине Буша—Чейни, в США в ближайшее время планируется построить еще одну (104-ю) атомную станцию, в Финляндии — атомную станцию стоимостью 2,5 млрд евро. В апреле 2001 г. правительство Японии одобрило план строительства двух атомных станций и увеличения числа ядерных реакторов на действующих АЭС, Россия планирует построить новые АЭС в Челябинской обл., Хабаровском и Приморском краях, возвести новые блоки на Воронежской, Белоярской, Ленинградской, Кольской и Смоленской АЭС, а также достроить блоки Курской, Калининской и Балаковской АЭС, в 2001 г. завершить ввод в эксплуатацию блока Ростовской АЭС.

В результате постчернобыльского синдрома 15 лет стагнации отрицательно отразились на развитии ядерной энергетики. Снизились темпы развития научных направлений, составляющих фундамент ядерной науки — физики плазмы и термоядерного синтеза, ядерной физики и физики высоких энергий, техники ускорительной и сверхмощных магнитных полей, физики твердого тела и сверхпроводимости. Из-за возникших финансовых трудностей в Украине и России стали распадаться научные коллективы специалистов с мировыми именами, активно работавшие в области теоретической физики и физики высоких энергий, ядерной физики и физики полупроводников и др.

В связи с «постчернобыльским кризисом» в атомной энергетике для удовлетворения растущих потребностей в энергии промышленность мира начала делать основной упор на углеводородное топливо, цены на которое поползли вверх. Ныне средняя цена барреля (159 л) нефти за последние 10 лет достигла рекордно высокого уровня, иногда превышает 30–35 дол. и по сценарию государств-экспортеров нефти (ОПЕК) может превысить 40 дол. Возникли трудности с добычей, получением и использованием газообразного и жидкого углеводородного топ-

лива из-за его ограниченных природных запасов, которые составляют только около 5 % по отношению к углю. Увеличение количества сжигаемого твердого топлива еще больше обострило проблему экологии — загрязнения окружающей среды. Продукты горения (в основном  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  и в меньшей степени  $\text{CO}$ ) и ранее попадали в атмосферу. Однако степень загрязнения атмосферы Земли из-за малочисленности населения (1750 г. — 0,770, 1800 г. — 0,907, 1900 г. — 1,617, 1950 г. — 2,515 млрд чел. [8]) была невысокой. За 40 лет — с 1950 ( $2,515 \cdot 10^9$  чел.) по 1990 г. ( $5,328 \cdot 10^9$  чел.) население нашей планеты увеличилось в 2,11 раза. Ныне только Китай с населением 1,3 млрд человек выбрасывает в атмосферу 23,46 млрд т углекислого газа и занимает второе место в мире по этим выбросам [9].

С развитием промышленности и ростом потребления энергоресурсов (природного газа, нефти, угля и их производных, содержащих серу, азот и другие вредные и ядовитые вещества), особенно в конце XX в., а также в связи с повышением рабочих температур агрегатов теплоэлектростанций возросли выбросы в окружающую среду сажи, оксидов серы и азота, бензпирена и метана, оказывающих губительное воздействие на сферу обитания человека. Особенно опасно воздействие на стратосферу выбросов оксидов азота сверхзвуковыми авиалайнерами, которые по расчетам могут привести к уменьшению концентрации озона в стратосфере в 2 раза. Предприятия по переработке нефти в моторные топлива и масла выбрасывают в окружающую среду огромные количества углеводородов. Возросло применение в промышленности и автотранспорте топлив и химических соединений, содержащих вредные ингредиенты — оксиды металлов (кадмия, хрома, свинца и др.), цианиды, тетраэтилсвинец, мышьяк и другие, которые попадают в окружающую среду.

В итоге планета Земля оказалась перед угрозой не только энергетического, но и экологического кризиса из-за засорения атмосферы и экосистемы обитания человека вредными выбросами продуктов сгорания природного газа, нефти, каменного и бурого углей, горючих сланцев: оксидами углерода, азота и серы, металлов, частицами золы, сажи и пыли, которые являются причиной кислотных дождей, а также, по мнению ряда ученых, могут привести к образованию озоновых дыр и парникового эффекта. Кроме того, АЭС и ТЭС являются генераторами теплового загрязнения огромных регионов планеты [1–4]. К тому же значительно возросли теплотечи в окружающую среду [3, 4].

В настоящее время лишь 20 % энергоресурсов мира (ядерное топливо, природный газ, нефть, каменный уголь, сланцы и др.) потребляется в виде электричества, а остальные 80 % расходуются следующим образом, %: 30 — как низкопотенциальная теплота водяного пара и воды используется в быту и промышленности, что практически приводит к его рассеиванию в окружающей среде; 30 — как высокопотенциальная теплота перегретого пара и сжатого воздуха используется в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях промышленности, отчасти для получения эффективных энергоносителей, металлов, сплавов и химических реагентов (черные и цветные металлы, кислоты, органические и неорганические реагенты); 20 — идет на транспортные расходы (нефтепродукты, спирт, водород, синтез-газ и др.) [1–4, 10–15].

Кардинальный путь очистки Земли от тепловых «загрязнений» — это направление низкопотенциальной теплоты на эндотермические химические реакции и металлургические процессы в объемах, гарантирующих сохранение теплового баланса планеты Земли. Поэтому усилия ученых и инженерно-технического персонала, с одной стороны, должны быть направлены на утилизацию низкопотенциальной теплоты, а также на постепенный перевод неэлектрических технологий в электро-, плазменно-, лазеротехнологии и на создание автономного электротранспорта (электромобили). С другой — на перспективу трансформации химической энергии твердых топлив (каменный уголь, сланцы, торф) в экологически более чистые теплоносители (водород, синтез-газ, синтетическое жидкое топливо и др.), на получение энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ), высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), создание новых технологий, способных революционизировать саму энергетику и производство, приостановить сугубо экстенсивный путь их развития за счет перехода на рентабельную, максимально «беспотерную» энергетику. Низкопотенциальная теплота может также эффективно использоваться для получения водорода электролизом сольваток комплексов гидратированных расплавов при температуре 573 К [1, 3, 4, 10, 11], для синтеза различных соединений и материалов методами высокотемпературной координационной химии [3, 4, 12]. В целом, это новое научное направление неорганической и координационной химии. Ведь многие химические и металлургические процессы осуществляются при весьма высоких температурах из-за больших энергий химических связей в

использующихся в этих производствах простых соединениях (например, в металлургии оксидов, сульфидов металлов). В целенаправленной высокотемпературной координационной химии эти простые соединения переводятся в координационные с большим числом лигандов. В результате из-за большего числа связей, образующихся в координационном соединении, энергия каждой из них в отдельности снижается до уровня  $\Delta G^0_{\text{связи}} = \Delta G^0_{\text{компл}} / Z$ , где  $Z$  — координационное число. Такой уровень энергии позволяет термически, химически, электро-, фото- и лазерохимически преобразовывать молекулы в конечные продукты или проводить процессы синтеза, окисления—восстановления (Ox-Red) в значительно более мягких условиях, именно, с утилизацией низкопотенциальной теплоты на эндотермический разрыв связей в координационном соединении [3, 12].

Важнейшей проблемой при получении энергии является влияние энергопредприятий на воздушный бассейн и поверхностные воды. Энергетика — наиболее крупная отрасль промышленности, объем ее выбросов в атмосферу составляет 32 %. Такие энергопредприятия как ТЭС загрязняют воздушный бассейн продуктами сгорания топлив и тепловыми выбросами, а поверхностные воды — сточными водами. Однако ни один из вышеперечисленных отрицательных климатообразующих факторов, которым уделяется преувеличенное внимание прессы, пока не способен изменить климат планеты (основным климатообразующим фактором по отношению к планете Земля является энергия Солнца), вызвав, например, потепление вследствие парникового эффекта или тепловых выбросов [16]. Ведь надо учитывать и то, что оксиды металлов, а также частицы золы, сажи и пыли малых и ультрамалых размеров при взаимодействии с продуктами гидролиза оксидов азота и серы (кислотами) и примесями углеводородов в атмосфере образуют устойчивые аэрозольные оболочки над большими регионами планеты, которые не пропускают ультрафиолетовое и инфракрасное излучение Солнца к поверхности Земли.

Отсюда может возникнуть региональный вариант «ядерной зимы», реализуемый в результате «аэрозольного похолодания». Как следствие, возможна взаимная компенсация двух отрицательных факторов — парникового эффекта, который теоретически может привести к потеплению, и аэрозольного эффекта, вызывающего похолодание. Однако при любом варианте сценария следует помнить идеи великого ученого современности, ор-

ганизатора Академии наук Украины академика В.И. Вернадского о проблемах ноосферы, согласно которым человеческий вклад в развитие жизни со временем станет соизмеримым с геохимическим вкладом в формирование жизни планеты.

Действительно, в результате загрязнения окружающей среды возникли проблемы существования человечества в обширных регионах планеты Земля. США еще в 1990 г. производили 270 млн т опасных отходов, страны Европейского экономического сообщества (ЕЭС) — почти на порядок меньше — 28,9, Центральной и Восточной Европы — 23,3, а на долю остальных стран мира приходилось 15,5 млн т/год, что составляло лишь 4,59 % общего их объема. Если сопоставить численность населения США (примерно 285 млн чел.) и мира (6 млрд чел.), то получим, что 4,7 % населения мира производит 80 % опасных отходов. Китай ежегодно производит 1,6 млрд т твердых отходов, а общее количество накопленных отходов в этой стране достигло 6,58 млрд т [16]. В этом плане Украина далеко «обогнала» Китай.

На территории Украины (на поверхности) общая масса накопленных отходов состоянием на 1997 г. превысила 25 млрд т [17], причем темпы роста количества отходов в нашей стране устрашающие. Так, если в 1980 г. на одного жителя Украины приходилось 240 т накопленных отходов, в 1990 г. — 318, то в 1996 г. — уже более 400 т. Резко возросли потери сельскохозяйственной продукции от кислотных дождей. В Китае 30 % сельскохозяйственной продукции от кислотных дождей. Загрязнения воздушного бассейна планеты обрели трансграничные межгосударственные масштабы [18]. Газообразные примеси и дисперсные частицы распределяются в атмосфере, в том числе в верхних ее слоях над их «материнскими территориями» (США, Западная, Центральная и Восточная Европа) и мощными ветровыми потоками распределяются по всей территории Северного полушария. Гигантское количество газообразных веществ (оксиды азота, серы, углерода, бензпирен и др.) и твердых частиц (оксиды ванадия, хрома, кремния, сажа, зола и др.), выброшенных в воздушное пространство предприятиями энергетического комплекса, химической и металлургической промышленности Китая, распределяются по территории Южного полушария нашей планеты. Действительно издержки цивилизации не имеют границ.

Львиная доля опасных отходов образуется при производстве энергии и угледобыче. Поэтому вот уже более 100 лет то с подъемом, то со спадом проводятся исследования и осваиваются технологии синтеза из каменных углей и других твердых органических



ископаемых экологически более чистых синтетических жидких топлив. Многие страны мира обладают самодостаточными запасами каменных углей, сланцев, бурых углей, которые могут служить превосходным сырьем для получения синтетического жидкого топлива в ближайшие сотни лет. В связи с этим развитие фундаментальных исследований в области синтеза и инфраструктуры получения синтетического жидкого топлива и разнообразных химических продуктов из угля является важной задачей многих стран мира, которые ощущают дефицит природной нефти. Украина находится в состоянии жесточайшего энергетического кризиса и относится к государствам с ограниченными ресурсами добываемых нефти и газа, не покрывающими потребности предприятий промышленности, аграрного комплекса и транспорта (см. ниже).

По данным геологической разведки, Украина обладает основательными запасами природного газа и нефти, которых должно хватить не менее чем на 50–100 лет. Добыча углеводородов на территории Украины организована плохо. Главенствующая же задача социально-экономического развития любого государства (с умеренным, а тем более суровым климатом) — производство энергии по новейшим энергосберегающим и экологически чистым технологиям. В Украине только планируется в 2002 г. довести собственную добычу природного газа до 30 млрд м<sup>3</sup>/год при потребности в нем примерно 90 млрд м<sup>3</sup>/год. Хотя, как будет показано ниже, украинские ученые еще 40 лет тому назад прогнозировали, что в 1975 г. Украина будет добывать 22 млн т нефти (нынешняя потребность — 40 млн т) и 70 млрд м<sup>3</sup> природного газа, в 1980 г. — соответственно 36 и 90. Однако следует иметь в виду, что углеводородные энергоносители исчерпаемы. Некоторый оптимизм вселяет то, что Украина, как известно, обладает огромными запасами каменного угля и торфа, что при развитии химической науки послужит источником сырья для получения в промышленных масштабах синтетического жидкого топлива в объемах, способных удовлетворить потребности страны. По расчетам каменного угля Украине хватит на 500–600 лет. Надо надеяться, что времени будет достаточно не только для наступления эры экологически чистой водородной энергетике и возобновляемых источников энергии, но и экологически чистой термоядерной энергии.

Вот и настало время подчеркнуть, что в производстве экологически чистой энергии огромную перспективу имеет водород, запасы которого на планете Земля практически безграничны. Водород обладает высокой энергоемкостью, в 3–5 раз пере-

вышающей тепловую энергоемкость бензина и нефти. В качестве источника энергии водород может использоваться в металлургии и химической промышленности, авиации, космических аппаратах и аэрокосмической промышленности в целом, автомобильном и других видах транспорта, в быту. Водород можно хранить в криогенных емкостях, солевых выработках и подземных резервуарах природного происхождения, высокоэкономично транспортировать на большие расстояния по развитой инфраструктуре трубопроводов. Для получения водорода в больших объемах (промышленных масштабах) можно выделить 10 весьма перспективных методов: электролиз водных растворов щелочей и водяного пара при температурах от 80 до 1000 °С; парофазный метод конверсии метана (природного газа), водорода из каменного и бурого угля, торфа, термическое разложение углеводородов; термохимические циклы производства водорода; подземная газификация угля с получением водорода; получение водорода железо-парофазным методом, а также при фотоэлектролитическом преобразовании лучевой энергии солнца, использовании биокаталитических систем и др. Сочетание принципов водородной энергетике с использованием энергии возобновляемых источников позволит в будущем заменить жидкое углеводородное топливо, которое в мире будет исчерпано не более чем через 50–100 лет. Поэтому возобновляемые источники энергии (энергия ветра, солнца, морских волн, геотермальная и др.) представляют особый интерес для техногенного и социального развития государств мира. Сочетание технологий получения водорода и «чистых» источников теплоты позволит огромным регионам стать независимыми от централизованных источников энергии и не загрязнять окружающую среду. Юг Украины (Одесская, Херсонская, Николаевская, Донецкая области и Автономная Республика Крым) может быть частично обеспечен энергией геотермальных установок, а вся территория Украины — энергией ветровых электростанций. Последние интенсивно развиваются в Германии, Австрии, Италии, США. Особенно перспективно использование ветроэнергостанций и установок преобразования солнечного излучения в электрическую и тепловую энергию для фермерских хозяйств Украины. Кроме того, следует напомнить читателю, что в Закарпатье и Крыму на глубине 1000 м обнаружены хлоридно-натриевые геотермальные растворы (15 г солей на литр воды) с температурой 40–60 °С. Они могут быть использованы для обеспечения теплом микрорайонов городов и сел.

РАЗДЕЛ  
**2**  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ  
БАЛАНС

Перед человечеством стоят три глобальные энергетические проблемы: 1) не допустить наступления энергетического кризиса; 2) уменьшить загрязнение атмосферы токсическими веществами; 3) снизить тепловое загрязнение планеты вследствие теплотерь энергетических и промышленных установок в окружающей среде. Одновременное решение этих трех проблем возможно путем создания альтернативных экологически чистых энергетических систем, в которых теплоносителем в первую очередь служил бы водород. Особое внимание, уделяемое этим проблемам, стимулирует интенсивный рост народонаселения планеты, численность которого в 1950 г. составляла 2,5 млрд чел., в 1995 г. увеличилась более, чем вдвое и к концу 2000 г. достигла 6,1 млрд чел. По данным [8], к 2007 г. расчетная численность населения Земли составит 7 млрд. По прогнозу Международного института системного анализа (Австрия) в 2025–2050 гг. на Земле будет 8,2 млрд жителей, а к 2100 г. — до 12 млрд чел. [19]. По оптимальной оценке ООН и Международного института прикладного системного анализа (МИПСА) численность населения Земли к 2150 г. достигнет постоянного предела в 11,6 млрд, которая не изменится и к 2200 г. [8].

Рост народонаселения Земли сопровождается бурным научно-техническим прогрессом, уже приведшим к огромному скачку в развитии производительных сил базовых отраслей, потребляющих все возрастающее количество энергии. Мировое потребление энергии удваивалось каждые 10–15 лет и с 1950 по 1990 г. увеличилось в 4 раза. За этот период мировая добыча нефти возросла в 6,2 раза (с 521 млн т до 3,21 млрд т), природного газа — в 13 раз (с 191 млрд м<sup>3</sup> до 2,49 трлн м<sup>3</sup>), угля — в 2 раза (с 1,55 до 3,10 млрд т) (рис. 2.1). Мировое потребление первичных энергоносителей в 1998 г. достигло 8,477 трлн т ус-

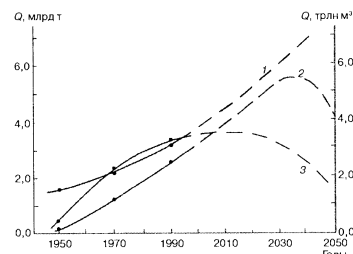


Рис. 2.1. Динамика и перспективы добычи каменного угля (1), нефти (3) и природного газа (2)

ловного топлива (т усл. т.)<sup>1</sup>, причем на долю нефти приходилось 40 %, природного газа — примерно 24, угля — 27, остальное — на ядерное топливо. В процентном отношении доля нефти в мировом топливно-энергетическом балансе с 1950 до 1970 г. выросла с 27 до 47,9 %, но к началу 1990-х годов в связи с истощением ресурсов и ростом цен уменьшилась до 39,2–40,8 %, а в 1996 г. составила 35,6 %. В настоящее время на выработку электроэнергии расходуется примерно 40 % добываемой нефти. Доля потребления природного газа увеличилась с 9,8 % в 1950 г. до 18,4 в 1970 г., до 21,9 в 1980 г., до 22,0 % в 1990 г. и затем в 1996 г. уменьшилась до 20,0 %. Потребление каменного угля за период 1970–1980–1990 гг. снизилось с 61,5 до 30,9 и 29 % соответственно. В 1996 г. потребление каменного угля несколько возросло и составило 34,9 %. В будущем потребление каменного угля может увеличиваться более высокими темпами, но надо помнить, что его запасы также конечны.

За это же время возросли добыча и потребление урана, черных, цветных и особенно редких и редкоземельных металлов [20], причем потребление металлов за последнее десятилетие увеличилось в 3–12 раз. Важнейшая роль в истории и судьбе человечества, в его будущем, принадлежит атомной энергетике, которой, если будущее существование цивилизации измерять сотнями лет, альтернативы нет. Выдающийся ученый академик В.И. Вернадский считал, что использование ядерной энергии в практике человечества «открывает возможности для будущего большие, чем применение в

<sup>1</sup> За условное принимается топливо, при сжигании 1 кг которого выделяется 29 288 кДж (7000 ккал) энергии.

XVIII в. пара и в XIX в. электричества», заложивших основы научно-технического прогресса [21]. Именно по его инициативе в 1940 г. в СССР были начаты работы по исследованию ядерных свойств урана. Доля атомной энергии, составляющая в 1970 г. лишь 0,6 %, в 1990 г. — 12, 1996 г. — 17, в настоящее время увеличилась до 18 % общего количества вырабатываемой энергии в мире. Сегодня во многих странах Европы, в США и Японии от 25 до 78 % всей производимой энергии приходится на атомные станции. Например, во Франции на АЭС производится 78,0 % электроэнергии, в Бельгии — 60,1, в Швейцарии — 39,0, в США — 37, в Германии — 36,0, в Японии — 35,2, в Великобритании — 26,9 [5], а в западноевропейских странах — до 14 % [22, 23]. Всего 444 (по другим данным 429) атомными энергоблоками (реакторами) атомной энергетики мира производится 2300 млрд кВт · ч электроэнергии в год. Поскольку при сгорании 1 кг углеводородного сырья образуется 1,4 кг продуктов сгорания, то при получении 2300 млрд кВт · ч/год атомной электроэнергии окружающая среда избавляется от 3,22 млрд т загрязнителей. Это нужно иметь в виду, так как в первой половине XXI в. выработку электроэнергии АЭС планируется довести до 12, а во второй — до 50 трлн кВт · ч/год.

Считают, что к концу первой половины XXI в. общая выработка электроэнергии в мире будет доведена до  $29 \cdot 10^{13}$  кВт · ч/год. Этого количества энергии будет достаточно для существования цивилизации на Земле. В настоящее время в результате сжигания ископаемого органического топлива на ТЭС и ядерного топлива на АЭС вырабатывается в сумме  $26 \cdot 10^{13}$  кВт · ч/год [24], что в 71,5 раза меньше, чем ежегодно производится относительного топлива живой растительной массой.

Ископаемое органическое топливо — важнейший источник энергии человечества — представляет собой захороненную десятки и сотни миллионов лет назад солнечную энергию, заключенную в некогда живых организмах (фито- и цитофлоре) [24]. Растительность суши планеты ежегодно поглощает  $6,7 \cdot 10^{17}$  кДж энергии солнца, а с учетом зеленых водорослей океана это количество энергии возрастает до  $6,7 \cdot 10^{19}$  кДж [25], что эквивалентно  $1,86 \cdot 10^{16}$  кВт · ч. Нам представляется, что этот процесс консервации органической массы произошел вследствие глобальной катастрофы 285—350 млн лет тому назад, обеспечившей условия для образования и аккумуляции углеводородного топлива в глубинах Земли. И этот важнейший источник энергии, создававшийся природой от сотен миллионов вплоть до миллиарда лет, человечество расходует далеко не лучшим способом за необычайно короткие отрезки времени.

### ЭНЕРГОРЕСУРСЫ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ МИРА

Запасы органических топлив подразделяют на доказанные объемы и прогнозируемые будущие открытия новых запасов с вероятностью 50 % [26]. В табл. 3.1 приведены объемы доказанных запасов органического ископаемого топлива и перспективных геологических ресурсов топлива на Земле (по оценкам Геологической службы США, в млрд т условного топлива — усл. т.) [26].

Суммарные перспективные запасы органических топлив оцениваются автором работы [26] в  $6,664 \cdot 10^{12}$  т усл. т. Авторами работы [27] перспективные запасы горючих ископаемых мира (угля, нефти и природного газа) оцениваются в  $(8,5—13,0) \times 10^{12}$  т усл. т., т. е. несколько выше. Из этих запасов 90 % приходится на твердые горючие ископаемые и 6 % на долю нефти. По [28, 29] прогнозные запасы органического топлива оцениваются величиной порядка  $10^{13}$  т усл. т., в том числе угля более 80 %, а нефти и газа в сумме — менее 20 %. Коэффициент извлечения для угля принимается равным 30—50 %, для нефти — 30—40, для природного газа — 50—80 %. Специалисты считают, что решение проблемы повышения нефтеотдачи месторождений сложнее, чем полет в космос. Помимо использования дорогостоящего оборудования необходимо знание закономерностей залегания нефте- и газоносных пластов, глубин их залегания, внутреннего давления в пластах и др. Как свидетельствуют данные геологоразведки, в недрах Украины нефть залегает на глубине в 2 раза большей, чем в недрах России.

В целом прогнозируемые запасы органического топлива в недрах Земли оцениваются величиной 4 трлн т усл. т., в том числе нефти — от 130 до 200 млрд т. Эти данные хорошо согласуются с суммарными мировыми доказанными запасами нефти, которые на 01.01. 1998 г. определялись в 139,664 млрд т [30]. В справочной литературе встречаются данные о том, что мировые

Таблица 3.1  
Объемы доказанных и прогнозируемых запасов органических топлив мира, млрд т

Энергоноситель	Объем доказанных извлекаемых запасов	Будущие открытия с вероятностью 50 %	Полные запасы, всего
Нефть	210	110	320
Природный газ	180	180	360
Битумосодержащие пески	260	470	750
Каменный уголь	984	4250	5264
Итого	1634	5010	6694

запасы нефти составляют 272 млрд т и, следовательно, в 2 раза превышают доказанные мировые запасы, приведенные в работе [31], и несколько меньше данных, приведенных в табл. 3.1. Следует отметить, что геологическая разведка нефти приносит сюрпризы. В качестве примера приведем данные для США, России и Китая. Так, разведанные запасы нефти в США с вероятностью 65 % в 1999 г. составили 220,3 млрд т [30], на долю России приходится 15–25 % нефти и 30 % каменного угля (в том числе 12 % коксующегося) [32], а запасы природного газа и нефти в Китае составляют соответственно 1,2 и 2,4 % мировых [16].

На сколько же хватит запасов ископаемых органических топлив человечеству планеты? Мировое потребление энергетических ресурсов непрерывно растет. Если в 1980 г. оно составляло 8,5–10, в 1996 г. — 13,7, то к 2000 г. оно приблизилось к 20 млрд т усл. т. в год. По прогнозам арабской нефти, поставляемой на мировой рынок, даже при интенсивной нефтедобыче хватит на 150 лет (55 % всех мировых запасов), а нефти России — на 50 лет [33]. В настоящее время половина добываемой в мире нефти перерабатывается на моторное топливо, из которого примерно треть расходуется в США.

В 1980 г. население Земли, составлявшее 4,5 млрд чел., потребляло  $8,7 \cdot 10^{13}$  кВт·ч энергии, в 1996 г. 5,72 млрд чел. потребляло  $11,15 \cdot 10^{13}$  кВт·ч. Прогнозируется, что в 2020 и 2050 г. потребление энергии населением (на то время 7,45 и 10,15 млрд чел.) составит соответственно  $16,0 \cdot 10^{13}$  и  $25,8 \cdot 10^{13}$  кВт·ч, что будет отвечать потребляемой мощности на душу населения в 2020 г. 2,46, а в 2050 г. — 2,91 кВт·ч [32]. Вышеприведенное количество энергии эквивалентно расходу органи-

ческого топлива (1 т усл. т. =  $8139$  кВт·ч) для ее получения соответственно  $1,97 \cdot 10^{10}$  в 2020 г. и  $3,17 \cdot 10^{10}$  т усл. т. в год в 2050 г.

При среднем потреблении мощности 2,61 кВт энергии на душу населения расход энергии составит  $22 863,6$  кВт·ч/год. Суммарное среднее потребление энергии населением планеты (7,76 млрд чел.) в период 2020–2050 гг. составит  $17,742 \cdot 10^{13}$  кВт·ч/год, что эквивалентно  $2,18 \cdot 10^{10}$  т усл. т. Автор работы [32] при расчете времени исчерпания запасов углеводородного топлива принимал, что в полученной величине потребляемой энергии  $17,742 \cdot 10^{13}$  кВт·ч/год на долю нефти и газа приходится по 30 % и, следовательно, на твердое топливо — 40 %. Другим источником энергии (АЭС и возобновляемым) было отведено 30 %. При таком расчете на долю нефти и природного газа приходится энергии по  $5,32 \cdot 10^{13}$  кВт·ч/год или по  $6,536 \cdot 10^9$  т усл. т. в год. Используя величины запасов нефти и газа, приведенные в табл. 3.1, а также учитывая неизбежные потери при преобразовании энергии и возможную разработку новых поколений технологий преобразования энергии с КПД не ниже 70 %, можно легко рассчитать, что нефти человечеству хватит всего на

$320$  млрд т усл. т.  $\cdot 0,7/6,536$  млрд т усл. т. в год = 34,3 года, а природного газа — на

$360$  млрд т усл. т.  $\cdot 0,7/6,536$  млрд т усл. т. в год = 38,5 года.

Однако в реальном мире потребление энергоносителей неравномерно, да и расчеты далеко не однозначны. Так, автор работы [29] воспользовался величиной энергопотребления, равной 20 млрд т усл. т. в год, для расчета общих запасов органического топлива (нефти, природного газа и угля) и показал, что объема суммарного углеводородного топлива хватит на 200 лет. В Канаде, Норвегии, США и России на душу населения расходуется энергии соответственно 13,5; 13,0; 11,2 и 8,8 т усл. т. на человека (см. рис. 3.8, б). Поэтому запасы наиболее дешевых источников энергии могут быть исчерпаны в более короткое время. В связи с этим страны с малыми объемами собственных природных ресурсов должны форсировать разработку альтернативных источников энергии. Из вышеприведенных данных, а также из анализа ситуации с энергоносителями в мире следует, что реальными альтернативными источниками энергии на будущие тысячелетия может стать атомно-водородная энергетика, а на ближайшие столетия — каменный и бурый уголь плюс водородная энергетика.

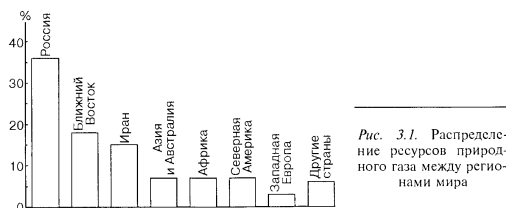


Рис. 3.1. Распределение ресурсов природного газа между регионами мира

По оценкам других ученых, мировые запасы каменного и бурого угля ( $7,6 \cdot 10^{12}$  т, из них 75 % сосредоточены на территории России, Украины и США) смогут обеспечивать потребности населения земного шара в течение 250–300 лет. Однако органическое топливо на Земле распределено между странами неравномерно. Отсюда возникновение конфликтов между государствами за сферы влияния на рынки топлива, в первую очередь нефти, а также за обладание минеральными ресурсами. Это глобальная проблема третьего тысячелетия и ее роль в стабильности мира на Земле в будущем будет возрастать.

В расчетах автора работы [29] не принималась во внимание ядерная энергетика, имеющая большие потенциальные возможности. В настоящее время, как отмечалось выше, в мире на атомных электростанциях получают 18 % энергии. На долю гидроэнергии приходится 17 %, на долю возобновляемых источников — около 1 % энергии (0,5 % — геотермальной и по 0,1 % — солнечной, ветровой и энергии биомассы [33]), т. е. всего 36 %. Остальные 64 % мировой электроэнергии производятся за счет сжигания горючих ископаемых — природного газа, нефти, каменного угля, сланцев, торфа. Мировые запасы природного газа составляют  $2,83 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup>, что соответствует 4,7 % общих запасов органических ископаемых (запасы каменного и бурого угля — 88,8 %, нефти — 5,2, нефтяного гудрона — 0,8, сланцев — 0,5 % [33]).

На рис. 3.1 показано распределение ресурсов природного газа между регионами мира [34]. Из рис. 3.1 видно, что Российская Федерация обладает 36 % мировых запасов природного газа, Ближний Восток — 17, Иран — 15, Азия и Австралия, Африка, Северная Америка по 7–8 %. На долю Китая приходится 1,2 %.

Разведанные запасы природного газа в Австралии составляют свыше 1 трлн м<sup>3</sup>, что отвечает уровню обеспеченности им страны на 100 лет [35]. Прогнозируют дальнейший прирост запасов природного газа в Австралии примерно на 65 %. Разведанные запасы природного газа в России достигают 48,9 трлн м<sup>3</sup>, а общие потенциальные ресурсы оцениваются в 235,6 трлн м<sup>3</sup>. По оценке авторов работы [34], неразведанные ресурсы газа составляют 164,8 трлн м<sup>3</sup>, из которых 43,1 % приходится на шельфовую зону. Начальные потенциальные ресурсы природного газа на континентальном шельфе Мирового океана оцениваются в 52,5 трлн м<sup>3</sup>.

Доля разных стран в мировой добыче природного газа показана на рис. 3.2, из которого видно, что лидерами по добыче природного газа в мире являются Россия и США. Что касается Украины, Германии, Румынии, Норвегии и Мексики, то на их

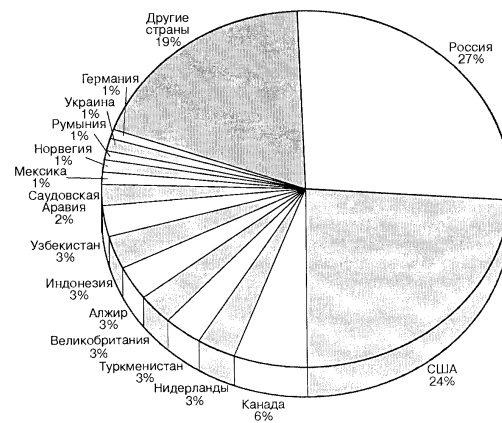


Рис. 3.2. Доля разных стран в мировой добыче природного газа

долю приходится по 1 %. В 1991 г. в странах СНГ было добыто 815,0 млрд м<sup>3</sup> природного газа, в том числе в России — 642,2 млрд м<sup>3</sup>. Добыча природного газа в России в 2030 г. будет зависеть от системы налогообложения и при «мягких» условиях ограничений на добычу нефти составит 635—735, а при «жестких» — 750—800 млрд м<sup>3</sup> [36]. Нужно подчеркнуть, что в последние годы разведанные запасы природного газа в России оцениваются примерно в 170, а дополнительные ресурсы — еще в 240 млрд т усл. т. В пересчете на перспективу стабильно разрабатываемые запасы обеспечат потребности на 60 лет, с учетом дополнительных ресурсов — на 160 лет. Геологи-газовики считают, что до настоящего времени исследована лишь небольшая часть регионов, в которых прогнозируются залежи природного газа (около двух третей скважин приходится на США и Канаду). По сравнению с Северной Америкой остальная часть планеты исследована недостаточно. По некоторым оценкам геологов разведано лишь 25—30 % и «статистическая достаточность» запасов природного газа может существенно возрасти. Кроме того, существуют и огромные запасы метана в виде так называемых кристаллогидратов.

В Украине (Львовская и Черновицкая области) геологическим предприятием «Західургеологія» открыты 23 месторождения природного газа, 17 из которых с запасами более 60 млрд м<sup>3</sup> газа передано в промышленную эксплуатацию. Наибольшие запасы газа сосредоточены в месторождениях Летнянском и Гайском Львовской обл., Русскокомаровском и Солотвинском в Закарпатье, Черногузском Черновицкой обл. и Локачинском на Волыни. На шельфе Азовского моря ГАО «Черноморнефтегаз» открыто новое газовое месторождение. Считают, что юг Азовского моря имеет «высокую эффективность» по природному газу. Известны газоносные месторождения в Черниговской, Полтавской, Сумской и Харьковской областях Украины, особенно в Днепровско-Донецкой впадине (ДДВ). Суммарные разведанные запасы нефти в Украине по данным Национальной энергетической программы на 1996—2010 гг. составляют 900 млн т. Только ГПП «Укргеофизика» за последние десятилетия открыто 250 месторождений нефти, газа и других полезных ископаемых. Передано геологическим партиям 100 перспективных районов для поискового и разведывательного бурения скважин для нефти и газа. К сожалению, нефте- и газоносный потенциал недр Украины осваивается слабо и его необходимо реализовать.

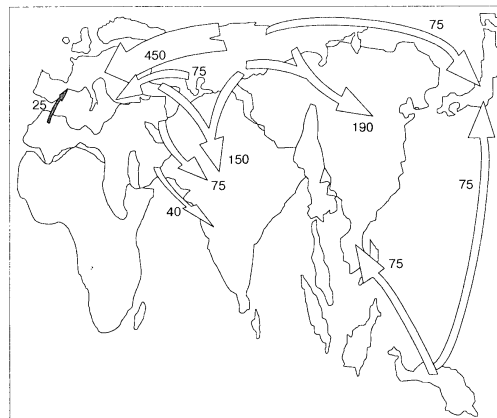


Рис. 3.3. Направления и размеры экспорта природного газа из России в страны Евразии к 2050 г. [19]. Темной стрелкой обозначены направления экспорта газообразного природного газа, светлыми — сжиженного, цифрами — объемы экспорта газа, млн т н. э.

Огромными запасами природного газа обладает Россия. Направления и размеры экспорта газа из России в страны Евразии к 2050 г. показаны на рис. 3.3 [19]. Из него видно, что Россия поставит газ в Европу (450 млн т нефтяного эквивалента — н. э.), Индию (150), Китай (190) и Японию (75 млн т н. э.). Полагают, что доходы России от экспорта газа составят 30 млрд дол. США. Из изложенного следует, что Россия обладает грандиозной сырьевой базой, мощным производственным и научно-техническим потенциалом, уникальной Единой системой газоснабжения и отлаженной системой поставок газа как на внутренний, так и на внешние рынки. В 1998 г. общий объем экспорта российского газа в Европу составил 120,5 млрд м<sup>3</sup> [27].

ОАО «Газпром» располагает пакетом контрактов на поставку в страны дальнего зарубежья около 2,7 трлн м<sup>3</sup> природного газа. Валютные поступления от экспорта российского газа — один из основных источников пополнения доходной части госбюджета России, а также финансирования инвестиционных проектов. Поэтому Россия может обойтись без инвестиций МВФ и других международных финансовых организаций и государств, объемы инвестиций которых в энергетику (ядерная энергия), газо-, нефте- и угледобывающую промышленность в ближайшем тридцатилетии оцениваются в пределах 13—20 трлн дол. США (в ценах 1990 г.). Объемы необходимых инвестиций в газовую и нефтяную отрасли промышленности на период до 2020 г. оцениваются по 3 трлн дол. США в каждую [19].

Огромным экономическим потенциалом обладает и РАО ЕЭС. Большинство его электростанций использует природный газ и мазут, внутренняя цена которых в 5—6 раз ниже мировой. Это создает благоприятные условия для развития промышленности и увеличения конкурентоспособности ее продукции. Газ и мазут получают из нефте- и газоносных месторождений Сибири, стоимость запасов которых эксперты оценивают в 33 трлн дол. США [38].

Проанализировав ситуацию с поставкой энергоносителей из стран Евразии, автор работы [19] пришел к выводу, что существуют «узкие места» в инвестировании энергетики Евразии. Прежде всего, это «осознанные риски для инвесторов в Каспийском регионе и Российской Федерации», а также «большие сроки окупаемости средств, вкладываемых в сооружение крупных трансконтинентальных систем транспортировки газа» (трубопроводы, оборудование для получения сжиженного природного газа, насосные станции и прочее).

Каковы же запасы нефти и природного газа в нашей стране? Украина обладает огромными промышленными запасами этих ископаемых в недрах Южного (Черное море, Крым, Азовское море, Приазовье, Одесская и Запорожская области), Западного (Ивано-Франковская, Закарпатская, Черновицкая и Львовская области) и Восточного регионов (Черниговская, Сумская, Харьковская, Полтавская, Луганская, Донецкая и Днепропетровская области). В Восточном регионе, по мнению акад. НАН Украины И. Чебаненко, в главном нефтеносном Днепровско-Донецком авлакогене (ДДА), расположено до 90 % нефтегазодобывающих предприятий Украины. На северном борту ДДВ в полосе шириной примерно 50 км и длиной 4000 км обнаружено гигантское

Марковское нефтегазоносное месторождение с геологическими запасами в 150—200 млн т (Луганская обл. Украины и Ростовская обл. РФ). Ископаемое топливо залегает в 20 пластах. К юго-востоку от Харькова в Украинском щите пробурена Гашиневская-1 скважина глубиной 3670 м, дающая 264 м<sup>3</sup>/сут нефти.

Перспективны запасы нефти и газа в районе о-ва Змеиный, в западной части Черноморского шельфа у берегов Крыма, а также в акватории Азовского моря. Это часть нефтегазового геологического пояса Земли, охватывающего Румынию, Украину, в т. ч. Крым и Черное море, Каспий, Казахстан, Сибирь, и связанного с единым механизмом нефтегазообразования. Геологическим предприятием «Західукргеологія» за 20 лет в Львовской и Черновицкой областях открыты 10 месторождений нефти. Шесть из них с запасами 6,4 млн т передано в промышленную эксплуатацию. Эксплуатируются месторождения нефти в Полтавской обл. Интересную информацию приводит автор работы [39] о запасах нефти в недрах Украины. По данным геологов, в Украине разведано 200 месторождений нефти, что составляет только 20 % прогнозных сокровищ. Огромные запасы нефти законсервированы в Восточно-Саратском и Желтоярском нефтяных месторождениях Украины. По утверждению автора работы [39] под нами на глубине 3000 м находится «море нефти», запас которой больше, чем было в Техасе (США) до начала разработки месторождений нефти в 1929 г. По образному выражению автора «голова этого нефтяного тельца находится в Крыму, хвост — в Плоешти (Румыния), а туловище у нас». По нашему мнению, такое определение не совсем точное, поскольку это часть нефте- и газоносного геологического пояса планеты, определить его «голову» затруднительно. Сравнительно недавно обнаружены нефтегазовые месторождения в Полтавской и Сумской областях, запасов которых хватит на 50 лет интенсивной разработки. Только в 2000 г. управление «Охтырканефтегаз» дало 40 % добытой украинской нефти и 8 % природного газа. В Восточном Каспийском море на шельфе Каспийского моря обнаружены огромные запасы нефти, равные половине запасов Арабских Эмиратов. Казахстан планирует в ближайшие годы увеличить добычу нефти в 3 раза и к 2010 г. выйти на уровень 200 млн т в год.

Авторов настоящей монографии всегда интересовала проблема происхождения нефти. Каким образом нефть, обладающая плотностью 0,75—0,95 г/см<sup>3</sup>, т. е. меньшей, чем вода, могла

оказаться под 1–10-километровым слоем минералов, песка или глины, а не выйти на поверхность, как вода? Известные две концепции происхождения нефти — неорганического (абиогенного) и органического (биогенного) не дают ответа на поставленный вопрос. Основоположниками неорганической концепции происхождения нефти и газа являются Д.И. Менделеев, академик НАН Украины В.Б. Перфильев и др. Д.И. Менделеев выдвинул теорию образования нефти вследствие взаимодействия проникающей в недра земли воды с раскаленными карбидами металлов. Тщательное изучение составов и свойств нефтей не всегда согласуется с данной теорией. Нефть по химическому составу содержит 83–87 % различных углеводородов (гомологов метана и циклических), 11–14 % водорода, небольшие количества азота, серы, связанного кислорода и фосфора. Согласно концепции, развитой В.Б. Перфильевым, нефть и газ образовались при очень высоких давлениях и температурах под земной корой из имеющегося там космогенного водорода и оксида углерода по реакциям Фишера–Тропша [30]. Учитывая, что глубинные разломы всегда одновременно рассекают и осадочную толщу, и кристаллическую земную кору, и даже более глубокие недра Земли, нефть и газ мигрируют по этим разломам, «образуя по пути вверх нефтяные и газовые месторождения». Поэтому нефть и газ могут оказаться на сколь угодно большой глубине, а их месторождения формируются не вследствие гравитации, поскольку разница в плотности воды, нефти и природного газа не может быть движущей силой их миграции и аккумуляции в пористых телах [30].

Согласно органической (биогенной) концепции, нефть и природный газ на Земле образовались исключительно в результате метаморфических превращений остатков растений и животных, захороненных в отложениях осадочных пород [40–43]. Выделяют три обязательные геологические составляющие возникновения биогенного месторождения нефти в осадочных породах: наличие нефтематеринских пород; слоя коллектора в виде пористых пород, способных накапливать в себе большие количества нефти или природного газа; слабопроницаемых для воды, нефти и газов минеральных пород, выполняющих функцию слоя-покрышки, под которой аккумулируются огромные запасы органического вещества. Считают, что в результате метаморфических превращений растительных и животных остатков в осадочных нефтематеринских породах образуется микро-нефть [44], называемая также первичной нефтью, или прото-

нефтью [45]. Первичная нефть, природный газ или то и другое мигрируют от места образования до встречи на своем пути коллектора и породы-покрышки, препятствующих их дальнейшему перемещению — происходит накопление нефти и других углеводородов. Отсюда делается вывод, что нефтяные и газовые залежи образовались вследствие миграции, перемещения и являются месторождениями вторичного залегания. Их мощность зависит от количества органических веществ в осадочных породах. Тут остается неясным вопрос, каким образом большие массы органических остатков оказались под 1–10-километровым слоем осадочных пород, которые, следуя простой логике, образуются в течение длительного времени.

Недостатки неорганической и органической концепции происхождения нефти рассмотрены автором обзорной работы [45]. Анализируя глубокий кризис в теории органического происхождения нефти, автор пришел к выводу, что «наступает время для появления новой, более универсальной теории генезиса нефтяных углеводородов и формирования на их основе месторождений нефти и газа».

Нам представляется, что механизм образования нефти, природного газа и угля на земном шаре имеет единую природу. Мы считаем, что примерно 285–350 млн лет тому назад (в карбоновый период) на нашей планете существовала необычайно буйная растительная и животная жизнь. Росли многометровые деревья, содержавшие до 50 % углерода, огромные растения и животные. В атмосфере было высокое содержание углекислого газа и водяного пара. Ось Земли располагалась вертикально и на планете не наступала зима. По оценкам многих ученых возраст Вселенной насчитывает 15–18, Солнца — 5, а Земли — 4,5 млрд лет. Представления о происхождении жизни на Земле противоречивы. Одни исследователи полагают, что примитивные формы жизни возникли через 1,4 млрд лет после образования планеты. По истечении последующих 300 млн лет появились синезеленые водоросли. Первые живые клетки — прапредставители животного мира — сформировались около 3 млрд лет назад (по нашему мнению, это неоправданно длительный период). В течение последующих 1,1–1,2 млрд лет (палеозойская эра) поверхность Земли покрывалась лесами из древовидных папоротников, лепидодендронов, кордаитов, гинкго, хвойных деревьев и др. В море и на суше кипела жизнь различных зверообразных пресмыкающихся (теропсидов), рыб, раков, зверозубых ящеров. Палеозойская эра сменилась мезозойской, появились новые виды и типы



флоры и фауны. 67 млн лет назад началась кайнозойская эра. В течение этих периодов на Земле процветала жизнь. Продолжалась эволюция млекопитающих. В палеогене появились хищные звери, грызуны, лошади, обезьяны, мамонты и гигантские слоны, морские коровы, зубатые и усатые киты, в неогене — олени, жирафы, антилопы, тюлени, ядовитые змеи, непарнокопытные и австралопитеки. Антропоген наступил примерно 2 млн лет назад и длится по настоящее время. Его разделяют на плейстоцен, или ледниковый период (2—0,025 млн лет до н. э.), и голоцен, который начался 25 тыс. лет назад и продолжается поныне. В плейстоцене вымерли крупные млекопитающие — мамонты, шерстистые носороги, пещерные медведи и львы, саблезубые тигры и гигантские слоны. Появился *Homo sapiens* — человек разумный. В начале голоцена человек разумный приручил некоторых животных (лошади, коровы, овцы, собаки, кошки, разные птицы и др.) и уничтожил многих других (моа, дронты, квагги, туры, Стеллеровы коровы и др.).

Согласно другой точке зрения, жизнь на Земле была уже 4 млрд лет тому назад [46]. Эти данные следуют из открытий в области палеонтологии. Исследователи, полтора века развивая эту науку, утверждали, что жизнь вышла из воды на сушу в палеозое, примерно 400 млн лет назад. Докембрийская геология считалась доисторической, что ставило под сомнение истинность дарвиновской теории эволюции. Согласно данным академика Б.С. Соколова [46], представление о зарождении жизни на Земле «коренным образом изменилось с открытием вендской системы с древнейшей фауной крупных бесскелетных организмов «эдиакарского», вендотениевой флорой и различных микрофосилий (акратархи, грибы, группы неясного происхождения) как в венде, так и в подстилающих комплексах рифея и еще более древнего докембрия (почти 4 млрд лет назад)». Согласно выводам современных исследователей палеонтологии докембрия, на основе анализа месторождений ископаемых уникального значения проявления жизни в этот период были разнообразными. Такие взгляды коренным образом меняют устоявшиеся прогностические знания об эволюции биосферы, включающей в себя этапы постепенного образования молекулярного кислорода, а затем и защитного озонового слоя от ультрафиолетового излучения, охватывающие периоды в сотни миллионов лет. Из концепции академика Б.С. Соколова вытекает [46], что биосфера Земли содержала кислород не менее 4 млрд лет назад. Известны

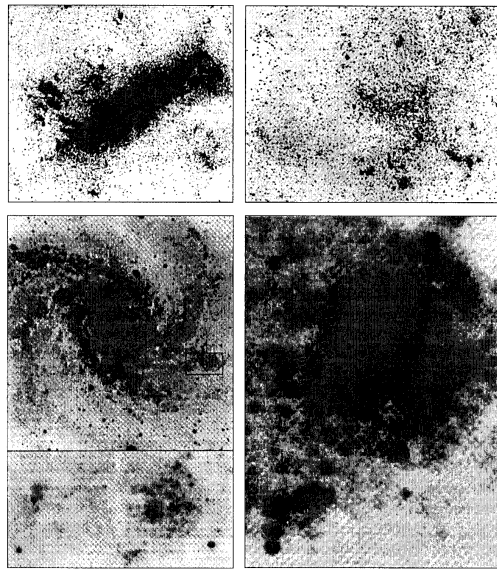


Рис. 3.4. Схематическое строение пылевидных облаков в космическом пространстве

предположения ученых о том, что биосфера Земли существует не менее 3,6 млрд лет.

Из изложенного следует, что уже миллиарды лет на Земле буйно расцветает как растительная, так и животная жизнь. Концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере составляла примерно 0,4 %, содержание азота и кислорода было близким к нынешнему (см.

табл. 8.2). Многие исследователи полагают, что до карбонового периода эволюция жизни на планете протекала неоправданно медленно. Мы же считаем, что задолго до карбонового периода, примерно 1 млрд лет тому назад, Земля уже была покрыта многометровым растительным покровом, а на суше и в воде обитало множество животных.

В тот период звездные галактики еще находились на стадии формирования. Во Вселенной происходило укрупнение скоплений звезд, рождались новые планеты и небесные тела, что сопровождалось выделением огромного количества энергии. Эта энергия могла придать тому или иному небесному телу скорость, достаточную для преодоления сил гравитации (межзвездного притяжения) и перехода в «свободный полет». Процесс образования более крупных небесных тел, как отмечается в работе [47], «эффективен в плотных центральных частях шаровых скоплений, куда массивные члены скопления попадают в результате динамической сегрегации по массам за время порядка 1 млрд лет». «Уменьшение ее (звезды, — прим. авторов) потенциальной энергии приводит к увеличению скорости движения в скоплении» и система «приобретает все большую скорость отдачи, в конце концов достаточную для ухода из скопления. Для типичного шарового скопления эта скорость составляет около 40 км/с. Скорость небесного тела, равная 40 км/с, в 2,5 раза превышает третью космическую (16 км/с).

С таким небесным телом в карбоновый период и могла встретиться наша планета. В результате столкновения с огромным блуждающим небесным гостем — «рыхлым» телом, представляющим собой астероид или другое космическое тело (рис. 3.4), Земля претерпела огромной силы удар, который привел к смещению земной оси примерно на  $23,5^\circ$ . До удара лучи Солнца всегда были направлены перпендикулярно к экватору и параллельно всей поверхности Земли. На нашей планете постоянно было лето. В результате удара и смещения оси Земли климат кардинально изменился. Наступила цикличность времен года: лето начало сменяться осенью, осень — зимой, зима — весной, весна — летом. Кроме того, после столкновения с небесным телом за счет его массы и выделившегося колоссального количества энергии поверхность планеты покрылась 1–10-километровым слоем неорганических веществ, силикатных и карбонатных пород, изолировавших органическое вещество от кислорода [47]. Миллиард лет назад наша Земля представляла

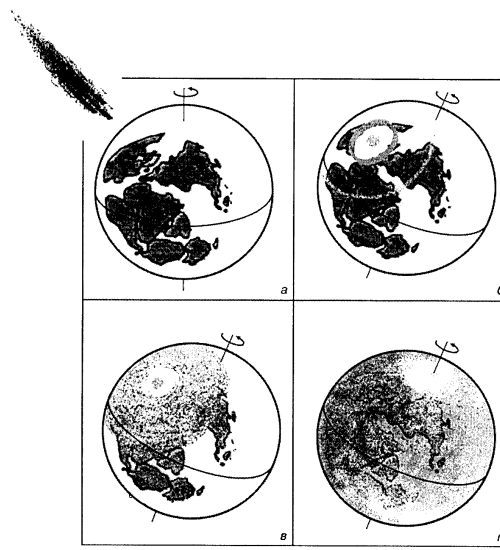


Рис. 3.5. Механизм геокатастрофы и погребения растительного и животного мира на планете Земля-Пангея космическим «гостем»

собой единый суперконтинент Пангею [48]<sup>1</sup>. На рис. 3.5,а условно показано строение этого суперконтинента, со всех сторон окруженного водами единого океана, на рис. 3.5,б — момент столкновения планеты Земля-Пангея с космическим телом.

<sup>1</sup> Возможен и другой сценарий развития событий. «Рыхлое» космическое тело могло накрыть уже отделившиеся друг от друга материи Земли, но суть предлагаемой нами гипотезы остается той же.

Основной удар пришелся на Северное полушарие. Это регионы нынешней Северной Европы, в том числе Белоруссия, Украина, а также Сибирь, Северная Америка и др. В итоге биота была покрыта мощным слоем осадочных отложений. Если в момент столкновения в том или ином регионе поверхности Земли росла буйная растительность и обитали различные животные, то создались условия для образования богатейших нефтегазоносных бассейнов, содержащих «газовые и газоконденсатные залежи», а также каменные угли [49]. Действительно, в Мурманской обл. РФ при бурении скважин на глубине 7–8 км были обнаружены пласты пород, насыщенных нефтью, которую можно добывать в промышленных масштабах [30].

В центральной части Сибири, согласно данным работы [49], мощность покровного слоя нефтеносных пластов достигает 4,5–5, а в южной части — 1,2–3,5 км. Малые запасы углеводородного сырья в Китае и в целом на Юго-Востоке Азии можно объяснить геофизическим ландшафтом. Ведь примерно 70 % его территории расположено на высоте 1500–4000 м и более над уровнем моря в интервале 43°–22° с. ш., что обусловило бедные флору и фауну и, как следствие, малый объем «законсервированной» биоты, обеспечившей на территории Китая образование лишь 1,16–1,20 % мировых запасов каменного угля. Именно поэтому нынешние Китай и Индостан практически остались без природного газа и нефти.

Лишь небольшие месторождения нефти обнаружены на северо-востоке Китая и на шельфе Южно-Китайского моря. Запасы нефти в Китае составляют 3,6, запасы угля — 115 млрд т. Возможно в Китае, как и у нас в Украине, слой минерального «покрывала» был толще, чем в других регионах планеты, и поэтому нефть залегает на значительных глубинах.

В большей степени космическое тело накрыло континент Северной и Южной Америки. Процесс распределения массы «рыхлого» тела, которое содержало также огромное количество льда, по поверхности Земли был длительным во времени, но несомненно короче процессов газо-, нефте- и углеобразования. В итоге на Земле создались условия для возникновения крупнейших нефтегазоносных месторождений на территориях нынешних государств: в России (Западная Сибирь [50]), в Украине (Днепроовско-Донецкая впадина, предгорье Карпат), в Казахстане (Южный Мангышлак, Восточный Каспалган на шельфе Каспийского моря), во Вьетнаме и Малайзии (Зондский шельф), в Иране, Ираке, Ливии (Сиртский бассейн), в Северо-Восточной Африке, США (бассейны Калифорния, Галфкост и

др.), в Венесуэле (Маракайбский бассейн), в Бразилии (Сержипский бассейн) и др. В целом в настоящее время открыто около 500 нефтегазоносных месторождений в Северной и Южной Америке, на севере Европы (шельф Северного моря у берегов Норвегии), Африке, Азии и Австралии, а также на континентальном шельфе Атлантического, Индийского и Тихого океанов. Среди этих месторождений 40 — гигантских (10 — газовых, 6 — нефтегазовых и 24 — нефтеносных).

В этих же регионах известны и угольные бассейны. Согласно выдвинутой немецким ученым А. Вегенером гипотезе (1915), примерно 200 млн лет назад (после геокатастрофы, обеспечившей углеводородами землян, — прим. авторов) началось дробление суперконтинента Пангеи и медленный дрейф отдельных континентальных глыб к их современному местонахождению. По изложенному нами сценарию огромное количество углеводородного (живого) вещества оказалось погребенным под образовавшимся поверхностным слоем на планете Земля-Пангея. По [25, 51] сейчас в биосфере количество живого вещества (растения, животные) составляет от  $10^{20}$  до  $10^{21}$  т. На время катастрофы, приведшей к началу образования нефти, природного газа, каменного угля и сланцев, количество живого вещества было на несколько порядков выше и составляло примерно  $10^{24}$  т. Это органическое вещество и образовало основу нефтяных и газовых месторождений, генезис которых занял многие миллионы лет.

Можно примерно оценить массу «рыхлого» тела, упавшего на Землю и покрывшего ее в среднем 5-километровым слоем. Примем, что радиус Земли в то время был на 5 км меньше современным (6378,533 ± 0,437 км) [52] и составлял 6373,533 ± 0,437 км. Расчет показывает (плотность рыхлого тела можно принять равной не более 2 г/см<sup>3</sup>; плотность Земли составляет 5,919 ± 0,004 г/см<sup>3</sup>), что масса 5-километрового слоя, покрывшего Землю, достигает 5,108 · 10<sup>21</sup> кг, что равняется лишь 0,0854 % массы Земли (в настоящее время 5,979 ± 0,004) × 10<sup>24</sup> кг). Однако космическое тело двигалось из-за пределов Солнечной системы со второй космической скоростью, равной  $u_{2к} = 11,2$  км/с, или даже с третьей, равной  $u_{3к} = 16$  км/с. Учитывая это, а также значительную массу тела, оно обладало колоссальной энергией движения. Энергию движения «гостя»  $W_k$  можно рассчитать по уравнению

$$W_k = 1/2 m v_{3к}^2, \quad (3.1)$$

где  $m$  — масса космического «гостя»;  $v_{2k}$  — вторая ( $i = 2$ ) или третья ( $i = 3$ ) космическая скорость.

Расчет показал, что при  $m = 5,108 \cdot 10^{21}$  кг,  $v_{2k} = 11,2$  км/с  $I_k = 3,205 \cdot 10^{20}$  кДж, при  $v_{3k} = 16$  км/с  $I_k = 6,538 \cdot 10^{20}$  кДж. При столкновении «гостя» с планетой Земля именно энергия в  $(3,205 - 6,538) \cdot 10^{20}$  кДж привела к геокатастрофе — смещению земной оси, к распределению по поверхности Земли в среднем дополнительного 5-километрового слоя минералов, доломитов, кварцитов, силикатов, алюминатов и др. Образовались пылеобразные облака, заслонившие Землю от Солнца, закрывшие доступ к поверхности Земли солнечных лучей, изолировав ее от основного источника энергии. Возникли условия «пылевой», а затем «аэрозольной» зимы, вследствие чего поверхность Земли покрылась километровыми ледниками. Начался ледниковый период, приведший к гибели разнообразных групп животных, в том числе и теплолюбивых мамонтов в Сибири. Этот период длился многие сотни миллионов лет, в течение которых формировались земная кора, океаны и моря, разошлись континенты. Схематично механизм погребения растительного и животного мира на планете Земля космическим «гостем» показан на рис. 3.5, в, г.

Погребенная под покровом минералов органика участвовала в процессах нефтегазообразования с распределением первичных залежей нефти по балкам-ловушкам, со сложными механизмами их вытеснения интенсивно генерируемыми газообразными углеводородами. Она была изолирована от кислорода воздуха, основного окислителя — «санитара» биоты, и поэтому за счет теплоты планеты и процессов катагенеза в течение миллионов лет превращалась в нефть и природный газ, а в некоторых случаях — в каменный и бурый уголь. Естественно, газообразные и жидкие продукты нефтегазообразования распределялись как по горизонтали материнской поверхности Земли-Пангеи, так и по вертикали, поскольку находились под высоким давлением, будучи сдавленными плотным слоем пород, которые образовали герметичное покрытие. В течение веков и даже миллионов лет газообразные и жидкие продукты нефтегазообразования могли дрейфовать, перемещаясь с места на место по поверхности Сибирской платформы, возможно и Украинского щита, а также других континентов Северного полушария и образовали как бы «шапку» ископаемых углеводородов (нефть, газ, уголь) планеты Земля, включающую Сибирь, Аляску, Канаду, Север Европы

(Норвегию, Белоруссию, Украину и др.). При огромном давлении покрывки — минеральной оболочки нефтегазовые продукты могли образовывать в том числе и колоколообразные поднятые тектонические зоны. Возникающие пласты каменного и бурого угля, а также битуминозные продукты могли как оставаться на месте своего «рождения», так и сублимировать в зоны с более мягкими условиями (температурой, давлением). Установлено, что в Украине [39] в зоне ДДВ «на пути к нефти лежит слой антрацита, а под ним — 2-километровый слой газогидрата метана, разведанные запасы которого (а это всего 20 %) составляют примерно 27 триллионов тонн. Если учесть, что одна тонна газогидрата дает 200 кубометров газа», то этого количества газа хватит всей Украине на 250 лет.

Считается, что в Украине главный нефтегазодобывающий регион геологически связан с ДДА, охватывающим Днепропетровскую, Донецкую, Луганскую, Полтавскую, Сумскую, Харьковскую и Черниговскую области [53]. Здесь сосредоточено 90 % всей нефтегазоконденсатной добычи. Нефтегазоносная полоса шириной 170 и длиной 750 км простирается от границы с Россией до границы с Белоруссией. На северном борту ДДА нефть и природный газ аккумулированы в многопластовом скоплении пород в протянувшейся с северо-запада на юго-восток полосе шириной 35–100 и длиной 500 км. Нефтеносная полоса имеет протяженность от Марковского месторождения нефти на востоке до Турутинского на западе. Нефте- и газосносные залежи обычно сосредоточены на глубинах от 800 до 4500 м, а в Днепропетровской обл. — на глубине 5000–5500 м и более. Пробуренная первая Гашиневская скважина имеет мощность 264 м<sup>3</sup>/сут [53].

Если изложенная нами гипотеза верна, то она должна иметь предсказательный (прогностический) характер. Во-первых, из изложенной гипотезы и совокупности накопленного человеческого практического знания по нефтегазодобыче следует, что нефтегазоносные бассейны могут залегать на большой глубине. Во-вторых, эта гипотеза объясняет образование каменного угля в недрах материка Антарктиды. В-третьих, в плане вышеизложенной гипотезы особый интерес представляет исследование нефтегазоносности Севера Украины, зоны ДДВ, территорий северо-западного шельфа Черного моря и акватории Азовского моря. По данным работы [54], начальные прогнозные ресурсы углеводородов акватории Азовского моря составляют 343,8 млн т усл. т.

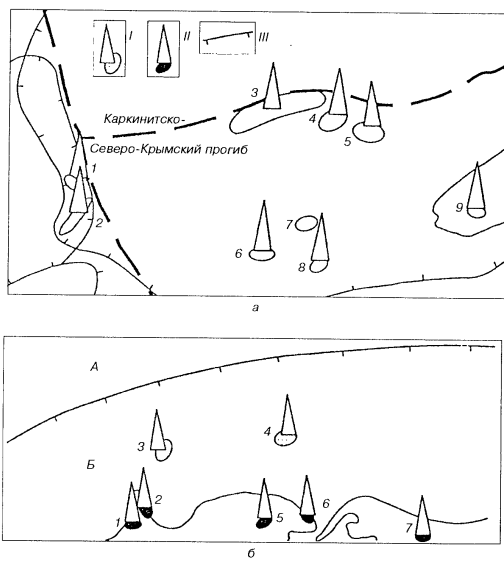


Рис. 3.6. Схематические карты северо-западного шельфа Черного (а) и Азовского (б) морей по [54]. Месторождения углеводородов:  
 I — газовые и газоконденсатные; II — нефтяные; III — границы тектонических элементов;  
 а: I. 1 — Безьямянное; 2 — Олесьское; 3 — Галицинское; 4 — Южно-Галицинское; 5 — Шмидта; 6 — Штормовое; 7 — Архангельское; 8 — Крымское; 9 — Оленевское;  
 б: I. 1 — Семеновское; 2 — Акташское; 5 — Войковское; 6 — Борзовское; 7 — Старотитаровское; II. 3 — Северо-Казантипское; 4 — Северо-Керченское; А — Среднеазовское поднятие; Б — Индоло-Кубанский прогиб (запасы газа в скважине 3 по категории  $C_1 + C_2$  составили 3262 млн  $m^3$ )

В акваториях Черного и Азовского морей открыты два новых нефтегазоносных месторождения: соответственно Безьямянное и Северо-Казантипское. Безьямянное газовое месторождение расположено в северо-западной части Черного моря, глубина моря в районе месторождения 37–39 м [54]. Безьямянное газовое месторождение является частью нефтегазоносного Румыно-Черноморского региона. На рис. 3.6,а приведена карта северо-западного шельфа Черного моря по работе [54]. Глубина пробуренных скважин составляет 1185, 2258 и 2055 м. Газонасыщенные пласты этих скважин дают притоки газа 98,49; 78,6 и 96,1 тыс.  $m^3$ /сут. Содержание метана в газе 94,6–95,6 %, этана и высших углеводородов — 1,7–2,9 %. Пластовое давление на глубине 1081 м (скважина 1) составило 11,72 МПа (116 атм).

Северо-Казантипское газоконденсатное месторождение (рис. 3.6) находится среди известных нефтегазовых и газоконденсатных месторождений северной акватории Азовского моря, характеризующегося протяженным субширотным поднятием Скифской платформы — Азовским валом, а также Северо-Азовским и Индоло-Кубанским прогибами [54].

Глубина залегания складчатого фундамента оценивается приблизительно в 8 км, а толщина отложений в майкопском регионе достигает 5 км. На Северо-Казантипском газоконденсатном месторождении пробурено три скважины. Скважина 1 глубиной 1115 м с промышленным притоком газа 84,5 тыс.  $m^3$ /сут, скважина 2 глубиной 1400 м и получен поток газоконденсатной смеси дебитом до 91 тыс.  $m^3$ /сут, скважина 3 пробурена на глубину 260 м. Расчеты показывают, что запасы газа Северо-Казантипского газоконденсатного месторождения составляют до 40 млрд  $m^3$ . На рис. 3.6 приведены и другие газоконденсатные и нефтегазоносные месторождения, свидетельствующие о большой перспективе газо- и нефтеносности акватории Азовского моря. Нам представляется, что месторождения с высоким нефтегазоносным потенциалом размещаются значительно глубже. Поэтому развитие геологоразведывательных работ в акватории шельфа Черного и Азовского морей весьма перспективно.

Об огромных залежах нефти и природного газа на территории Украины было известно давно. В начале прошлого века Украина занимала третье место в мире по добыче нефти. Как уже отмечалось, украинские ученые прогнозировали рост добычи нефти и природного газа, причем по самой низкой себестоимости в быв-

шем СССР. Превратить эти проекты в жизнь помешало открытие в 60-х годах огромных запасов нефти в Тюмени и Сибири.

Экономика Украины тесно связана с энергоресурсами России (нефть и газ). Добыча нефти в России в 1989 г. составляла 555 млн т (17,8 % мировой добычи), в 1990 г. — 516 (16,5 %), в 1991 г. — 461, в 1996 г. — только 301 млн т. Главной причиной сокращения нефтедобычи в России является уменьшение капиталовложений в нефтяную промышленность. Возросли цены на строительство и услуги строительной индустрии, обслуживающей нефтегазовый комплекс. Увеличились затраты на производство труб и нефтегазовое оборудование и т. д. Все это привело к утрате мирового лидерства России в нефтедобыче. Россия обладает огромными запасами нефти, и в будущем снова станет главным экспортером нефти в мире. Западная Европа, Япония и Китай имеют сравнительно малые запасы нефти и природного газа [19]. Как отмечалось выше, в Китае запасы нефти составляют 2,4 %, природного газа — 1,2 % мировых [16]. И это при народонаселении Китая близком к 1 млрд 500 млн человек (25 % населения мира). Годовой объем импорта нефти и газа из России в регионы Западной Европы и Азии может составить от 1,7 до 3 млрд т (Гт н. э.), природного газа — превысит 1 млрд т н. э. По прогнозам, доходы от экспорта нефти из стран Ближнего Востока и Северной Африки в развивающиеся страны Азии не изменятся по отношению к 1990 г. и составят 140 млрд долл/год [19]. Темпы наращивания добычи нефти в мире наглядно отражены в табл. 3.2 [55]. Нефть в настоящее время является основным сырьем для производства бензина, дизельного и авиационного топлива, смазочных масел и ценных химических продуктов. По мнению автора работы [55], человечество паразитически быстро, всего за один XX в., израсходовало мировые запасы нефти — ценнейшего для химической промышленности сырья, создавшегося на Земле в течение сотен миллионов лет. Полный ресурс нефти в мире по [54] при «неблагоприятном прогнозе» будет исчерпан к 2020 г.

Вернемся к рассмотрению обеспеченности Украины энергоресурсами: запас угля из украинских месторождений прогнозируется на 450—500 [56] или на 500—600 лет [57]. Геологическим предприятием «Західкргеологія» удвоены запасы Львовско-Вольнского угольного бассейна. Выявлен и частично разведан юго-западный район с запасами угля в 1,1 млрд т. Запасы Любельского месторождения оценены в 0,8, Тягловского — в

Таблица 3.2

Реальная и перспективная добыча нефти в мире в разные периоды (по [55], млрд баррелей \*)

До 1900	1901— 1920	1921— 1940	1941— 1960	1961— 1980	1981— 2000	2001—2020 (прогноз)
0,54	6,47	27,24	73,39	266,41	445,23	1081,79

\* 1 баррель нефти — 159 л.

0,3 млрд т. Впервые в районе шахты Тягловская-1 выявлены запасы метана (3 млрд м<sup>3</sup>). Огромны запасы метана в угольном бассейне Донбасса. Довольно быстро с малыми капиталовложениями можно организовать его добычу и использовать как топливо для электростанций, в автотранспорте и коммунальном хозяйстве. Кроме того, можно сократить высокой травматизм, часто со смертельным исходом, в шахтах Донбасса и Луганщины из-за взрывов метана. Следует отметить, что в США из угольных пластов уже добывают около 20 млрд м<sup>3</sup> газа.

Авторами патента [58] предложен способ извлечения метана при подземной разработке выбросоопасных и высокогазоносных угольных пластов. Сущность изобретения заключается в бурении скважины с земной поверхности на газоносный угольный пласт. Скважины подключают к вакуумному трубопроводу и откачивают метан. При подготовке к добыче метана по карте местности выделяются геодинамические блоки как участки с однородным геологическим строением. Бурение скважин производят в зонах растяжения угленосной толщи. Именно в зонах растяжения пластов метан находится под высоким давлением.

Детально «метановая» проблема в угольной промышленности описана в работе [59]. Показано, что она включает три взаимосвязанных аспекта: первый — обеспечение безопасности угледобычи — рассматривается шахтерами как «борьба с метаном»; второй — создание условий для высокопроизводительной работы современных механизированных комплексов путем снятия ограничений по газовому фактору в результате интенсивной дегазации выработок; третий — организация технологического процесса извлечения метана из угольных пластов для использования в качестве автономного энергоресурса. В России прогнозные ресурсы метана в угольных пластах составляют 32,7—60 трлн м<sup>3</sup>, что соответствует половине мировых запасов метана, равных 113 трлн м<sup>3</sup>. В Украине лишь в Донецком угольном бас-

сейне содержится 18 трлн м<sup>3</sup> метана. Особенно метаноносным является Восточный Донбасс. Огромными запасами этого газа обладает угольный Львовско-Волинский бассейн. Обычно метаноносность угольных пластов составляет от 15 до 25 м<sup>3</sup> метана на 1 т угля. Его давление в пластах может достигать 13,2 МПа (130 атм). На глубине 0,56–0,78 км давление метана составляет 6–12 атм. Угольные пласты являются отличными коллекторами. Для извлечения из них метана в промышленных масштабах перспективно использовать пневмогидравлические методы стимулирования газоотдачи, а также ультразвуковые и виброволновые воздействия, применяемые при добыче трудноизвлекаемых нефтей [59]. Пионером в области разработки технологий утилизации метана при угледобыче является НИЦ ГП ИГД им. А.А. Скочинского. Этим институтом разработана и внедрена на 10-ти шахтах технология извлечения метана методом перекрещивающихся скважин. Большой вклад в решение проблемы извлечения газа и его каталитического окисления с получением тепловой энергии внесен Институтом катализа им. Борескова Сибирского отделения РАН.

Особо следует остановиться на влиянии метана на экологическую обстановку угледобывающих регионов. Этот газ сопровождается угледобычей всегда. После выработки угля шахту закрывают по «сухому» или «мокрому» способу. Выделение метана происходит при любом из них. При полном затоплении шахт происходит «метанирование» грунтовых вод, что создает проблемы с питьевой водой для целых регионов. Учитывая высокую рентабельность и перспективность добычи метана из угольных пластов этих проблем можно избежать.

Кроме угля Украина богата торфом. В Украине обнаружено 2474 месторождения с запасом 2,171 млрд т торфа. Примерно половина этих запасов сосредоточена в Волинской, Ровенской и Черниговской областях. Согласно расчетам 57 т торфа по энергоемкости эквивалентно 200 м<sup>3</sup> дров, которые можно получить с 1 га леса.

Обратимся теперь к динамике производства и потребления основных энерготехнологий мира по работе [60], представленных на рис. 3.7. Отчетливо видно уменьшение в третьем тысячелетии в балансе энергоресурсов доли угля, нефти и природного газа.

В 1994 г. добыча угля в Китае составляла 1210 млн т, в США — 935, в Австралии — 270, в ЮАР — 195, в Германии —

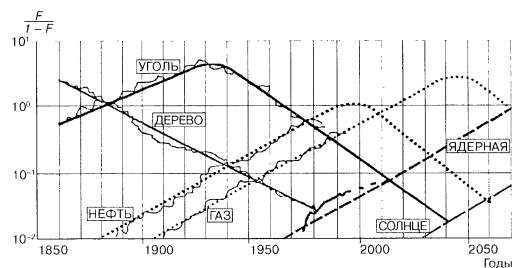


Рис. 3.7. Динамика производства основных энергоносителей ( $F$  — доля энергоносителей в балансе энергоресурсов [60])

257 млн т. В США прогнозируется рост добычи угля и потребности в нем с 1997 по 2020 г. [61]. Добыча угля в США будет возрастать на 0,9 % в год и увеличится с 1,099 в 1997 г. до 1,275 млрд т в 2020 г., а потребление соответственно с 1,030 до 1,275 млрд т. В США планируется увеличить экспорт угля во многие страны мира. В Германии в 2005 г. добыча каменного угля сократится примерно на 30 % — с 42 до 30 млн т [62]. Соответственно возрастут объемы импортируемого ископаемого на 38 % — с 25 до 40 млн т.

В СССР добыча угля в 1988 г. составляла 425,5 млн т, в 1998 г. — 210–215 млн т. В Украине добыча угля в 1970, 1975, 1980, 1990, 1995, 1996, 1997 и 1998 г. составляла соответственно 207,1, 215,7, 197,1, 164,8, 83,8, 70,5, 76,9 и 77,2 млн т [63]. Максимум добычи в 215,7 млн т пришелся на 1975 г. Снижение добычи ископаемого в 1980 г. по сравнению с 1970 г. составило 10 млн т. В это время были построены два энергоблока на Чернобыльской АЭС (2 реактора РМБК-1000: в 1977 и 1978 г.) и один энергоблок на Ровенской АЭС (реактор ВВЭР-440, 1980 г.) с суммарной электрической мощностью 2,402 МВт. Производство электроэнергии и теплоты на построенных энергоблоках АЭС компенсировало недоимку энергии вследствие снижения добычи угля. В настоящее





время добыча угля в Украине снизилась в 2,79 раза по сравнению с 1975 г. и в 2,13 раза по сравнению с 1990 г. По мере развития атомной энергетики в Украине нагрузка на угольную промышленность уменьшалась (см. разд. 4).

Всемирный энергетический совет предсказывает, что к 2020 г. мировое потребление энергии возрастет на 50–75 %. Тенденции же в росте народонаселения [64] свидетельствуют, что к 2050 г. численность населения достигнет 8,9 млрд человек. Прогнозируют, что мировое производство энергии к 2050 г. увеличится более чем в два раза. Соответственно возрастет и валовой внутренний продукт (ВВП) мира. Впервые на зависимость ВВП от потребления энергетических ресурсов указал академик П.Л. Капица [65]. Анализируя взаимозависимость величин потребления энергии и ВВП для различных стран, он установил, что между ними существует простая пропорциональность: поэтому «если люди будут лишаться энергетических ресурсов, то, несомненно, их материальное состояние будет падать».

На рис. 3.8 приведена зависимость валового внутреннего продукта от потребления энергоресурсов в 1968 г. (а) и в 1968–1997 г. (б) [47]. Из рис. 3.8,а видно, что ВВП (дол. США на человека) тесно связан с потреблением энергоресурсов населением планеты ( $Q$ , т усл. т./чел. — тонн условного топлива на душу населения) — чем выше ВВП, тем больше потребляется энергоресурсов. Отклонение зависимости ВВП —  $Q$  от линии регрессии для различных стран обусловлено различием в эффективности использования энергоресурсов. Зависимость ВВП —  $Q$  для стран мира за период, охватывающий 30 лет, описывается тремя линиями регрессии. Первая из них (см. рис. 3.8,б) отражает эффективность потребления энергоресурсов в развитых странах группы II (Испания, Израиль, Италия, Великобритания, Швеция, Нидерланды), вторая — совпадает с линией регрессии 1968 г. и отвечает странам группы III (Аргентина, Греция, Южная Корея, Австралия, Норвегия и др.), третья — описывает зависимость ВВП —  $Q$  для развивающихся «сырьевых» стран — группы IV (Венесуэла, Индонезия, Иран, Ирак, Мексика, Пакистан, Филиппины). Для последней группы стран характерно неэффективное использование энергии и, как следствие, некоторый рост энергопотребления на душу населения приводит к очень медленному росту ВВП. В эту группу стран перешли Россия, Белоруссия и Украина, в которых в 1970–1990 гг. величина ВВП отвечала уровню среднеразвитых стран. В период

Таблица 3.3

Валовой внутренний продукт (дол. США на душу населения) Украины, Белоруссии и России в 1990, 1994 и 1998 г.

Год	Украина	Белоруссия	Россия
1990	5500	6250	6700
1994	2500	4300	4270
1998	1850	4800	3800

1970–1990 гг. произошло значительное падение ВВП этих стран.

В табл. 3.3 приведен ВВП на душу населения Украины, Белоруссии и России. Для Украины и России характерно падение ВВП и в 1998 г., а в Белоруссии его возрастание на 11,6 %. В Китае, начиная с 1990 г., ВВП ежегодно повышается на 10 %.

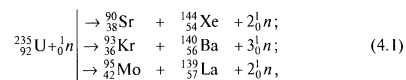
На рис. 3.8,б приведены линии регрессии зависимости ВВП —  $Q$  для Украины и Белоруссии. Видно, что как Украина, так и Белоруссия находятся среди развивающихся «сырьевых» стран. В Украине по [39] «нехватка энергоресурсов, их высокая стоимость сыграли роковую роль в развале промышленности и деградации сельского хозяйства, росте безработицы, сокращении бюджетных поступлений» и, как следствие, привели к обнищанию населения и падению ВВП. Этому способствовал также отказ от плановой экономики, характерной как для соцстран, так и для ряда отраслей (оборонная промышленность, топливно-энергетический комплекс, металлургическая промышленность и др.) ведущих стран мира — США, Франции, Англии, Японии, Германии [20, 22]. Ведь благодаря Государственному плану канцлера Аденауэра и министра финансов Гекхарда Германия, промышленность которой была разрушена войной, с минимальными инвестициями, составившими лишь 4 млрд дол. США, примерно за 5 лет возродилась из пепла. Мы же без войны практически разрушили топливно-энергетический комплекс (ТЭК) — основу экономики, не сохранили обслуживающую его промышленность, со страхом ждем суровую зиму, которая может поставить Украину на грань национальной катастрофы, залезли в трясины долгов (13 млрд дол. США), привели к полному обнищанию народ Украины, потеряли 70 % промышленности, разрушили науку, распродали мощнейший рыболовецкий и торговый флот, начали распродавать облэнерго «и все идемо до ринку».

Как видно из рис. 3.8,б, тенденция изменения зависимости ВВП —  $Q$  в России отчетливо описывается «петлей гистерезиса российской экономики», которую в будущем также повторяют Украина и Белоруссия. С 1968 по 1989 г. наблюдалось пропорциональное возрастание ВВП с увеличением  $Q$ , а с 1991 г., в связи с разрушением плановой системы управления основными отраслями производства, произошло обвальное падение ВВП и снижение эффективности использования энергоресурсов.

Страны со стабилизированной экономикой и энергосберегающей промышленностью (Швейцария, Дания, Япония, Австрия, ФРГ, Франция) относятся к первой группе. В этих странах достигнут исключительно высокий ВВП при умеренном использовании энергоресурсов. Интересно, что страны первой группы не располагают значимыми собственными ресурсами нефти и газа и вынуждены развивать высокотехнологичные производства, не требующие больших затрат энергии.

Из анализа закономерностей энергопотребления в различных странах земного шара и в Украине можно сделать следующие выводы: в последние десятилетия XX в. большинство развитых стран не только увеличили количество потребляемой энергии, но и повысили эффективность ее использования; наличие в странах сырьевых, а также энергоемких отраслей промышленности (например, в Украине и России многотоннажной и технологически устаревшей металлургической и химической промышленности) снижает эффективность использования энергии. Эти выводы характерны не только для стран, ориентированных исключительно на производство и продажу сырья (Россия, Казахстан, Украина, Киргизстан и др.), но и для высокоразвитых стран — США, Канада, Великобритания, обладающих высочайшим уровнем технологий, и тем не менее уступивших по эффективности использования энергии при создании ВВП странам первой и второй групп.

**Ядерная энергетика.** Зарождение ядерной энергетики в СССР относят к 1943 г., когда была открыта лаборатория № 2, что послужило основой для создания мощнейшего научного центра мирового значения — Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. В 70-е и вплоть до середины 80-х годов ядерная энергетика, ставшая наукоемкой отраслью науки и техники, опережала в темпе развития другие технологические процессы получения энергии большой мощности как в СССР, так и в других развитых странах мира. За 25 лет ядерная энергетика выделилась в самостоятельную отрасль атомной промышленности, развиваемую в 43 странах мира. Анализ возможностей получения огромных управляемых количеств энергии свидетельствует, что альтернативы ядерной энергетике нет [1, 5, 66, 67]. Ведь при каждом акте деления ядра атома урана  $^{235}\text{U}$  высвобождается около 170–200 МэВ энергии и выделяется 2,5 нейтрона, обладающих высокой средней энергией, равной 2 МэВ. При делении 1 кг урана-235 высвобождается  $2,5 \cdot 10^7$  кВт · ч ( $9 \cdot 10^{13}$  Дж) энергии, которая эквивалентна энергии, выделяющейся при сжигании  $2,5 \cdot 10^3$  т каменного угля при зольности 10–12 %. Деление ядер атомов  $^{235}\text{U}$ , протекающее по схемам:



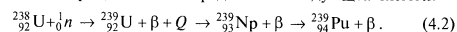
сопровождается образованием «осколков» ядер — изотопов с жестким  $\gamma$ - и мягкими  $\beta$ - и  $\alpha$ -излучениями. Энергия нейтронов, а также  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -излучений осколков деления составляет 6 % полной энергии, выделяющейся при делении ядер урана. Для протекания цепной самоподдерживающейся реакции необходимо, чтобы хотя бы один из образующихся 2,5 нейтронов вновь

бы вызвал деление ядра  $^{235}_{92}\text{U}$ . Поэтому содержание урана-235 в тепловыделяющем элементе должно быть достаточным для поддержания непрерывной ядерной реакции. В связи с этим в качестве топлива в энергетических реакторах АЭС на тепловых (медленных) нейтронах используют уран, обогащенный по  $^{235}_{92}\text{U}$  до 3–4,4 %. В природном уране содержится 0,72 %  $^{235}_{92}\text{U}$  имеющий период полураспада  $T_{1/2} = 0,7$  млрд лет. Критическая масса шара с 90%-м обогащением по урану-235 равна 50 кг. Содержание в природном уране  $^{238}_{92}\text{U}$  составляет 99,274 %  $T_{1/2} = 4,5$  млрд лет. Следовательно, содержание урана-238 в природных рудах в 137,88 раза превышает содержание урана-235. Процесс обогащения природного урана по нуклиду  $^{235}_{92}\text{U}$  — энергоемкий. На начальном этапе развития ядерных производств для обогащения использовали диффузионные методы, которые затем были заменены более эффективными центрифужными методами разделения изотопов, снизившими себестоимость топливного урана [68]. Предприятия «Средмаша» освоили выпуск сотен тысяч центрифуг, которые являются уникальными и сегодня. В настоящее время осваивается седьмое поколение центробежных машин, не имеющих себе равных в мире по разделяющей способности [68].

Для поддержания цепной ядерной реакции образующиеся при делении по уравнению (4.1) так называемые быстрые нейтроны, обладающие высокой средней энергией (2 МэВ), необходимо замедлить до того, как они «прошьют» насквозь ядра атомов  $^{235}_{92}\text{U}$ , не вызвав ядерной реакции. При этом они будут поглощаться ядрами атомов  $^{238}_{92}\text{U}$ , регулируемыми стержнями замедлителями и корпусом реактора, что приведет к «затуханию» процесса деления. Если же замедлить быстрые нейтроны, то можно избежать обрыва цепной ядерной реакции  $^{235}_{92}\text{U}$ . В качестве замедлителя быстрых нейтронов используют обычную воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ), графит, оксид бериллия и тяжелую воду ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Последняя является наилучшим замедлителем, но по экономическим и техническим соображениям используют природную воду и графит. Поэтому ядерные реакторы, использующие для замедления нейтронов природную воду, называют легководными.

Начальный оптимизм при освоении ядерной энергетики относительно запасов урана и решения энергетической проблемы на долгие годы сменился пессимизмом, поскольку ядерные ре-

акторы в АЭС на тепловых нейтронах работают на нуклиде урана — уране-235 ( $^{235}_{92}\text{U}$ ), запасы которого в природе ограничены. Природный уран-238 ( $^{238}_{92}\text{U}$ ) в тепловыделяющих элементах реакторов АЭС остается балластом, поскольку лишь частично превращается в плутоний  $^{239}_{94}\text{Pu}$ . Однако исследования показали, что уран  $^{238}_{92}\text{U}$  вступает в ядерные реакции деления при облучении его быстрыми нейтронами и превращается сначала в нептуний  $^{239}_{93}\text{Np}$ , а затем в плутоний  $^{239}_{94}\text{Pu}$  — эффективное ядерное горючее. Этот процесс можно представить следующей схемой:



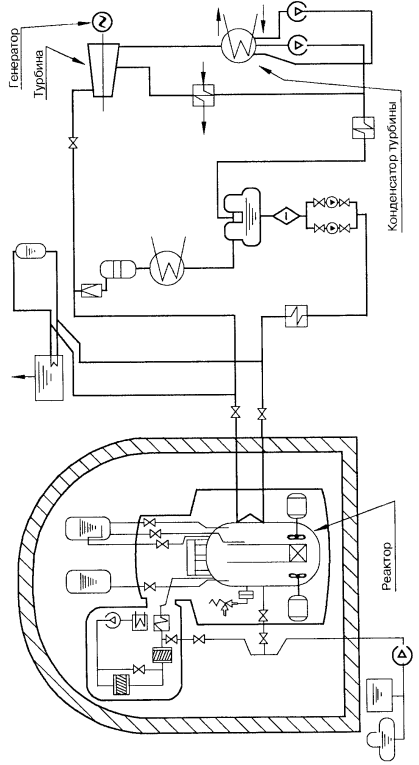
Реакторы, в которых осуществляется синтез ядер плутония  $^{239}_{94}\text{Pu}$ , получили название реакторов-бридеров (реакторов-размножителей). По ядерным свойствам  $^{239}_{94}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 24$  тыс. лет, критическая масса 10 кг) похож на  $^{235}_{92}\text{U}$  (о ядерных свойствах урана-235 см. выше), так как подвергается делению при облучении медленными нейтронами. При использовании уран-плутониевого ядерного горючего появляется возможность воспроизводства ядерного топлива. Реакция (4.2) в энергетическом плане имеет важнейшее значение для человечества. Поэтому основой атомной энергетики будущего будет хорошо отработанный ядерным военно-промышленным комплексом уран-плутониевый топливный цикл. Первые ядерные реакторы-размножители на быстрых нейтронах были разработаны и освоены в СССР (АЭС мощностью 350 МВт в г. Шевченко, Казахстан, построенная в 70-х годах, и Белоярская АЭС мощностью 600 МВт около Екатеринбурга, Россия). Реакторы на быстрых нейтронах функционируют и в настоящее время, в частности во Франции два, аналоги БН-350, — «Феникс» и «Супер-Феникс». В России проектировались и строились более мощные, так называемые реакторы БН-800. В них в качестве ядерного топлива предусматривалось использовать плутоний в смеси с обедненным ураном, которого накопилось «гигантское» количество. В России накоплено обедненного урана около 20 % его мировых запасов [69]. Получение энергии (тепловой и электрической) в реакторах на быстрых нейтронах начинают с превращения ядерного топлива по схеме (4.2): природный уран  $^{238}_{92}\text{U}$  облуча-

ют и превращают в нептуний  $^{239}_{93}\text{Np}$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 2,35$  сут. Для полного превращения  $^{239}_{93}\text{Np}$  в  $^{239}_{94}\text{Pu}$  облученные твэлы с  $^{238}_{92}\text{U}$  извлекают из ядерных реакторов и выдерживают в течение 10 периодов полураспада (около месяца). Далее содержимое твэлов подвергают химическому растворению в соответствующих реагентах (в основном в азотной кислоте) и экстракционному (5–30%-м трибутилфосфатом в инертном разбавителе) или ионообменному разделению. При этом выделяют плутоний  $^{239}_{94}\text{Pu}$ , исходный уран  $^{238}_{92}\text{U}$  в нужных химических формах и отделяют образовавшиеся осколочные элементы (радиоактивные изотопы). При экстракционном разделении плутония и урана (PUREX-процесс) добиваются высокой степени очистки конечных продуктов. Плутоний  $^{239}_{94}\text{Pu}$  идет на изготовление ядерных зарядов (см. ниже), а оксиды изотопов урана  $^{238}_{92}\text{U}$  и  $^{235}_{92}\text{U}$  шихтуют для получения заданного состава ядерного горючего, которое используют для изготовления твэлов. На современных заводах ядерного горючего все процессы разделения соединений изотопов урана и плутония механизированы и автоматизированы. При последовательном использовании в качестве ядерного горючего  $^{238}_{92}\text{U}$  и  $^{239}_{94}\text{Pu}$  эффективность ядерного цикла возрастает тысячекратно. Дальнейшее развитие атомной энергетики показало, что энергоресурсы для атомных станций с реакторами на быстрых нейтронах, использующих в качестве ядерного горючего уран-238, практически неисчерпаемы (распространенность урана-238 в земной коре сопоставима с молибденом и бором, его мас. доля равна  $3 \cdot 10^{-4}$  %). Если ресурсы урана-235 составляют примерно  $10^7$  т, то запасы урана-238 превышают их более чем на два порядка ( $> 2 \cdot 10^9$  т). Вовлечение в работу в качестве горючего ядерных реакторов на быстрых нейтронах природного урана-238, а также использование плутония (оружейного и накопленного тепловыми реакторами) в качестве вторичного горючего создает прецедент практически неисчерпаемого энергоресурса для будущих столетий жизни землян на нашей планете. Поэтому атомная энергетика будущего будет использовать в своих технологических процессах исходный недефицитный уран-238, превращать его в плутоний-239 и применять последний в качестве ядерного топлива, т. е. образует замкнутый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ).

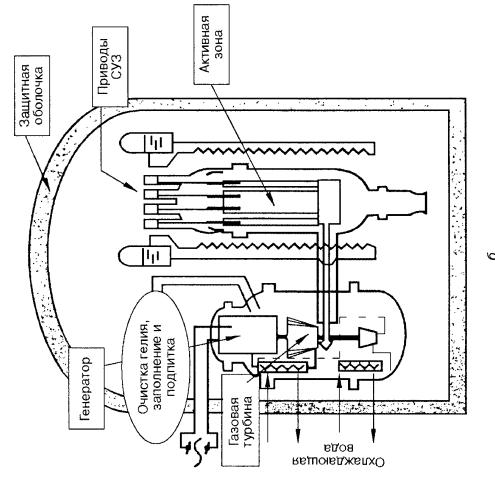
Атомщики ведущих стран мира осознают, что обеспечение человечества энергией представляет собой глобальную проблему, решение которой возможно только при создании реактора третьего тысячелетия. Поэтому в ядерных государствах разрабатываются национальные и межнациональные программы создания ядерного реактора XXI в. США, Япония и Россия разрабатывают европейский водно-водяной ядерный реактор, Россия и США — высокотемпературный гелиевый реактор (ВТГР) — с использованием высокотемпературного гелиевого носителя теплоты с газовой турбиной. Россия и Япония совершенствуют ядерные реакторы на быстрых нейтронах. Исследуются варианты выжигания в тепловыделяющих элементах (твэлах) не только урана-238, но и тория-232, запасов которого по [68] хватит на третье тысячелетие.

Хотя ядерная энергетическая отрасль промышленности является молодой, однако и в ней принято различать эволюционные и революционные проекты новых АЭС [70]. К эволюционным относят те, которые являются дальнейшим совершенствованием находящихся в эксплуатации АЭС за счет повышения их ресурсных возможностей, эксплуатации нового оборудования и увеличения надежности новых систем безопасности. При строительстве новых АЭС вносятся новые технические решения, предотвращающие утечку продуктов деления ядер в окружающую среду. Революционным считают, например, проект ВПБЭР-600, в основе которого лежит идеология интегрального ядерного реактора. Как видно из рис. 4.1,а, в интегральном реакторе первый контур заключен в отдельный корпус. Такое решение по данным работы [70] позволяет уменьшить поток нейтронов на корпус за время эксплуатации примерно до  $10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Наличие страховочного корпуса реактора исключает возможность осушения активной зоны и, следовательно, предотвращает возможность аварии.

К революционному по работе [70] относится проект высокотемпературного реактора с гелиевым теплоносителем ВТГР, над которым работает Конструкторское бюро машиностроения (ОКБМ, г. Новый Новгород) совместно с «Дженерал Атомикс». Принципиальная тепловая схема ядерного энергоблока АЭС с газотурбинным циклом ГТ-МГР приведена на рис. 4.1,б. В данном проекте предусматривается одноконтурная реакторная турбогенераторная установка, которая обеспечивает выработку электроэнергии с КПД не менее 47 %, причем в этом ядерном реакторе в качестве топлива используются как уран, так и плу-



а



б

Рис. 4.1. Принципиальная тепловая схема ядерного энергоблока АЭС с пароцикловым и ядерным циклом ВПБЭР-600 (а) и ядерного энергоблока АЭС с газотурбинным циклом ГТ-МТР (б) [70]

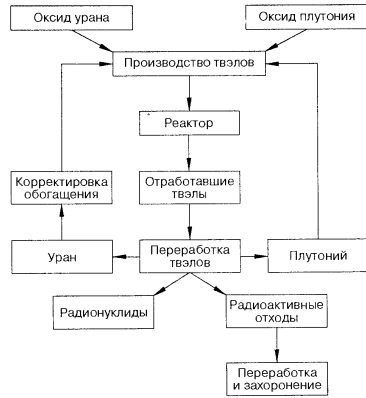


Рис. 4.2. Схема замкнутого ядерного топливного цикла

тоний-239, в том числе и оружейный. Использование плутония в атомной энергетике является важнейшей проблемой, имеющей вековое значение. С момента становления атомной энергетики Россия и многие из ведущих ядерных держав (Франция, Япония, Англия, Германия) развивали концепцию замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ). Первый в мире ЗЯТЦ был освоен в России 15 лет назад [69]. С этой целью в 1971 г. пущен завод по переработке отработанного ядерного топлива производительностью до 400 т топлива в год (завод РТ-1 на комбинате «Маяк»). По освоенной технологии переработки топлива в отдельные фракции извлекают соединения урана, плутония, нептуния, а также «осколочные» радиоактивные элементы. Вторичный уран после корректировки в нем содержания урана-235 снова направляется на изготовление твэлов. Как видно из рис. 4.2, в ЗЯТЦ плутоний также используется для изготовления тепловыделяющих элементов.

Франция, Япония, Англия, Германия, Бельгия накопили 10–15-летний опыт разработки, производства и эксплуатации ЗЯТЦ с использованием уран-плутониевого топлива в водно-водяных реакторах. Во Франции и Японии уран-плутониевое топливо используется в реакторах на быстрых нейтронах. С загрузкой 30 % такого топлива работают 33 реактора во Франции, Германии, Бельгии и Швейцарии, готовят к загрузке им еще 22 реактора. Количество плутониевого топлива в мире непрерывно растет. Во время «холодной войны» извлекаемый плутоний использовали для изготовления ядерного оружия, и поэтому плутоний являлся фактически бомбовым материалом. После распада СССР плутоний, извлекаемый из отработанного топлива, стал накапливаться. Сейчас его запасы превышают 30 т и ежегодно увеличиваются. В связи с сокращением отдельных видов ядерного оружия возникли запасы «оружейного плутония», достигшие 50 т, а по «полуофициальной информации» объем избыточного плутония только в России достигает 100–200 т [69]. В этих запасах имеется немалая доля и «оружейного плутония» Украины, передавшей ядерные заряды стратегических ракет России. «Оружейный плутоний» ценнее энергетического, извлекаемого из отработанного топлива. Энергетический плутоний содержит нуклиды  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ , причем плутония-239 содержится 35–36, а плутония-240 — около 20–24 %. Плутоний-240 обладает большим сечением захвата нейтронов и периодом полураспада (с выделением  $\alpha$ -излучения)  $6,54 \cdot 10^4$  лет. Суммарное содержание изотопов плутония в энергетическом материале достигает 55–60 %. «Оружейный плутоний», содержащий 93,5 % плутония-239, легко переработать в оксидную форму, используемую для изготовления твэлов. «Оружейный плутоний» в 4 раза дороже 90 %-го урана-235. Для атомной энергетики «оружейный плутоний» является весьма перспективным топливом. В настоящее время проблемой использования «оружейного топлива» занимаются даже страны, не имеющие его: Япония, Швейцария, Канада. Интенсивно проводятся работы по применению плутониевого топлива в действующих легководных реакторах ВВЭР-1000, в которых до 30 % уранового топлива может быть заменено на плутониевое [69].

Плутониевое топливо очень трудно хранить. Хранение 1 кг плутония обходится в 1,5 тыс. дол. США в год. Россия строит современное хранилище для плутония стоимостью 300 млн дол. США. Сложно хранить и плутониевые заряды, демонтирован-

ные из головок боевых ракет. Для изготовления ядерных зарядов используют сплав плутония с галлием, позволяющий зафиксировать дельта-фазу. Эти элементы образуют конгруэнтно плавящееся соединение  $\text{PuGa}_2$ , ( $T_{\text{пл}} = 1570 \text{ K}$ ), а также целую гамму инконгруэнтно плавящихся соединений ( $\text{Pu}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Pu}_3\text{Ga}_3$ ,  $\text{PuGa}$ ,  $\text{Pu}_2\text{Ga}_2$ ,  $\text{PuGa}_3$  и др.).

Сплавобразование в системе  $\text{Pu-Ga}$  сопровождается экзотермическим эффектом. Так, энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр}}$  интерметаллидов  $\text{Pu}_2\text{Ga}$ ,  $\text{PuGa}$ , и  $\text{PuGa}_3$  соответственно равны  $-158,2$ ;  $-190,0$  и  $-238,0 \text{ кДж/моль}$  [71, 72]. Для использования плутония в качестве ядерного топлива его следует подвергать глубокой очистке даже от следов галлия. Последний обладает высокой реакционной способностью касательно плутония, а также многих других металлов.

Разделение плутоний-галлиевого сплава на исходные компоненты, которые обладают близкими физико-химическими свойствами, представляет трудную задачу. Однако с этой целью, по нашему мнению и опыту разделения многокомпонентных сплавов с получением высококачественных металлов, можно использовать другие металлы, удаление которых можно осуществить с меньшими затратами труда.

Сопоставление температур плавления плутония и галлия, приведенных в табл. 4.1 (соответственно 913 и 302,90 K), показывает, что разделение плутоний-галлиевого сплава можно осуществить кристаллофизически, например дробной кристаллизацией, а на заключительном этапе — зонной плавкой. Последний процесс высокоэффективен при удалении примесей (в данном случае — до малых содержаний галлия). Из сопоставления температур кипения плутония и галлия (соответственно 3567 и 2476 K) следует, что разделение плутоний-галлиевого сплава можно осуществить методом вакуумной ректификации.

Эффективно выделение плутония из этого сплава методом электролиза водных растворов при температуре 30–40 °C (см. значения стандартных потенциалов, приведенные в табл. 4.1), а также в виде металлической фазы при электролизе системы  $\text{Pu-Ga}$  в расплавах солей (см. физико-химические данные расплавов солей и сплавов системы  $\text{Pu-Ga}$  [71, 72]).

Успешно можно зафиксировать дельта-фазу с помощью цинка или алюминия. Плутоний-цинковые сплавы можно разделить как кристаллофизическими и ректификационными методами, так и электролизом. Как видно из табл. 4.1, разность температур кипения плутония и цинка составляет  $\Delta T = 2387 \text{ K}$ , что свидетельствует о высокой эффективности разделения плутоний-

Таблица 4.1

Стандартные электродные потенциалы, температуры плавления и кипения цинка, плутония и металлов IIIb подгруппы периодической системы элементов Д.И. Менделеева

Ме- талл	$E^0$ , В	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К	Ме- талл	$E^0$ , В	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К
Pu	-2,031	913	3567	Mg	-2,363	922	1363
Al	-1,662	933,61	2767	Zn	-0,763	692,73	1180
Ga	-0,529	302,90	2476	Cd	-0,4029	594,18	1040
In	-0,343	429,76	2292	Pb	-0,126	600,65	2021
Tl	-0,3363	577	1746	Cu	+0,337	1357,6	2836

цинковых сплавов не только ректификационным методом, но и более простым дистилляционным, а также электролизом расплавленных солей при относительно низких температурах (800–1000 K). Строение диаграмм состояния бинарных систем  $\text{Pu-Al}$ ,  $\text{Pu-Ga}$  и  $\text{Pu-Zn}$ , обладающих стабильной дельта-фазой (рис. 4.3), в области дельта-фазы аналогично [60–62]. Для систем  $\text{Pu-Al}$ ,  $\text{Pu-Ga}$  и  $\text{Pu-Zn}$  характерно образование конгруэнтно плавящихся соединений  $\text{PuAl}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 1813 \text{ K}$ ),  $\text{PuGa}_2$  (1537 K),  $\text{PuZn}_2$  (1208 K),  $\text{Pu}_2\text{Zn}_{38}$  (1201 K) и большой гаммы инконгруэнтно плавящихся соединений  $\text{PuAl}_3$ ,  $\text{PuAl}$ ,  $\text{Pu}_3\text{Al}$ ,  $\text{PuGa}_3$ ,  $\text{PuGa}$ ,  $\text{Pu}_2\text{Ga}_3$ ,  $\text{Pu}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Pu}_2\text{Zn}_{22}$ ,  $\text{Pu}_2\text{Zn}_{17}$  и др., для многих характерно полиморфное превращение.

Особенностью систем  $\text{Pu-Al}$  и  $\text{Pu-Zn}$  является то, что их вторые компоненты (Al, Zn) по сравнению с галлием имеют более низкую коммерческую стоимость и более технологичны. Алюминий и цинк в несколько сотен раз дешевле галлия. Поэтому использование алюминия и цинка в качестве стабилизатора дельта-фазы экономически более рентабельно по сравнению с галлием. Температура кипения алюминия ( $T_{\text{кип}} = 2767 \text{ K}$ ) выше, чем галлия ( $T_{\text{кип}} = 2476 \text{ K}$ ), что имеет важное целевое значение. Кроме того, алюминий является ингибитором коррозии плутония и поэтому может защитить его от межкристаллитной коррозии. Высококачественный плутоний затем можно переводить в оксидную форму для изготовления твэлов.

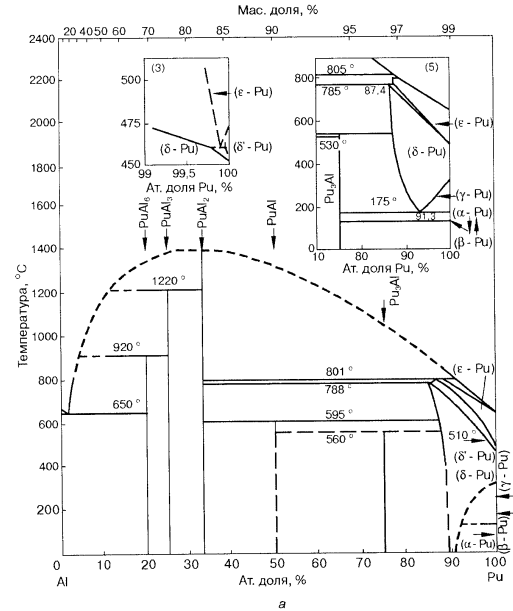
Следует отметить, что при сжигании ядерного топлива на основе плутония-239 и урана-238 в реакторах на быстрых нейтронах решаются не только экономические, но и экологические проблемы. Так, если в реакторах на тепловых нейтронах реали-

зуются только около 1 % энергетического потенциала ядерного топлива, то в реакторах на быстрых нейтронах достигается исключительно высокая глубина его выгорания (почти до 90 %). Поэтому в последнем случае можно производить захоронение отработанного ядерного топлива без предварительной его переработки. Количество отработанного топлива при использовании плутониевого горючего в 5–6 раз меньше по сравнению с количеством отработанного топлива в реакторах на тепловых нейтронах. Конструктивные решения реактора на быстрых нейтронах, изготавливаемого из конструкционных материалов, обеспечивающих самые жесткие требования по безопасности, полностью исключают возможность расплавления активной зоны и создания аварийных ситуаций.

В ряде проектов совершенствования АЭС рассматривается гибридная схема, в которой имеется подкритическая масса активных (ядерных) материалов и внешний источник нейтронов, с помощью которого получают поток нейтронов, вызывающий ядерную реакцию. Внешний источник нейтронов может представлять собой комбинацию реакторов на быстрых и медленных нейтронах. К сожалению, Украина, являющаяся одной из ведущих ядерных держав мира с богатым интеллектуальным наследством, пока не участвует в данных проектах.

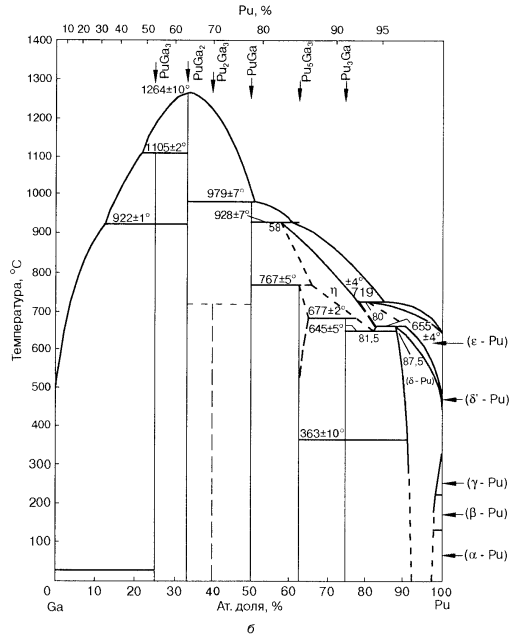
В основе концепций ядерных технологий XXI в. лежат следующие решения и их исполнение:

- замена тепловых ядерных реакторов реакторами-бридерами с замкнутым ядерным топливным циклом;
- выбор оптимальной конструкции и строительство новых реакторов-бридеров на быстрых нейтронах, обеспечивающих воспроизводство ядерного топлива в замкнутом топливном цикле;
- создание технологий ядерного топливного цикла, исключающих стадии выделения плутония из технологического процесса;
- стимулирование геологических поисковых работ по открытию новых месторождений урановых руд;
- конверсия ядерного военного потенциала стран-членов «Ядерного клуба» и объединение их усилий для разработки Международной ядерной энергетической технологии XXI в.;
- плановое решение намечающихся кризисных экологических проблем ядерной энергетики за счет активной финансовой поддержки стран-членов «Ядерного клуба»;
- выбор наиболее приемлемой концепции утилизации ядерного топлива и строительного материала разрушенного четвертого блока Чернобыльской АЭС и ее реализация на практике (для Украины).



Решение экологической проблемы ядерной энергетики является важнейшей задачей первого столетия третьего тысячелетия. В этом плане представляет интерес концепция создания и строительства подземных атомных теплоэлектростанций (ПАТЭС), в которых предусматриваются жесткие требования к безопасности объектов ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) [76–79]. Разрабатываемые ПАТЭС состоят из трех технологически связанных





производств: энергогенерирующего (ядерный реактор, паро- и турбогенератор), технологического производства сбора, переработки и кондиционирования радиоактивных отходов (РО), комплекса горных выработок для хранения переработанных РО и отработанного ядерного топлива. В этом случае реализуется эффективная многобарьерная защита обслуживающего персо-

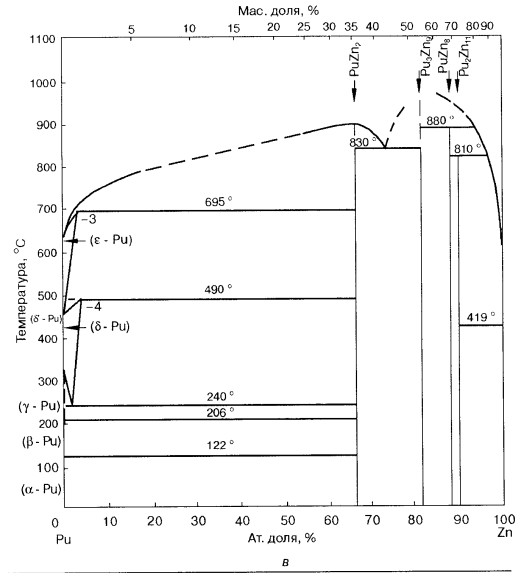
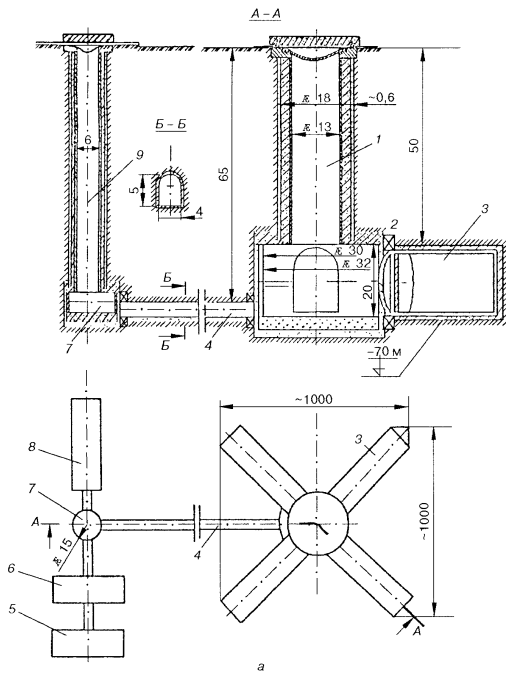


Рис. 4.3. Диаграммы состояния бинарных систем Pu—Al (а), Pu—Ga (б) и Pu—Zn (в), обладающих стабильной дельта-фазой [73—75]

нала и окружающей среды ненарушенными островами слабопроницаемых для газов и излучений горных пород. Особенностью ПАТЭС является то, что они как объекты гражданского строительства имеют существенно более низкий уровень экологического риска по сравнению с наземными АЭС. Возможность возникновения нештатной ситуации на ПАТЭС снижается бла-



годаря многобарьерной защите, основанной на изоляционных свойствах высокопрочных породных массивов, выбираемых с учетом горно-геологических, структурно-тектонических и гидрогеологических условий горного отвода, и особенностям раз-

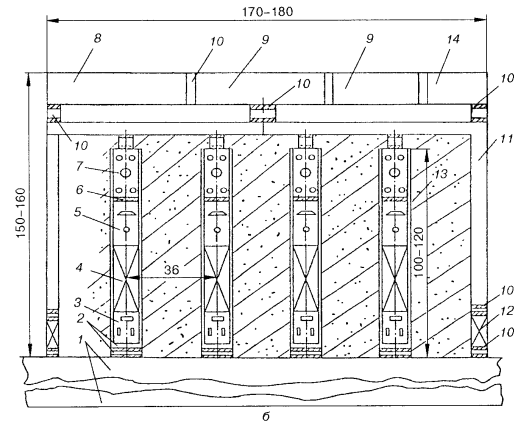


Рис. 4.4. Схема размещения подземной части ПАТЭС шахтного (а) и туннельного (б) типов [76, 77]

мещения производств. На ПАТЭС даже при гипотетической аварии с расплавлением активной зоны реактора будет наблюдаться значительно меньшее количество выбросов, чем на наземных АЭС. Важнейшая особенность ПАТЭС — гарантированная геозекологическая безопасность в период ее эксплуатации, обусловленная неизменностью физико-химических свойств горных пород, вмещающих атомные реакторы, их устойчивостью к внешним и внутренним воздействиям, устойчивостью геологической среды. Последняя определяется разномасштабными факторами, основными из которых являются: сейсмическая и геодинамическая стабильность района, стабильность гидрогеологического режима поверхностных и грунтовых вод в структурных блоках, обеспечивающих предельно низкие уровни их фильтра-

ции. При выборе места расположения ПАТЭС учитывается каждый из перечисленных факторов. В настоящее время разработаны проекты подземных атомных станций (ПАС) различных классов: котлованные, шахтные, штольневые, штольнево-наплавные (модульные прибрежные ПАС), шахтные с бассейном в виде камер, шахтные с тороидным нижним бассейном и др. [76]. Шахтный и туннельный варианты ПАТЭС разработаны для Белгородской области, которая соседствует с Харьковской.

Рассмотрим особенности устройства шахтной ПАТЭС [76] (рис. 4.4,а). Из рисунка видно, что вся подземная часть шахтной станции АЭС состоит из двух функциональных групп помещений, сооруженных из железобетона и предназначенных для реакторных модулей и технологических операций с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и радиоактивными отходами (РО). Каждая группа помещений обеспечена вертикальным шахтным стволом. Шахтный ствол 1 центральной камеры 2 облицован металлическим коррозионностойким покрытием. Его диаметр на просвет 13 м и высота 50 м. Центральная камера диаметром 30 и высотой 20 м соединена с четырьмя симметрично расположенными автономными туннелями длиной около 45 м, которые разделены на отсеки 3 размерами 12 × 8 м. В них располагаются ядерные модульные реакторы (ЯМР). Отсеки связаны между собой через центральную камеру 2 транспортно-технологическим туннелем (ТТТ) с технологической камерой 7 и помещениями для переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) 6, хранения переработанных ЖРО 5 и временного хранилища ОЯТ 8. Транспортно-технологический туннель 4 соединен с земной поверхностью вертикальным шахтным стволом 9 диаметром на просвет 6 м. По этому стволу передаются контейнеризованные ОЯТ и РО, т. е. «грязные продукты», для тонкой переработки и захоронения в специальных «вечных» хранилищах. По основному стволу 1 в подземное пространство с поверхности подаются «свежее» топливо и расходные материалы.

Туннели ядерных модульных реакторов (ЯМР) и отсеки 3 отделяются от центральной камеры 2 прочноплотными затворами. Проход обслуживающего персонала в ЯМР обеспечивается через специальные тамбур-шлюзы. Аналогично герметизируются входы в ТТТ, помещение технологической камеры 7, а также помещения для переработки жидких отходов 6 и хранения переработанных ЖРО 5. Все помещения относятся к зоне строгого режима. Через центральную камеру 2 и периферийный объем шахты между внутренней металлической облицовкой и железобетонной стенкой шахтных стволов проходят все трубопроводы

с рабочими средами и кабели, связывающие подземную и наземную (паротурбинные и электрогенераторные установки) части ПАТЭС. В шахтных стволах находятся два лифта для перевозки обслуживающего персонала. Устья стволов шахт также герметично закрываются прочной крышкой.

Представляет практический интерес и туннельный вариант ПАТЭС, подробно рассмотренный в работах [76, 77]. Считается, что туннельный вариант для равнинной Белгородской обл. предпочтительнее шахтного. Как видно из рис. 4.4,б, подземная туннельная станция имеет транспортно-монтажную площадку 1, четыре или больше рабочих туннелей длиной 100–120 м, снабженных прочноплотными затворами 2. В туннелях размещаются электротехнические блоки 3, блоки бойлеров 4, турбогенераторные блоки 5, защитные затворы 6 ядерных модульных реакторов. Туннельная ПАТЭС имеет «мокрое» хранилище для «остывания» отработанных твэлов 8, технологические помещения 9, 13 для переработки радиоактивных отходов, отделенные от других помещений с помощью шлюзовых камер 10, а также санпропускник 12. Перемещение грузов осуществляется по ТТТ 11. Временное хранение РО осуществляют в блоке 14. Особенности подземного строительства ПАТЭС рассмотрены авторами работ [76–79].

**Высокотемпературные жидкосольевые реакторы.** Интерес к высокотемпературным жидкосольевым ядерным реакторам возник в Ок-Риджской национальной лаборатории США в 1947 г., а затем привлек внимание исследователей многих других ядерных стран: Японии, Франции, СССР. Анализ физико-химических свойств высокотемпературных жидкосольевых реакторов (ВТЖСР) и длительная опытная проверка ряда их экспериментальных конструкций позволили отнести их к реакторам будущей атомно-водородной энергетики [80, 81]. ВТЖСР являются как бы «бесствальными», это реакторы третьего поколения. В них функции горючего и солевого теплоносителя совмещены в одном рабочем теле — циркулирующей по рабочим каналам расплавленной соли на основе галогенидов (чаще фторидов) щелочных и щелочноземельных металлов (например, мол. доля, %:  $\text{LiF}(66) - \text{BeF}_2(29) - \text{ZrF}_4(5) - \text{UF}_4(0,2)$ ) и трехкомпонентных систем на основе карбонатов лития, натрия и калия, содержащих соли соответствующего ядерного горючего. В США, Франции и Японии разрабатываются проекты жидкосольевого ядерного реактора большой тепловой мощности с использованием

солевого расплава состава, мол. доля, %:  $\text{LiF}(65) - \text{BeF}_2(29,1) - \text{ZrF}_4(5) - \text{UF}_6(0,9)$ , а для реактора-размножителя (реактора-бридера) рекомендован такой солевой состав, мол. доля, %:  $\text{LiF}(71,7) - \text{BeF}_2(16) - \text{ThF}_4(12) - \text{UF}_6(0,3)$  [2, 82].

Наибольшей известностью пользуется проект реактора-бридера на тепловых нейтронах MSBR электрической мощностью 1 ГВт [82]. В этом реакторе роль теплоносителя в промежуточном контуре выполняет эвтектический расплав фторбората натрия и фторида натрия при молярном соотношении 92 : 8. Исследования показали, что для реакторов-размножителей в качестве растворителя фторидов ядерного горючего могут также использоваться бинарные системы фторидов следующего состава, мол. доля, %:  $\text{LiF}(48) - \text{BeF}_2(52)$  для рабочих температур выше 1073 К и  $\text{NaF}(60) - \text{NaBF}_4(40)$  для температур выше 658 К [3].

Разрабатываются солевые расплавы и для температур вплоть до 1573 К [83]. Расплавы на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов являются радиационно- и термостойкими системами, обладающими малой вязкостью, высокой теплоемкостью, исключительно низким давлением насыщенных паров ( $< 1$  Па при  $T = 1073$  К). Существенный их недостаток — способность к коррозионному взаимодействию с металлами корпуса и вспомогательных устройств (каналы насосов, трубопроводы, элементы конструкций [80]). Неустойчивым против коррозии во фторидных средах оказался даже сплав хастеллой, содержащий, %:  $\text{Mo} - 16, \text{Cr} - 7, \text{Fe} - 5, \text{Ni} - 72$ . Поэтому разработаны ВТЖСР, в которых в качестве единственного конструкционного материала используется изотропный пирографит [81]. Конструкции тепловыделяющих жидкостных элементов высокотемпературных жидкостных ядерных реакторов рассмотрены в работах [81—84]. Корпус и трубопроводы в таких конструкциях собирают из графитовых деталей, плотно соединенных графитовой тканью и специальными клеями. Снаружи корпус очехловывают соответствующим металлом, обеспечивающим прочность всего реактора.

Высокая надежность ВТЖСР является их характерной особенностью, что объясняется следующими обстоятельствами [80]. Во-первых, атомные электростанции с ВТЖСР безопасны, поскольку: а) ядерное горючее с соевым расплавом непрерывно поступает в активную зону; б) конструкции реакторов позволяют достигать стократного температурного напора  $\Delta t$  между солью и внешней стенкой графитового канала, в связи с чем теплота реактора передается на теплообменник при температуре,

близкой к максимальной, что обеспечивает высокое термодинамическое качество ВТЖСР как источника теплоты; в) в активной зоне вследствие непрерывной циркуляции солевого расплава и подпитки свежим топливом, а также непрерывного удаления осколочных элементов (в соответствии с технологическим режимом) сохраняются стабильная расчетная температура и теплоотдача при малых давлениях как в самом реакторе, так и в первом контуре. Во-вторых, высокая степень автономности АЭС с ВТЖСР обусловлена тем, что ядерное топливо перерабатывается глубоко, осколочные элементы отделяются и локализируются на месте по технологиям, исключающим необходимость перемещения твэлов «туда и обратно». Последнее создает благоприятные условия для сохранения экологии в регионе. В-третьих, электрическая энергия и теплота, вырабатываемые на АЭС с ВТЖСР, могут успешно использоваться: а) для получения водорода в огромных масштабах электролизом водных растворов и паров воды [1—4, 10, 11]; б) для получения водорода термохимическими способами [13—15]; в) для разложения воды в процессе газификации угля и конверсии природного газа. В связи с вышесказанным АЭС с ВТЖСР могут играть решающую роль в создании высокопроизводительных комплексов атомно-водородной энергетике (см. разд. 6).

К числу недостатков АЭС с ВТЖСР относятся: а) высокая активность первого солевого контура, что обуславливает необходимость использования оборудования, обеспечивающего дистанционное управление технологическим процессом; б) высокая скорость наработки трития, достигающая примерно 1 Ки/(МВт · сут).

Следует отметить, что программы по созданию АЭС с ВТЖСР интенсивно прорабатываются. Теоретическую основу применения расплавленных сред для ВТЖСР составляют физикохимия и высокотемпературная координационная химия (ВТКХ) [3, 4, 12, 85—88]. Исследования в области ВТКХ показали, что во всех перечисленных случаях в разбавленных по ионам металлов-комплексобразователей фторидных расплавах образуются фторидные комплексы типа  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{UF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{ThF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  и др., суммарные свойства которых в растворителях  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  и определяют необходимые физико-химические и теплофизические свойства энергетического горючего и теплоносителя: плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость, упругость пара и т. п. В целом, используя знания, накопленные при проведении исследований в области ВТКХ, можно априори

создавать солевые расплавы, обладающие соответствующими физико-химическими свойствами и имеющие чрезвычайно низкую коррозионную активность к конструкционным материалам ядерных реакторов безопасных АЭС с ВТЖСР [90]. Весьма своеобразно применение расплава соединения  $\text{Li}_2[\text{BeF}_4]$  в гипотетическом термоядерном реакторе [89]. Его использование многофункционально: в качестве теплоносителя, переносящего тепло к электрогенератору, воспроизводителю топлива термоядерного синтеза ( ${}^6\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He}$ ) и др. Расплав комплексного соединения  $\text{Li}_2[\text{BeF}_4]$  обладает удовлетворительной теплопроводностью, способствует дополнительному накоплению нуклида  ${}^6\text{Li}$  за счет ядерных реакций бериллия и др.

**Термоядерная энергетика.** «Вечный» источник дешевой и экологически «чистой» энергии больших мощностей может быть получен при решении проблем управляемого термоядерного синтеза (УТС) и создании термоядерных реакторов (ТЯР) и термоядерных электростанций (ТЯЭС). Очень большие усилия и в СССР, и в США (да и в некоторых других странах) были приложены для поиска решений на пути создания практических термоядерных генераторов энергии, реализация которых в промышленную практику планировалась к концу 2000 г. [23]. Однако следует отметить, что при создании УТС, хотя источник энергии будет «вечным», он не будет чистым, поскольку по термоядерной реакции между дейтерием и тритием



синтезируются  $\alpha$ -частицы и нейтроны ( $\text{n}$ ), обладающие высокой энергией (14 МэВ) и взаимодействующие с окружающими материалами с наведением в них радиоактивности, в сущности ничем не отличающейся от осколочной. Поэтому экологический риск и при освоении термоядерной энергии будет большим [23], так как он определяется произведением количества образующихся радиоактивных веществ на вероятность возникновения аварии.

В целом, несмотря на огромный объем исследований, затраты колоссальных средств и усилий, задачу создания непрерывно функционирующего термоядерного источника энергии пока что решить не удалось.

Хотя разработана теория термоядерного «горения» легких элементов (дейтерия и трития) и разработчиками получены экспериментальные доказательства реальности этих процессов, од-

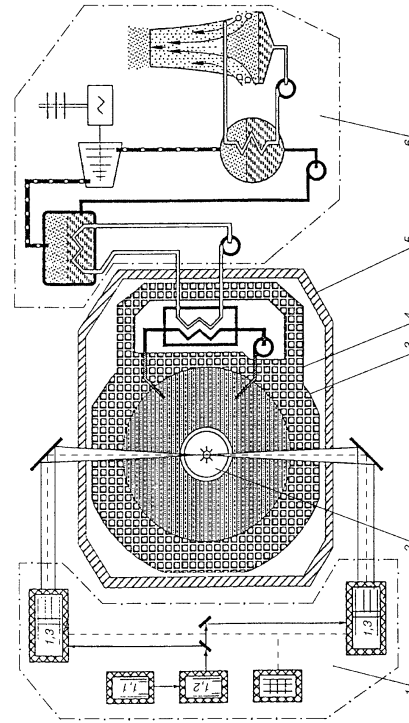


Рис. 4.5. Схема гибридного ядерно-термоядерного реактора [23].  
1 — лазерный блок-усилитель (L1) — запускной генератор, L2 — предварительный усилитель, L3 — лазер-драйвер; 2 — термоядерная камера с мишенью; 3 — блинкет; 4 — защита от излучения; 5 — противорадиационная оболочка (кожух); 6 — парогенераторный блок

нако стабильность их функционирования не достигнута. Сложность проблемы породила даже среди физиков-разработчиков грустную шутку о том, что «термояд — энергия будущего, и всегда таковой останется». Разработки проводятся по двум основным направлениям:

- «медленному» термоядерному синтезу в плазме в магнитном поле;
- микротермоядерному взрыву («запалу») в тритиево-дейтериевой капле, на которую сфокусирован мощный импульс нескольких лазеров.

В области термоядерной энергетики в России достигнут значительный успех при создании гибридных ядерно-термоядерных реакторов с получением программируемых импульсно-периодических потоков нейтронов с помощью лазерного термоядерного синтеза [23]. Схема «абсолютно безопасного» гибридного ядерно-термоядерного реактора приведена на рис. 4.5. В нем в одном агрегате соединены ядерная (делительная) и термоядерная (инициирующая) части. Основные элементы АЭС — лазер с энергией 200 кДж, подкритические мишени и рабочая масса урана-238, называемая размножающимся подкритическим бланкетом. В предложенном варианте гибридного реактора с помощью лазерного инициирования по термоядерной реакции (4.3) из дейтерия и трития синтезируются нейтроны и образуются заданные количества  $\alpha$ -частиц. Последние поглощаются в тепловыделяющей камере из урана-238 (камера сгорания, называемая бланкетом), такое же количество нейтронов  $l$  с энергией 14 МэВ вступает в реакцию ядерного деления с  $^{238}_{92}\text{U}$ . При этом накопления плутония не происходит, поскольку он немедленно взаимодействует с нейтронами. Если с участием одного нейтрона без обрыва цепи реакций произойдет 10 делений, то в урановом бланкете выделится энергии в 100 раз больше, чем в термоядерной части, которая служит запалом, но обеспечивает энергетику лишь на уровне 1%. Поэтому такие гибридные реакторы безопасны. Используемый уран-238 позволяет держать подкритичность на заданном уровне: поглощаемые нейтроны уран-238 как бы «одалживает» на время, так как через несколько суток возвращает продукты поглощения нейтронов в виде активных атомов плутония-239. Мощность электростанции зависит от мощности лазера и может быть уменьшена до десятков МВт. Поэтому такие гибридные реакторы могут найти применение в самых различных областях человеческой деятельности — от экспедиций в Антарктиду и на Северный полюс до малых населен-

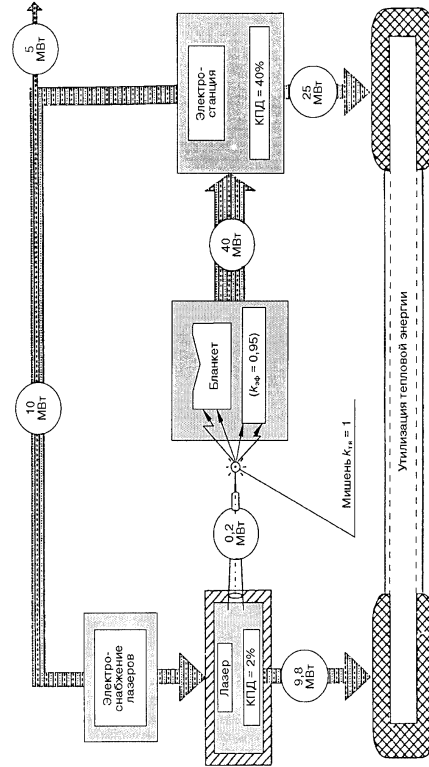


Рис. 4.6. Энергетические потоки в «абсолютно безопасном» гибридном ядерно-термоядерном реакторе [23]

ных пунктов и др. Энергетические потоки в гибридном ядерно-термоядерном реакторе показаны на рис. 4.6. Для повышения КПД ядерно-термоядерного реактора необходимо повысить КПД полупроводниковых лазеров на основе  $Al_xGa_{1-x}As$  примерно до 60 % и долговечность их работы до  $10^8$ – $10^{11}$  вспышек, что, по мнению авторов работы [23], вполне осуществимо. Следует также предотвратить снижение выхода нейтронов при горении термоядерных мишеней. Для функционирования гибридного ядерно-термоядерного реактора выход нейтронов должен составлять  $10^{16}$ – $10^{17}$  нейтронов за 1 импульс лазера. Ученые США стремятся в обозримом будущем добиться горения мишени с выходом термоядерной энергии на уровне гигаджоуля и излучения  $10^{20}$ – $10^{21}$  нейтронов за импульс.

Большой интерес представляет идея группы физиков из ВНИИ технической физики (бывший Челябинск-70) по промышленному использованию термоядерных взрывов для генерирования электрической энергии в так называемом котле взрывного сгорания (КВС), схема которого приведена на рис. 4.7 [91]. Общая идея КВС заключается в осуществлении взрывов малых термоядерных устройств (в качестве которых могут использоваться термоядерные боеприпасы) в специальных хорошо защищенных и высокопрочных больших стальных емкостях, в которые непрерывно закачивается теплоноситель — жидкий натрий. Технология производства и подрыва таких термоядерных устройств освоена достаточно хорошо. Разогрев натрия вследствие термоядерного микровзрыва позволяет, непрерывно откачивая его из КВС, переносить теплоту на турбины (по одно- или двухконтурной схеме) и вновь возвращать натриевый теплоноситель с помощью насосов во взрывную емкость. Несгоревшее топливо, продукты сгорания, расплывшиеся конструкционные материалы и наработанный делящийся материал выносятся из КВС жидким натрием и должны быть из него отфильтрованы и выделены, что является недостатком метода. Однако метод имеет ряд несомненных достоинств:

- КВС избавлен от проблем, срок разрешения которых не может быть надежно предопределен;
- процесс легко можно остановить в любой момент, так как взрывы следуют с интервалами в десятки минут;
- большая безопасность (это звучит несколько неожиданно, но следует учитывать, что КВС создается для постоянной работы в условиях непрерывно следующих термоядерных взрывов небольшой мощности, и прочность всей конструкции изначально рассчитывается именно на этот режим);

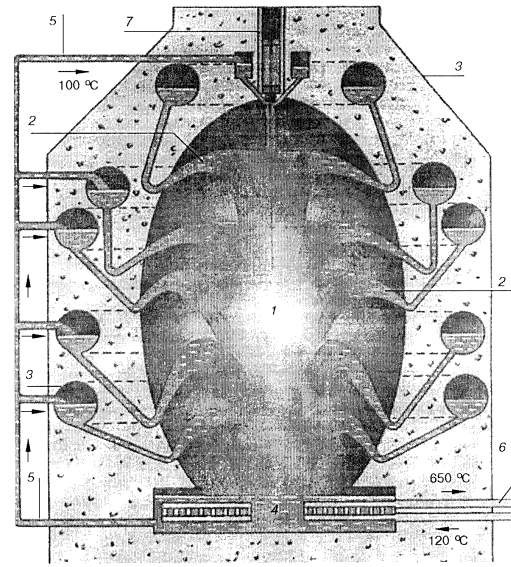


Рис. 4.7. Схема термоядерных взрывов для генерирования электроэнергии в котлах взрывного сгорания [91]:

1 — взрыв термоядерного взрывного устройства; 2 — «завеса» из жидкого натрия; 3 — накопительные баки с холодным теплоносителем; 4 — горячий теплоноситель в теплообменнике; 5 — подача жидкого натрия в накопительные баки; 6 — второй контур теплообмена; 7 — канал ввода взрывного термоядерного устройства

- высокая температура взрыва позволяет исключить из реакции тритий и работать только с дейтерием;
- по оценке авторов разработка стоимости электроэнергии, вырабатываемой системой КВС, должна быть ниже стоимости электроэнергии, вырабатываемой при сжигании органических топлив.

**Экологическая безопасность ядерной энергетика.** В этом вопросе следует остановиться на двух аспектах: безопасности производства энергии на АЭС и надежности захоронения ядерных отходов.

Первый — безопасность производства энергии (тепловой и электрической) на современных АЭС. Функционирующая во многих странах ядерная энергетика в ее сегодняшнем исполнении безусловно не относится к числу высоконадежных систем производства энергии. После серии аварий и катастроф ее развитие существенно затормозилось и вплоть до 2000 г. атомная энергетика находилась в состоянии стагнации. Поэтому усилился поиск более надежных принципов работы инженерных систем и конструкций атомных станций.

Предложены проекты ПАТЭС [76–79], а также атомной станции теплоснабжения (АСТ) [92], размещаемой в горных массивах или под землей в коренных породах. Такие станции, благодаря особенностям физики ядерных реакторов, характеризуются гарантированным уровнем защищенности от внешних природных и техногенных воздействий, а также высокой устойчивостью к внутренним авариям. Благоприятны характеристики безопасности и подземной АСТ с бассейновым реактором в качестве перспективного экологически чистого источника тепловой энергии для стран СНГ и особенно для Украины и России.

Всесторонний теоретический анализ безопасности подземной АСТ показал, что на всех режимах ее работы и даже при предполагаемых тяжелых авариях обеспечивается надежный отвод теплоты от реактора и полностью исключается выброс радиоактивных веществ в окружающую среду. При аварии, вызванной отключением внешнего электропитания, выделившаяся теплота рассеивается в воде бассейна реактора, горном массиве и атмосфере подземных помещений, причем вода в бассейне не нагревается до кипения. При этом активная зона охлаждается за счет естественной циркуляции теплоносителя, а термические нагрузки, которые могли бы привести к поломке оборудования, отсутствуют. Подземная АСТ имеет лучшие экономические показатели по сравнению с ТЭЦ на органическом топливе [92].

На сессиях МАГАТЭ после Чернобыльской катастрофы неоднократно обращалось внимание на резкое возрастание роли

«человеческого фактора» в общем уровне безопасности атомных станций. В последнее время в качестве количественной характеристики безопасности АЭС принят показатель срабатывания аварийной защиты, который обозначим через  $\Psi$ , в среднем на один реактор в год [68]. Первое место по минимальному значению этого показателя, как видно из рис. 4.8 (данные [68] упорядочены нами), занимают АЭС Японии ( $\Psi = 0,02$ ), второе — Германии ( $\Psi = 0,2$ ), третье — России ( $\Psi = 0,5$ ). АЭС США, Франции и Южной Кореи делят четвертое место, Великобритания занимает пятое, а Украина — последнее, шестое со значением  $\Psi = 1,1$ , самым большим, в 55 раз превышающем показатель срабатывания аварийной защиты АЭС Японии ( $\Psi_{Украина} / \Psi_{Япония} = 55$ ). Из рис. 4.8 видно, что для японских АЭС показатель срабатывания аварийной защиты  $\Psi$  на один реактор равен 0,02, и в связи с этим две сравнительно небольшие аварии на реакторе-бридере (утечка натрия) и перерабатывающем ядерное топливо заводе в 1977 г. вызвало шок общественности страны. Величина  $\Psi$  напрямую связана с безопасностью АЭС, поскольку последняя зависит от квалификации специалистов, внедрения технических новшеств в электротехническое и контрольно-измерительное оборудование. В период с 1992 по 1996 г. АЭС России снизили  $\Psi$  в 16 раз. Эти достижения обусловлены положительными изменениями в составе топлива, введением дополнительных защитных поглощающих элементов, повышением культуры работы, созданием для операторов тренажеров на 1000 всевозможных видов аварий. Операторы АЭС, прошедшие подготовку и переподготовку на многофакторных тренажерах, логично действуют в любых нестандартных ситуациях, которые могут возникать на АЭС в процессе их функционирования. По мнению министра атомной энергии Российской Федерации академика РАН В.Н. Михайлова [68], показатель безопасности украинских АЭС заметно хуже российских (рис. 4.8). По словам министра, Министерство энергетики России имеет достаточно тесную связь с атомной промышленностью Украины и передает Украине все новые разработки, необходимые для модернизации АЭС, которые однако внедряются с опозданием в 1–1,5 года [68].

При создании реакторов XXI в. особое внимание обращается на возможность немедленной и надежной остановки ядерной реакции при возникновении чрезвычайных ситуаций. Среди многих вариантов наибольший интерес вызывает гибридная схема



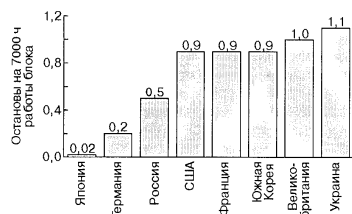


Рис. 4.8. Автоматические аварийные остановки на 7000 ч работы реактора АЭС в Украине и различных странах мира в 1995 г. и в России в 1996 г. [68]

реактора, в которой подкритическая масса активных материалов реактора вводится в реакцию с помощью внешнего источника нейтронов. Последний может быть немедленно отключен при аварийных режимах. Внешний источник можно создать различными способами, например путем комбинации реакторов на быстрых и медленных нейтронах, за счет инерциального термояда или ускорителя заряженных частиц — так называемого электрояда [68]. В последнем из упомянутых случаев в протонном ускорителе протоны разгоняются до высоких энергий (около 1 ГэВ) и выбивают из тяжелой мишени нейтроны, которые и подаются в реактор, вызывая ядерную реакцию. При выключении ускорителя ядерная реакция останавливается автоматически. Разработка безопасного ядерного реактора выполняется в условиях мощной международной кооперации с участием Европейского союза, США, Японии и России.

Второй аспект обеспечения экологической безопасности — захоронение ядерных отходов. Он также оказывает решающее влияние на судьбу ядерной энергетики, поскольку проблема захоронения высокоактивных отходов затрагивает экологию и приводит к рождению страха в обществе и, в итоге, к отчуждению идеи ядерной энергетики как альтернативного источника энергии для будущих тысячелетий. При использовании современных ядерных технологий образующиеся радиоак-

тивные отходы в масштабах стран требуют чуть ли не ежегодного (и на «вечные времена») строительства новых мест их захоронения, что сопряжено с расширяющейся парадигмой загрязнения окружающей среды. Положительной особенностью РО является их небольшой объем, что облегчает строительство непрерывно действующих («перманентных») «могильников». Некоторые специалисты считают, что отходы АЭС надо захоронивать на урановых месторождениях, т. е. помешать туда, откуда ранее был добыт уран [32]. Согласно опыту Швеции и Норвегии, более целесообразно захоронение радиоактивных отходов

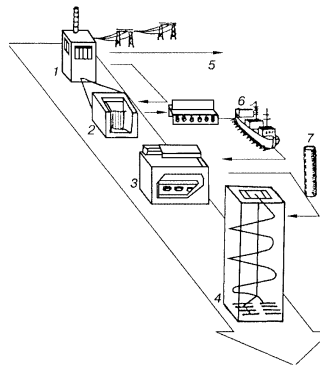


Рис. 4.9. Типичная шведская система организации хранения отработанного ядерного горючего [93]:

1 — ядерное топливо в работающем реакторе АЭС (5 лет, 30 МВт); 2 — отработанное ядерное топливо в бассейне выдержки возле реактора (6–9 мес, 2 МВт/г); 3 — центральное подземное хранилище отработанного ядерного топлива после 30–40 лет (1 кВт/г); 4 — хранилище геологического типа на глубине 500 м после 1000 лет (0,1 кВт остаточного энерговыделения); 5 — окончательное захоронение радиоактивных отходов АЭС; 6 — доставка в специальный контейнере на борт корабля; 7 — перенос радиоактивных отходов в медный контейнер для захоронения

в могильниках геологического типа в коренных скальных породах или «глубоких геологических формациях» [93]. Типичная шведская система организации хранения отработанного ядерного горючего приведена на рис. 4.9. В Швеции используют способы как «сухого», так и «мокрого» 10–100-годичного хранения отработанного ядерного топлива. При сухом способе высокоактивные отходы хранят под землей в гранитных породах в толстостенных медных контейнерах, при мокром — в бассейнах под водой в канистрах.

Проведены исследования коррозии сталей, используемых для изготовления контейнеров для хранения радиоактивных отходов в морской воде. Специально поставленными экспериментами установлено, что минимальная толщина стенок контейнеров даже при сроке хранения отходов 1000 лет должна составлять 33 мм. Мощность радиоактивного излучения зависит от времени выдержки отходов. Расчеты показывают, что при выдержке в хранилище отработанного топлива в течение 6–9 мес, 30–40 и 1000 лет энерговыделение снизится и составит соответственно 2000; 1,0 и 0,1 кВт/т. Уже при выдержке отработанного топлива в течение 30–40 лет его радиоактивность снизится в 2000 раз. Через этот промежуток времени стоимость урана и плутония несомненно возрастет и станет экономически рентабельно перерабатывать отходы и выделять из них плутоний и уран. Поэтому отходы атомных станций следует рассматривать как сырье для ядерного комплекса будущего.

В бывшем СССР отработанное ядерное топливо рассматривалось как сырье. Его транспортировали на специальные заводы в Челябинске, Красноярске, Томске и подвергали селективному выделению изотопов урана и плутония, а также отделению «осколочных» радиоактивных изотопов. За последние 15–20 лет разработаны новые более эффективные технологии селективного выделения изотопов урана и плутония из отработанного ядерного горючего с получением остатка радиоактивных отходов, которые можно надежно изолировать на десятки и сотни тысяч лет в специальных хранилищах или «навечно» захоронить в скальных породах. В сложившейся политической ситуации образования стран СНГ проблема радиоактивных отходов должна решаться на основе «высокотехнологичных» научно взвешенных решений каждой страной, эксплуатирующей АЭС. Украина в соответствии с государственной программой обращения

с РВ в Украине в 2001–2020 гг. должна выбрать место для сооружения централизованного хранилища высокоактивных ядерных отходов (ЦХВЯО), спроектировать его и развернуть работы по строительству. В 2008 г. предполагается завершить возведение подземной лаборатории, в 2021 г. — ввести в эксплуатацию первую очередь ЦХВЯО [93].

В настоящее время Украина имеет шесть спецкомбинатов, называемых могильниками, для хранения РО. Они находятся в ведении ГО «Радон». География расположения спецкомбинатов-могильников РО широкая: Киевский (под Киевом у с. Пирогово), Харьковский, Одесский, Донецкий, Днепропетровский, Львовский. На этих спецобъектах РО закатывают в контейнеры, хранят определенное время, затем в соответствии с договорами с РФ передают их для селективной переработки с целью выделения нуклидов урана  $^{235}_{92}\text{U}$ ,  $^{238}_{92}\text{U}$ , плутония  $^{239}_{94}\text{Pu}$  и получают чистые соединения компонентов ядерного топлива для повторного использования. Для проведения этих операций применяются многостадийные стандартные химические технологии ядерного комплекса России. АЭС Украины вырабатывают огромное количество РО, которые содержат практически исходное количество нуклида  $^{238}_{92}\text{U}$ , примерно на 50 % «сгоревший»  $^{235}_{92}\text{U}$ , а также образовавшиеся радиоактивные осколки  $^A_Z\text{Me}$  и  $^{239}_{94}\text{Pu}$ , превращающийся в плутоний  $^{239}_{94}\text{Pu}$ .

Поскольку Украина является ядерной державой, владеющей 16-ю ядерными энергоблоками (после аварии Чернобыльская АЭС эксплуатировала три блока РБМК-1000: первый и второй блоки этой АЭС остановлены в 1993–1997 гг., третий — 15 декабря 2000 г.), которые вырабатывают огромное количество РО, то необходимо строительство специализированных заводов по селективной их переработке. Бессрочное хранение РО на шести спецкомбинатах для государства, владеющего АЭС с 16-ю блоками, нецелесообразно. Радиоактивные отходы нужно селективно разделять на специализированных заводах, выделять из РО «осколочные» радиоактивные элементы и ядерное топливо — нуклиды урана  $^{235}_{92}\text{U}$ ,  $^{238}_{92}\text{U}$  и плутония  $^{239}_{94}\text{Pu}$  с доведением  $^{235}_{92}\text{U}$  путем обогащения до рабочих кондиций для изготовления тепловыделяющих элементов — твэлов. Следует интенсивно разрабатывать более эффективные способы обогащения изото-

пов урана. Необходим поиск новых технических решений с применением экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии для выделения «несгоревших» нуклидов урана  $^{235}_{92}\text{U}$ ,  $^{238}_{92}\text{U}$ , плутония  $^{239}_{94}\text{Pu}$  и получения чистых соединений компонентов ядерного топлива, пригодных для изготовления ТВЭЛов. Селективно отделенные «осколочные» РО можно подвергнуть специальной обработке, например остеклованию, с целью консервации и перевода их в нерастворимые и нелетучие соединения и «навечно» захоронения в скальных породах. Эти технологии можно освоить на одном из обанкротившихся химико-металлургических заводов, используя опыт завода «Маяк РТ-1» (Россия). Объем работ необходимо выполнить в кратчайшие сроки, что позволит внедрить ЗЯТЦ на АЭС Украины. Использование последних поможет снять напряженность с ядерным топливом. Примером технологии выделения радиоактивных отходов, по нашему мнению, может служить осаждение гидроксидов радиоактивных «осколочных» металлов из водных растворов после селективного выделения изотопов урана и плутония с последующим получением оксидов осколочных элементов. При сплавлении этих оксидов с песком ( $\text{SiO}_2$ ) можно отлить стеклоблоки, которые способны храниться «вечно» в любых условиях. В России на комбинате «Маяк» радиоактивные отходы помещают в алюмофосфатные матрицы, в которые уже «заключено» радиоактивных отходов с интенсивностью излучения 250 МКл [69]. При некомпетентных больших затратах на захоронение и консервацию отходов АЭС следует также ожидать существенного удорожания всего цикла производства электроэнергии на атомных станциях.

Сейчас перед ядерной энергетикой Украины стоят две проблемы: ликвидация последствий аварии на ЧАЭС таким образом, чтобы предотвратить угрозу воздействия на окружающую среду в ближайшие сотни лет, и создание в Украине замкнутого ядерно-топливного цикла для АЭС третьего тысячелетия.

В настоящее время разрабатываются три варианта решения первой проблемы. Согласно первому варианту Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова разработал концепцию стабилизации объекта «Укрытие», переоборудовав его как поверхностное долгосрочное хранилище РО со сроком функционирования 200 лет, с тем чтобы полную переработку РО осуществили будущие поколения.

Согласно второму варианту, разрабатываемому МАГАТЭ и Минэнерго Украины, планируется выполнить разрез и утилиза-

цию завала четвертого блока ЧАЭС промышленными методами с использованием дистанционно управляемой техники. Предусматривается добыча, сортирование материалов по величине радиоактивного излучения, селективное извлечение концентратов ядерного топлива и осколочных радиоактивных веществ (ОРВ), направление извлеченного ядерного топлива на специализированные заводы для доочистки концентратов урана  $^{238}_{92}\text{U}$ , обогащения по  $^{235}_{92}\text{U}$  и выделения плутония  $^{239}_{94}\text{Pu}$ , а затем для изготовления ТВЭЛов; материалы строительных конструкций помещаются в специальные контейнеры и направляются в специальные хранилища. В конечном итоге проводят рекультивацию поверхности земли на месте четвертого блока ЧАЭС.

Согласно третьему варианту, разрабатываемому Центром радиохимии окружающей среды НАН Украины, предусматривается стабилизация объекта «Укрытие» с помощью «плавающей» платформы, его изоляция в непроницаемую для грунтовых вод капсулу и, наконец, сооружение под платформой с капсулой на глубине примерно 1000 м в области кристаллических горных пород высокостойкой шахты. В эту шахту и предусматривается опустить капсулу с платформой. Следует отметить, что данная концепция представляет собой дальнейшее развитие и детализацию идеи захоронения четвертого блока ЧАЭС под землю на глубину 1000 м, впервые предложенной известным ученым академиком А.Д. Сахаровым.

К этому варианту примыкает проект захоронения объекта «Укрытие», разрабатываемый канд. техн. наук М. Морозовым [94]. В его проекте предлагается способ и устройство для автоматического подземного хранилища слаборадиоактивных строительных отходов на неопределенный срок (неограничен во времени) вблизи места их образования. Согласно проекту, на безопасном расстоянии от «Укрытия» сооружается шахтный ствол со скиповым подъемником диаметром 8 м и глубиной около 1000 м, сообщающийся со специальным хранилищем (могильником) диаметром 35 м и объемом 25 000 м<sup>3</sup>. Это хранилище рассчитано на захоронение до 50 000 т строительных радиоактивных материалов. Хранилище имеет и второй шахтный ствол с ленточным конвейером для спуска РО в хранилище. Шахтный ствол расположен под углом 10–20° к горизонту. Загрузочные устройства РО располагаются в непосредственной близости от «Укрытия». Для сплошного бетонирования РО хранилища по вертикально-

му стволу в саморазгружающихся скипах поступает бетон, содержащий кроме вяжущих составляющих также добавки графита и бора для поглощения нейтронов. По мере заполнения хранилища бетонная смесь с РО послонно уплотняется с помощью электромеханических вибраторов, которые предварительно прикрепляются к внутренним стенкам хранилища. Работой электровибраторов с поверхности земли управляют дистанционно, так же контролируется весь ход работ в хранилище. Детали и варианты данного проекта рассмотрены в патентах и публикациях М. Морозова [94]. Срок реализации проекта 10–15 лет, а общая стоимость не превышает 200 млн дол. США.

По рассмотренной проблеме ликвидации последствий Чернобыльской аварии следует отметить следующее. В четвертом энергоблоке ЧАЭС находилось 196 т ядерного топлива. В результате «неразумного обращения с атомом» произошел взрыв. Популяризируемая иллюзия о том, что большинство ядерного топлива осталось в реакторе основана на заблуждении и вот почему. Взрыв происходит при достижении критического давления. Корпус ядерного реактора необычайно прочен. При неконтролируемой цепной реакции в ядерном реакторе температура нарастала стремительно, что привело к взаимодействию циркониевых оболочек ( $T_{\text{пл. Zr}} = 2133 \text{ K}$ ) с водой с выделением водорода (40 г циркония выделяет  $2 \cdot 22,4 = 44,8 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$  при нормальных условиях). Давление водорода также нарастало стремительно и при создавшемся давлении, большем гидростатического (атмосферное давление  $+h/10 = x \text{ ати}$ , где  $h$  — высота водяного столба), основное количество воды было вытеснено из реактора. Однако оставшегося количества воды оказалось достаточно, чтобы циркониевые оболочки прореагировали с водой с выделением огромного количества водорода, создавшего, наряду с парами воды, колоссальное давление. Очевидно, циркониевые оболочки прореагировали полностью и ядерное горючее (уран-235, уран-238, плутоний-239 и радиоактивные осколки — продукты прореагировавшего по цепной реакции ядерного горючего твэлов) превратились в плав многокомпонентных оксидов и порошок оксикарбидов... В этих условиях в корпусе реактора давление было распределено равномерно по всему объему. Когда давление в ядерном реакторе достигло критического и произошел взрыв огромной силы, подбросивший 200-тонную крышку-плиту реактора с такой силой, что она пробилла перекрытия корпуса, крышу и затем упала вертикально на реактор.

Как только при взрыве образовалась щель, соединившая внутренний объем реактора высокого давления с внешним малым давлением, сквозь нее было выброшено большинство внутреннего ядерного содержимого реактора и даже части его графитовой обкладки, обнаруженные затем на крыше корпуса.

Смешение водорода с воздухом привело к водородно-кислородному взрыву, который характеризуется высокотемпературным бесцветным пламенем. Поэтому вследствие этих двух последовательных взрывов (техногенного, приведшего затем к водородно-кислородному) практически большая часть ядерного горючего (изотопы урана, нептуния, плутония, америция и радиоактивные осколки) рассеялась по окрестностям четвертого энергоблока ЧАЭС, а раскаленное облако радиоактивной пыли устремилось в небо на многие километры... Вследствие двойного последовательного взрыва ядерное горючее только частично осело обратно в реактор. Значительная часть его в виде облака радиоактивной пыли попала в атмосферу и загрязнила огромные территории Европейского континента. Если бы в реакторе были предусмотрены устройства, не допускающие «осушения» рабочих пространств твэлов (рабочего пространства реактора), то даже при окислении твэлов с выделением водорода образовывалась бы кислородная масса и при взрыве радиоактивной пыли не было. Могла лишь выплеснуться эта масса, которая при засыхании (спекании) превратилась бы в износостойкий абразив.

Чрезвычайно жалко, что ошибки в конструкции реактора, в первую очередь в его аварийной защите, и неумелое им управление привели к трагедии века, унесшей жизни не одной тысячи человек. Однако альтернативы ядерной энергетике нет. Она является наукоемкой отраслью, остро реагирующей на гололотапство и попустительство. В настоящее время четвертый блок является объектом, вмещающим огромные количества изотопов урана, плутония, превышающие их содержание в единице объема самых богатых месторождений, а также осколочных радиоактивных элементов. Поэтому в районе Чернобыля в 30-километровой зоне необходимо построить специализированный завод по переработке строительных материалов и остатков реактора четвертого энергоблока ЧАЭС, который селективно выделял бы изотопы урана, плутония, америция, сконцентрировал осколочные радиоактивные элементы и «навечно» их захоронил, чтобы мы оставили нашим потомкам чистые земли и воды Днепра. Используя энергию атома в промышленных масштабах,

мы должны досконально владеть тонкостями наукоемкой ядерной технологии.

Автор работы [38] считает, что в настоящее время в мире только Россия, США и Англия (по нашему мнению Франция и Япония) обладают достойными технологиями, способными конкурировать на рынке ядерных технологий. В последнее десятилетие обострилась конкурентная борьба за право сооружения новых АЭС, на строительство которых в ближайшие годы будет затрачено около 50 млрд дол. США. За указанную сумму можно построить 20–25 АЭС мощностью по 1000 МВт каждая. Рост производственных мощностей за этот период составил 5,5–5,9 %, а рост атомной энергетики — всего 4,4 % [64].

Особый интерес представляют рынки регионов Восточной и Юго-Восточной Азии, расширяющих свои энергетические мощности на основе строительства АЭС. Ведь только один Китай для решения внутренних энергетических проблем, как отмечалось выше, планирует к 2020 г. построить 45–50 АЭС. Россия активно ведет себя на рынках Западной Европы, поставив по долгосрочным контрактам ядерное топливо на АЭС Германии и Швейцарии. ОАО «Элемаш» (г. Электросталь, Россия) планирует поставку ядерного топлива на АЭС Ирана, Китая и Индии. На устранение энергетического кризиса в США направлена энергодоктрина Буша—Чейни, согласно которой сняты ограничения на модернизацию действующих в США 103 АЭС и планируется построить новую высокопроизводительную 104-ю АЭС. Намечено также построить 1000 ТЭС на органическом топливе.

Важнейшей программной задачей атомной энергетики Украины, как отмечалось выше, является создание замкнутого ядерного топливного цикла. Для этого необходимо создать отрасль атомной промышленности по переработке радиоактивных отходов ядерного топлива, способную отделять в малые объемы для «вечного» захоронения осколочные радиоактивные элементы и селективно извлекать изотопы урана и плутония с доведением до рабочих кондиций для изготовления твэлов для реакторов на тепловых ( $^{235}\text{U}$ ) и быстрых ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) нейтронах. Объем этих работ необходимо выполнить в кратчайшие сроки, что позволит замкнуть циклы получения атомной энергии и регенерации (утилизации) «несгоревшего» ядерного топлива, реализовать принцип ЗЯТЦ на АЭС Украины и тем самым получить большой экономический эффект и снизить зависимость Украины от источников энергоносителей.

В заключение сравним экономические показатели работы трех типов электростанций — паротурбинной на угле (ПТУ) с современной системой очистки выхлопных газов (КПД 35 %), парогазовой установки (ПГУ) на природном газе (КПД 50 %) и АЭС [95]. Расчетная мощность энергетических производств составляет 1000 МВт, стоимость кредита — 7 % в год, отпускная цена реализуемой электроэнергии 6 центов за 1 кВт·ч [96].

Расчеты показали, что при эксплуатации до 20 лет выгоднее ТЭС с ПГУ на газе, от 20 до 30 лет — ТЭС на угле, а после 30 лет эксплуатации самая дешевая энергия будет вырабатываться на АЭС. Отсюда ясно, что по мере расходования органического топлива возрастет понимание отсутствия серьезной альтернативы ядерной энергетике. В связи с этим увеличатся инвестиции в атомную энергетику, в которой, как будет показано ниже, в качестве теплоносителя перспективно использовать водород. Будут сконструированы и построены комплексы атомно-водородной энергетики, новой наукоемкой отрасли науки и промышленности. Возрадут инвестиции и в экологически чистую наукоемкую солнечно-водородную энергетику, найдут применение энергетические установки с возобновляемыми источниками энергии (ветровая, гидротермальная, энергия морских волн и океанических приливов), энергоносителем в которых также может стать водород.

РАЗДЕЛ  
**5**  
ПРОИЗВОДСТВО  
ЭНЕРГИИ В УКРАИНЕ

В Украине потребление первичных энергоносителей в 1998 г. составило 134 млн т усл. т., причем на долю нефти, природного газа и угля пришлось соответственно 10,7; 46,0 и 27,5 %, остальное — на долю ядерного топлива. Электрическую и тепловую энергию в настоящее время в Украине производят ТЭС (примерно 54,5–57,1 %), АЭС (39,6–42,2 %) и ГЭС (5,3 %) (рис. 5.1). Нетрадиционные источники энергии — ветровая, солнечная (фотохимическое преобразование), электрохимическая (аккумуляторы, топливные элементы) обеспечивают получение менее 1 % энергии. Энергопроизводящие комплексы Украины обладают высокими установочными мощностями (рис. 5.2). Данные рис. 5.2 показывают эволюцию создания в Украине установочных энергетических мощностей ГЭС, АЭС и ТЭС за период 1970–1998 гг. График построен нами с использованием данных Статистического ежегодника Украины за 1998 г. [63].

Отчетливо видно, вплоть до 1980-х годов, поступательный рост установочных энергопроизводящих мощностей теплоэлектростанций и активный рост установочных мощностей энергоблоков АЭС до 90-х годов. В период с 1977 по 1990 г. в Украине было построено пять АЭС: Запорожская с пятью реакторами типа ВВЭР-1000 (шестой реактор был сдан в эксплуатацию в 1995 г.), Южно-Украинская с тремя реакторами ВВЭР-1000, Ровенская АЭС с двумя реакторами ВВЭР-440 и одним реактором ВВЭР-1000, Чернобыльская АЭС с тремя реакторами РБМК-1000, а также Хмельницкая АЭС с одним энергоблоком с реактором ВВЭР-1000. В настоящее время электрическая мощность построенных 16 энергоблоков АЭС с атомными реакторами составляет 14 818 МВт. Из рис. 5.2 видно, что по мере роста установочных мощностей АЭС рост установочных мощностей ТЭС затормозился. Это было связано с более дешевой электроэнергией, которую давали АЭС. Как видно из данных рис. 5.3, общее количество производимой электроэнергии закономерно воз-

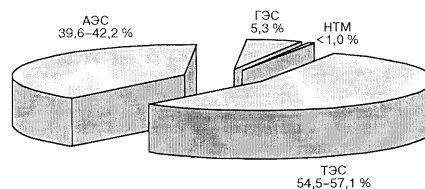


Рис. 5.1. Выработка электроэнергии АЭС, ТЭС и ГЭС Украины

растало вплоть до 1990 г. В период с 1990 по 1995 г. наблюдался лавинообразный спад производства электроэнергии на ТЭС, что обусловлено снижением добычи углеводородных энергоносителей — нефти (на 22 %), природного газа (на 35 %), торфа (на 31 %) и угля (на 49 %) [63]. Производство электроэнергии на АЭС и ГЭС осталось стабильным и в 1998 г. составило соответственно 75,2 и 15,9 млрд кВт·ч. Атомная энергетика, зародившаяся в Украине в промышленных масштабах в 1977 г., интенсивно развивалась, осваивалась и даже сейчас в условиях экономического кризиса занимает важнейшее место в экономике Украины. Снижение производства энергоносителей (нефти, природ-

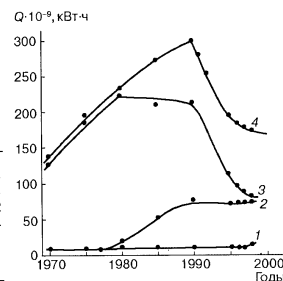


Рис. 5.2. Динамика роста установочных мощностей производства электроэнергии ГЭС (1), АЭС (2), ТЭС (3) и суммарные установочные мощности в Украине (4)

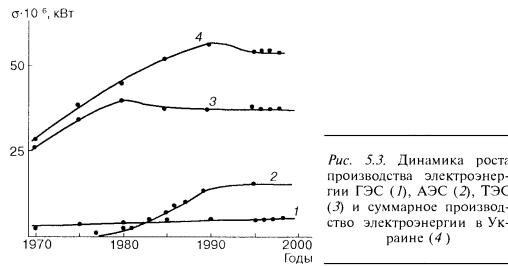


Рис. 5.3. Динамика роста производства электроэнергии ГЭС (1), АЭС (2), ТЭС (3) и суммарное производство электроэнергии в Украине (4)

ного газа и угля) и электроэнергии привело к падению промышленного и сельскохозяйственного производства и катастрофическому снижению жизненного уровня народа Украины. Еще в 1991 г. Украина производила 5700 кВт · ч электроэнергии в год на каждого ее жителя и находилась среди развитых государств мира (табл. 5.1). Энерговооруженность Украины превышала уровень Японии. В настоящее время Украина по количеству атомных энергоблоков занимает пятое место в Европе и седьмое в мире [97]. Сейчас в мире, по данным работы [32], функционируют 437 ядерных реакторов (по [98] — 444, [64] — 429) и, следовательно, на долю Украины с населением менее 1 % населения мира приходится примерно 3,66 % вырабатываемой в мире атомной энергии. С 1995 г. АЭС Украины вырабатывают по

Таблица 5.1

Энергопотребление на душу населения в различных странах в начале 1990-х годов

Страна	Энергопотребление, кВт · т	Страна	Энергопотребление, кВт · ч
Индия	270	Франция	7100
Китай	520	Германия	7200
Иран	800	США	12 000
Япония	5600	Норвегия	16 000
Украина	5700	Швеция	16 000
Россия	7000	Канада	16 000

70,5—75,2 млрд кВт · ч электроэнергии в год, что составляет от 39,6 до 42,2 % общего производства энергии (172,8—178,0 млрд кВт · ч) в Украине. Динамика снижения производства электроэнергии в Украине по годам выглядит так: 1990 — 298,4; 1991 — 278,0; 1992 — 252,5; 1995 — 192,4; 1998 — 172,8 млрд кВт · ч. До аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. в Украине в течение последних 16 лет вводились в эксплуатацию только атомные станции. Из-за аварии на ЧАЭС в Украине с августа 1990 г. по октябрь 1993 г. действовал мораторий на строительство новых АЭС. Последствия аварий на атомных электростанциях привели к ужесточению требований к их безопасности во всем мире, а темпы строительства снизились. Так, строительство и ввод шестого блока Запорожской АЭС с легководным реактором ВВЭР-1000 продолжались более 9 лет (с 06.1986 по 19.10.1995) вместо обычных четырех-пяти лет до 1986 г. В Украине не достроены Южно-Украинская и Ровенская АЭС, имеющие только по три блока, а также Хмельницкая АЭС, имеющая один реактор вместо проектных шести на каждой станции. Расчетная стоимость доставки и введения в эксплуатацию новых блоков на Ровенской и Хмельницкой АЭС по одним данным составляет 0,840 [97], а по другим — 1,3 млрд дол. США.

В глубоком кризисе оказалась выработка электроэнергии на тепловых и городских районных электростанциях (ГРЭС) Украины [57]. Себестоимость электроэнергии, вырабатываемой ТЭС и ГРЭС, определяется близостью их расположения от источника топлива — угля. Из-за транспортных перевозок топлива, а в настоящее время — непомерно возросших грузовых тарифов на железнодорожном транспорте, себестоимость электроэнергии, вырабатываемой ТЭС и ГРЭС, увеличилась. Поэтому в бывшем СССР ТЭС строились вблизи от мест добычи угля. Так, в центре угледобывающего региона — Донбассе построены две самые крупные в Европе Запорожская и Углегорская ТЭС мощностью по 3,6 млн кВт каждая. Строительство новых ТЭС в Украине, и в целом в Европейской части СССР, из-за отсутствия дешевого местного топлива считалось нецелесообразным. Полагали, что только при обнаружении в Европейской части залежей горючих сланцев можно будет пересмотреть выработанную концепцию [29]. Для удовлетворения нужд промышленности и коммунального хозяйства Украины в электроэнергии упор был сделан на строительство АЭС. На территории Европейской части СССР планировалось соорудить 68 ядерных реакторов — миллионников. Реализации этих планов помешали и авария на ЧАЭС, и распад СССР. Строительство атомных электростанций было заторможено.

Таблица 5.2

Обеспеченность Украины собственными энергоносителями и их импорт

Энергоноситель	Собственное производство энергоносителей, %	Импорт энергоносителей в год
Уголь	91,5	20 млн т
Природный газ	16,5	90 млрд м <sup>3</sup>
Нефть	13,5	50 млн т
Урановое топливо	—	300 т
В с е г о	42	Общая стоимость импорта – 10 млрд дол. США

Рабочий ресурс ядерных энергоблоков с реакторами ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 составляет 30 лет, и их срок эксплуатации истекает в 2010 г. На период до 2010 г. Верховным Советом Украины разработана и принята «Энергетическая программа Украины». Одними из основных задач программы являются существенное уменьшение зависимости энергетики Украины от импорта нефти и газа, снижение расходов на топливо и максимальное сокращение вредных выбросов в окружающую среду [99]. Как следует из табл. 5.2, Украина лишь на 42 % обеспечена собственными топливными ресурсами. Потребность Украины в энергоносителях удовлетворяется за счет импорта 20 млн т угля, 90 млрд м<sup>3</sup> природного газа, 50 млн т нефти и 300 т уранового топлива, стоимость которых достигает 10 млрд дол. США [97]. Собственные производства удовлетворяют потребности в угле на 91,5, в природном газе — на 16,5 и в нефти — на 13,5 %. Поэтому энергоносителями не обеспечиваются не только ядерный топливный цикл Украины, но и обычный тепловой. В связи с этим уменьшить зависимость энергетики Украины от импорта нефти, газа и угля возможно только при развитии собственного ядерно-топливного цикла с использованием собственных месторождений урана и реконструкцией угольной промышленности [100].

Атомные станции не дают вредных выбросов в окружающую среду (оксидов азота, серы, углекислого газа, металлов, золы) и поэтому являются экологически более чистыми, чем ТЭС, а количества радиоактивных отходов малы по объему и могут быть надежно захоронены. Безопасность и экономичность получения электроэнергии на АЭС зависит не только от строжайшего соблюдения технологии работы реакторов, но и от дальнейшей судьбы отработанного ядерного горючего. Экономичность про-

изводства электроэнергии на АЭС зависит от эффективности технологии переработки последнего с выделением «несгоревшего» топлива для его повторного использования и надежного захоронения осколочных радиоактивных отходов. Однако в энергетической программе Украины, рассчитанной до 2010 г., не уделяется достаточного внимания ни ядерной, ни тепловой энергетике. Так, на ядерно-топливный цикл было выделено 680 тыс. грн., а на разработку альтернативных способов получения энергии запланировано затратить 1,45 млн грн. Такое распределение средств вряд ли рационально, поскольку объем электроэнергии, вырабатываемый альтернативными нетрадиционными методами (энергия ветра, морских приливов, солнца) по прогнозам Международного энергетического конгресса достигнет в 2020 г. только 1,5–2,7 %. В Украине в большинстве регионов скорость ветра недостаточна для круглогодичного получения электрической энергии и обеспечения больших регионов. То же относится к преобразованию в электричество солнечной энергии. Эти источники энергии в ближайшем будущем будут не перспективны и могут развиваться при эффективно работающей традиционной энергетике.

В условиях современного энергетического кризиса в Украине [100] эти источники энергии, особенно ветровая электроэнергетика, могут выполнять функции вспомогательных на микроуровне в сельских регионах. Для их развития необходимо использовать известные стандартные проекты и решения, которые в Украине уже использовались много лет назад. При разумной государственной политике и ее отражении в законодательных актах относительно инвестиций отечественного капитала в ветроэнергетику, поощряющих ее развитие в регионах, финансы региональных производственных структур могут сыграть вспомогательную роль в быстром создании инфраструктур, обеспечивающих электроэнергией сельские регионы.

Для создания в Украине топливно-энергетической отрасли, не зависящей от импорта энергоносителей, необходимо произвести перестройку существующей энергетики. Основой будущего топливно-энергетического комплекса могут стать атомно-водородные электростанции (АВЭС) (см. разд. 4 и 6), способные выработать 60–70 % электроэнергии и теплоты и обеспечить водородом производство искусственного топлива для автотранспорта. Высокотемпературные ядерные реакторы с гелиевым теплоносителем ВТГР-1000 и АЭС с ВТЖСР позволят удовлетво-



рпит потребности ряда энергоемких производств Украины в дешевом водороде (крекинг нефти, газификация угля, получение синтетических моторных топлив, синтез органических соединений и удобрений, химические и металлургические предприятия). Исследования показали, что ядерные реакторы серии ВТГР способны обеспечить города и промышленные комплексы экологически чистой высокотемпературной теплотой, сэкономить дорогостоящее органическое топливо и существенно улучшить экологическую обстановку, особенно в городах с развитой металлургией (Днепропетровск, Краматорск, Мариуполь, Запорожье и др.) за счет совершенствования технологии энергоемких отраслей. Дешевый водород позволит перейти к прямому восстановлению руды в черной металлургии, что существенно изменит экологические характеристики металлургических и химических производств [70, 101]. В Украине необходимо наладить полный ядерный технологический цикл, включающий добычу урана, его обогащение до 3–4,4 % по  $^{235}\text{U}$  для тепловых станций и по  $^{238}\text{U}$  для АЭС на быстрых нейтронах, а также современную технологию производства твэлов.

В последнем случае удастся решить проблемы, возникшие в нашем государстве с урановым топливом. Потребность АЭС Украины в уране составляет 300 т/год. С 1994 г. Украина получает ядерное топливо для АЭС из России в качестве компенсации за вывоз тактического и стратегического ядерного оружия. Наша страна обладает богатыми месторождениями урановых руд: Желтореченское рудное поле, Голованевская, Звенигородская, Кировоградская, Гайчугская структурно-металлогенические зоны с рудными полями в Подольской, Кировоградской и Приазовской субпровинции [20]. В Украине разработана и принята государственная программа, согласно которой к 2005 г. планируется создать собственный ядерно-топливный комплекс на основе Восточного горно-обогатительного комбината (г. Желтые Воды) для переработки руд Желтореченского рудного поля и Приднепровского химического комбината (г. Днепродзержинск) [102]. Государственная программа состоит из пяти разделов: первый предусматривает создание сырьевой базы добычи урана (1994–2005) на основе действующей инфраструктуры Восточного горнообогатительного комбината и освоения нового Ново-константиновского месторождения урана в Кировоградской обл.; второй — создание циркониевого производства на основе

Приднепровского химического комбината; третий — посвящен проектному обеспечению программы; четвертый и пятый — планам научно-технического и производственного обеспечения. Однако стоимость объема работ программы составляет 139 млн дол. США.

Для решения этих задач необходимы высококвалифицированные кадры. Поэтому нужно возродить научные школы ядерщиков и радиохимиков, работавших в Украине до распада СССР, с целью развития ядерного реакторостроения, чтобы заменить после 2010 г. отработавшие плановый срок ядерные реакторы более совершенными, например высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами с гелиевым теплоносителем типа ВТГР-1000. По данным ядерщиков России и США, перспективно использование высокотемпературного гелиевого носителя с газовой турбиной [68]. В последнем случае можно значительно уменьшить тепловой шлейф АЭС и снизить тепловое загрязнение окружающей среды. Авторами работы [103], исследовавшими тепловые потери восьми атомных станций в акватории шлейфов охлаждающих вод АЭС, расположенных на побережье Балтийского моря, показано, что минимальную площадь теплового шлейфа (5,9 км<sup>2</sup>) оставляет АЭС Ловиса (Финляндия), а максимальную (474 км<sup>2</sup>) — ЛАЭС (Ленинградская АЭС, Россия).

Необходимо также строительство ТЭС новых поколений. Украина имеет высокий авторитет как страна, умеющая строить лучшие в мире электростанции. В Украине внедрялись первые наимощнейшие паро- и электрогенераторы, котлы и блоки с сверхкритическими параметрами (температура 540 °С, давление водяного пара 240 атм), снабженные системами полной автоматизации технологических процессов [57, 100]. ТЭС новых поколений используют сжигание угля в циркулирующем кипящем слое с газотурбинными надстройками и насадками для поглощения вредных выбросов и обеспечивают дополнительное производство 24–34 % электроэнергии и теплоты.

В настоящее время ТЭС Украины в качестве энергоносителей используют, %: энергетического каменного угля — 53, природного газа — 41, мазута — 6. Согласно отчетным данным 1998 г. [63], средняя цена каменного энергетического угля равняется 73,77 грн/т, с учетом себестоимости убыточность добычи каменного угля составляла 17 %, а рентабельность производства электроэнергии на ТЭС — 33 % при норме затрат угля на производство 1 кВт · ч энергии 365 г. Если же объединить добычу угля и производство электроэнергии в единый комплекс —

энергоугольную компанию, то в этом случае себестоимость вырабатываемой компанией электроэнергии возрастет на 17 %, а расчетная рентабельность производства электроэнергии достигнет 16 %. Отметим, что уровень рентабельности производства электроэнергии на ТЭК (ТЭС) развитых стран составляет только 8–10 %. Следует также иметь в виду, что на пути к потребителю в Украине продажная цена угля возрастает до 170–230 грн/т, ничуть не стимулируя угледобычу. Кроме того, о плохой экономической сбалансированности добычи угля и выработки электроэнергии свидетельствует соотношение стоимости угля, расходуемого на выработку 1 кВт·ч электроэнергии, и стоимости 1 кВт·ч, которое составляет 1 : 2,5. Поэтому есть возможность повышения средней «внутренней» цены на уголь с сохранением положительной рентабельности угледобычи в объединенной энергоугольной компании.

Положение с ТЭК в Украине усугубляется тем, что срок эксплуатации ТЭС рассчитан на 25–30 лет. Этот срок для многих ГРЭС и ТЭС Украины практически истек. На конец 1998 г. 95,2 % энергоблоков ТЭС отработали свой расчетный ресурс (100 тыс. ч), в том числе 72,1 % превысили предельный ресурс (170 тыс. ч), 53,8 % энергоблоков находятся в эксплуатации свыше 200 тыс. ч (22,8 лет непрерывной работы) [100]. Следовательно, срок эксплуатации ТЭС превышает принятую в мировой практике границу физического износа и морального старения. После этого срока возрастают деградационные явления в топливных процессах — растет расход топлива, снижается КПД. Настало время реконструкции действующих ТЭС Украины, а в некоторых случаях — строительство новых [57, 100]. При равновесной установившейся экономике в государстве мощности энергетики, как правило, удваиваются каждые 15–20 лет. Темпы наращивания энергетических мощностей составляют не менее 4–6 % в год. Поэтому необходимы научные разработки рациональной реконструкции действующих ТЭС Украины. Необходим перевод всех ТЭС на полную автоматизацию процессов сжигания угля в кипящем слое, под давлением и в условиях внутрициклической газификации. Особенно перспективно строительство ТЭС с использованием парогазового цикла, срок строительства которых в два раза меньше. По данным [100], если и далее не принимать мер по спасению энергосистемы Украины, то процесс ее деградации будет развиваться стремительно, и уже в 2005 г. дефицит генерирующих мощностей достиг-

Таблица 5.3

Динамика изменения имеющихся мощностей и их дефицита в энергосистеме Украины из-за отсутствия средств на модернизацию, млн кВт [100]

Отрасль энергосистемы	Год			
	2005	2010	2020	2030
АЭС (срок эксплуатации 30 лет)	10,8	10,8	1	0
ТЭС	67	1–2	0	0
ТЭЦ	3–4	1–2	0	0
ГЭС—ГАЭС	4,7	4,7	4,7	4,7
Имеющаяся мощность	24,0–30,8	17,5–22,5	5,7	4,7
Необходимая рабочая мощность с учетом резерва	33–37	37–45	55–60	70–75
Дефицит рабочей мощности	7–10	18,5–22,5	50–55	65–70

нет 7–10 млн кВт. К 2010 г. в энергосистеме Украины будут функционировать только АЭС и ГЭС. Без срочного позитивного вмешательства, начиная с 2020 г. практически всю электроэнергию Украине придется импортировать, что, бесспорно, будет означать полную потерю нашего государственного суверенитета» [100]. Тенденции возможной деградации топливно-энергетического комплекса Украины во времени наглядно отражают данные табл. 5.3.

Оригинальные исследования фундаментальных и прикладных проблем электроэнергетики, а также работы по созданию мощных асинхронных турбогенераторов, не имеющих аналогов в мире, выполнены в Институте электродинамики (ИЭД) НАН Украины [57, 100]. Два асинхронных турбогенератора мощностью по 200 МВт уже успешно эксплуатируются на Бурштынской ТЭС. Учеными ИЭД НАН Украины интенсивно проводятся исследования в области разработки небольших электростанций, которые можно размещать в центре массива потребителей энергии в любом регионе страны. Децентрализация источников энергии развивается во всем мире. Примером может служить Англия, половина электростанций которой имеет небольшую мощность, однако, проявляя оперативность и высокую рентабельность, они создают сильную конкуренцию гигантам электроэнергетики.

Гидроэлектростанции Украины практически полностью исчерпали потенциальные ресурсы гидроэнергии и по-прежнему будут вырабатывать не более 5,0–5,3 % электроэнергии. Нетра-

диционные источники энергии в Украине в лучшем случае смогут обеспечить 1–2 % электроэнергии и, следовательно, не восполнят дефицит энергии вследствие недополучения ее на ТЭС и ГРЭС. Из-за малого объема финансирования последних в соответствии с энергетической программой Украины на 1996–2010 гг., недостаточного для плановых ремонтов изношенных на 80–95,2 % основных фондов ТЭК, этот дефицит будет увеличиваться. В ближайшие годы Украине необходимо также развить технологию получения синтетических жидких топлив из каменного угля и торфа, чтобы не подвергать стрессам сельское хозяйство. При таком раскладе объемов финансирования энергетики Украины нельзя оптимистично ответить на вопрос академика А. Шидловского [57] «удастся ли Украине одолеть энергетический кризис?».

## РАЗДЕЛ

## 6

ВОДОРОДНАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА
**6.1. Физико-химические свойства водорода и гидридов металлов**

Водород — самый распространенный элемент на Земле и во Вселенной. Например, Солнце, Сатурн и Юпитер соответственно на 73, 85 и 100 % состоят из водорода. Кларк водорода на Земле равен 0,14 %.

Если массу Земли, принять равной  $5,9763 \cdot 10^{21}$  т, то получим содержание водорода на Земле  $8,367 \cdot 10^{18}$  т. Свободного водорода на Земле меньше  $1 \cdot 10^{16}$  части атмосферы. В свободном (окклюдированном) состоянии его обнаруживают в месторождениях различных солей, каменном угле, горных породах и метеоритах, он также входит в состав вулканических газов [104]. Полагают, что газообразный водород, попадающий в земную атмосферу, будучи в 14 раз легче воздуха, непрерывно улетучивается в космическое пространство. В верхних слоях атмосферы водород может взаимодействовать с озоном  $O_3$  или с радикалами типа  $OH$  с образованием молекул воды.

Основным соединением водорода на Земле является вода ( $1,4 \cdot 10^{18}$  т). Вода — экологически чистый продукт окисления водорода и наиболее доступный его источник. Водород входит также в состав многих органических компонентов Земли — нефти, природного газа, каменного и бурого углей, торфа, смол, масел, воска, микроорганизмов, растений, древесины, многие из которых могут служить источниками его получения. Молекулярный водород является важнейшим промежуточным компонентом в процессах разложения остатков растений, микроорганизмов, животных и в целом органической материи, в состав которой входят вода, протенины, углеводы, жиры, липиды, нуклеиновые кислоты и др. Процессы деградации органической материи осуществляются в результате жизнедеятельности анаэробных и аэробных микроорганизмов. В таких процессах имен-

Таблица 6.1  
Содержание водорода в некоторых химических соединениях

Соединение	Содержание H <sub>2</sub> , %		Соединение	Содержание H <sub>2</sub> , %	
	мас. доля	ат. доля		мас. доля	ат. доля
Водород H <sub>2</sub>	100,0	100,0	Гидрид лития LiH	12,7	50,0
Метан CH <sub>4</sub>	25,1	79,9	Вода H <sub>2</sub> O	11,1	66,5
Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20,1	75,0	Алюмогидрид лития LiAlH <sub>4</sub>	10,6	66,5
Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	18,3	72,7	Кобальтогидрид иттрия YCo <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	9,0	50,0
Гидрид бериллия ВеН <sub>2</sub>	18,3	66,5	Гидрид магния MgH <sub>2</sub>	7,6	66,5
Аммиак NH <sub>3</sub>	17,7	75,0	Ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7,3	50,0
Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	17,3	71,4	Гидрид кальция CaH <sub>2</sub>	4,8	66,5
Пентан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	14,3	70,6	Гидрид скандия ScH <sub>2</sub>	4,3	66,5
Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	13,1	66,7	Гидрид натрия NaH	4,2	50,0

но водород часто служит источником энергии. Анализ и расчеты показывают, что только за один год на нашей планете образуется и потребляется 2680 трлн м<sup>3</sup> или 200 млн т водорода.

В табл. 6.1 приведено содержание водорода в некоторых химических соединениях. Как видно, содержание водорода зависит от природы соединения и изменяется в широких пределах. Значительные количества водорода содержат насыщенные углеводороды метанового ряда. Метан, который составляет основу природного газа, используется для получения водорода методом парофазной конверсии или термолитиза. Значительная атомная доля водорода содержится и в аммиаке (75 %).

Вследствие малого размера атома (0,027—0,080 нм) водород с высокой скоростью проникает в металлы, размещается в пустотах их кристаллических решеток, а благодаря химической активности — образует гидриды. Поэтому водород обладает высокими коэффициентами диффузии и способен растворяться во многих металлах. Растворение водорода в металлах сопровождается расширением (искажением) их кристаллических решеток и изменением свойств. Коэффициенты диффузии водорода в

металлах равны: в паллади  $D_0 = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ; ниобии  $D_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ ; тантале  $D_0 = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  при малых значениях энергии активации 10,2—22,20 кДж/моль [106], в которых его концентрация в единице объема выше, чем в жидком и даже твердом водороде ( $l \cdot 10^{-22}$  атомов H/см<sup>3</sup>):  $C_{\text{H}_2}^{\text{ж}} = 4,2$ ;  $C_{\text{H}_2}^{\text{тв}} = 4,593$ ;  $C_{\text{LiH}}^{\text{тв}} = 6,23$ ;  $C_{\text{MgH}_2}^{\text{тв}} = 6,70$ ;  $C_{\text{LaH}_{2,76}}^{\text{тв}} = 6,86$ ;  $C_{\text{CeH}_3}^{\text{тв}} = 7,00$ ;

$C_{\text{ZrH}_{1,96}}^{\text{тв}} = 7,07$ ;  $C_{\text{TlH}_{1,25}}^{\text{тв}} = 8,26$ . Содержание водорода в гидридах зависит от природы гидридообразующего металла. Из металлов наибольшее количество водорода связывает бериллий, образуя гидрид бериллия ВеН<sub>2</sub>. В дигидридах TiH<sub>2</sub> и VH<sub>2</sub> в единице объема содержится 0,15 — 0,20 г H<sub>2</sub>/см<sup>3</sup>, что в 2—2,5 раза больше, чем в жидком водороде. Поэтому гидриды металлов используют в водородных аккумуляторах, а также в качестве топлива в специальных установках.

Мировое производство водорода в 1998—1999 гг. составляло  $6,0 \cdot 10^7$  т, в 1997—1998 гг. достигло  $8 \cdot 10^7$  т, а в первом десятилетии XXI в. превысит  $(1,5\text{—}3) \cdot 10^9$  т. В химической промышленности водород широко используется при производстве аммиака, метанола, синтетических топлив, при глубокой переработке нефти, газификации угля, производстве высокооктанового моторного топлива, гидрогенизации жиров и получении различных химических соединений. Примерно 50 % водорода расходуется на синтез аммиака, треть которого потребляется в производстве азотной кислоты. От 5 до 10 % получаемого водорода находит применение в малотоннажных наукоемких отраслях новой техники и промышленности: электронной, фармацевтической, выплавке металлов и сплавов с заданными свойствами, синтезе высокоактивных химических соединений и др. Жидкий водород все шире используется в космической и ракетной технике в качестве топлива, а газообразный, получаемый в космическом корабле с использованием энергии солнечных батарей, — для коррекции орбиты полета.

Предполагают, что до 20 % произведенного водорода в первом десятилетии XXI в. будет использоваться в качестве энергетического топлива в системах с автономным энергообеспечением [105—109].

При взаимодействии водорода с кислородом на единицу массы теплоты выделяется в 3,5 раза больше, чем при сгорании органического топлива (природного газа, нефти, угля)<sup>1</sup>. С ки-

<sup>1</sup> Стехиометрическая смесь компонентов.

слородом он образует взрывчатые смеси в диапазоне концентраций 4–75 % (по объему  $H_2$ ). При температуре 13,813 К ( $T_{пл}$ ) водород находится в твердом состоянии, а при 20,258 К — кипит с поглощением теплоты и переходит в газообразное состояние, находящееся в равновесии с жидким водородом. Теплота испарения 1 моль жидкого водорода при 20,258 К составляет 117,152 Дж (454,0 кДж/кг), а теплота сублимации при температуре 13,813 К — 0,904 кДж/моль. При температурах 9,6; 13,8; 15,0 и 20,26 К давление паров водорода составляет 0,138; 7,65; 13,39 и 101,32 кПа.

Молекулярный водород существует в двух модификациях, что обусловлено различием в направлении вращения его атомных ядер: параводород ( $p-H_2$ ) и ортоводород ( $o-H_2$ ). Обычный водород представляет собой смесь этих модификаций, концентрация которых зависит от температуры. При 25 °С (298 К) и –252,8 °С (20,35 К) равновесная концентрация модификаций водорода  $p-H_2$  и  $o-H_2$  составляет соответственно 99,71 и 0,21 %. Теплота конверсии водорода  $o-H_2$  в  $p-H_2$  при 10,0; 20,258 и 70,0 К составляет соответственно 1,4169; 1,4169 и 1,40248 кДж/моль. При сжижении водорода происходит медленная самопроизвольная конверсия до содержания  $o-H_2 = 0,21$  % с выделением теплоты. Диэлектрическая проницаемость твердого параводорода при температуре плавления  $\epsilon = 1,29660$ .

Жидкий водород наряду с другими жидкими топливами (керосин, углеводороды и их соединения) все шире используют в качестве горючего для реактивных жидкостных двигателей (РЖД) в авиации и космонавтике. Он представляет собой бесцветную жидкость плотностью 71 кг/м<sup>3</sup> (при –253 °С),  $T_{пл} \cong -259$  °С и  $T_{кип} \cong -252,8$  °С (табл. 6.2). Хранят водород в сжиженном состоянии в емкостях с криогенными пробками, водородных аккумуляторах и других устройствах, а газообразный водород — в баллонах, газгольдерах, подземных выработках в сжатом состоянии. По нижней теплоте сгорания 1 т водорода эквивалентна 4,1 т условного топлива.

Водород и углеводородные соединения высокоэнергетичны, обладают ценными физико-химическими свойствами (табл. 6.2) и в настоящее время широко используются в промышленности. Интенсивно проводятся исследования по использованию водорода в качестве топлива в космической технике и авиации, автотранспорте и промышленности. Исследуются коррозионные свойства систем водород — конструкционные металлы и сплавы.

Таблица 6.2

Физико-химические характеристики водорода и некоторых углеводородов

Параметр	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	
Температура, К	плавления	13,813	89,15	101,15	85,46
	кипения	20,258	11,15	184,52	231,08
	критическая	33,15	191,15	305,42	369,95
Критическое давление, Па	$1,297 \cdot 10^6$	$4,640 \cdot 10^6$	$4,895 \cdot 10^6$	$4,294 \cdot 10^6$	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	газообразного при 273 К	0,1	1,6		
	жидкого при $T_{кип}$	71,0	416,0	546,0	585,0
	твердого при $T_{пл}$	76,3	424,0		
Теплота, кДж/моль	плавления	0,117	0,940	2,86	3,53
	испарения	0,916	9,2801	—	18,83
	сгорания	285,98	890,35	1427,83	2202,0
Теплота сгорания, кДж/кг	чистого вещества	$142,97 \cdot 10^3$	$55,65 \cdot 10^3$	$47,49 \cdot 10^3$	$4994 \cdot 10^3$
	смеси * с $O_2$	15899,2	8619,04	10050,34	10789,36
Энергия диссоциации, эВ	44,8	18,3	18,2	18,1	

\* Стехиометрическая смесь компонентов.

Оказалось, что коррозионностойкими конструкционными материалами, устойчивыми к действию газообразного и жидкого водорода в широком интервале температур, являются малоуглеродистые стали с высоким содержанием никеля, сплавы алюминия и меди.

По физико-химическим свойствам гидриды металлов и металлоидов значительно различаются между собой [107–112]. Поэтому гидридные процессы обладают высокой разделительной способностью и нашли практическое применение при получении порошков и штабиков высокоплавитых металлов (вольфрам, ниобий, тантал и др.), используемых в виде прецизионных сплавов в критических технологиях (высокие температуры и давления и др.), при очистке металлоидов (кремний, германий, мышьяк, сурьма, селен, теллур, сера, фосфор) и др. В табл. 6.3 приведена зависимость строения гидридов металлов и металлоидов от положения составляющих их компонентов в пе-

Таблица 6.3  
Зависимость свойств гидридов от положения

Пе-риод	Подгруппа										
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			
1	H 1										
2	Li 1	Be 1,2	← Солеобразный								
3	Na 1	Mg 2									
4	K 1	Ca 1,2	Sc 1,2,3	Ti* 2	V* 1,2	Cr* 1/2	Mn*	Fe*	Co* 1,2	Ni* 0,5,1	
5	Rb 1	Sr 1,2	Y 2,3	Zr* 2	Nb* 1,2	Mo* 0	Tc	Ru Σp	Rh*	Pd 1,2	
6	Cs 1	Ba 1,2	La 1,2,3	Hf 2	Ta 1	W Σp	Re Σp	Os	Ir*	Pt* 1	
7	Fr 1	Ra 2	Ac 2	Th 4,4	Pa 3	U 3					
Лантаноиды			Ce 2,3	Pr 2,3	Nd 2,3	Pm 2	Sm 2,3	Eu 2	Gd 2,3	Tb 2,3	
Актиноиды			Np 2,3	Pu 2,3	Am 2,3	Cm 2	Bk 2				

Δ — экзотермическая реакция элемента с водородом; Δ — эндотермическая реакция; зуются; 1, 2, 3 — число атомов водорода в молекуле гидрида; \* — твердый раствор

риодической системе Д.И. Менделеева. Предложено несколько классификаций гидридов, учитывающих характер химической связи и их физико-химические свойства. Авторы работы [110] разделяют гидриды на четыре группы: ионные солеобразные (Li—Fr, Be—Ra), гидриды переходных металлов (IIIa—VIIIa подгрупп, лантаноидов и актиноидов), промежуточные гидриды (Ib—IIIb подгрупп), ковалентные гидриды (летучие) (IVb—VIIb подгрупп).

В работе [113] гидриды подразделяют на ионные, металлические и ковалентные. Ионные гидриды образуют *s*-элементы, металлические — *d*- и *f*-элементы, ковалентные (неметаллические) — *s*- и *p*-элементы (металлоиды и вырожденные металлоиды). Во всех случаях смешанных электронных состояний образуются гидриды со смешанными типами связей. Так, для случая

в периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
							He
Кислотный							
		Bi 1,3,2,6	C 4,2,6	N 3	O 2	F 1	Ne
		Al 1,3	Si 2,3,4	P 3	S 2	Cl 1	Ar
Cu 1	Zn 1	Ga 3	Ge 2,4	As 3	Se 2	Br 1	Kr
Ag 1	Cd 1,2	In 1	Sn 2,4	Sb 3	Te 2	I 1	Xe
Au 1	Hg 1	Tl 1	Pb 2,4	Bi 3	Po 2	At 1	Rn
Dy 3							
	Ho 3	Ce 2,3	Er 3	Tu	Yb 2	Lu 2,3	
Cf							
	Es	Cs	Fm	Md	No	Lr	

Σp — гидриды образуются под высоким давлением водорода; 0 — гидриды не образуются в металле

*s*- и *sp*-электронов — ионно-ковалентные, *s*- и *d*-электронов — ионно-металлические, *d*-, *s*- и *p*-электронов — ковалентно-металлические. Для переходных металлов, лантаноидов и актиноидов предлагается концепция донорно-акцепторного взаимодействия [113].

Металлические гидриды (переходных металлов, Sc, Y и РЗМ) и их сплавы проявляют свойства типичных фаз внедрения. В этом случае при растворении водорода в металлах атомы водорода размещаются в пустотах кристаллической решетки металла, образуя твердые растворы и гидридные фазы. Из табл. 6.3 отчетливо видно, что металлы Ia-Va подгрупп Cr, Co, Ni, Pb, РЗМ и актиноиды образуют гидриды с экзотермическим эффектом [109—132]. Внедрению водорода в металл предшествует фи-

зическая адсорбция его молекул на металлической поверхности, диссоциация молекул водорода ( $H_2 \rightarrow 2H$ ), которая сопровождается поглощением 432,1 кДж/моль теплоты и приводит к образованию хемосорбированных атомов водорода, диффундирующих в объем металлической фазы. Диффузии атомов водорода сопутствуют параллельно протекающие реакции ионизации (окисления):



и восстановления атомов водорода:



Реакция (6.1) сопровождается переходом электронов в зону проводимости и размещением протонов в пустотах кристаллических решеток — междуузлиях решеток матриц, образованием протона с меньшим радиусом, чем у атома H, растворенного в металле. Хемосорбция на металлах сопровождается эндотермическим тепловым эффектом  $Q = -\Delta H$ . Неактивированная (быстрая) хемосорбция водорода протекает на Ba, La, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pd, Pt, а активированная (медленная) — на Ca, Sr, Mn. На таких металлах, как K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Sn, Pb, при температуре, близкой к 293 K, водород не хемосорбируется [114, 115]. Тепловой эффект хемосорбции, охватывающей лишь один атомный слой на поверхности металла, составляет в зависимости от природы металла от 76 до 218 кДж/моль [116].

Протекание реакции (6.2) должно приводить к увеличению атомного размера гидрид-аниона  $H^-$ , а следовательно, объема растворенного в металле водорода. Так, известно, что лантан кристаллизуется в кубической плотнейшей упаковке, в которой на каждый металлический атом приходится две тетраэдрические пустоты, окруженные четырьмя атомами лантана, и одна — октаэдрическая. Размеры этих пустот определяются простыми соотношениями  $R_t = 0,22R_{Me}$  и  $R_o = 0,44R_{Me}$  [109]. Атомный радиус лантана 0,186 нм, радиус свободного гидрид-иона  $H^- = 0,208$ , а радиус протона — 0,024 нм. Средний объем водорода в переходных металлах и их сплавах  $V_H \approx 0,026 \text{ нм}^3$ , что приводит к радиусу сферы, равному 0,085 нм, несколько меньшему нульвалентного радиуса водорода (0,090 нм) [117]. Большой объем водорода в РЗМ и их сплавах свидетельствует, что его атомы приобретают отрицательный заряд, величина которого зависит от

природы РЗМ. По данным работы [133], радиус гидрид-иона  $H^-$  при переходе от Li к Cs возрастает с 0,137 до 0,152 нм. Считают, что представления ни о ковалентной, ни о металлической связи не позволяют объяснить изменение радиуса атомов водорода от 0,027 до 0,080 нм. Предполагают, что в гидридах РЗМ состава  $MeH_2$  межатомные связи имеют ионный характер [133]. Однако, как показано ниже, характер межатомного взаимодействия в солеобразных гидридах элементов Ia—IIa подгрупп и РЗМ можно объяснить исходя из принципа сжатия кристаллической решетки гидридов при постоянстве размера гидрид-иона  $H^-$ .

При растворении водорода в сплавах РЗМ с другими металлами наблюдается расширение решетки металла — растворителя водорода — из-за смещения атомов металла относительно их равновесных положений. Итогом процесса растворения водорода в металлах и сплавах, который имеет экзотермический характер, являются дегградация последних, водородная хрупкость, приводящие к самопроизвольному разрушению [111, 118—120].

В табл. 6.3 числами 1—3, а также дробями 1/2, 2/6, и др. указано количество атомов водорода, входящих в молекулу гидрида. Например, литий и другие щелочные металлы (Na, K, Rb, Cs, Fr) образуют гидриды состава  $LiH$ ,  $NaH$ ,  $KH$ ,  $RbH$ ,  $CsH$ ,  $FrH$ , щелочноземельные металлы [107, 108] — гидриды с одним и двумя атомами водорода ( $MeH$ ,  $MeH_2$ ), гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — солеобразные соединения с отрицательно заряженным ионом водорода  $H^-$  [109—113, 121]. Скандий, иттрий, лантан, церий, неодим, празеодим и другие РЗМ образуют индивидуальные гидриды  $MeH_2$ ,  $MeH_3$ , а в области между ними — фазу переменного состава [110, 111, 121—127]. В случае скандия, лантана и церия обнаружено образование моногидридов  $ScH$ ,  $LaH$  и  $CeH$ . Переход от  $Me$  к  $MeH_2$  происходит с расширением решетки, а переход от  $MeH_2$  к  $MeH_3$  — с ее сжатием. По мере присоединения водорода электропроводимость гидридной фазы уменьшается, достигая для  $MeH_2$  значений, характерных для полупроводников. Такое же поведение свойственно и гидридам щелочных и щелочноземельных металлов. В случае Sc, Y, РЗМ водород в гидридной фазе приобретает электроотрицательный заряд, величина которого возрастает по мере увеличения содержания водорода. Валентные переходы в пределах гидридной фазы  $Me - H$  характеризуют взаимодействие водорода со свободными электронами, которое приводит к образованию отрицательно (или частично отрицательно) заряженных гидрид-ионов  $H^-$  и положительно трех-

Таблица 6.4

Термодинамические и физико-химические свойства гидридов элементов Ia, IIa и других подгрупп

Гидрид	$T_{\text{дис}}$ , К (или $T_{\text{мел}}$ )	$\text{CH}_2$ , %	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S^\circ$ , Дж/(моль $\times$ К)	$L_{\text{мел}}$ , нм	$R_{\text{мел}}$ , нм
LiH	861 <sup>*1</sup>	12,68	91,17	67,61	79,08	0,2043	0,068
NaH	694 <sup>*1</sup>	4,20	56,43	37,65	62,760	0,2443	0,098
KH	701 <sup>*1</sup>	2,49	57,82	41,00	66,94	0,2856	0,133
RbH	637 <sup>*1</sup>	1,16	54,31	30,54	79,50	0,3025	0,148
CsH	662 <sup>*1</sup>	0,75	49,87	30,54	62,76	0,3195	0,167
BeH <sub>2</sub>	473 <sup>*1</sup>	15,63	18,95	—	—	—	0,035
MgH <sub>2</sub>	773 <sup>*1</sup>	7,65	74,43	34,18	135,14	0,195	0,066
CaH <sub>2</sub>	1347	4,76	174,26	136,45	127,19	0,232	0,099
SrH <sub>2</sub>	1265	2,23	177,00	138,49	129,70	0,249	0,112
BaH <sub>2</sub>	1216	1,43	190,12	153,13	125,52	0,267	0,134
ScH <sub>2</sub>	460	4,26	208,6	155,9	148,30	0,209	0,081
YH <sub>2</sub>	618	3,0	235,0	183,5	150,0	0,213	0,092
LaH <sub>2</sub>	620	2,11	208,3	163,0	148,4	0,244	0,114
CeH <sub>2,69</sub>	430	2,09	237,7	—	—	0,242	0,107
LaNi <sub>5</sub> H <sub>8</sub> <sup>*2</sup>	—	1,5/8,4 <sup>*3</sup>	239,3	—	121,34	—	0,114/0,069 <sup>*4</sup>
TiH <sub>1,97</sub>	—	4,0	125,18	86,2	125,60	0,226	0,076
YCo <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	—	9,0 <sup>*3</sup>	212,0	—	—	—	0,092/0,072
VH <sub>2</sub>	473 <sup>*1</sup>	2,1	80,3	—	142,3	0,296	0,088
LiAlH <sub>4</sub>	373— 393	10,6	103,34	82,0	—	—	0,068/0,051
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	—	3,8	64,43	—	121,4	—	0,066/0,069

<sup>\*1</sup> Температура диссоциации при  $P_{\text{H}_2} = 101,325$  кПа (1 атм).<sup>\*2</sup> LaNi<sub>5</sub>H<sub>8</sub>.<sup>\*3</sup> Измерено в ат. долях, %/моль интерметаллического соединения (ИМС).<sup>\*4</sup> В знаменателе указан радиус второго компонента.

зарядных ионов  $Me^{3+}$  [97]. Следовательно, в гидридах Sc, Y, PЗМ атомы водорода имеют отрицательный эффективный заряд по абсолютной величине меньше единицы. По работе [109], отрицательный эффективный заряд атомов водорода обусловлен отвлечением части валентных электронов атомов металла из зоны проводимости и «оседанием» их на атомах водорода. С увеличением валентности металла парциальный отрицательный заряд  $q$  по абсолютной величине уменьшается. Так, для изоэлектронного ряда LiH—CsH  $q = 0,50$ — $0,59$ , для BeH<sub>2</sub>—SrH<sub>2</sub>  $q = 0,13$ — $0,31$ , для AlH<sub>3</sub>—InH<sub>3</sub>  $q = 0,05$ — $0,12$  [127, 128]. Из гид-

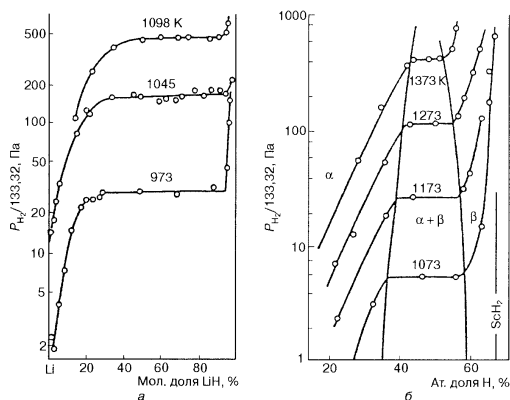
ридов щелочных металлов наибольшей устойчивостью обладает гидрид лития, который легко синтезируют прямым взаимодействием лития и водорода при нагревании до 983—993 К ( $T_{\text{дис LiH}} = 963$  К) или при большом давлении. В присутствии катализатора — нафталина под слоем тетрагидрофурана с растворенным TiCl<sub>4</sub> — гидрид лития образуется в мягких условиях: при давлении водорода  $P_{\text{H}_2} \leq 101,325$  кПа (1 ат) и температурах 298—323 К [117].

Устойчивость гидридов элементов Ia и IIa подгрупп уменьшается от цезия к натрию и увеличивается от бериллия к кальцию. Термодинамические свойства гидридов элементов, ионные радиусы и межатомные расстояния в гидридах щелочных и щелочно-земельных металлов, Sc, Y, La, Ti и некоторых сложных сплавов приведены в табл. 6.4 [110—112, 116, 130, 131].

Гидриды переходных металлов IVa—VIIa подгрупп и VIII группы, а также актиноидов обладают металлической проводимостью и рассматриваются в качестве сплавов водорода и соответствующих металлов, в которых электроны водорода передаются в  $d$ -зоны переходного металла и поэтому атомы водорода можно представить как экранированные протоны в подрешетке металла [134, 135]. Эту модель гидридов называют протонной [133]. Приведенные выше металлы могут образовывать твердые растворы ( $MeH_n$ ,  $n \leq 1-4$ ). Согласно ионной модели водород присоединяет электроны, отбирая их у металла и образуя гидрид-ионы  $H^-$  и катионы металла [133]. По данным [136, 137], гидриды PЗМ, а также щелочных и щелочноземельных металлов следует описывать ионной моделью.

Термодинамические свойства гидридов металлов изучают методом калориметрии или анализом хода кривых абсорбция—диссоциация, давление—состав—температура, которые дают графические зависимости равновесного давления от состава конденсированной фазы при постоянной температуре [109—113, 116, 129—134]. На рис. 6.1 начальные участки кривых давление  $H_2$  — состав характеризуют растворение водорода в металле без изменения кристаллической решетки (образуется  $\alpha$ -фаза). При дальнейшем повышении давления образуется гидрид, который выделяется в отдельную фазу ( $\beta_1$ ). Возникает двухфазная система  $\alpha + \beta_1$ , характеризующаяся горизонтальными участками изотерм, протяженность которых зависит от температуры. Чем выше температура, тем короче горизонталь  $\alpha + \beta_1$ . При высокой температуре весь металл превращается в гидрид и двухфазная область исчезает.





Следовательно, с повышением температуры растворимость водорода в металле увеличивается, а равновесное давление водорода растет до достижения предела растворимости  $H/Me = x$  при  $T_i = \text{const}$  и равенстве химических потенциалов образующей нестехиометрической гидридной фазы  $(MeH_n)_m$  из металлической  $m$ , насыщенной водородом. При этом  $m_i$  в различных фазах являются функциями  $P_{H_2}$ ,  $T$  и концентрации компонента в данной фазе. Постоянное значение давления водорода в системе устанавливается в соответствии с правилом фаз:

$$N = K - F + 2, \quad (6.3)$$

где  $N$  — число степеней свободы;  $K$  — число независимых компонентов;  $F$  — число фаз.

Согласно этому уравнению, увеличение числа фаз  $F$  приводит к эквивалентному уменьшению числа степеней свободы. Между металлической фазой, насыщенной водородом, газооб-

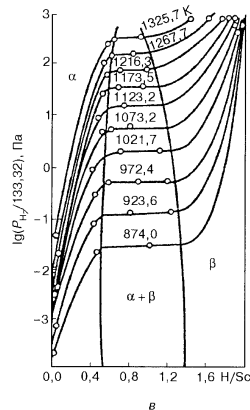
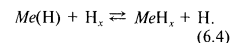


Рис. 6.1. Изотермы давления диссоциации в системах Li—LiH (а) [133] и Sc—ScH (б, в) [129]

разным водородом и нестехиометрическим соединением  $MeH_n$  при  $x < Me/H < n$  устанавливается равновесие



Поэтому горизонтальная линия на рис. 6.1 характеризует давление диссоциации гидрида при заданной температуре  $T_i$  и является функцией стабильности гидрида — чем выше значение  $P_{H_2}$ , тем ниже стабильность гидрида. При достижении  $n > H/Me$  металл полностью превращается в стехиометрический гидрид  $MeH_n$ , в равновесии с которым находится избыточный водород ( $P_{H_2}$ ), эквивалентный степени диссоциации гидрида  $MeH_n$ . При достижении равновесия химический потенциал растворенных атомов водорода в металле  $m_H$  равен химическому потенциалу газообразного водорода [134]:

$$\mu_H = 1/2 \mu_{H_2} = 1/2 \mu_{H_2}^0 + 1/2 RT \ln P_{H_2}, \quad (6.5)$$

где  $\mu_{H_2}^0$  — стандартный потенциал;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

По Вагнеру [105], химический потенциал отвечает уравнению

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln \left( \frac{n}{1-n} \right) + \Delta \mu_H, \quad (6.6)$$

где  $\mu_H^0$  — стандартный потенциал атомов водорода;  $RT \ln \times (n / 1 - n)$  — конфигурационный вклад для идеального статистического распределения атомов водорода в кристаллической

решетке по октаэдрическим пустотам (позициям);  $\Delta\mu_{\text{H}}$  — член, учитывающий отклонение от идеального поведения

$$\Delta\mu_{\text{H}} = \Delta\mu_{\text{H}^+} + \Delta\mu_{\text{e}}, \quad (6.7)$$

и определяющийся вкладом электронов и протонов водорода; H-атомы в октаэдрических позициях — протоны, экранированные электронами.

При совместном решении уравнений (6.5) — (6.7) получают соотношение

$$\ln \sqrt{P_{\text{H}_2}} = \ln(K(n/1-n) + 1/RT\Delta\mu_{\text{H}}), \quad (6.8)$$

где  $K$  — постоянная Сивертса:

$$K = \exp\left[\left(\mu_{\text{H}}^0 - 1/2\mu_{\text{H}_2}^0\right)/RT\right]. \quad (6.9)$$

Зависимость растворимости идеального двухатомного газа в твердом растворе системы  $Me-H$ , если газ растворяется атомарно, описывается уравнением Сивертса:

$$C_{\text{H}} = \sqrt{P_{\text{H}_2}} \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (6.10)$$

или

$$C_{\text{H}} = \sqrt{P_{\text{H}_2}} K, \quad (6.11)$$

где  $\Delta G^0$  — изменение свободной энергии Гиббса.

В реальных металлических системах  $Me-H$  функциональная зависимость растворимости газов в металлах описывается соотношением

$$\lg C_{\text{H}} = \sqrt{P_{\text{H}_2}} - A + B/T, \quad (6.12)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные (табл. 6.5).

В табл. 6.5 приведены значения постоянных  $A$  и  $B$  для гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также титана, ванадия, некоторых РЗМ и сложных гидридов ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{YCo}_5\text{H}_6$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ). Наиболее низкие температуры сорбции—десорбции наблюдаются в гидриде ванадия  $\text{VH}_2$ , натрия  $\text{NaH}$ , рубидия  $\text{RbH}$  и магния  $\text{MgH}_2$ . Известны гидриды металлов сложного состава:  $\text{PdAgH}_x$ ,  $\text{PdFeH}_x$ ,  $\text{PdVH}_x$ ,  $\text{LiH}_x$ ,  $\text{NaBH}_x$ ,  $\text{LiAlH}_x$ ,  $\text{NaAlH}_x$ ,  $\text{Pd-Sc-H}_x$ ,  $(\text{Pd-Au})\text{H}_x$ ,  $(\text{Fe-Ni})_x$ ,  $(\text{Pd-Ag})\text{H}_x$ ,  $(\text{Pd-Au-Fe})\text{H}_x$ ,  $(\text{Nb-Mo})\text{H}_x$ ,

Таблица 6.5  
Температурный интервал применимости уравнений для расчета зависимости растворимости водорода в металлах и постоянные  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$

Гидрид	$\Delta T$ , К	$\lg C = 0,5 \lg P_{\text{H}_2} - A - \frac{B}{T}$		$\lg P_{\text{H}_2} = C - D/T$	
		$-A$	$-B$	$C$	$-D$
LiH	773—958	4,46	-3100	14,02	10 100
NaH	573—773	3,93	180	13,62	6000
KH	613—713	3,32	—	13,32	5860
RbH	519—623	—	—	11,80	5680
CsH	613—713	—	—	9,25	4410
BeH <sub>2</sub>	398—493	6,66	-95	—	—
MgH <sub>2</sub>	573—853	2,45	1100	-12,12	3888
CaH <sub>2</sub>	873—1053	—	—	12,32	9610
SrH <sub>2</sub>	966—1169	—	—	13,22	10 400
BaH <sub>2</sub>	1108—1223	—	—	12,75	9984
ScH <sub>2</sub>	873—1223	4,5	-4700	12,60	10 490
YH <sub>2</sub>	873—1223	4,06	-4250	12,64	11 869
LaH <sub>2</sub>	873—1023	5,06	-4170	13,12	11 200
CeH <sub>2,59</sub>	823—1023	2,6	-3900	12,75	10 760
TiH <sub>1,97</sub>	573—873	—	—	15,62	9500
YCo <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—
VH <sub>2</sub>	283—413	2,62	-1685	9,6	4340

(Ti-Fe) $\text{H}_x$ , (Pd-Ni) $\text{H}_x$ , (Pd-Al) $\text{H}_x$ , (Pd-Eu) $\text{H}_x$ , фазы Лавеса  $(AB)_3\text{H}_4$  (где  $A-Zr, Ti, Hf, \text{РЗМ}$ ;  $B-V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ),  $(\text{Gd-La})\text{Co}_5\text{H}_6$ ,  $(\text{Gd-La})\text{Ni}_6\text{H}_x$ ,  $(\text{CaNi}_5\text{Ce}_x\text{Al}_y)\text{H}_x$  (где  $a < 7$ ;  $0 < b \leq 0,4$ ;  $0 < c \leq 0,6$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_5)\text{H}_{30-2}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Si}_x\text{Ni}_5\text{H}_6$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{TiFeZrNbH}_x$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Mn}_x$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Al}_x\text{H}_x$ ,  $\text{TiMn}_{1,5}\text{H}_x$ ,  $\text{LaNi}_3\text{MnAlH}_x$  и др. [138—150].

Как отмечалось выше, поглощение водорода металлами и образование гидридов сопровождается выделением теплоты. Поэтому, чтобы выделить водород из систем  $Me-H$ ,  $Me_1-Me_2-H$ , необходимо затратить теплоту, эквивалентную энтальпии диссоциации соответствующего гидрида. Гидриды, имеющие малое давление разложения при высоких температурах, характеризуются, как правило, большими абсолютными значениями энтальпии образования. И наоборот, гидридам с высоким давлением разложения при низких температурах свойственны малые значения энтальпии.

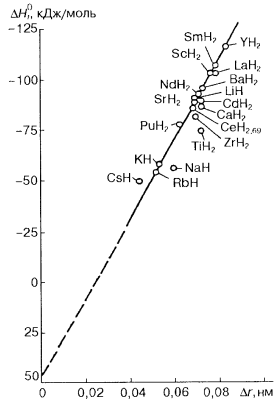


Рис. 6.2. Зависимость энтальпии образования гидридов от разности межатомных радиусов индивидуальных компонентов и гидридов

Образование гидридов сопровождается сжатием при взаимодействии компонентов. На рис. 6.2 приведена зависимость разности межатомных расстояний  $Me-H$  индивидуальных и «связанных» в гидриды компонентов от энтальпии образования гидридов. Для расчета межатомных расстояний в гипотетических молекулах  $MeH_i$  ( $i=1,2$ ), образованных из индивидуальных элементов без сжатия, радиусы элементов были заимствованы из работ [150, 151], радиус гидрид-иона был принят равным 0,208 нм, значения межатомных расстояний в реальных гидридах взяты из [133, 152], а значения энтальпии образования гидридов приведены по данным [110—112, 131].

При построении графической зависимости  $\Delta H_f^0 - \Delta r$  значения  $\Delta H_f^0$  пересчитывали на 1 моль гидрид-ионов  $H^-$ . Полученные значения зависимости  $\Delta H_f^0$  от  $\Delta r$  (сжатия) приведены на рис. 6.2, из которого видно, что значение  $\Delta H_f^0 - \Delta r$  укладываются на одну прямую. Чем выше экзотермический эффект реакции образования гидридов, тем больше сжатие и меньше расстояние в кристаллической решетке  $Me-H$ . На кривой  $\Delta H_f^0 - \Delta r$  при  $\Delta r = 0$  отсекается отрезок, равный 44,0 кДж/(моль  $H^-$ ) и отвечающий эндотермической составляющей работы сжатия.

Установлено [152], что упругими напряжениями в гидридной (или металлической) матрице обусловлены как гистерезис кри-

вых  $P-T-x$ , так и зависимость его величины от скорости приближения к состоянию равновесия при различном градиенте давления или температуры. Угол наклона плато равновесного давления в области сосуществования двух твердых фаз обусловлен влиянием внутреннего напряжения, являющегося функцией степени фазового превращения.

Известно, что никель и сплавы типа нержавеющей стали наводороживаются с трудом и могут использоваться для изготовления реакторов для работы с водородом [153—158]. Никель образует гидриды  $NiH$  и  $NiH_2$ . Дигидрид  $NiH_2$  имеет ГЦК-решетку и диссоциирует уже при 293—303 К. Растворимость водорода в твердом никеле в области температур 623—1673 К описывается уравнением [159]

$$\lg C = 0,5 \lg P_{H_2} - 2,00 - 870/T, \quad (6.13)$$

в жидком никеле (1773—1973 К) — уравнением

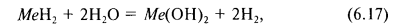
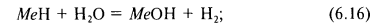
$$\lg C = 0,5 \lg P_{H_2} - 1,42 - 1176/T. \quad (6.14)$$

Для металлов Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, W зависимость растворимости водорода от обратной температуры отвечает уравнению (с отрицательным знаком при постоянной  $B$ )

$$\lg C_H = 0,5 \lg P_{H_2} - A_i - B_i/T. \quad (6.15)$$

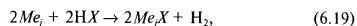
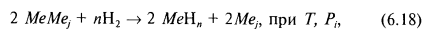
Температурная зависимость растворимости водорода в твердых металлах Hf, La, Nb, Pd, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr описывается уравнением (6.12) [116, 125, 159].

Гидриды металлов Ia, IIa подгрупп активно взаимодействуют с водой:



и проявляют химическую активность к кислороду.

В отличие от гидридов элементов Ia и IIa подгрупп с ионным типом связи, обладающих высокой химической активностью по отношению к воде и кислороду, гидриды PЗМ, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Hf, Ta химически относительно инертны и не взаимодействуют с водой и кислородом воздуха даже при высоких температурах. Поэтому гидриды Ta, Ti, Zr, Hf, V, Nb широко используются для получения высокочистых порошков этих металлов. В основе процессов лежат следующие реакции:



где  $Me_x$  — примеси Fe, Ni, Cr, Cu и др.

При действии кислот эти примеси растворяются, образуют растворимые соли, которые удаляют при промывке водой. Затем высокочистые порошки гидридов Ta, Ti, Zr, Hf, V, Nb прессуют и используют в энергетике для различных целей.

При температуре, ниже температуры плавления, получают порошки, которые используют для изготовления коррозионно-стойких сплавов с заданными свойствами методами порошковой металлургии и др. При разложении гидридов щелочноземельных металлов выделяющийся по реакции



металл образует твердый раствор с гидридом  $MeH_2$ , в связи с чем возрастает устойчивость ( $MeH$ ), и снижается давление его разложения [110, 111, 125, 127, 160].

Температурная зависимость равновесного давления газообразного водорода при диссоциации соответствующих гидридов в определенном температурном диапазоне отвечает уравнению

$$\lg P_{H_2} = C - D/T, \quad (6.21)$$

где  $C, D$  — постоянные (см. табл. 6.5).

На рис. 6.3 показана зависимость равновесного давления водорода от обратной температуры для ряда гидридов. При удалении из замкнутой системы водорода, образующегося при диссоциации гидроксида, диссоциирует гидрид, имеющий состав, отличающийся от первоначального его состава (рис. 6.1).

Гидриды элементов IIIa подгруппы, редкоземельных металлов и их сплавов с Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V, Cr образуются при непосредственном взаимодействии водорода с металлами и сплавами при определенных экспериментальных условиях ( $T, P_{H_2}$ , природа катализатора) [161]. Гидриды Be, Cu, Ru, Ag, Cd, In, W, Re, Pt и Hg можно получить при высоких давлениях водорода ( $T = 100\text{--}1000\text{ K}$ ;  $P_{H_2} \geq 100\text{ ГПа}$ ) [162]. Устойчивость гидридов элементов IIb подгруппы уменьшается с увеличением атомной массы. Гидрид цинка  $ZnH_2$  медленно разлагается при комнатной температуре и интенсивно при 353 K [163], а гидрид кадмия  $CdH_2$  — при 293 K [164].

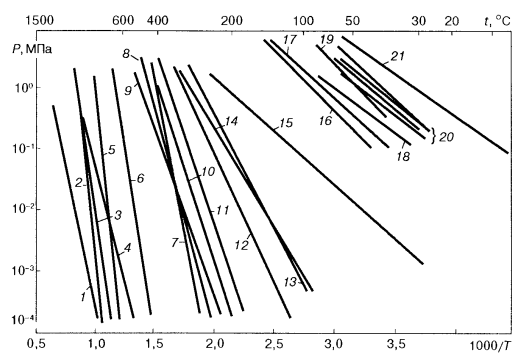


Рис. 6.3. Зависимость равновесного давления водорода  $P_{H_2}$  при диссоциации гидридов от обратной температуры:  
1 — La-LaH<sub>2</sub>; 2 — Ca-CaH<sub>2</sub>; 3 — Sr-SrH<sub>2</sub>; 4 — Ba-BaH<sub>2</sub>; 5 — Li-LiH; 6 — Ti-TiH<sub>2</sub>; 7 — K-KH; 8 — Na-NaH; 9 — U-UH<sub>3</sub>; 10 — Cs-CsH; 11 — Rb-RbH; 12 — Mg · MgH<sub>2</sub>; 13 — MgCu · MgH<sub>2</sub> + MgCu<sub>2</sub>; 14 — Mg<sub>2</sub>Ni · MgNiH<sub>4</sub>; 15 — Pd · PdH<sub>0,65</sub>; 16 — VNb-H<sub>2</sub>; 17 — NbH · NbH<sub>2</sub>; 18 — LaNiH<sub>4</sub>; 19 — VH · VH<sub>2</sub>; 20 — FeTiH<sub>2</sub>; 21 — MnNi<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Свойство некоторых гидридов металлов (La, Y, Sc, PЗМ), особенно их интерметаллических сплавов с другими металлами (Ni, Co, Ti, V), поглощать водород при определенных температурах и давлениях используется в так называемых водородных аккумуляторах. Индивидуальные гидриды титана и ванадия химически инертны и термически стабильны. Это свойственно и другим переходным металлам. Поэтому индивидуальные гидриды титана и ванадия, как и других гидридов переходных металлов, невозможно использовать в качестве низкотемпературных аккумуляторов связанного водорода, так как водород в них малоподвижен при низких температурах и они термически устойчивы.

В качестве водородных аккумуляторов применяют реакции водорода с металлическими фазами, содержащими интерметаллические соединения, и сплавами, одним из компонентов кото-

рых являются металлы, способные к образованию устойчивых бинарных гидридов  $MeH_n$  [107–109, 157]. Установлено, что многие интерметаллиды, содержащие Ni, Co, Ti, Mg и La, Y или РЗМ, взаимодействуют с водородом при относительно низких температурах (298–373 К) и давлениях (0,01–10 МПа).

В системах на основе этих сплавов  $MeMe_2 - H_2$  равновесное поглощение водорода или его выделение при повышении температуры или снижении давления  $H_2$  в реакторе устанавливается с высокой скоростью. Поэтому водородные аккумуляторы широко применяются в науке, технике и промышленности. Особое значение имеют водородные аккумуляторы для получения водорода высокой чистоты [165–168], который используется в прецизионных энергетических измерениях, многих технологических процессах электронной промышленности и для получения большого количества летучих гидридов.

## 6.2. Методы получения водорода

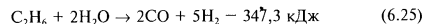
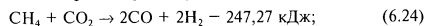
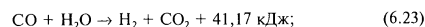
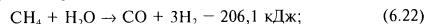
Как уже отмечалось, водород находит применение в самых различных областях промышленности и новой техники как в качестве реагента, так и в качестве теплоносителя [1–4, 9–15, 169–171]. Тенденции в разработке многотоннажных технологий получения водорода из различного сырья свидетельствуют, что в ближайшие десятилетия водород сможет играть существенную роль и в энергопотреблении. Однако поскольку технологии получения газообразного водорода энергоемкие, для его получения весьма перспективно использовать тепловую или электрическую энергию АЭС и АЭС с ВТЖСР, а также энергию возобновляемых источников (см. разд. 4). Сырьем для получения водорода служит ископаемое органическое топливо (природный газ, каменный и бурый уголь, горючие сланцы) и вода, запасы которой неограничены и возобновляемы, поскольку водород при окислении (сгорании) превращается в экологически чистую воду. В настоящее время можно выделить 10 методов получения водорода (рис. 6.4).

1. Парофазная конверсия метана (природного газа).
2. Термическое разложение углеводородов.
3. Термохимические циклы.
4. Парофазная конверсия водорода из каменного, бурого угля и торфа.
5. Подземная газификация угля.
6. Железопарофазный.



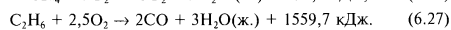
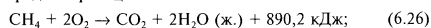
Рис. 6.4. Методы получения водорода

7. Электролиз воды и пара.
  8. С помощью энергоаккумулирующих веществ.
  9. Фотолиз воды с получением водорода и кислорода (солнечно-водородная энергетика).
  10. С помощью биокаталитических систем.
- Рассмотрим основные параметры этих методов.
1. Парофазная конверсия метана (природного газа). Этот метод получения водорода ныне является наиболее масштабным и экономически рентабельным производством. Методом парофазной конверсии в мире получают более 50 млн т водорода. Конверсию природного газа, содержащего 88–95 % метана и 3–8 % этана, осуществляют при температуре свыше 600 °С по следующим реакциям:

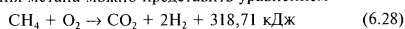


с помощью водяного пара и углекислого газа. Как видно, реакции конверсии метана и этана водяным паром (6.22) и (6.25) протекают с поглощением теплоты. Реакция метана с диоксидом углерода (6.24) с получением оксида углерода также эндотермична. На основе данной реакции можно организовать процесс утилизации промышленных выбросов  $\text{CO}_2$  с получением оксида углерода и водорода. Углекислотную конверсию метана по уравнению (6.24) с получением сухого синтез-газа можно использовать для синтеза метанола по реакции (6.122).

Конверсия  $\text{CO}$  по реакции (6.23) — экзотермический процесс. Для компенсации эндотермического эффекта 25–40 % исходного природного газа используют в качестве топлива, сжигая его в кислороде по реакциям



При дозированной стехиометрической подаче кислорода процесс окисления метана можно представить уравнением



с экзотермическим эффектом, равным  $Q = 318,71 \text{ кДж/моль}$   $\text{CH}_4$ . Диоксид углерода из получаемой смеси газов удаляют путем промывания водой или раствором карбоната натрия. Использование природного газа в качестве топлива при парофазном методе получения водорода приводит к удорожанию полу-

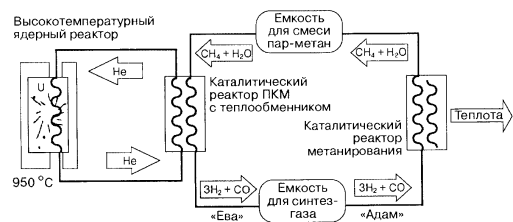


Рис. 6.5. Технологическая схема, сочетающая ядерную установку АЭС с термохимическим циклом [171]

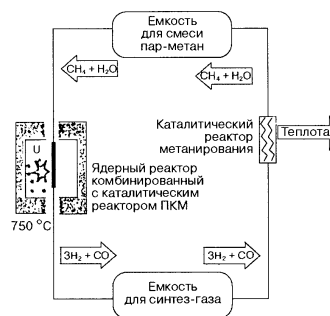


Рис. 6.6. Принципиальная технологическая схема ядерной энергоустановки на основе «Икар»-процесса [172]

чаемого водорода. Теоретически на получение 1 т водорода методом парофазной конверсии природного газа необходимо затратить 2,5 т метана. Однако реальный расход метана значительно выше. Поэтому с экономической точки зрения в качестве топлива целесообразно применять уголь из-за его более низкой стоимости и больших запасов [169]. Еще экономичнее проводить парофазную конверсию природного газа в высокотемпературных атомных газоохлаждаемых реакторах ВТГР-1000, производящих теплоноситель с температурой 1000 °С. Технологическая схема, сочетающая ядерную установку АЭС с термохимическим циклом, по данным работы [170], приведена на рис. 6.5. Схема включает три замкнутых цикла, между которыми возможен обмен энергией (теплотой).

В первом ядерном цикле гелий с температурой 500 °С проходит через активную зону ядерного реактора и нагревается до температуры 950 °С. Затем нагретый гелий — теплоноситель поступает в теплообменник вне ядерного реактора, в котором отдает теплоту во второй (химический) цикл — каталитический реактор паровой конверсии метана, в котором на катализаторе

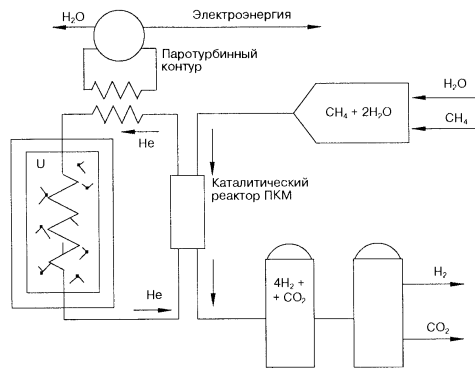


Рис. 6.7. Принципиальная технологическая схема атомной водородно-энергетической станции паровой конверсии природного газа с получением водорода и электроэнергии

разлагается метан с образованием синтез-газа ( $3\text{H}_2 + \text{CO}$ ). Последний поступает в резервуар-хранилище. При возникновении потребности в энергии синтез-газ подается в каталитический реактор метанирования, теплота которого через теплообменник поступает в третий цикл — например, на газотурбинную установку.

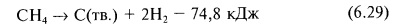
Интересная технология конверсии природного газа предложена академиком РАН В. Н. Пармоном с сотрудниками [172]. Принципиальная технологическая схема ядерной энергоустановки на основе «Икар»-процесса приведена на рис. 6.6. В этом случае ядерное топливо смешивается с катализатором и помещается в ядерный реактор, скомбинированный с каталитическим реактором паровой конверсии метана. В результате прохождения метана через активную зону реактора образуется синтез-газ, который используют как теплообменное вещество при метанировании в каталитическом реакторе. Идея оригинальная,

но в ней не учитывается, что при температуре и  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  циркониевая оболочка твэлов будет взаимодействовать с водородом с образованием дигидрида циркония ( $\text{ZrH}_2$ ) по экзотермической реакции.

Нам представляется более целесообразной технологическая схема атомной водородно-энергетической станции, приведенная на рис. 6.7. Она использует высокую температуру ядерного высокотемпературного реактора ВТТР-1000 с гелиевым носителем с температурой  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . При прохождении последнего через каталитический реактор ПКМ с противотоком компонентов его температура понижается до  $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ , затем он поступает в паротурбинный контур. В итоге получаем электроэнергию, горячую воду для коммунального сектора, жидкий  $\text{CO}_2$  и водород, направляемый потребителю. Стоимость водорода, получаемого конверсией природного газа, оценивается от 4,4 до 8 дол. США/ГДж [173].

Весьма перспективно использовать для конверсии природного газа комплексы, включающие АЭС с ВТЖСР, отличающиеся высокой экономичностью, маневренностью и экологической безопасностью.

**2. Термическое разложение углеводородов.** В основе термического метода разложения метана лежит эндотермическая реакция



с получением элементарного углерода в виде двух его модификаций — сажи и пироуглерода. При обеспечении гомогенного разложения метана образуется сажа, а при гетерогенном разложении — пирографит, покрывающий реакционные поверхности. Выход сажи, которую используют в резинотехнической промышленности, при производстве пластмасс и полимеров, графитизированных изделий, в химических производствах и приборостроении, обычно составляет 40 % [174]. Реакция разложения метана протекает с поглощением теплоты ( $74,8 \text{ кДж/моль CH}_4$ ) практически полностью (степень разложения  $h = 100\%$ ). Учитывая кинетические особенности и положительное значение энергии Гиббса реакции (6.29) ( $\Delta G_{298}^0 = 50,8 \text{ кДж/моль CH}_4$ ) разложение метана необходимо проводить при температуре, близкой к  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

В Институте высоких температур РАН разработан новый высокотемпературный метод пиролиза природного газа, в основе которого лежит технология пиролиза последнего в «свободном объеме» [174]. Технологическая схема промышленной установки по производству водорода пиролизом природного газа в

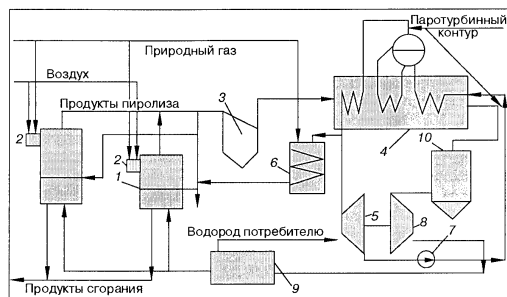
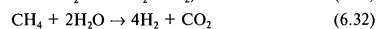
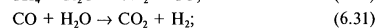
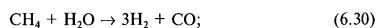
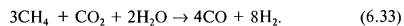


Рис. 6.8. Схема промышленной установки производства водорода пиролизом природного газа в «свободном объеме» регенеративного нагревателя [174]

«свободном объеме» приведена на рис. 6.8. Этот процесс позволяет избежать образования пироуглерода в реакционном объеме при разложении природного газа. При гидротермальном разложении метана по реакциям



также удается избежать образования твердого углерода [175]. В зависимости от соотношения  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также условий проведения экспериментов возможно протекание реакции



Продукты данной реакции могут быть использованы для каталитического синтеза метанола, этанола и других органических соединений.

По технологии, описанной в работе [174], природный газ нагревают с помощью двух высокотемпературных регенеративных нагревателей 1 с насадками в камере сгорания 2, выпол-

ненными из корундовых шаров диаметром до 20 мм. Верхние слои насадки разогревают в двух камерах сгорания 2 до температуры 2000—2050 К попеременно чередуя нагреватели: один из них работает в режиме разогрева насадки, другой — в режиме пиролиза. Пиролиз осуществляют путем смешения природного газа с нагретым в насадке до 1900—2000 К газом-носителем. Продукты реакции ( $\text{H}_2$ ,  $\text{C}(\text{тв.})$ ) с температурой 1600—1700 К поступают в блок циклонов 3, в которых производят отделение основного количества сажистого углерода (примерно 90=95 %  $\text{C}$ ) от газообразного водорода.

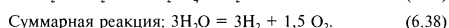
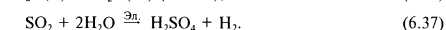
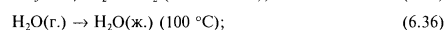
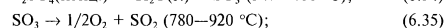
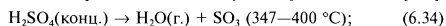
Высокая температура водорода используется для генерации и перегрева водяного пара и производства электроэнергии в паротурбинном цикле, включающем парогенератор 4, паровую турбину 5, конденсатор пара и насос конденсата 7. В технологии предусмотрен паровой подогрев природного газа, поступающего на пиролиз, в теплообменнике 6, тонкая очистка водорода от сажистого углерода ( $\text{C}(\text{тв.})$ ), осуществляемая в тканевом фильтре 9, циркуляция газа-носителя в замкнутом контуре с помощью компрессора 8. При использовании в качестве газа-носителя азота смесь разделяют в блоке разделения 9. Освобожденный от азота и сажистого углерода газообразный водород направляется потребителю.

При степени термического разложения природного газа 100 % и КПД для энергосистемы с паротурбинными блоками со сверхкритическим давлением и промежуточным перегревом пара, обычно принимаемым близким к 40,5 %, расход метана на 1 кг водорода составляет 5,57 кг при использовании в качестве теплоносителя азота и 5,56 кг — водорода. В идеальном случае пиролиза природного газа без тепловых потерь на 1 кг водорода необходимо затратить только 4,7 кг метана. Средний КПД процессов пиролиза природного газа равен 75 %. Экономия метана на производстве электроэнергии составляет 1,70 и 1,69 кг/с при использовании в качестве теплоносителя азота и водорода соответственно. Интересные результаты получены в работе [174] при проведении пиролиза природного газа в плазмотроне.

**3. Термохимические циклы.** Термохимические циклы (ТХЦ) производства водорода относятся к теоретически наиболее перспективным. Разработано большое количество циклов, однако лишь некоторые из них удовлетворяют требованиям термодинамики, кинетики и энергетики. Наиболее перспективными считаются цикл Вестингауза (Марк-2) и карбонат-галогенидный.

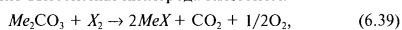


Цикл Марк-2 включает следующие реакции [176]:



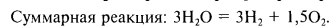
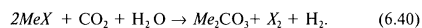
В этом ТХЦ максимальная температура термической стадии (6.35) 780–920 °С, а разность стандартных электродных потенциалов при получении 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $E^0 = 0,435-0,467$  В. Расчетный КПД данного ТХЦ равен 44 %. Затраты энергии для получения 1 м<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  близки к 8 кВт·ч/м<sup>3</sup>, что значительно больше, чем при электролизе воды. По нашему мнению, КПД данного цикла при использовании бросовой теплоты из-за низких значений стандартных потенциалов ( $\Delta E^0 = 1,230-0,451 = 0,779$  В) должен быть значительно выше (примерно 80 %), а затраты энергии для получения 1 м<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  ниже, чем при обычном электролизе водных растворов с получением водорода.

В карбонат-галогенидном ТХЦ [176] сочетают химическую реакцию с электрохимической. В качестве химической использовали реакцию вытеснения кислорода галогеном:



где  $\text{Me}$  — щелочной металл;  $\text{X}$  — галоген.

В электрохимической стадии реализовывали реакцию получения галогена:



Перспективными для практического использования являются иодидные NaI- и бромидные LiBr-системы, в которых термическая стадия протекает при 670 и 492 °С, а электрохимическая — при низком значении напряжения на ванне, равном соответственно 0,84 и 0,90 В.

Нам представляется более интересным железо(II),(III)-оксидохлоридный ТХЦ, КПД которого близок к 73,0 % [177]. Цикл включает следующие термохимические реакции:

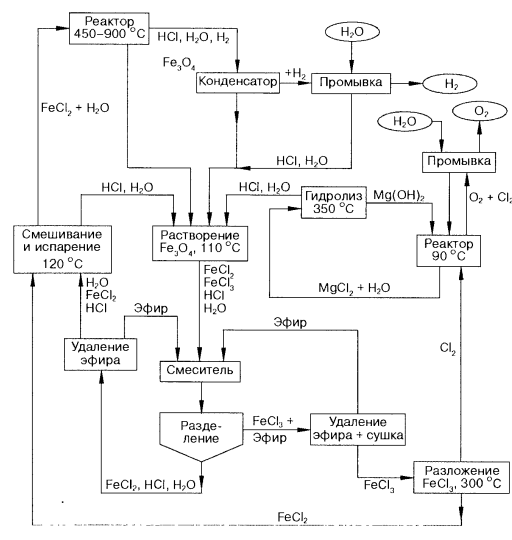
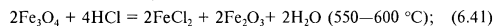
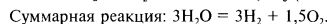
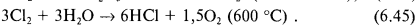
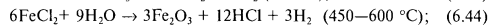
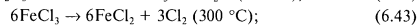
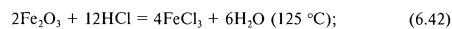


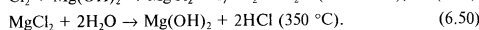
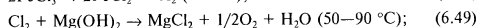
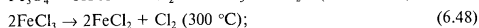
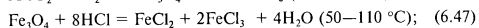
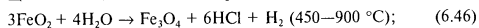
Рис. 6.9. Технологическая схема железо(II),(III)-магнийгидроксидно-хлоридного среднетемпературного термохимического цикла [178]



Для данного цикла наблюдается высокий выход водорода при температурах, не превышающих 600 °С, при более высо-

ких — скорости реакций лимитируются массопереносом. В случае непрерывного использования данного цикла в термодинамических реакциях принимает участие только  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что сокращает число реакций до четырех.

В работе [178] предложен железо(II),(III)-магнийгидроксиднохлоридный среднетемпературный термодинамический цикл, включающий пять стадий химических реакций:



Суммарная реакция:  $3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + 1,5\text{O}_2$ .

Упрощенная технологическая схема термодинамического процесса приведена на рис. 6.9. Схема включает реакторы, смесители, конденсаторы, гидролизаторы. Для полноты удаления влаги предусмотрена обработка осадков эфиром. Первая стадия, осуществляемая при  $450-900 \text{ }^\circ\text{C}$  по реакции (6.46) парофазного окислительно-восстановительного процесса  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в хлоридной системе, сопровождается выделением  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  и образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При повышении температуры от  $450$  до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение энтальпии реакции  $\Delta H^0$  от  $326,3$  до  $284,5 \text{ кДж}$ , а свободной энергии  $\Delta G^0$  от  $125,5$  до  $-21,0 \text{ кДж}$ .

На второй стадии реакцию (6.47) растворения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{HCl}$ , сопровождающуюся образованием  $1$  моль  $\text{FeCl}_2$  и  $2$  моль  $\text{FeCl}_3$ , проводят при  $50-110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эта реакция экзотермическая с  $\Delta H^0 = -209,2 \text{ кДж}$ . Изменение стандартной энергии Гиббса при этом составляет  $\Delta G^0 = -4,184...29,3 \text{ кДж}$ . На третьей стадии осуществляют реакцию (6.48) разложения  $\text{FeCl}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 282$ ,  $T_{\text{кип}} = 315 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реакция (6.48) эндотермична. Теплота диссоциации твердого  $\text{FeCl}_3$  равна около  $108,8 \text{ кДж/моль Cl}_2$ , а для диссоциации жидкого  $\text{FeCl}_3$  требуется только  $21-25,1 \text{ кДж/моль Cl}_2$ . При испарении  $1$  моль твердого  $\text{FeCl}_3$  поглощается  $144,3 \text{ кДж}$  теплоты.

Продукт реакции — газообразный хлор используют на четвертой стадии, связывая его по реакции (6.49) гидроксидом магния при  $50-90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реакция сопровождается выделением кислорода и образованием  $\text{MgCl}_2$ . Изменение термодинамических параметров образования  $\text{MgCl}_2$  составляет:  $\Delta H^0 = -159 \text{ кДж}$ ,

$\Delta G^0 = -175...-200,8 \text{ кДж}$ ; для реакции (6.47)  $\Delta H^0 = 16,7 \text{ кДж}$ ,  $\Delta G^0 = 33,5 \text{ кДж}$ .

На пятой ступени осуществляют гидролиз  $\text{MgCl}_2$  при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  с получением соляной кислоты  $\text{HCl}$ , которую направляют на вторую ступень. Изменение термодинамических параметров реакции (6.50) гидролиза  $\text{MgCl}_2$  составляет:  $\Delta H^0 = 16,7 \text{ кДж}$ ,  $\Delta G^0 = 33,5 \text{ кДж}$ . Термический КПД железо(II),(III)-магнийгидроксиднохлоридного цикла равен  $41 \%$ :

$$\epsilon_t = \Delta H_f^0 / Q \cdot 100 \%, \quad (6.51)$$

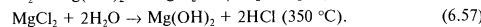
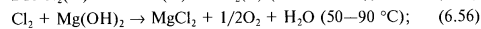
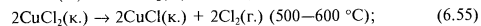
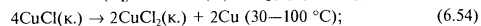
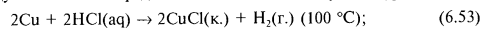
где  $\Delta H_f^0$  — теплота образования  $1$  моль воды из водорода и кислорода;  $Q$  — общее количество теплоты на весь процесс разложения воды на водород и кислород.

Термодинамический КПД железо(II),(III)-магнийгидроксиднохлоридного цикла

$$n = \beta (\Delta G_f^0 / Q) \cdot 100 \%, \quad (6.52)$$

где  $\Delta G_f^0$  — изменение свободной энергии Гиббса при образовании  $1$  моль воды из водорода и кислорода при нормальных условиях ( $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $298 \text{ К}$ );  $\beta$  — фактор, имеющий значение  $\leq 1$ , при проведении процесса в интервале температур  $723-300 \text{ К}$  оказался равным  $58,6 \%$  при  $\beta = 1$ .

Интересные результаты получены при исследовании медь(I), (II)-магнийхлоридного термодинамического цикла, также включающего пять стадий химических реакций [178]. В этом цикле медь, хлор, водород и кислород циркулируют. Взаимодействие между ними можно представить с помощью следующих уравнений:



Суммарная реакция цикла такая же:  $3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + 1,5\text{O}_2$ .

Технологическая схема данного ТХЦ приведена на рис. 6.10. Аппаратурное оформление ТХЦ включает реакторы, сепараторы, перегонную ректификационную установку и гидролизаторы.

В этом цикле на первой стадии осуществляют растворение меди в соляной кислоте при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Продуктами реакции (6.53)

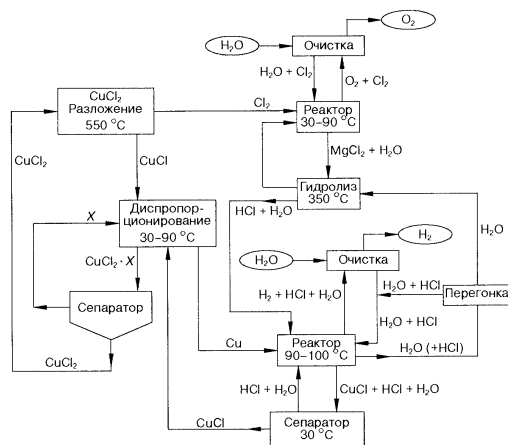


Рис. 6.10. Технологическая схема медь(I),(II)-магнийхлоридного среднетемпературного термохимического цикла [178]

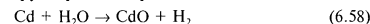
являются хлорид одновалентной меди и водород. Изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции (6.53) составляют:  $\Delta H^0 = -33,5$  кДж,  $\Delta G^0 = 8,36$  кДж. На второй стадии осуществляют реакцию (6.54) диспропорционирования кристаллического хлорида меди(I) в интервале температур 30–100 °С. При этом используют 2 моль  $\text{CuCl(к)}$  первой стадии и 2 моль монохлорида меди третьей стадии. В итоге получают металлическую медь, которую направляют на первую стадию, и дихлорид меди(II), используемый в третьей стадии. Изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции (6.55) составляют:  $\Delta H^0 = 125,5$  кДж,  $\Delta G^0 = 159$  кДж.

Детально закономерности реакций диспропорционирования рассмотрены в [179].

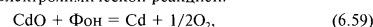
На третьей стадии ТХЦ осуществляют разложение  $\text{CuCl}_2$  при 500–600 °С по реакции (6.55). В этом случае изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции (6.54) составляют:  $\Delta H^0 = 125,5$  кДж,  $\Delta G^0 = 0$  кДж.

Анализ экспериментальных данных, полученных при реализации медь(I),(II)-магнийхлоридного ТХЦ, показал, что термический КПД  $\epsilon_t = 63$  % при  $\beta = 0,85$ , а термодинамический  $\eta$  — примерно 53,8 %. Этот ТХЦ более эффективен по сравнению с железо(II),(III)-магнийгидроксидохлоридным циклом, который осуществляется при более высоких температурах. Кроме того, эндотермические тепловые эффекты в медь(I),(II)-магнийхлоридном ТХЦ составляют только 41,8–62,7 кДж/моль  $\text{H}_2$ , в то время как в железо(II),(III)-магнийгидроксидохлоридном ТХЦ более 210 кДж/моль  $\text{H}_2$  [178]. В данном цикле четвертую и пятую стадии осуществляют при тех же условиях, что и в предыдущем цикле.

Нами испытан двухступенчатый термохимический цикл, в основе которого лежит сочетание на первой ступени химической реакции, которую проводят при 130–150 °С:



с последующей электрохимической реакцией:

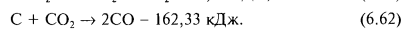
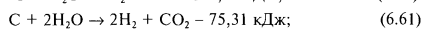
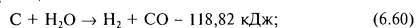


которую осуществляют в электролизере с нерастворимыми графитовыми, стеклографитовыми или другими электродами, природа которых зависит от состава применяемого фона, например, %: КОН — 0,37; NaOH — 0,33; LiOH — 10; CdO — 12;  $\text{H}_2\text{O}$  — 8. Электролиз проводят при 130–300 °С при катодной плотности тока 0,2–0,5 А/см<sup>2</sup>. Электрохимическая реакция восстановления CdO может быть заменена углетермическим его восстановлением.

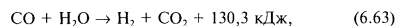
В настоящее время предложено большое количество термохимических циклов, многие из которых являются перспективными при соответствующей доработке и использовании подходящих катализаторов с целью снижения температур и устранения лимитирующих стадий, и в итоге — для проверки технологии на пилотных установках [180–183].

**4. Парофазная конверсия водорода из каменного, бурого угля и торфа** — это так называемый процесс Боша получения «водяного газа». Его осуществляют в две стадии. На первой водяной пар пропускают над раскаленными до температур 1000–1100 °С

коксом, углем и др. При этом протекают следующие эндотермические реакции:



На второй стадии проводят конверсию оксида углерода по реакции

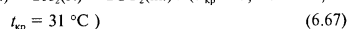
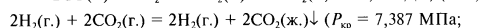
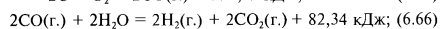
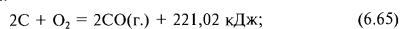


добавляя воду и превращая ее в пар, стараясь понизить температуру до оптимальной 450 °С, пропускают газовую смесь над катализатором из оксида железа(III), активированного оксидами хрома, марганца, магния и калия. Реакцию (6.63) называют реакцией сдвига. Для удаления из газовой смеси  $\text{CO}_2$  полученную смесь промывают водой под давлением или обрабатывают подогретым раствором карбоната калия, связывая диоксид углерода в гидрокарбонат калия  $\text{KHCO}_3$ , имеющий более высокую коммерческую ценность:

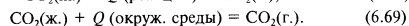
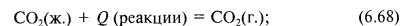


Стоимость водорода, полученного газификацией угля, составляет 6,4–9,2 дол. США/ГДж и мало зависит от стоимости собственно угля [173].

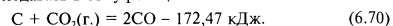
**5. Подземная газификация угля.** В связи с тем что Украина имеет богатые запасы каменного угля, перспективно разработать способы подземной его газификации с получением универсального энергоносителя — экологически чистого водорода. Процесс газификации угля можно осуществить с помощью следующих реакций:



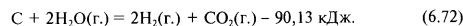
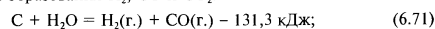
или



Газообразный  $\text{CO}_2$  после отделения от водорода ( $\text{H}_2(\text{г.})$ ) можно также подавать в зону реакции



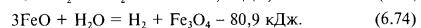
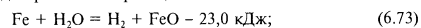
Основными реакциями горения являются (6.65) и (6.70). Тепло для проведения реакций (6.66) и (6.70) можно также заимствовать от работающих АЭС и ТЭС. В зоне горения угля при наличии паров воды и  $Q > 0$  возможны эндотермические реакции образования  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ :



Расчеты показывают, что в этом случае стоимость водорода будет в 5–10 раз ниже стоимости водорода, получаемого по другим технологиям.

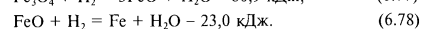
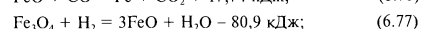
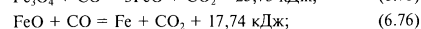
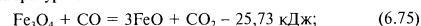
Как следует из данных работы [183], процесс подземной газификации угля находится в длительной эксплуатации на станции «Подземгаз», а также на различных опытных установках, использующих подземные газогенераторы.

**6. Железопарофазный метод.** Водород железопарофазным методом получают в две стадии при 650–900 °С. На первой железу или его измельченный скрап окисляют парами воды до магнетита по эндотермическим реакциям



Преимуществами железопарофазного метода является получение водорода высокой концентрации (98 %) и относительная простота процесса, особенно в условиях промышленных производств. Побочные продукты — газы, обладающие восстановительными свойствами (синтез-газ, доменный газ и др.).

На второй стадии образовавшиеся по реакциям (6.74), (6.73) магнетит и оксид железа(II) восстанавливают синтез-газом при тех же температурах:



Все реакции обратимы, и их направление зависит от температуры и концентрации реагирующих газов.

Более совершенный процесс получения водорода железопаровым методом предложен авторами [184], согласно которому реакции окисления и восстановления железа проводят раздель-

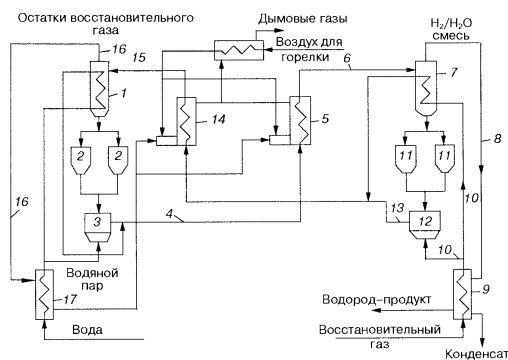


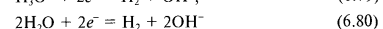
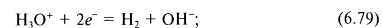
Рис. 6.11. Технологическая схема железопарофазного раздельного окисления порошкообразного железа и восстановления оксида железа [184]

но. Элементарное железо и его оксид применяют порошкообразные с размером частиц  $\leq 0,2$  мм, их транспортируют как пылегазовую смесь с паром или синтез-газом в виде псевдосuspензии. Окисление железа по реакции (6.69) с получением водорода проводят при  $600^\circ\text{C}$ , а восстановление оксидов железа — при  $700^\circ\text{C}$ . Теплоту для проведения реакций заимствуют путем организации максимального теплообмена потоков. Технологическая схема процесса приведена на рис. 6.11. Железо — порошок после восстановления из разделителя 1 через один из шлюзов 2 подается в смеситель 3, где образует с перегретым паром псевдосuspензию, поступающую по трубе 4 в теплообменник 5. Тут в результате нагрева до  $600^\circ\text{C}$  происходит окисление железа по реакции (6.69) с образованием водородно-паровой смеси ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). Эта смесь с порошкообразным железом поступает в трубопровод 6, в котором реакция окисления завершается полностью. Далее, из разделителя 7 смесь  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  по трубе 8 направляется в конденсатор 9, охлаждаемый свежим восстановительным газом  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Из конденса-

тора отводится газообразный водород и сконденсировавшаяся вода. Порошок оксида железа из разделителя 7 проходит через один из шлюзов 11, в смесителе 12 смешивается с восстановительным газом 10 и в виде пылегазовой смеси по трубопроводу 13 подается в теплообменник 14, в котором нагревается до  $700^\circ\text{C}$ . В этом теплообменнике оксид железа по реакции (6.77) восстанавливается до металла и по трубе 15 возвращается в реактор 1. Из реактора 1 остатки газа 16 поступают на образование и перегрев пара в теплообменнике 17. В итоге железопаровой цикл замкнулся — стадии получения водорода и конверсии продукта реакции — оксида железа завершены. По данному методу получают более чистый водород, чем по традиционному.

7. Электролиз воды и пара. Различают два способа получения электролитического водорода: электролизом водных растворов  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  при температуре  $\leq 100^\circ\text{C}$  [185]; электролизом гидратированного расплава гидроксида калия при температуре  $280\text{--}350^\circ\text{C}$  [10, 11, 186—188] и даже при  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  в случае использования твердых оксидных электролитов [189, 190].

Известно, что равновесный потенциал реакции выделения водорода из кислых и щелочных растворов соответственно уравнениям



отвечает зависимости

$$E_p = E^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (6.81)$$

при  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $E^0 = 0$ .

Теоретическое значение напряжения разложения воды, равное при  $25^\circ\text{C}$   $1,229 \text{ В}$ , зависит от температуры и описывается выражением

$$E^0 = Q/0,239 zF + T (dE^0/dT) = 1,229 \text{ В}, \quad (6.82)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции, равный  $285,838 \text{ кДж/моль}$  при  $25^\circ\text{C}$ ;  $(dE^0/dT)$  — температурный коэффициент, равный  $-0,0008 \text{ В/град}$ ;  $z$  — количество электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  — число Фарадея;  $T$  — температура, К.

С повышением температуры потенциал водородного электрода уменьшается. На рис. 6.12 показана построенная нами зависимость равновесного потенциала выделения водорода в интервале температур  $24\text{--}80^\circ\text{C}$  по данным [191, 192] (кривая 1), при  $25\text{--}80^\circ\text{C}$  [185] (кривая 2), при  $400\text{--}577^\circ\text{C}$  [188]

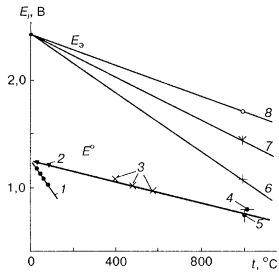
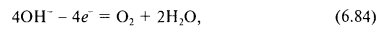
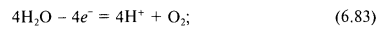


Рис. 6.12. Зависимость равновесного потенциала выделения водорода в интервале температур 24–1000 °С по данным [185, 188, 189, 191, 192]

(кривая 3), при 1000 °С [189] (кривая 4), при 997 °С [192] (кривые 5–8). Электролиз паров воды при высоких температурах имеет свои особенности. Для температур, превышающих

100 °С, отношение парциального давления паров воды к давлению водорода  $P_{H_2O} / P_{H_2}$  может быть равно единице, превышать единицу и быть меньше единицы. Из рис. 6.12 видно, что экспериментальные значения  $E^0$  для реакции выделения водорода из паров воды хорошо укладываются на прямую.

Равновесный потенциал реакции выделения кислорода в щелочной среде при 25 °С соответствует уравнениям



описывается зависимостью

$$E_{O_2}^0 = 1,229 - (2,303RT/F)pH + (2,303RT/4F)\lg P_{O_2}/P_{H_2O}. \quad (6.85)$$

В соответствии с теорией экспериментально подтверждено, что при изменении отношения  $P_{H_2O} / P_{H_2}$  на порядок (от 1 до 0,1 или от 1 до 10) значение  $E_0$  изменяется на величину 0,126 В.

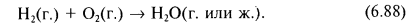
Напряжение выделения водорода на катоде ( $E_{эH_2}$ ) и кислорода на аноде ( $E_{эO_2}$ ) зависит от природы материала электрода и их сумма представляет основное составляющее общего баланса напряжения электрохимической ячейки (единичного блока) катод—мембрана—анод, которые собираются в секции электролизера. Напряжение выделения водорода и кислорода в единичной электролитической ячейке катод|электрод|анод отвечает уравнению

$$E_0 = E^0 - RT/2\alpha F \ln P_{H_2O} / P_{H_2} + RT / 2\beta F \ln P_{O_2}, \quad (6.86)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты переноса, равные 0,5 ( $\alpha + \beta = 1$ );

$$E^0 = RT/2\alpha F \ln K; \quad (6.87)$$

$K$  — константа равновесия реакции



Чем выше давление водорода, тем большее напряжение требуется на электродах для осуществления реакции выделения водорода. Отклонение потенциала от равновесного значения называют перенапряжением. Значение перенапряжения выделения водорода и кислорода на различных материалах при малых плотностях тока приведены в табл. 6.6. Отчетливо видно, что перенапряжение выделения водорода на металлах платиновой группы имеет наименьшее значение. При нанесении на поверхность железного электрода никелевого покрытия, содержащего серу, перенапряжение выделения водорода и кислорода уменьшается соответственно до 60 и 260 мВ. Перенапряжение выделения водорода ( $\eta_{H_2}$ ) зависит также от условий обработки поверхности электрода. Для снижения перенапряжения выделения кислорода ( $\eta_{O_2}$ ) на аноде используют титан, покрытый слоем оксида рутения, так называемые аноды ОРТА. Зависимость  $\eta_{H_2}$  от плотности тока  $i$  определяется уравнением Тафеля:

Таблица 6.6

Величины перенапряжения выделения водорода и кислорода (мВ) на различных металлах и материалах при 25 °С

Материал электрода	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Материал электрода	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pt	0–40	250	Ti-Ru (ОРТА)	—	80
Pd	0	430	Ti-Ru (ОРТА)	—	112
Ir	2	75	Графит	290	520
Rh	30	70	Ni (гальван.)	110	320
Au	20	530	Ni (легиров.)	270	60
Pt (гладкая)	48	450	Cu	230	250
Ni+S(Fe)	60	260	Cd	480	430
Co	67	130	Sn	530	—
Fe	80	250	Pb	640	310
Ag	150	410	Zn	700	—
Fe(Cr3)	190	250	Hg	780	—

$$\eta_{H_2} = a + b \ln i, \quad (6.89)$$

где  $i$  — полярирующий ток;  $a, b$  — постоянные Тафеля, равные  
 $a = -RT / \alpha z F \ln i_0 + RT / \alpha F \ln H^+ = -RT / \alpha z F \ln i_0 + RT / \alpha F \text{ pH};$  (6.90)

$$b = RT / \beta z F; \quad (6.91)$$

$i_0$  — ток обмена реакции.

Постоянная  $a$  сильно зависит как от природы металла, так и от природы электролита и изменяется от 0,10 до 1,50 В. Постоянная  $b$  слабо зависит от природы металла и изменяется только от 1,10 до 1,50 В [193].

На рис. 6.13 показана зависимость  $E_s$  от плотности тока ( $i, \text{A}/\text{cm}^2$ ) при электролизе паров воды на никелевых электродах в растворе гидроксида калия. Процесс проводился при температуре 280, 350 [186, 188, 192, 194] и 997 °С с использованием керамических диафрагм на основе оксида иттрия, стабилизированного цирконием, обладающих ионной проводимостью и др. [192, 195]. Особенно перспективно применение в качестве мембран с ионной проводимостью изделий из  $\beta$ -глинозема. Нами разработаны технологии синтеза  $\beta$ -глинозема с использованием сплава активированного алюминия [196, 197]. В работе [196] для синтеза  $\beta$ -глинозема применяли сплав активированного алюминия с массовой долей алюминия 88–92 % и по 2–3 % галлия, индия, олова и хрома. Сплав обрабатывают раствором едкого натра, соответствующего стехиометрическому соотношению суммы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  в образующемся  $\beta$ -глиноземе, равному 5,33. Он растворяется с образованием гидроксидов алюминия и хрома. Полученный осадок отделяют от маточника, обезвоживают и подвергают многостадийной термической обработке при 300, 500, 900 и 1200 °С. При этом по данным рентгенофазового анализа образуется продукт с массовой долей  $\beta$ -глинозема 97 %.

Хорошие результаты получены при использовании сплава, содержащего 95 % алюминия, 3,05 галлия, 1,25 индия, 0,65 олова и 0,05 % цинка для синтеза  $\beta$ -глинозема [197]. В этом случае также вводится едкий натр в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в образующемся  $\beta$ -глиноземе, равному 5,33. Реакцию растворения активированного алюминия в данном случае проводили в автоклаве при

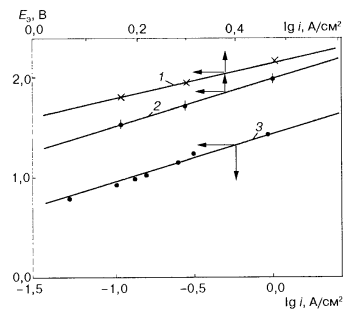
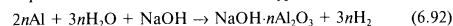


Рис. 6.13. Зависимость  $E_s$  от плотности тока при температурах 280 (1), 350 (2) [186, 188] и 997 °С [192] (3)

250 °С в течение 4 ч. При этом алюминий взаимодействовал со стехиометрическим количеством воды по уравнению



с образованием сухого продукта  $\text{NaOH} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ , который извлекали из автоклава и прессовали при давлении 1,0–5,0 т/см<sup>2</sup> в изделия — мембраны для химических источников тока. Затем мембраны подвергали термической обработке, как описано выше. Синтез  $\beta$ -глинозема проводили при 1100–1140 °С в течение 40 мин. По данным рентгенофазового анализа продукт содержал 100 %  $\beta$ -глинозема. Для придания механической плотности мембраны спекали при 1660 °С в течение 30 мин. Удельное электрическое сопротивление мембран из  $\beta$ -глинозема зависело от температуры и при 300 °С равнялось 4,1, а при 350 °С — 3,2 Ом·см.

Способы изготовления твердых оксидных электролитов с ионной проводимостью описаны в работе [195]. В настоящее время исследованы физико-химические и электрохимические свойства электролитов на основе  $\text{ZrO}_2$ , активированного добавками 8–10 % оксидов РЗЭ (Nd, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Sc и др.). Лучшими электрохимическими свойствами обладают твердые растворы на основе бинарных систем оксидов  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и тройной системы  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

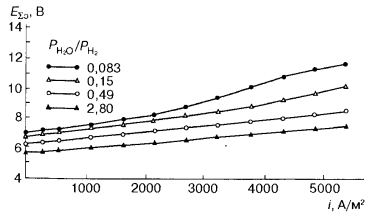


Рис. 6.14. Суммарное напряжение  $E_{\Sigma}$  на клеммах электролизера, включающего семь секций, при отношении парциальных давлений  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,083 \dots 2,80$  [189]

С увеличением плотности тока напряжение на единичном модуле электролизера возрастает (данные работ [186, 187, 192, 194] пересчитаны на единичный модуль: катод/электролит/анод). Реальное напряжение на клеммах одной секции электролизера  $E_{\Sigma 1}$ , а также электролизера в целом, зависит от температуры электролиза, природы металла катодов и материалов анодов, которые должны иметь как можно меньшее перенапряжение выделения водорода и кислорода, равное  $\eta_k$  и  $\eta_a$ , малые омические потери в электролите, проводниках, контактах и диафрагме [9, 10, 185–188]. Напряжение также зависит от проводимости электролита (жидкой или твердой диафрагмы), плотности тока и температуры. Поэтому суммарное напряжение на единичном модуле электролизера в процессе электролитического выделения водорода и кислорода можно представить следующим уравнением:

$$E_{\Sigma} = E_k^0 + E_a^0 + \eta_k + \eta_a + E_{\text{конц}} + E_{\text{диф}} + iR_{\Sigma} + iR_{\text{диафр}} + iR_{\text{мет}}, \quad (6.93)$$

где  $E_i^0$  — стандартные электродные потенциалы водорода и кислорода;  $\eta_k$  и  $\eta_a$  — перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде;  $E_{\text{конц}}$ ,  $E_{\text{диф}}$  — значения концентрационной и диффузионной поляризации;  $i$  — сила тока;  $R_{\Sigma}$ ,  $R_{\text{диафр}}$  и  $R_{\text{мет}}$  — значения сопротивлений электролита, диафрагмы и металлических проводников и контактов модуля электролизера.

Обычно напряжение на клеммах электролизера при температурах ниже 100 °С равно 2,2–2,4 В. С повышением температуры напряжение на клеммах электролизера (при плотности тока  $i = \text{const}$ ) значительно снижается. Причем, чем меньше плотность тока, тем меньшее напряжение устанавливается в электролизере (см. рис. 6.12, кривые 6–8) и, следовательно, расходуется меньше электроэнергии на единицу продукции (водорода и кислорода).

Анализ экспериментальных кривых  $E_{\Sigma} - \lg i$  показал, что они линейны и с повышением температуры смещаются в сторону снижения значений  $E_{\Sigma}$ .

На рис. 6.14 показана сумма напряжений  $E_{\Sigma}$  на электролизере из семи секций от 5 до 12 В в зависимости от величины силы тока, пропускаемого через электролизер, и отношения  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ . Затраты электроэнергии зависят от напряжения и силы тока, протекающего через электролизер. При использовании каталитически активных электродов напряжение на электролизерах уменьшается и расход энергии снижается. На рис. 6.15 приведены минимальные энергии, требующиеся для разложения воды электролизом при 100 и 1000 °С [189]. Отчетливо видно, что энергетика электролиза воды при высоких температурах состоит из двух вкладов: термохимического и электрохимического. Термохимический вклад включает энтропийную компоненту при отношении  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,083 - 2,80$  [189]. При  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,083$

сумма напряжений  $E_{\Sigma}$  на клеммах электролизера с оксидным электролитом растет, что приводит к большему расходу электроэнергии на единицу продукции получаемого водорода. Особенно резко  $E_{\Sigma}$  возрастает при  $i = 2000$  А/м<sup>2</sup>. Увеличение  $E_{\Sigma}$  с уменьшением отношения  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  обусловлено концентрационной поляризацией, возникающей из-за затруднений доступа водяных паров к поверхности катода вследствие снижения парциального давления паров воды по мере их расходования. С увеличением отношения  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  суммарное значение напряжения семи секций электролизера уменьшается.

Значительный вклад в теорию и практику получения водорода электролизом сольваток комплексов — гидратированных расплавов гидроксидов при высоких температурах — внесли сотрудниками ИОНХ НАН Украины совместно с учеными Института атомной энергии им. И. В. Курчатова [3, 4, 10, 11, 186–188, 194]. Электролиз проводили в соответствии со схемой



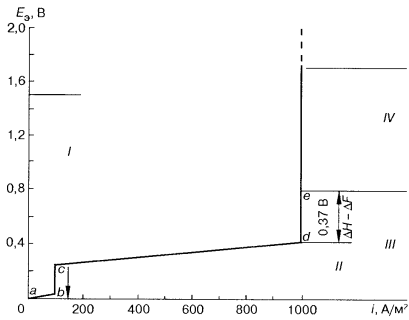
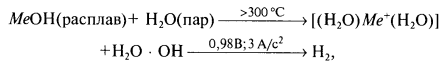


Рис. 6.15. Минимальные энергии, расходуемые на разложение воды электролизом при 100 и 1000 °С [189]:

*I* — минимальное напряжение, требующееся при 100 °С для подвода к воде с температурой 25 °С, равное  $E = 1,5$  В ( $a-b-c-i$ ); *II* — термическая энергия  $E_{II} = \Delta H - \Delta F = 0,37$  В ( $d-e$ ); *III* — суммарная термическая энергия, требующаяся при 1000 °С,  $E_{III} = 0,79$  В ( $a-b-c-d-e$ ); *IV* — минимальное напряжение, требующееся при 1000 °С,  $E = 0,92$  В при  $P_{H_2} / P_{H_2} = 1$  ( $e-f$ )



где *Me* — Li, Na, K.

Предложенные в выше приведенных работах способы получения водорода позволяют не только утилизировать теплоту ТЭС и АЭС, но и обеспечивают более высокую рентабельность процесса, поскольку при электролизе гидратированных расплавов напряжение разложения воды снижается на 0,25 В (с 1,23 до 0,98 В), а скорость процесса увеличивается в 10 раз.

Для устранения концентрационной поляризации, повышения эффективности и производительности получения водорода высокотемпературным электролизом авторами работы [187] разработан электролизер оригинальной конструкции (рис. 6.16). Он

состоит из корпуса *1*, в котором размещена перфорированная диафрагма *4* между анодом *5* и катодом *3*, выполненным в виде короба без дна. Электролизер снабжен патрубком *6* для ввода водяного пара, размещенным над коробом *3*, выполняющим функцию катода. В стенках короба — катода *3*, обращенных к аноду *5*, выполнены под углом 45° щели *2*. Водород и кислород отводятся соответственно по патрубкам *7* и *8*.

При работе электролизера сквозь щели *2* в стенках катода из-за различной плотности электролита в пространстве катод — мембрана вследствие газонаполнения и отсутствия такового в объеме короба происходит интенсивная циркуляция электролита, свежие порции которого, насыщенные водой, непрерывно поступают к внешней стенке катода *3* — зоне электрохимической реакции выделения водорода. Производительность электролизера данной конструкции превышает известные в 7,5—15 раз [187].

В качестве электролита в электролизере использованы гидратированные расплавы гидроксидов следующего состава, мас. %: а) KCl 1—18; KOH 82—99; температура электролиза 280—350 °С [10]; б) LiOH 5—25, LiCl 33—42, KCl 33—62; температура электролиза 600—850 °С [11]. При электролизе расплавы гидроксидов, содержащие в качестве добавок галогениды щелочных металлов, непрерывно насыщали перегретым паром. Результаты электролиза гидратированного раствора едкого кали, содержащего 1—18 % хлорида калия, приведены в табл. 6.7 [10]. При

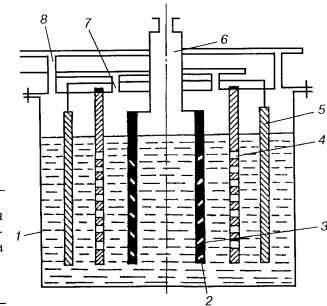


Рис. 6.16. Конструкция электролизера для получения водорода и кислорода электролизом перегретого водяного пара [187]

Таблица 6.7

Зависимость выхода водорода по току  $\eta$ , и напряжения на ячейке  $U$  от плотности тока при различном содержании хлорида калия и температуре 350 °С по [10]

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Содержание KCl, %									
	0,2		1,0		5,0		18,0		25,0	
	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %
1,5	1,51	96	1,50	98	1,49	97	1,48	98	1,59	98
2,0	1,91	95	1,61	99	1,60	98	1,55	99	1,66	98
3,0	2,29	96	1,89	99	1,81	98	1,76	99	2,16	99

плотности тока 1,5–3,0 А/см<sup>2</sup> напряжение на ячейке составляет 1,48–1,89 В, а выход водорода по току — 97–99 %. С такими же технико-экономическими показателями происходит и выделение кислорода.

Высокая эффективность при получении водорода достигнута и при электролизе гидратированного расплава состава, %: LiCl — 40, KCl — 50, LiOH — 10 при 500–850 °С [11]. Оптимальный диапазон — 600–850 °С. В этом диапазоне происходит усвоение воды из перегретого пара расплавом с высокой скоростью. Однако при температурах свыше 850 °С резко повышается агрессивность расплава к конструкционным материалам ванны. В табл. 6.8 приведены зависимости напряжения на модуле ячейки и удельного расхода электроэнергии от плотности тока при электролитическом получении водорода в гидратированном расплаве указанного выше состава [11].

Равновесное напряжение  $E^0$  единичного модуля для получения водорода при 1000 °С составляет  $E_{25}^0 : 7 = 5,5 : 7 = 0,786$  В. Полученное значение  $E^0 = 0,786$  В при 1000 °С и  $i = 0$  в работе [189] согласуется в пределах ошибки эксперимента с данными работы [192], где  $E^0 = 0,705$  В при 997 °С. Эти данные показывают, что затраты электроэнергии при электролизе паров воды примерно в 3 раза меньше, чем при электролизе водных растворов щелочей при температуре меньшей или равной 100 °С.

Стоимость водорода, получаемого электролизом водных растворов щелочей, пропорциональна стоимости электроэнергии и ее затрате на единицу продукции — H<sub>2</sub>. Теоретический расход электроэнергии при электролизе водных растворов щелочей на производство 1 м<sup>3</sup> водорода и 0,5 м<sup>3</sup> кислорода составляет 2,95,

Таблица 6.8

Зависимость напряжения на ячейке  $U$ , В(г) и удельного расхода электроэнергии ( $W$ , кВт · ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>) от плотности тока при различных температурах [11]

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Температура, °С							
	500		600		730		850	
	U, В	W	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %	U, В	$\eta$ , %
0,5	1,52	3,63	1,31	3,13	0,99	2,37	0,78	1,86
0,8	1,86	4,44	1,54	3,68	1,17	2,80	0,96	2,29
1,0	2,05	4,90	1,68	4,02	1,31	3,13	1,05	2,51
1,2	—	—	1,80	4,30	1,42	3,40	1,16	2,77
1,5	—	—	1,96	4,68	1,56	3,73	1,30	3,11
2,0	—	—	2,20	5,26	1,78	4,28	1,48	3,54
2,5	—	—	—	—	2,01	4,60	1,69	4,04

а практический — 4,21–5,0 кВт · ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, что соответствует выходу по энергии 60–70 %. Из данных табл. 6.8 видно, что при оптимальной температуре (850 °С) и плотности тока 1,0 и 2,0 А/см<sup>2</sup> расход электроэнергии соответственно равен 2,51 и 3,54 кВт · ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.

Если выразить расход энергии на процесс электролиза воды в виде электрических единиц по отдельным составляющим (стадиям), то получим следующие величины (рис. 6.15). При  $T \leq 100$  °С: линия  $ab$  отвечает тепловой энергии для нагрева воды до 100 °С, равной 0,0293 В, а минимальное напряжение для электролиза воды составит 1,50 В. Для случая электролиза водяных паров при 1000 °С статьи расхода тепловой энергии будут:  $ab$  — 0,0293 В для нагрева воды до 100 °С;  $bc$  — 0,212 В для испарения воды при 100 °С;  $cd$  — 0,176 В на испарение воды при  $T$  от 100 до 1000 °С;  $de$  — 0,373 В на энтропийную составляющую реакции  $T\Delta S$ . Итого — 0,7903 В тепловой энергии. Минимум электроэнергии стадии  $ef$  равняется 0,919 В. Суммарный расход энергии при высокотемпературном электролизе паров воды — 1,71 В, общий КПД по энергии — 53,7 %. Выход водорода и кислорода по току зависит от конструкции электролизера и может достигать 99,0–99,99 % [198].

Более высокий КПД можно получить, если использовать «бросовую» теплоту АЭС или ТЭС. При этом их КПД повышается. Так, для увеличения эффективности АЭС стандартную

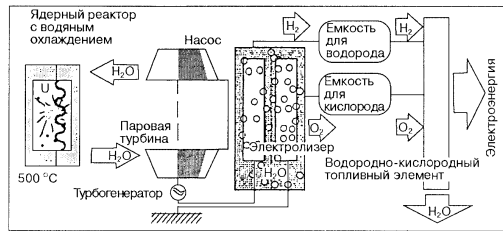


Рис. 6.17. Технологическая схема ядерной установки с электрохимическим аккумулярованием избыточной энергии [171]

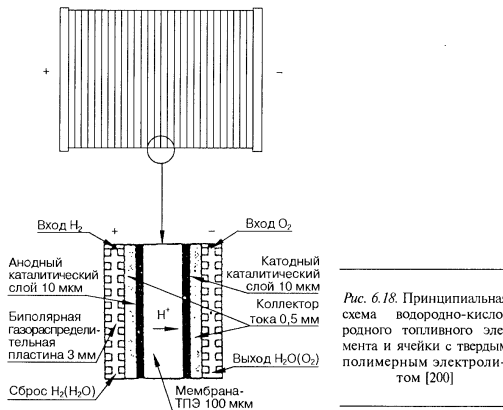


Рис. 6.18. Принципиальная схема водородно-кислородного топливного элемента и ячейки с твердым полимерным электролитом [200]

ядерную установку (ЯУ) сочетают с электрохимическим аккумулярованием избыточной электроэнергии (в виде газообразных водорода и кислорода) электролизом воды или с термохимическими циклами. Схема сочетания ядерной установки с электролизом воды по данным работы [171] приведена на рис. 6.17. Водород и кислород накапливаются в емкостях и используются по мере надобности для получения электроэнергии в топливных элементах. Принципиальная схема устройства водородно-кислородного топливного элемента приведена на рис. 6.18 [199]. В этом элементе на анодном электрокатализаторе протекает процесс электрохимического окисления водорода, на катодном — процесс восстановления кислорода. Электрокатализаторы изготовлены из платинированной сажи, нанесенной на пористый углеродный коллектор тока с гидрофобным подслоем, обеспечивающим удаление продукта реакции (воды) из реакционной зоны. Функцию электролита выполняет мембрана, пропускающая продукт окисления водорода — протоны из анодной камеры в катодную для сохранения электронейтральности. Электролит мембраны обеспечивает замыкание электрической цепи за счет транспорта ионов  $H^+$ . Ячейка топливного элемента представляет собой слоеный «пирог». Поскольку напряжение на одной ячейке-элементе равно 1,0 В, то для увеличения напряжения и энергоемкости топливного элемента ячейки соединяют последовательно между собой в батарею с общей системой подачи топлива — водорода и окислителя — кислорода и общей системой удаления продукта электрохимических реакций — воды. С этой целью анод и катод элемента контактируют с токоотводящими металлическими биполярными пластинами, обладающими системой газораспределительных каналов [200]. Для снижения перенапряжения выделения водорода на поверхность катодов наносят электроактивные катализаторы (BNi, NiS, Mn, Cr, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Ag, Os, Pt, Mo, Ni). КПД при получении электролитического водорода по энергии равен 60–70 % при выходе водорода по току 98–99 %, а реализованный КПД водородно-кислородного топливного элемента достигает 50–65 % (в перспективе — 70 %). Поэтому полный КПД преобразования ядерной энергии в химическую и электрическую энергию топливного элемента выше, чем цикла Карно.

**8. Получение водорода с помощью энергоаккумулирующих веществ.** Рассмотренные выше методы получения водорода традиционны и требуют больших капитальных затрат. В связи с этим представляет интерес исследуемая в работах [13, 154–157, 201–

216, 257–261] концепция энергоаккумулирующих веществ, которые можно многократно окислять и восстанавливать, т. е. использовать в качестве рабочего тела при получении энергии. ЭАВ разделяют на две группы: 1) ЭАВ, выделяющие аккумулированную энергию при химическом взаимодействии с водой; 2) ЭАВ, выделяющие аккумулированную энергию без химического взаимодействия, сугубо в результате физического воздействия.

К ЭАВ первой группы относят восстановленные из оксидов или других соединений металлы с малым атомным номером (В, Ве, Si, Al, Mg, Ca, Li), которые подвергаются активации, гидриды металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{ScH}_3$ ,  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_3\text{H}_9$ , и др.), карбиды, силициды, нитриды и другие высокоэнергетические соединения — метанол, аммиак, гидразин, включая вторичные ЭАВ, например водород.

К ЭАВ второй группы относят вещества в атомарном и метастабильном состоянии, высокотеплоемкие композиции, при определенных условиях отдающие аккумулированную энергию при рекомбинационных процессах веществ в атомарном состоянии, а также при реакциях фазового перехода. Это атомарный водород, энергоемкость  $Q$  которого равна  $2,17 \cdot 10^5$  кДж/кг, гелий в метастабильном возбужденном состоянии ( $Q = 4,8 \times 10^5$  кДж/кг), атомарный азот ( $Q = 3,4 \cdot 10^4$  кДж/кг), моногидрид бора  $\text{BH}$  ( $Q = 2,6 \cdot 10^4$  кДж/кг), дигидрид бора  $\text{BH}_2$  ( $Q = 2,2 \cdot 10^4$  кДж/кг) и др., а также специальные сплавы и некоторые металлы, способные при повышении давления водорода обратно поглощать его, а при повышении температуры выделять большие объемы молекулярного водорода ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{FeTiH}_x$ ,  $\text{LaPd}_3\text{H}_8$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{LaFe}_5\text{H}_6$ ,  $\text{Ce}_2\text{NiH}_{8,4}$ ,  $\text{YNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{Y}_2\text{CoH}_8$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,  $\text{TiCoH}_4$ ,  $\text{ZrFe}_2\text{H}_4$ ,  $\text{ZrCr}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Th}_7\text{Ni}_3\text{H}_{28}$ ,  $\text{TiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}$  и др.). Емкость гидридов по водороду, как отмечалось выше, чрезвычайно высока и по сравнению с жидким ( $4,2 \cdot 10^{22}$  атомов  $\text{H}/\text{см}^3$ ) и твердым ( $4,593 \cdot 10^{22}$  атомов  $\text{H}/\text{см}^3$ ) водородом превышает содержание атомов водорода в 1,5–2,0 раза ( $(6,23\text{--}8,26) \times 10^{22}$  атомов  $\text{H}/\text{см}^3$ ). Гидриды металлов второй группы ЭАВ используют в качестве рабочего тела водородных накопителей — гидридных аккумуляторов водорода.

В ряде работ предложены технологии получения высокоэнергетических ЭАВ первой группы из низкосортных углей Средней Азии, Сибири и Донбасса. Полученные ЭАВ можно использовать для многотоннажного получения водорода. Поскольку в ближайшем будущем потребление водорода достигнет сотен миллионов тонн, то запасы исходных веществ должны быть

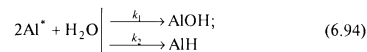


Рис. 6.19. Энергоаккумулирующие вещества в технологии получения водорода из воды и в других областях новой техники и промышленности

большими и высокозольными. Угли Канско-Ачинска, Экибастура и ряда угольных месторождений Донбасса и Львовского региона удовлетворяют этим требованиям. Минеральная часть этих углей содержит, %: оксидов алюминия — 13–28, оксидов железа — 7,7–8, оксидов кремния — 47–59,7, оксидов кальция — 2,9–26 и другие элементы. При восстановлении шлаков ТЭС получают высокореакционные сплавы ЭАВ, при взаимодействии которых с водой выделяется водород с высокими скоростями [107–109, 154–157, 201–216].

Схема применения ЭАВ на основе алюминия, бора, кремния, магния и других металлов в промышленности и новой технике приведена на рис. 6.19. ЭАВ на основе алюминия применяются для получения водорода из воды, приготовления металлизированного высокоэнергетического топлива, изготовления протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций в морской воде, раскисления сталей, изготовления твердых электролитов на основе  $\beta$ -глинозема, приготовления взрывчатых веществ, увеличения отдачи нефти и газа при нефтедобыче и добыче природного газа и др. В зависимости от природы металла активация производится тем или иным способом. Активация алюминия осуществляется путем его сплавообразования с ма-

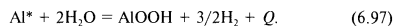
лым количеством добавок индия, галлия, олова, магния, мишметалла и др. Активированный алюминий взаимодействует с водой по экзотермическим реакциям



с образованием интермедиатов AlOH и AlH. Моногидрид алюминия AlH реагирует с водой по последовательным реакциям



с образованием конечного продукта реакции (6.96) — бемита AlOON. Моногидроксид алюминия AlOH, образовавшийся по реакции (6.94), так же взаимодействует с водой по реакции (6.96). Суммарное уравнение растворения активированного алюминия имеет вид



Скорость реакции (6.97) в зависимости от лимитирующей стадии (6.95) или (6.96) описывается следующими уравнениями:

$$w_1 = \frac{[k_1 k_4 [\text{OH}][\text{OH}_2]^2 + k_2 k_4 k_w [\text{OH}_2]] [\text{Al}^*]_0}{(k_2 k_w + k_4 [\text{OH}_2])^2}; \quad (6.98)$$

$$w_2 = \frac{[k_1 k_4 [\text{OH}][\text{OH}_2]^2 + k_2 k_4 [\text{H}^+][\text{OH}_2]] [\text{Al}^*]_0}{(k_2 [\text{H}^+] + k_4 [\text{OH}_2])}; \quad (6.99)$$

где  $k_w$  — ионное произведение воды  $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ; Al\* — активированный алюминий.

Анализ уравнений (6.98) и (6.99) показывает, что только при  $k_1 = k_2$  и  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$  при растворении активированного алюминия pH раствора не будет изменяться. Если  $k_1 > k_2$ , то  $[\text{OH}^-]$  превышает  $[\text{H}^+]$  и pH раствора при растворении Al\* будет возрастать. Действительно, как видно из рис. 6.20, в процессе взаимодействия Al\* с водой и растворами хлоридов pH возрастает и, следовательно,  $[\text{OH}^-]$  увеличивается, что свидетельствует о более высокой концентрации ионов  $\text{OH}^-$  по сравнению с концентрацией  $\text{H}^+$ . Следовательно,  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  и  $k_2 < k_1$ . Расчеты показывают, что  $k_1 = 6,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3$  и  $k_4$  имеют порядок  $10^{10} - 10^{11} \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Последнее значение соответствует

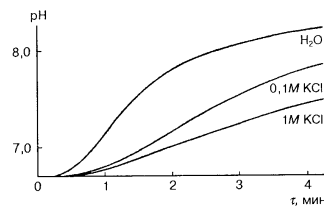
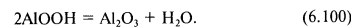
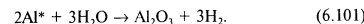


Рис. 6.20. Изменение pH раствора при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками 3 % галлия и олова

предельным величинам констант скоростей бимолекулярных реакций, скорость которых лимитируется диффузией. Время жизни молекул интермедиата AlH равно  $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ . Реакция окисления активированного алюминия экзотермична ( $Q = 15\,060 \text{ кДж/кг}$  или  $39\,200 \text{ кДж/л}$  алюминия). Поэтому продукты реакции и сам реагирующий алюминий разогреваются и на поверхности активированного алюминия образуется пленка оксида алюминия:



В качестве конечного продукта взаимодействия активированного алюминия с водой при определенных условиях образуется  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому суммарное уравнение реакции примет вид [217, 218]



Скорость взаимодействия активированного алюминия с водой с выделением водорода зависит от природы металлов-активаторов, их содержания в сплаве и температуры. Наглядно об этом свидетельствуют данные рис. 6.21, на котором приведены кинетические кривые взаимодействия с водой алюминия, активированного галлием [206, 207], а также бинарными (Ga—Sn) [208] и тройными (Ga—Sn—In) [13] сплавами на его основе. Как видно из рис. 6.21,а, скорость растворения активированного галлием алюминия в воде с выделением водорода зависит от температуры. Максимальная скорость растворения алюминия при  $200^\circ\text{C}$ , равная  $180 \text{ л H}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ , достигается через 12,6 мин. Это время соответствует периоду полурастворения активированного алюминия. При температуре 50 и  $100^\circ\text{C}$  скорость растворения алюминия значительно ниже. Скорость растворения активированного галлием алюминия, равная по водо-

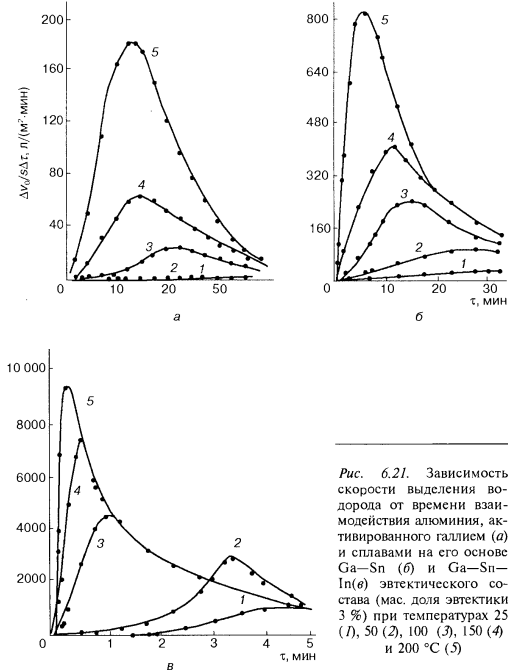


Рис. 6.21. Зависимость скорости выделения водорода от времени взаимодействия алюминия, активированного галлием (а) и сплавами на его основе Ga—Sn (б) и Ga—Sn—In (в) эвтектического состава (мас. доля эвтектики 3 %) при температурах 25 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4) и 200 °С (5)

роду 180 л  $H_2/(m^2 \cdot \text{мин})$ , эквивалентна линейной скорости растворения алюминия 0,0536 мм/мин, что отвечает 28,053 м/год. Обычно алюминий высокой степени чистоты и его сплавы коррозионно-стойкие в чистой и дистиллированной воде. алюми-

ний со степенью чистоты 99,8–99,99 % обладает чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью благодаря пассивационной пленке на поверхности [219]. Даже при кратковременном контакте чистой поверхности алюминия с воздухом на его поверхности образуется защитный оксидный слой толщиной 100–200 нм. Коррозия 99,995 % алюминия при 298 К протекает в три стадии.

На первой стадии на поверхности алюминия образуется аморфная оксидная пленка толщиной 500–600 нм, на второй — она превращается в кристаллический бемит ( $AlO(OH)$ ), на третьей — в кристаллический байерит ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ). Образовавшаяся оксидная пленка и защищает алюминий от коррозии. При повышении температуры до 343–373 К на поверхности алюминия образуется не аморфный слой продуктов окисления, а кристаллический бемит, который быстро превращается в байерит. Образование оксидных слоев на поверхности алюминия приводит не к потере массы, а к ее хотя и незначительному, но увеличению. В процессе механической нагрузки многие сплавы алюминия — электроотрицательного и, следовательно, активного металла, всегда взаимодействуют с водой с образованием продуктов окисления, создающих на поверхности адсорбционные барьерные слои, которые тормозят процесс окисления (коррозии), протекающий с чрезвычайно малой скоростью.

Сплавы алюминия под нагрузкой в водной среде разрушаются по механизму растрескивания, который всегда носит межкристаллитный характер [219]. Время возникновения трещин зависит от многих факторов. На основе накопленного экспериментального материала считают, что скорость развития трещины при нагружении алюминия и его сплавов составляет  $10^{-8}$  см/с. Скорость растрескивания алюминия в чистой воде не превышает 0,01 мм/год. Железо-кремний-алюминиевые сплавы (до 1 % Si и Fe) корродируют в воде со скоростью 0,005–0,015 г/( $m^2 \cdot \text{ч}$ ). Высокой коррозионной стойкостью обладает и алюминиевый сплав, содержащий 0,45–90 % Mg, 0,7–1,2 % Si, 0,5–1,0 % Ni. Сплавы алюминия, содержащие 1–5 % Ni, 0,3–5 % Fe и 1–3 % Si, коррозионно-стойки вплоть до температур 300–350 °С. Так, сплав алюминия с 0,1–0,4 % Ni и 0,5 % Fe корродирует в воде при 300 °С со скоростью 0,01 г/( $m^2 \cdot \text{ч}$ ), что составляет 0,0323 мм/год. Сплавы алюминия, теряющие по толщине образца 0,1 мм/год, относят к практически стойким [220]. Для повышения коррозионной стойкости

алюминий легируют добавками таких металлов, как Mg, Cu, Zn, Si, Ti, Li, Mn и другие с получением двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавов. Как правило, многокомпонентные алюминиевые сплавы, соответствующие гомогенизированным областям твердых растворов на основе алюминия, обладают высокой коррозионной стойкостью к воде, различным окислительным средам и находят широкое применение в авиационной технике, станкостроении, приборостроении и др. Все легирующие компоненты образуют на поверхности сплава плотную оксидную пленку, которая препятствует проникновению воды и кислорода к поверхности сплава. В состав оксидной пленки входят и оксиды легирующих металлов (MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>...). Поэтому поведение легированных сплавов на основе алюминия подобно поведению алюминия в том или ином растворе.

Нами поставлена обратная задача — реализовать природную высокую термодинамическую реакционную способность алюминия. Известно, что условием получения коррозионно-стойких сплавов является их поверхностная и объемная структурная однородность. При кристаллизации алюминиевых сплавов многие сопутствующие и легирующие металлы проявляют поверхностную активность и кристаллизуются по границам зерен кристаллитов. Поэтому введение в жидкий алюминий добавок различных металлов, способных увеличить поверхностную неоднородность  $S_d$  образующегося сплава, которая является функцией объемной неоднородности

$$S_d = f(a_M, V_0),$$

приводит к реализации высокой реакционной способности, свойственной алюминию. Различие в поверхностной активности металлов-добавок обуславливает различие электрохимических свойств границ кристаллита и его центральной части, следствием которого является протекание процессов растворения и коррозии электроотрицательного металла — алюминия. Поэтому основную опасность алюминию и его сплавам представляет межкристаллитная коррозия, которая может носить очаговый характер и в лучшем случае приводить в негодность дорогостоящее оборудование, а в худшем — к катастрофе с человеческими жертвами и нанесением ущерба окружающей среде.

Алюминий по распространенности в природных минералах занимает третье место (после кислорода и кремния) и имеет развитую инфраструктуру [91]. Поэтому на основе алюминия могут быть разработаны различные энергетические процессы, в

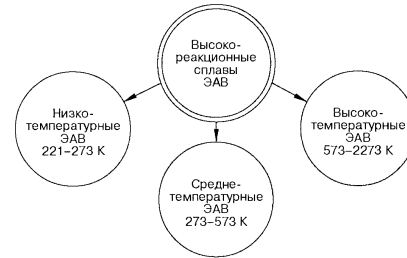
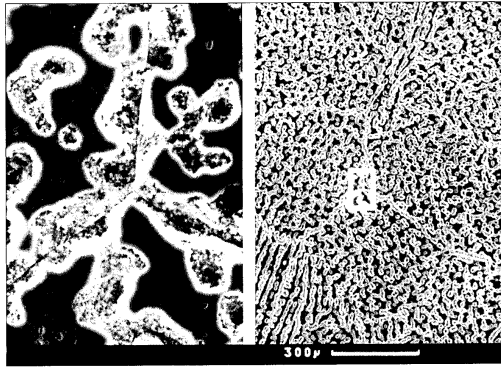


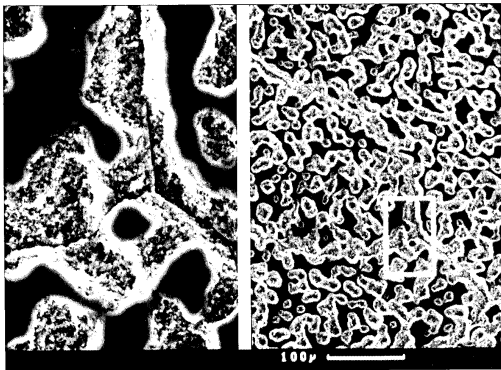
Рис. 6.22. Градация высокорективных сплавов на основе алюминия, бора, магния, кремния и других металлов

которых рабочим телом являются высокорективные сплавы, содержащие алюминий. Нами на основе алюминия и некоторых других металлов (магния, бора, кремния) разработаны три типа высокорективных сплавов, проявляющих высокое сродство к воде и выполняющих функции энергоаккумулирующих веществ [107—109, 154—157, 201—218]. Как видно из рис. 6.22, к таким сплавам относятся низкотемпературные (223—273 К), среднетемпературные (273—573 К) и высокотемпературные (573—2273 К) сплавы ЭАВ. Для целей геологоразведки при поиске и добыче залежей нефти и природного газа, а также для новой техники представляют интерес низкотемпературные сплавы активированного алюминия, взаимодействующие со льдом при низких температурах. Среднетемпературные сплавы ЭАВ могут использоваться в энергетике, промышленности и новой технике. Сфера применения высокотемпературных сплавов безгранична — от земных условий до источников энергии космических кораблей.

**Низкотемпературные ЭАВ.** В работах [13, 206—216] нами показано, что если ввести в алюминий добавки галлия, индия, олова, цинка и некоторых других металлов, склонных образовывать низкотемпературные эвтектические сплавы, то алюминий будет растворяться в воде вследствие протекания межкристаллитной коррозии объемно-неоднородного сплава, поверхностные границы которого обогащены галлием. В работах [13, 207]



а



б

был рассчитан коэффициент распределения галлия в системе Al—Ga, который оказался равным 0,0526. Поэтому различие в концентрациях галлия в кристаллитах алюминий-галлиевого сплава может достигать большой величины, и вследствие этого роль анода в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, а роль катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенные галлием. Такое протекание реакции растворения алюминия свойственно реализации электрохимического механизма [217, 218].

Для изготовления низкотемпературных сплавов и композиций на их основе используют вторичный алюминий марок АВ92, АВ91, АВ88, АВ86, в качестве металлов-активаторов — галлий, индий, олово, свинец любой степени чистоты. Вводят эти элементы в алюминий в эвтектическом соотношении, а именно: Ga : In : Sn : Pb = 1 : 0,404 : 0,210 : 0,150 [260], Ga : In : Sn : Zn = 1 : 0,410 : 0,213 : 0,016 [261] или мас. доли, %: Al : Ga : In : Sn : Cd : Ti = 70—95 : 0,5—3 : 0,5—3 : 0,5—3 : 0,5—3 : 0,5—3, а хлорида натрия 33—90 % по отношению к массе сплава [212, 214]. Эти алюминиевые сплавы обеспечивают выделение водорода при взаимодействии со льдом при 253—273 К. Скорость выделения водорода при 263 К составляет 4,4—4,5 л/кг композиции. В процессе взаимодействия композиции со льдом тепловой эффект реакции значительно ускоряет растворение сплава и выделение водорода.

**Среднетемпературные ЭАВ.** Среднетемпературные ЭАВ пользуются широким спросом в различных областях науки, техники и промышленности. Так, после легирования галлием алюминия алюминиевый сплав приобретает высокую реакционную способность к воде. Галлий с алюминием образует эвтектику, содержащую 99,0 % галлия с температурой плавления 26,3 °С. Растворимость алюминия в твердом галлии составляет < 0,05 %, а галлия в алюминии примерно 20 %. Анализ термодинамических свойств системы Al—Ga свидетельствует, что в последней родство однородных атомов Al—Al и Ga—Ga друг к другу выше, чем между разнородными атомами Al—Ga.

На рис. 6.23, а, б приведены растровые электронно-микроскопические снимки (с разным увеличением) на микроскопе Cam-Scan 4DV шлифа сплава Al—Ga с мас. долей галлия 3,0 %, травленного раствором Лакомбе (смесь концент-

Рис. 6.23. Микроструктура шлифа Al—Ga с мас. долей галлия 3,0 %



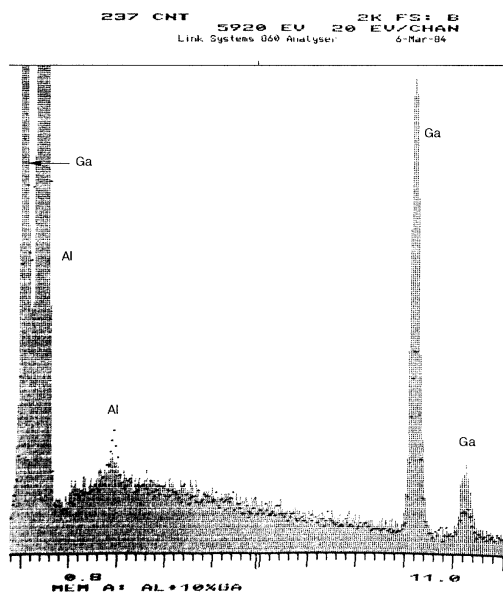


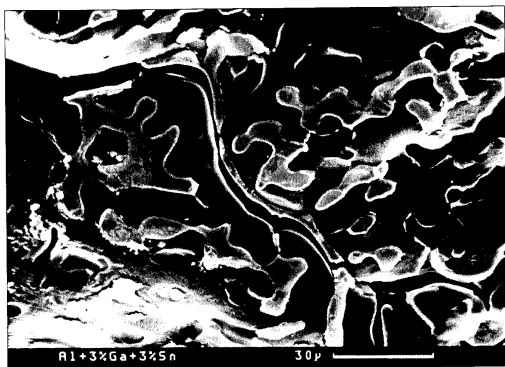
Рис. 6.24. Энергетические спектры распределения галлия в центральной части кристаллита сплава Al—Ga (штриховые линии) и по границам раздела кристаллитов (сплошные линии)

рированных растворов 3 мл HF, 47 мл HNO<sub>3</sub> и 50 мл HCl). Отчетливо видны ямки травления, обусловленные неравномерным распределением галлия в объеме кристаллитов. Различимы также границы кристаллитов, которые обогащены галлием и про-

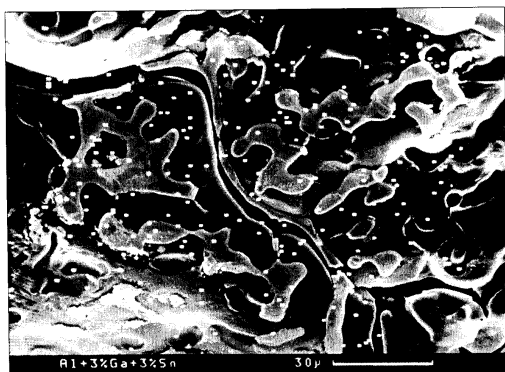
являют более высокую реакционную способность. Об этом свидетельствует микроструктура сплава, показанная в левой части снимка (рис. 6.23), снятая с разделенным экраном при 600-кратном увеличении. Видны трещины, которые проходят по границе раздела кристаллитов и обусловлены объемным расширением галлия при переходе из жидкого состояния в твердое. Коэффициент линейного расширения составляет 3,2. При этом следует отметить, что линейная усадка алюминия составляет -1,8%. Константы скорости ( $k$ ) реакции взаимодействия с водой при температурах 50, 100, 150 и 200 °C алюминия, активированного 3% галлия, соответственно равны 0,0070, 0,0290, 0,0487 и 0,0788 мин<sup>-1</sup>. Энергия активации реакции выделения водорода, равная 17,8 кДж/моль, свидетельствует, что скорость реакции лимитируется диффузионными ограничениями.

Коэффициент распределения галлия в твердом алюминии, как отмечалось выше, равен  $k_{Ga/Al} = 0,0526$ , что свидетельствует о гетерогенности структуры системы Al—Ga. Поскольку границы кристаллитов алюминия обогащены галлием, то при кристаллизации системы Al—Ga, в связи с тем, что алюминий сжимается, а галлий расширяется, в объеме сплава возникают напряжения, которые приводят к пластическим деформациям и затруднениям при усадке сплава, следствием которых и является возникновение трещин. В левой части рис. 6.23 видны частицы продуктов окисления алюминия в сплаве Al—Ga, которые отвечают соединениям AlOОН и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующимся на границе раздела кристаллита. Состав центральной части кристаллитов и границ раздела анализировали методом сравнительного электронного анализа. Результаты анализа приведены на рис. 6.24. Спектр центральной части кристаллита показан отдельными точками, а спектр границ раздела — сплошными линиями. Сравнение площадей пиков энергетических спектров галлия показывает, что содержание галлия в межкристаллитном пространстве примерно в три раза превышает содержание галлия в центральной части кристаллита.

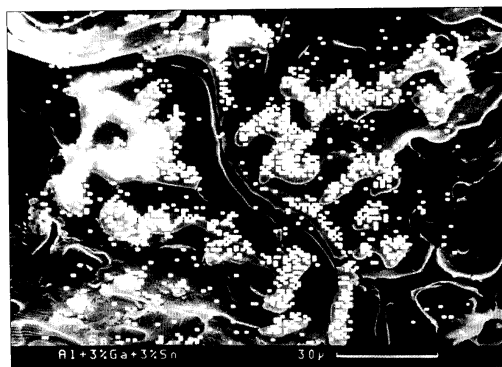
Таким образом, проведенный с помощью электронного микроскопа микроанализ образца сплава Al—Ga свидетельствует о неоднородном распределении галлия в сплаве алюминия с галлием, закристаллизованным в неравновесных условиях. Поэтому очевидно, что при увеличении числа компонентов в сплаве алюминия его реакционная способность к воде будет возрастать.



а



б



в

Рис. 6.25. Микроструктура свежего излома сплава алюминия с мас. долей галлия 3,0 % и олова в обычном (а) и в характеристическом излучении галлия (б) и олова (в)

Действительно, при введении в систему Al—Ga (3,0 % галлия) в качестве третьего компонента олова (3 %) с получением тройной системы Al—Ga—Sn скорость растворения алюминия возрастает более чем в 5 раз (рис. 6.21, б). В этом случае, как следует из результатов анализа свежих изломов образцов, полученных в глубоком вакууме в камерах электронного микроскопа Cam-Scan, склонность тройного сплава Al—Ga—Sn к ликвации и выделению второй фазы по границам кристаллитов проявляется по сравнению с бинарным сплавом Al—Ga в еще большей степени (рис. 6.25). Анализ микроструктуры образцов сплавов Al—Ga—Sn, снятых в характеристическом излучении галлия (рис. 6.25, б) и олова (рис. 6.25, в), указывает на неравномерное распределение как галлия, так и олова. Олово проявляет особую склонность к сегрегации по границам кристаллитов

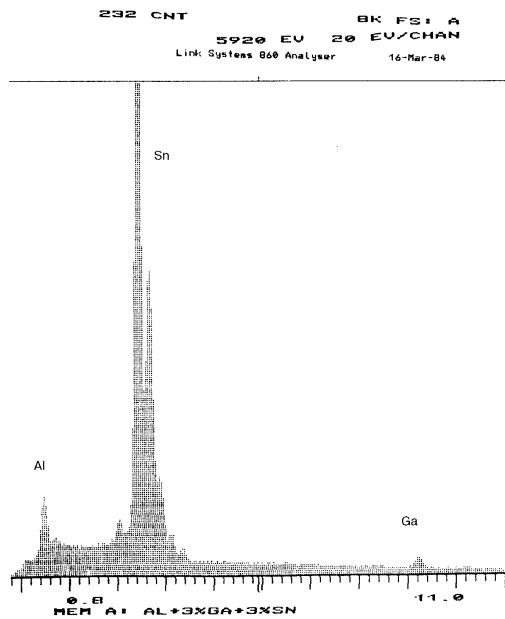


Рис. 6.26. Энергетический спектр частиц металлов-активаторов, локализованных на поверхности кристаллитов сплава алюминия с мас. долями галлия и олова по 3%

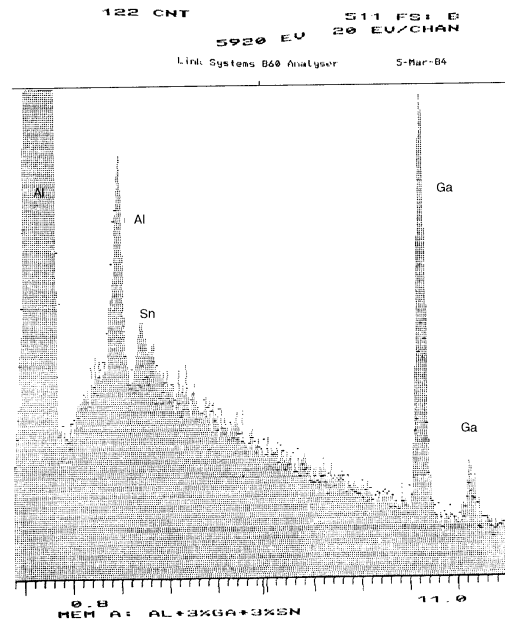
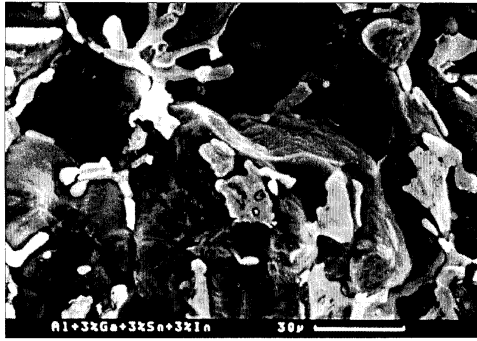
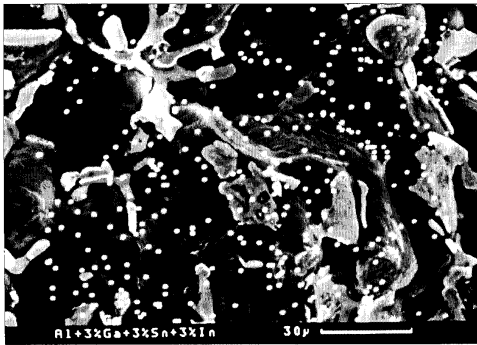


Рис. 6.27. Энергетические спектры сплава Al—Ga—Sn с мас. долями галлия и олова по 3,0% в центральной части кристаллита (контурные точки) и в межкристаллитном пространстве (сплошные линии)

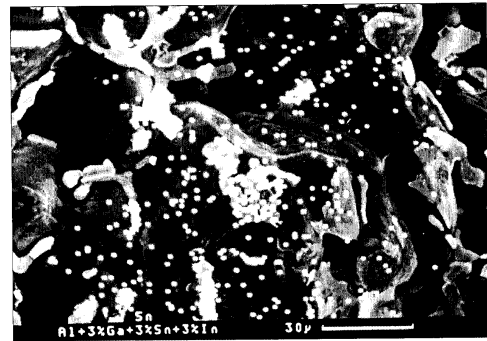


а

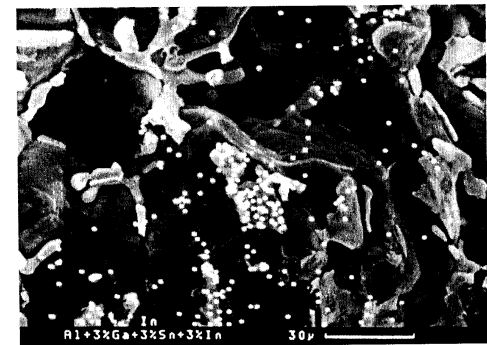


б

Рис. 6.28. Микроструктура свежего излома в глубоком вакууме образца сплава 3 % эвтектического состава в обычном излучении (а) и характе



в



г

Al—Ga—Sn—In с мас. долей трехкомпонентного сплава Ga—Sn—In ристическом излучении галлия (б), олова (в) и индия (г)

тройного сплава. На рис. 6.25, в виден стык трех кристаллитов. На их поверхности отчетливо проявилась локализация второй фазы, состав которой отвечает эвтектике тройной системы Al—Ga—Sn, а также индивидуальным галлию и олову в соответствии с их коэффициентами распределения. По данным работы [221], коэффициент распределения олова в алюминии  $k_{Sn/Al} = 0,00025$ . Поэтому выделение олова во вторую фазу закономерно. Анализ микроструктуры сплавов Al—Sn показал, что уже в сплавах с 0,1—0,5 % олова появляются прерывистые границы полиэдров с вкраплениями выделений второй фазы в виде практически чистого олова, которое распределяется главным образом по границам кристаллитов [222]. Область же твердого раствора в алюминии при 210 °С не превышает сотых долей процента. Данные микроструктуры сплавов, приведенные на рис. 6.25, показывают, что выделения вторых фаз не связаны межатомными силами с алюминием, о чем свидетельствуют ямки, образующиеся на поверхности кристаллитов, выявленные при изломе образца сплава. Действительно, энергетические спектры частиц, локализованных на поверхности кристаллитов, свидетельствуют, что вторая фаза состоит в основном из олова с небольшим количеством растворенных алюминия и галлия (рис. 6.26).

Энергетические спектры кристаллитов системы Ga—Sn—In, приведенные на рис. 6.27, также свидетельствуют о неравномерном распределении металлов-активаторов в матрице алюминия. В этом случае спектр центральной части кристаллита показан отдельными точками, а спектр границ раздела кристаллитов — сплошными. Сравнение площадей пиков энергетических спектров галлия и олова показывает, что содержание этих элементов в межкристаллитном пространстве превышает их концентрацию в центральной части кристаллита.

При активировании алюминия трехкомпонентным сплавом Ga—Sn—In (3,0 %) эвтектического состава (с мас. долями, %: Ga — 62,0, Sn — 13,0, In — 25,0) с получением четырехкомпонентной системы Al—Ga—Sn—In скорость растворения алюминия по сравнению с бинарной системой Al—Ga возрастает в 51,1 раза (рис. 6.21, в). Микроструктуры свежих изломов сплавов Al—Ga—Sn—In приведены на рис. 6.28. Анализ микроструктуры сплава Al—Ga—Sn—In показал, что в этом случае вторые фазы проявляют еще большую склонность к сегрегации. Коэффициент распределения индия в алюминии равен 0,01 [223]. Поэтому индий (рис. 6.28, б) так же, как и олово (рис. 6.28, в),

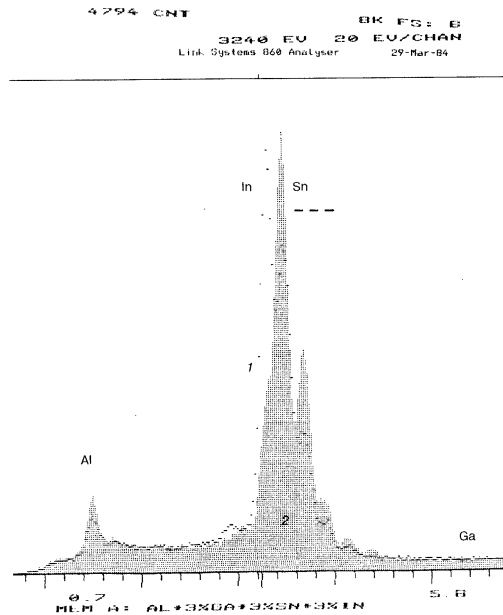


Рис. 6.29. Энергетические спектры вторых фаз, богатых индием (1 — штриховые линии) и оловом (2 — сплошные линии), расположенных на поверхности кристаллитов сплава Al—Ga—Sn—In с мас. долей трехкомпонентного сплава Ga—Sn—In 3 % эвтектического состава

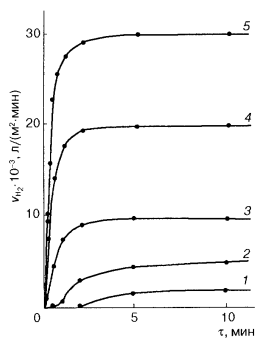


Рис. 6.30. Кинетические кривые взаимодействия алюминия, активированного эвтектическими сплавами А и В, от времени контакта с водой при температурах, °С:  
1 — 25; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 200 (сплав А); 5 — 200 (сплав В)

концентрируется по границам раздела кристаллитов. В сплаве Al—Ga—Sn—In галлий кристаллизуется на границах и плоскостях раздела кристаллитов и в местах выделения вторых фаз. Интенсивность распределения белых точек, пропорциональных концентрации металлов-активаторов — индия и олова, которая практически одинакова. Последнее обусловлено тем, что отношение олова и индия в выделяющихся вторых фазах близко к эвтектическому (примерно 47,3 % олова и 52,7 % индия). Действительно, анализ вторых фаз показал следующее соотношение компонентов, %: олова — 38,72, индия — 36,53, галлия — 0,41, алюминия — 24,25. Матрица кристаллита обычно содержала, %: алюминия — 99,5, галлия — 0,285, индия — 0,131, олова — 0,084. Нами были проанализированы и вторые фазы образца сплава Al—Ga—Sn—In (рис. 6.28, а). Оказалось, что эти фазы по составу значительно различаются между собой. Вторая фаза — 1 содержала, %: индия — 70,5, алюминия — 4,3, галлия — 1,5, олова — 23,7. Вторая фаза — 2 содержала, %: индия — 28,5, алюминия — 4,1, галлия — 0,9, олова — 66,5. Энергетическая диаграмма вторых фаз, приведенная на рис. 6.29, также свидетельствует, что основными компонентами их являются индий, олово и алюминий.

Исследования скорости взаимодействия алюминия, активированного трехкомпонентным сплавом Ga—Sn—In эвтектического состава, показали (рис. 6.21, в), что скорость выделения водорода в системе активированный алюминий—вода при 200 °С составляет примерно 9200 л/(м<sup>2</sup> · мин). Можно рассчитать, что скорость растворения активированного тройной эвтектикой Ga—Sn—In

алюминия, равная по водороду 9200 л H<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup> · мин), эквивалентна линейной скорости растворения алюминия 2,728 мм/мин или 1433,84 м/год. Следовательно, растворение в воде четырехкомпонентного сплава Al—Ga—Sn—In, содержащего 97 % алюминия и только 3,0 % эвтектики Ga—Sn—In, протекает по «катастрофическому» механизму.

Исследования также показали, что с увеличением числа компонентов в сплаве-активаторе скорость взаимодействия активированного им алюминия с водой неизмеримо возрастает.

На рис. 6.30 приведены кинетические кривые выделения водорода в результате взаимодействия с водой алюминия, активированного четырехкомпонентными сплавами Ga—In—Sn—Pb эвтектического состава А, %: Ga — 1,701, In — 0,687, Sn — 0,357, Pb — 0,255 [214] (кривые 1—4) и Ga—In—Sn—Zn эвтектического состава В, %: Ga — 3,050, In — 1,250, Sn — 0,650, Zn — 0,050 [215] (кривая 5). Как видно, максимальная скорость выделения водорода зависит от природы металлов-активаторов и при 100—200 °С достигает предельного значения 20 000 л/(м<sup>2</sup> · мин) для сплава А и 30 000 л/(м<sup>2</sup> · мин) для сплава В. Максимальная скорость выделения водорода как сплавом А, так и сплавом В достигается примерно через 2 мин. Для низких температур (25—50 °С) на кривой скорости проявляется индукционный период (и. п.), причем, чем выше температура, тем он короче (при 25 °С и. п. равен 2 мин, при 50 °С — 0,7, а при 100 °С — 0,05 мин). При 200 °С и. п. для сплавов А и В исчезающе мал (< 0,001 мин). Максимальные скорости выделения водорода, равные 20 000 и 30 000 л H<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup> · мин), были использованы для расчета линейной скорости растворения активированных алюминиевых сплавов в воде. Оказалось, что линейная скорость растворения алюминия, активированного эвтектическим сплавом А, составляет 5,93 мм/мин или 3117,0 м/год, а активированного сплавом В — 8,89 мм/мин или 4675,5 м/год. При этом выделяется огромное количество как тепловой энергии, так и газообразного водорода. Растворение алюминия в воде является экзотермической реакцией (6.101), тепловой эффект которой равен 950,97 кДж/моль. Расчеты показывают, что при взаимодействии с водой алюминия, активированного сплавом А, выделяется 283 мДж/мин теплоты, а активированного сплавом В — 424,5 мДж/мин.

Еще более высокие скорости выделения водорода и теплоты наблюдаются при растворении алюминия, активированного до-

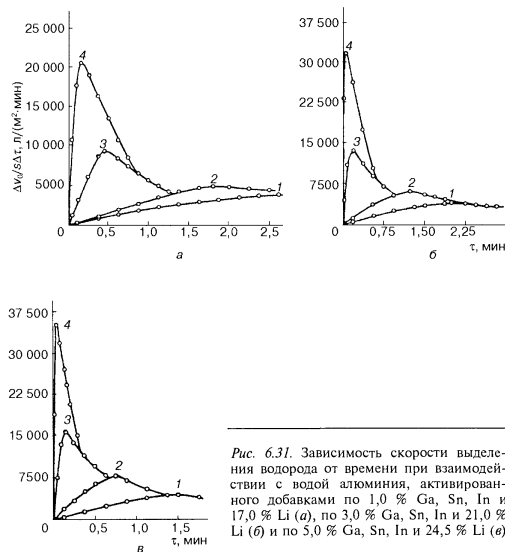


Рис. 6.31. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками по 1,0 % Ga, Sn, In и 17,0 % Li (а), по 3,0 % Ga, Sn, In и 21,0 % Li (б) и по 5,0 % Ga, Sn, In и 24,5 % Li (в)

добавками галлия, олова, индия мас. долей по 3,0 % каждого и 17,0–24,5 % лития (рис. 6.31) [216]. Литий с алюминием образует широкую гамму твердых растворов. При введении в сплав Al—Li добавок металлов-активаторов область твердых растворов несколько сужается. Введение в сплав Al—Ga—In—Sn лития приводит к образованию сплава, в котором межкристаллитная коррозия по границам зерен не протекает, что обычно приводит к диспергированию сплава при взаимодействии с водой. Сплав Al—Ga—In—Sn—Li равномерно взаимодействует с водой с необычайно высокими скоростями. При контакте его с водой рас-

творяется не только алюминий, но и литий с образованием гидроксида лития, который, в свою очередь, растворяет гидроксид алюминия, препятствующий подходу воды к реакционной поверхности металла. Поэтому алюминий-литиевые сплавы, приготовленные на основе активированного алюминия, проявляют высокую не только поверхностную, но и объемную реакционную способность к воде и другим окислителям (кислороду, кислотам и др.).

Как видно из рис. 6.31, при введении в сплав Al(80)—Li(17) по 1 % Ga, Sn и In сплав приобретает высокую реакционную способность к воде, и скорость выделения водорода при 200 °С составляет 21 000 л/(м<sup>2</sup>·мин). Скорость выделения водорода при взаимодействии воды со сплавом Al(70)—Li(21)—Ga(3)—Sn(3)—In(3) при 200 °С составляет 32 000 л/(м<sup>2</sup>·мин). При увеличении содержания лития в сплаве до 24,5 %, а также добавок металлов активаторов до 5 % каждого (сплав состава: Al(60,5)—Li(24,5)—Ga(5)—Sn(5)—In(5)) скорость выделения водорода достигает 36 500 л/(м<sup>2</sup>·мин). При температурах 25–50 °С она равняется 5000–8000 л/(м<sup>2</sup>·мин). Обработка кинетических кривых взаимодействия алюминий-литиевых сплавов, активированных галлием, индием и оловом, с водой показала, что суммарная константа скорости при 25–50 °С равна  $k_i = 0,10–0,12 \text{ мин}^{-1}$ , а при 200 °С она возрастает до  $k_i = 4,38 \text{ мин}^{-1}$ . Индукционный период в данном случае длится лишь доли минуты (0,025–0,10 мин). Значение эффективной энергии активации реакции взаимодействия активированных металлов (алюминия и лития) оказалось равным 30,3 кДж/моль, что указывает на смешанный контроль скорости взаимодействия алюминия и лития с водой в условиях эксперимента.

Анализ реакционных свойств рассмотренных среднетемпературных ЭАВ сплавов показывает, что они представляют интерес для многих отраслей промышленности, науки и новой техники. Реакционная способность этих сплавов к воде зависит от природы металлов-активаторов и структуры образующихся сплавов. Знание закономерностей влияния структуры активированного сплава (алюминия, магния, бора, кремния) на реакционную способность имеет определяющее значение для прогнозирования свойств активированных металлов и их сплавов, а, следовательно, и для априорной разработки сплавов активированного алюминия с заранее заданными свойствами (для получения водорода высоких парамет-

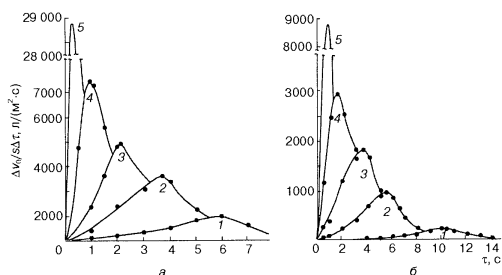


Рис. 6.32. Зависимость скорости выделения водорода при температурах 50–300 °С от длительности контакта с водой активированного алюминия марок АГОИМ и АМГТ [216]:  
1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300 °С

ров, металлического или металлизированного ракетного топлива, протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций, синтеза высокотемпературных электролитов на основе β-глинозема и др.).

Приведенные на рис. 6.21, 6.30–6.32 кинетические кривые взаимодействия с водой алюминия, активированного галлием, оловом и индием, а также другими металлами-активаторами, имеют вид, характерный для реакций, протекающих на поверхности твердых фаз — топомимических реакций [224]. При малой концентрации металлов-активаторов или при низких температурах скорость реакций в начале эксперимента мала, затем возрастает, проходит через максимум. С увеличением числа вводимых металлов-активаторов и их процентного содержания максимум на кривых скорости выделения водорода — время становится более резко выраженным и смещается в сторону меньшего времени.

**Высокотемпературные ЭАВ.** Кинетические кривые взаимодействия высокорреакционных сплавов АМГТ (1) и АГОИМ (2) с водой приведены на рис. 6.33 [267]. Из рисунка видно, что уже

при 300 °С максимальная скорость выделения водорода достигается за доли секунды. На рис. 6.33, а показана зависимость  $\lg \omega_{\max} - \lg t$  для исследованных составов активированного алюминия. Видно, что максимальные скорости взаимодействия алюминия с водой устанавливаются за сотые доли секунды. Так, активированный алюминий марки АМГТ взаимодействует с водой с выделением водорода со скоростью  $1 \cdot 10^6$  л/(м<sup>2</sup> · с) при 1397 °С за 0,0263 с.

Зависимость максимальной скорости выделения водорода от обратной температуры линейна (рис. 6.33, б).

Рассчитанная эффективная энергия активации оказалась равной 21,25 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости реакции алюминия с водой. Исследования также показали, что скорость взаимодействия алюминия с водой зависит от размера его частиц. Согласно данным рис. 6.34, при среднем диаметре частиц 6 мкм с 1 м<sup>2</sup> поверхности частиц в секунду выделяется 21 000 л водорода. Для частиц диаметром 2 мкм

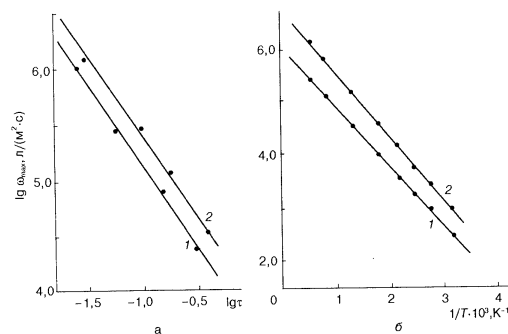


Рис. 6.33. Зависимости логарифмов максимальных скоростей выделения водорода от длительности контакта с водяным паром (а) и от обратной температуры (б)



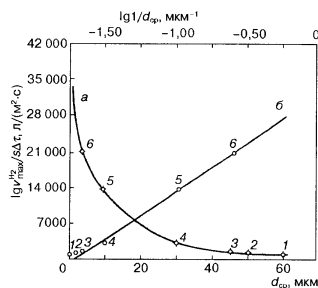


Рис. 6.34. Зависимость логарифма максимальной скорости выделения водорода от среднего диаметра частиц активированного алюминия при температуре 200 °С (а) и логарифмическая зависимость  $\lg 1/d_{cp}$  от  $\lg v_{max}^{H_2}$  (б): 1 — Al—Ga; 2 — Al—Ga—Sn; 3 — Al—Ga—In; 4 — Al—Ga—Ti; 5 — Al—Ga—Sn—In; 6 — Al—Ga—Sn—In—Ti

скорость выделения водорода достигает 35 000 л/(м<sup>2</sup>·с). Изменяя структуру активированного сплава, можно добиться еще больших скоростей выделения водорода.

По данным исследования, при введении добавок металлов-активаторов оптимального состава (обычно в виде эвтектики), выполняющих функцию модификаторов сплавов, структура последних становится мелкозернистой, пронизанной трещинами, а некоторые из них приобретают хрупкость.

Установлена зависимость максимальных скоростей выделения водорода от среднего диаметра кристаллитов при температуре 473 К. Наблюдается отчетливая зависимость между максимальной скоростью выделения водорода и средним диаметром кристаллита  $d_{cp}$ : чем меньше  $d_{cp}$  кристаллитов, тем больше скорость выделения водорода (рис. 6.34). Для достижения скоростей выделения водорода, превышающих 21 000 л/(м<sup>2</sup>·мин), при температуре 473 К размер кристаллов должен быть меньше 4 мкм (рис. 6.34, а). Обработка экспериментальных результа-

тов зависимости  $v_{max}^{H_2} - d_{cp}$  показала, что наблюдается полулогарифмическая зависимость максимальной скорости выделения водорода от  $d_{cp}$  кристаллита. Согласно данным рис. 6.34, б, зависимость  $v_{max}^{H_2} - 1/d_{cp}$  линейна и описывается уравнением

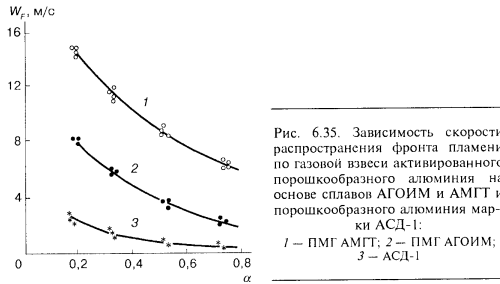
$$v_{max}^{H_2} = 31605 + 18252,5 \cdot 1/d_{cp}. \quad (6.102)$$

Из уравнения следует, что при среднем размере кристаллитов  $d_{cp}$  1,0 и 0,1 мкм максимальная скорость выделения водорода соответственно равна 31 605 и 49 857 л/(м<sup>2</sup>·мин). Если кристаллизацию алюминия провести в ультразвуковом поле или применить специальные добавки-активаторы, обладающие поверхностной активностью в системе твердое—жидкое, то можно в еще большей мере повысить активность металла активируемой матрицы.

Порошкообразный активированный алюминий марок АГОИМ и АМГТ обладает высокой реакционной способностью не только к воде, но и к кислороду воздуха. На рис. 6.35 приведены зависимости скорости распространения фронта пламени по газовой взвеси частиц активированного алюминия  $W_f$  от коэффициента избытка окислителя при давлении в рабочем участке камеры сгорания  $P_r$ , равном 0,1 МПа. Для сопоставления активности изучали скорость окисления (горения) и порошкообразного алюминия марки АСД-1. Установлено, что активированный алюминий марок АГОИМ и АМГТ взаимодействует с кислородом с гораздо большей скоростью, чем порошкообразный марки АСД-1. Скорость распространения фронта пламени по газовой взвеси частиц АСД-1 при  $P_r = 0,1$  МПа и  $a = 0,15$  составила 1,9 м/с, а для АГОИМ, полученного по той же технологии, что и АСД-1,  $W_f = 9,2$ , для АМГТ — 14,8 м/с. В работе [216] показано, что необычайно высокая скорость горения активированного алюминия обусловлена физико-химическими свойствами металлов-активаторов и алюминия. Приведенные данные свидетельствуют, что активированный алюминий может успешно использоваться для получения водорода из воды в оперативной водородной энергетике и оборонной технике. Детально способы активации алюминия, магния, бора, кремния для придания им высокой реакционной способности к воде рассмотрены в работах [154—157, 201—204, 207—216].

При отсутствии воды доступным источником водорода в полевых условиях является конверсия аммиака по реакции [225]

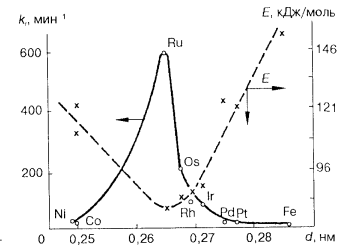




На рис. 6.36 приведена зависимость константы скорости разложения аммиака от межатомного расстояния в металлах VIII группы, которые были исследованы в качестве катализаторов. Максимальную скорость в конверсии аммиака имеет катализатор на основе рутения. Константы скорости  $k_1$  уменьшаются в ряду: Ru > Os > Rh > Ir > Ni > Co > Pt > Pd > Fe. Из данных рисунка также видно, что именно рутений обладает наименьшим значением энергии активации (79,9 кДж/моль  $\text{NH}_3$ ), что свидетельствует о кинетическом контроле реакции разложения аммиака на молекулярные водород и азот. Значения энергии активации для других металлов-катализаторов, особенно Fe, Co, Ni, значительно выше. Использование аммиака в полевых условиях очень рентабельно. Ведь в одном баллоне аммиака содержится количество водорода, которое эквивалентно 10 стандартным баллонам водорода при 150 атм.

9. Фотолиз воды с получением водорода и кислорода (солнечно-водородная энергетика). Энергия Солнца, достигающая поверхности Земли, составляет 8,075–8,370 Дж/(мин · см<sup>2</sup>), что соответствует примерно 2 кал/(мин · см<sup>2</sup>) или 0,14 Вт/см<sup>2</sup> [226]. Суммарное количество поступающей солнечной энергии —  $1,7 \times 10^{17}$  Вт. Площадь суши нашей планеты равна  $148,847 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>. Если выделить из этой площади только 1 % ( $1,488 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>) и приспособить его для улавливания солнечных лучей, например с помощью фотоэлектрохимических преобразователей [227–233]

с эффективностью 10 %, то можно получить  $2,08 \cdot 10^{14}$  Вт энергии. Мощность строящихся и эксплуатируемых АЭС обычно составляет 1,0 ГВт. Следовательно, энергетическая мощность солнечной энергии эквивалентна 100 000 АЭС. Поэтому проблеме преобразования солнечной энергии уделяется большое внимание. В течение 1990–1998 гг. ежегодный прирост установок солнечной энергетики составлял 15,9 % [64]. Теория фотоэлектрохимических преобразователей солнечных лучей приводится авторами работ [227–230]. При исследовании концепций солнечно-водородной энергетики используются два подхода: преобразование энергии Солнца — светового потока путем фотоэлектролиза воды в солнечных энергетических установках (СЭУ), обеспечивающих раздельное получение водорода и кислорода (рис. 6.37) и применение фотополупроводниковых элементов с получением электроэнергии с последующей ее конверсией в водород путем электролиза воды (рис. 6.38). В настоящее время для фотоэлектрохимии в качестве фотополупроводников представляет интерес система Ga—In—N, позволяющая достичь КПД примерно 34 % при напряжении холостого хода 0,77 В, токе короткого замыкания 18 мА/см<sup>2</sup>, факторе заполнения 74 % и мощности падающего излучения 1 кВт/м<sup>2</sup>. На фотоэлектрохимической установке мощностью 10 кВт, разработанной в Германии, получен очень низкий удельный расход электроэнергии, равный 3,84 кВт · ч/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, и эквивалентный расходу электроэнергии при получении водорода высокотемпературным электролизом воды (см. п. 6.2). Фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии с высокими технико-экономическими показателями разработаны в ИОНХ НАН Украины



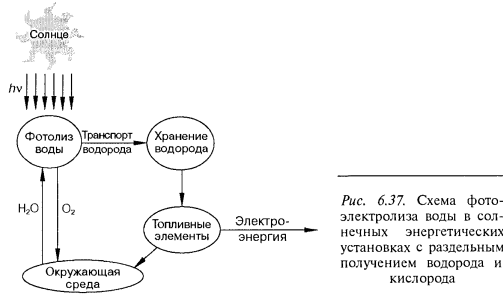


Рис. 6.37. Схема фотоэлектролиза воды в солнечных энергетических установках с разделением получением водорода и кислорода

[227, 228, 230—233]. Так, реальный КПД солнечных энергетических установок на основе  $CdTe-CdSe$  составляет примерно 24 % [227]. Наибольшее значение КПД наблюдается в области  $\Delta E = 1,5-1,7$  эВ. Фотоэлектрохимические преобразователи на основе монокристаллических  $GaAs$  и  $InP$  со специально модифицированной поверхностью имеют оптимальную ширину запрещенной зоны, высокий квантовый выход фототока (примерно 40–80 %) в широком спектральном диапазоне (350–980 нм) и КПД соответственно 23 [230] и 20 % [233].

Получают дальнейшее развитие исследования по фотоэлектрохимическому преобразованию солнечной энергии в электрическую в устройствах регенеративного типа, так называемых жидкостных окислительно-восстановительных (Ox-Red) солнечных батареях [227—235]. В качестве электродов в фотоэлектрохимических преобразователях (ФЭХП) используются полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{IV}$  (сульфиды, селениды, теллуриды —  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdTe$ ), твердые растворы на их основе ( $CdSe_{0,65}Te_{0,35}$ ), тройные соединения  $CuInS_2$  и  $CuInSe_2$ , фосфиды  $n-GaP$ , халькогениды тугоплавких металлов — молибдена и вольфрама ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $WSe_{2-x}$ ,  $W_2Mo_{1-x}Se_{2-x}$ ). Фотоэлектрохимический преобразователь состоит из двух электродов: освещаемого полупроводникового и противоэлектрода, в качестве которого используют инертные коррозионно-стойкие и легированные материалы (Pt,

$S$ ,  $Ti(Me,Me_2)$ ), а также полупроводниковые соединения. В качестве электродов ФЭХП широко используют  $GaAs$  в виде тонких моно- или поликристаллических пленок. Согласно прогнозам, для растущих потребностей полупроводниковой промышленности, оптических устройств, микроэлектроники и изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии только США на период 2000—2020 гг. понадобится 500—2000 т высокоочищенного галлия. Спрос в Японии на высокоочищенный галлий для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии неизмеримо выше.

Важнейшей проблемой жидкостных солнечных батарей является коррозия полупроводниковых электродов в водных растворах. Так, ФЭХП на основе системы  $n-GaAs|0,8K_2Se-0,1K_2Se_2-1M KOH|C$  является наиболее эффективным преобразователем солнечной энергии, однако срок (ее эксплуатации определяется коррозионными свойствами  $GaAs$  в водных растворах) поддается почти полностью при использовании в качестве электролита 1 M раствора  $K_2Se$  и полиселенидов на его основе

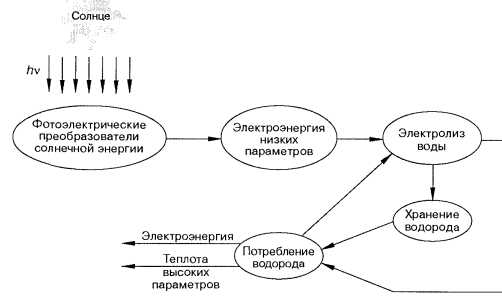


Рис. 6.38. Схема солнечной энергетической установки для получения электроэнергии с последующей ее конверсией в водород путем электролиза воды

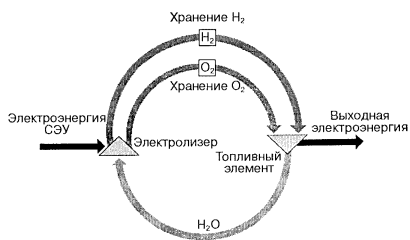


Рис. 6.39. Принцип энергетических и химических превращений в водородном цикле

( $K_2Se_2$ ,  $K_2Se_3$ ,  $K_2Se_4$ ). Поверхность электродов ФЭХП обрабатывают ионами некоторых металлов, например  $Ru^{3+}$ . КПД преобразователей на основе арсенида галлия достигает 15 % при мощности падающего света  $100 \text{ мВт/см}^2$ , фотонапряжение при разомкнутой цепи —  $0,78\text{--}0,81 \text{ В}$ , фототок короткого замыкания —  $24\text{--}26 \text{ мА/см}^2$ , фактор заполнения —  $0,65\text{--}0,75$ .

Солнечные элементы с перегордчатными электродами предложены для производства водорода [228—231, 234]. Для изготовления таких полупроводниковых электродов на подложки в виде трубок из нержавеющей стали, например X18H10T, электролизом наносят тонкие пленки из  $l\text{-CdSe}$ . Чтобы получить водород с приемлемыми выходами по энергии с помощью солнечных элементов требуется высокая интенсивность солнечного света. Для повышения последней используют концентраторы солнечных лучей, обеспечивающие высокую эффективность работы солнечных батарей.

Интенсивно развиваются и твердотельные преобразователи солнечной энергии на основе кремния, имеющие реальный КПД  $12\text{--}15 \%$ . Развиваемая мощность при  $i = 42 \text{ мА/см}^2$  составляет  $1,58 \text{ кВт/м}^2$ . Высокоэкономичны преобразователи солнечной энергии в рамках концепции «солнечных водородных плантаций», представляющих собой обширные площади в зонах с высоким уровнем солнечной радиации. В основном эти пло-

щади заняты солнечными кремниевыми батареями, энергия от которых идет на получение водорода путем электролиза воды. Схема «солнечной» энергетической установки, энергия которой используется для получения водорода и кислорода электролизом воды, приведена на рис. 6.39. Водород и кислород хранятся отдельно в специальных газгольдерах и используются для выработки электроэнергии в ночное время в топливных элементах или для получения теплоты при использовании водорода в качестве топлива (см. выше).

При среднем уровне солнечной радиации  $3200 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , КПД солнечной батареи 5 % и КПД электролиза 70 % производительность энергии  $1 \text{ м}^2$  поверхности солнечной батареи эквивалентна по величине энергии 7 кг нефти в год. Производство водорода с помощью солнечных батарей по [226] конкурентоспособно по сравнению с его получением с использованием атомной энергии. По [227], решение проблемы частичной замены ископаемых видов топлива в ближайшие 50—100 лет возможно лишь с использованием солнечных кремниевых батарей. Стоимость электрической энергии, получаемой на фотоэлектрехимических и фотоэлектрических преобразователях, непрерывно снижается. По данным [236], до 1973 г. стоимость монокристаллического кремния, необходимого для твердотельных фотоэлектрических преобразователей, была чрезвычайно высока и эквивалентна 100 тыс. дол. США за 1 кВт. За 10 лет стоимость электроэнергии, получаемой с помощью твердотельных кремниевых фотоэлектрических преобразователей, снизилась более чем в 100 раз. Были разработаны более дешевые методы получения монокристаллов кремния, обеспечившие снижение стоимости 1 кВт электроэнергии до 250 дол. США. Позже в качестве рабочих материалов для изготовления твердотельных батарей для космических кораблей и других устройств стали использовать высокочистый поликристаллический кремний. Для дальнейшего снижения стоимости установок в качестве электродов начали применять пленки аморфного кремния ( $p\text{-Si}$ ), а также пленки кремния с неоднородно легированным бором или фосфором приповерхностным слоем толщиной 1 мкм. Поэтому стоимость электроэнергии, получаемой с помощью кремниевых твердотельных преобразователей, снизилась и в настоящее время сопоставима со стоимостью энергии, вырабатываемой АЭС. При этом следует отметить, что ФЭХП на основе тонких пленок поликристаллического селенида кадмия в 8—10 раз дешевле, чем

твердотельные преобразователи на монокристаллическом кремнии [228, 229].

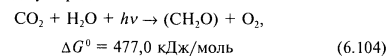
В настоящее время суммарная мощность СЭУ на основе фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии в мире составляет свыше 500 МВт. Из них 100 МВт приходится на страны Европы [232]. В большинстве случаев СЭУ представляют собой устройства для индивидуального электроснабжения жилых домов (75 %) в сельской местности, а твердотельные СЭУ используются для обеспечения электроэнергией космических аппаратов. В США, Германии, Японии, Мексике, Вьетнаме и Англии намечено довести суммарную мощность СЭУ, установленных на крышах домов, до 680 МВт. Только в одном американском штате Калифорния ежегодно вводится более 100 СЭУ. В Европе к 2010 г. предполагается установить СЭУ в 500 тыс. жилых домов. В целом страны Европейского союза и США объявили о разработанных программах создания миллиона СЭУ к 2010 г. [64]. В Японии к 2000 г. планировалось установить СЭУ на 70 тыс. крыш. В Китае расширение применения СЭУ и возобновляемых источников энергии должно заменить 1,23, а к 2010 г. — 4,67 млн т усл. т.

Проводятся исследования по разработке пленочных низко-вольтовых органических преобразователей солнечной энергии (ПСЭ) с КПД 25 % и высоковольтных ПСЭ с КПД 50 %, сочетаемых с электролизерами для получения водорода высоких параметров, передаваемого потребителю по трубопроводам.

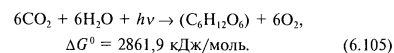
**10. Получение водорода с помощью биокаталитических систем.** Объемы производства биомассы под действием солнечного излучения по реакциям фотосинтеза огромны и в целом на Земле составляют  $(2-4) \cdot 10^{12}$  т углерода в год. По другим данным, суммарная продуктивность фотосинтеза составляет  $1,4 \cdot 10^{11}$  т/год. Основными производителями биомассы являются континентальные (6,25 · 10<sup>11</sup> т/год) и тропические леса (1,025 · 10<sup>12</sup> т/год), моря и океаны (5,3 · 10<sup>9</sup> т/год). На культивируемых землях производится  $1,4 \cdot 10^9$  т/год биомассы, что составляет 0,76 % общей биомассы Земли [237]. Эти данные не согласуются с данными работы [25], согласно которым сейчас в биосфере количество живого вещества (растения, живность) составляет  $10^{14}-10^{15}$  т.

Добыча органических ископаемых топлив (газ, нефть, уголь) составляет  $1,8 \cdot 10^9$  т/год или 0,045—0,09 % мирового ежегодного производства биомассы ( $(2-4) \cdot 10^{12}$  т углерода/год). Фотосинтез биомассы в природе протекает с КПД, равным 0,1—0,3 %.

что свидетельствует о его низкой эффективности. Процесс фотосинтеза состоит из множества весьма сложных реакций связывания диоксида углерода



с образованием простейшего «кирпичика» сложных биологических систем и растений:



Экспериментально доказано, что производительность фотосинтеза лимитируется не световыми потоками, а физиологическими факторами — влажностью, концентрацией углекислого газа, минеральных солей и др. Теоретически предел эффективности фотосинтеза может достигать 35 %. Экспериментально для хлореллы в оптимальных условиях культивирования энергетический КПД по фотосинтезу достигает 19 %. Следует отметить, что молекула  $\text{CO}_2$  термодинамически стабильна и кинетически инертна. Для вовлечения  $\text{CO}_2$  в реакции с компонентами растворов или другими ингредиентами необходима его предварительная активация. Процесс фиксации углерода из  $\text{CO}_2$  или азота из воздуха с помощью реакций фотосинтеза (под действием энергии солнечного света) при их кажущейся простоте в действительности протекает по сложному механизму. Ведь растению необходимо из разбавленного по диоксиду углерода воздуха, содержащего лишь 0,028—0,035 %  $\text{CO}_2$ , извлечь молекулы  $\text{CO}_2$ , адсорбировать их на поверхности листа, и под действием солнечного кванта энергии ( $h\nu$ ) и воды превратить в глюкозу, а затем в результате полимеризации — в целлюлозу. Реакция фиксации углерода состоит из множества последовательных стадий, суммарная реакция отвечает уравнению (6.105) образования глюкозы или целлюлозы и молекулярного кислорода.

Фотосинтез с фиксацией  $\text{CO}_2$  с окислением воды, выделением кислорода с образованием глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса (равной 2861,9 кДж/моль) и энтальпии. Поэтому лист растения даже в жаркий солнечный день всегда холодный. Образование глюкозы из исходных компонентов сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0 = -908,89$  кДж/моль) и энтальпии

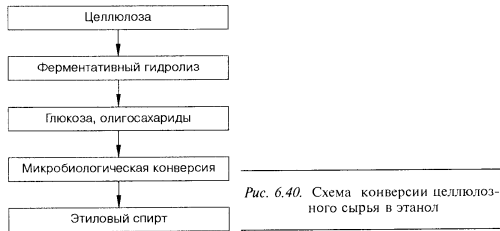
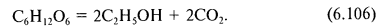


Рис. 6.40. Схема конверсии целлюлозного сырья в этанол

( $\Delta H^0 = -1268,05$  кДж/моль). Процесс фотосинтеза состоит из двух основных стадий: световой и темновой. Световая стадия осуществляется с огромной скоростью за время, близкое к  $10^{-12}$ – $10^{-8}$  с. За световой стадией следует последовательный ряд реакций с переносом электронов, образованием интермедиатов, которые вступают в реакции самопроизвольного превращения. Совокупность этих реакций образует темновую стадию. Реакции темновой стадии сильно зависят от температуры и лимитируют весь процесс фотосинтеза. Увеличивая длительность той или иной стадии можно ускорять или замедлять скорость роста биоты.

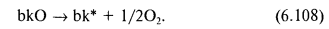
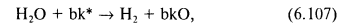
Основным биологическим материалом фотосинтеза, составляющим большую часть биомассы, является целлюлоза — продукт полимеризации глюкозы и олигосахаридов. Целлюлоза — основная составляющая древесины и многих растений, является малоэнергетичным топливом, поэтому представляют интерес способы ее конверсии в энергоемкие, транспортабельные и экологически чистые топлива. Схема конверсии целлюлозного сырья в этанол приведена на рис. 6.40. Микробиологический процесс конверсии целлюлозы можно представить уравнением



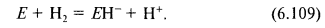
Коэффициент преобразования энергии в этой реакции (6.106) равен 98 %. При получении 20 % этанола его уже можно использовать в качестве горючего.

Кроме того, в биологических системах возможны ферментативные окислительно-восстановительные реакции с выделением

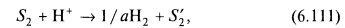
молекулярного водорода биокатализаторами (bk) в соответствии с уравнением



Биокатализаторы активируют выделение водорода гидрогеназами, являющимися терминальными ферментами в процессе образования молекулярного водорода микроорганизмами, которых насчитывается более 100. Известны и микроорганизмы, окисляющие молекулярный водород и за счет этой реакции обеспечивающие энергией метаболические процессы:



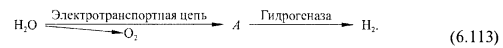
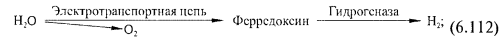
Водородокисляющие микроорганизмы используют свободную энергию также в реакции восстановления  $CO_2$ . Имобилизованные ферменты обладают активностью в выделении молекулярного водорода по схеме [237]



где  $S_1$  — дитионит натрия;  $S_2'$  и  $S_2$  — окисленная и восстановленная формы метилвиологена;  $a$  — число электронов, переносимых с донора  $S_1$  на метилвиологен.

Первая стадия — восстановление метилвиологена дитионитом натрия — протекает мгновенно. Вторая — выделение водорода — представляет собой ферментативный процесс, катализируемый гидрогеназой.

Интересный цикл исследований выполнен по созданию биофотолитических систем получения водорода и кислорода с использованием хлоропластов высших растений, ферредоксина, низкомолекулярных медиаторов (A) и бактериальных гидрогеназ [237], осуществляемых по схемам



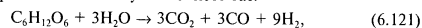






растениях [239–241]. Следует отметить, что развитие безотходных экологически чистых интегральных энерготехнологических центров на основе АВЭС позволит, с одной стороны, использовать в качестве органического топлива и сырья для получения водорода и продуктов питания только природный газ, с другой — в случае наступления дефицита природного газа и нефти, что прогнозируется многими учеными и экономистами, — можно разработать безотходную технологию получения водорода из каменного и бурого угля, торфа с полной утилизацией  $\text{CO}_2$  на фитотронах с производством продуктов питания и биомассы для метантенков, с полным исключением его выбросов в окружающую среду.

При получении водорода, метана и других энергоносителей с помощью биоэнергетических процессов можно использовать растения, утилизировать отходы сельскохозяйственного производства, древесину и отходы ее переработки. Из биомассы достаточно просто можно получить синтез-газ:



который является высокоэнергетическим топливом. Из синтез-газа по известным технологиям получают водород, метан, метанол, этанол и другие органические производные. Метанол и этанол можно использовать в качестве жидкого синтетического моторного топлива для тракторного парка и автомобильного транспорта сельскохозяйственных регионов. Можно специально выращивать сельскохозяйственные растения, которые имеют большую биомассу и дают пищевые продукты, например кукурузу, сорго. В литературе имеется много примеров использования биомассы в качестве энергетического сырья. Так, в 1999–2000 гг. появилось много публикаций об эффективности использования метанола, этанола и диметилового эфира в качестве моторных топлив, получаемых из сельскохозяйственного сырья. Считают, что эти органические соединения смогут заменить бензин и дизельное топливо в XXI в. в ряде регионов мира, например в Южной Америке.

Президент США Б. Клинтон в конце 1998 г. издал указ о замене угля, нефти, природного газа и урана экологически чистыми, возобновляемыми биоэнергоресурсами. Предполагают, что при трехкратном увеличении использования ресурсов биоэнергетики и биопродуктов выделение газов, создающих «парниковый эффект», будет ежегодно сокращаться на 100 млн т. Для развития биоэнергетики и других экологически чистых источников энергии в США объем бюджетного финансирования на 2000 г. составлял 242 млн дол. США.

### 6.3. Водород, уголь, торф и синтетический бензин

В настоящее время в мире 64 % энергии получают за счет сжигания ископаемого топлива — природного газа, нефти, каменного угля, сланцев, торфа. Предпочтение отдается природному газу и нефти, одновременно природный газ и нефть используют в химической промышленности для синтеза целой гаммы органических соединений. Из нефти получают топливо — бензин, солярку, керосин, а также смазочные масла. Переработка нефти в мире непрерывно растет (1978 г. — 3,084, 1998 г. — 3,429 млрд т). Наибольшие объемы переработки нефти приходятся на США (854 млн т), затем идут Япония (258), Германия (136) и Франция (92 млн т). Значительно снизили переработку нефти Россия и Украина. Россия в 1978 г. перерабатывала 419, в 1998 г. — 199 млн т, Украина соответственно 62 и 10,4 млн т. Согласно национальной энергетической программе Украины до 2010 г. и программе «Нефть и газ Украины, 1992–2010 гг.» ежегодная потребность нашего государства в нефти составляет 47 млн т, в нефтепродуктах — в 2000 и 2005 г. соответственно: в бензине — 9,8 и 9,9 млн т, в дизтопливе — 16,6 и 16,8 млн т, в смазочных материалах — по 916 тыс. т.

Главный потребитель продуктов нефтепереработки — современные транспортные средства: авиация, автомобили, тепловозы, корабли. Автотранспорт, «съедающий» половину получаемого топлива, до сих пор масштабно не переведен на альтернативные и экологически более чистые топлива (с использованием топливных элементов, аккумуляторов, природного газа, водорода, солнечных батарей и т. п.). Мировое производство автомобилей непрерывно увеличивается и в 1997 г. достигло почти 41 млн единиц, а количество эксплуатируемых — намного превысило 500 млн. Если учесть также общее число используемых самолетов, стационарных дизельных электростанций, морских и речных судов, то общую мощность двигателей внутреннего сгорания можно оценить примерно в 10 млрд кВт. Эта цифра в 3–4 раза превышает суммарную мощность электростанций мира и свидетельствует, что природных запасов нефти для обеспечения транспортных средств жидким топливом (бензином, соляркой, авиационным керосином) хватит на небольшой отрезок времени. Обычно ученые и экономисты прогнозируют исчерпание запасов нефти не более, чем через 10 [242], 30 [84] и 50 лет [243,

244]. Где же выход? Где найти источник жидкого топлива хотя бы на 500 лет? Таким источником могут стать синтетические моторные топлива и горючие газы, которые можно получать из значительно более богатых залежей каменного угля, торфа, сланцев и биомассы.

**Историческая справка.** Истории развития исследований и разработке технологий получения синтетических жидких и газообразных топлив из угля около 100 лет. Еще в начале XX в. из-за дефицита моторных топлив, вследствие слабой разведанности месторождений нефти, были проведены исследования по получению синтетических жидких топлив (СЖТ) из угля. В годы, предшествовавшие Второй мировой войне, в различных странах было построено и введено в эксплуатацию 15 заводов с проектной мощностью 1,1 млн т жидких топлив в год, из которых 9 работали в Германии. Максимальная мощность заводов СЖТ в Германии (I.G. Farbenindustrie, 1927—1945 гг.) в 1944 г. составила 600 тыс. т (процесс Фишера—Тропша). В годы войны для покрытия нужд армии в Германии производство СЖТ субсидировалось в объемах, соответствующих переработке более 1 млн т полукоксовых смол. В 1950—1955 гг. заводы по синтезу моторных топлив из углей были построены: в СССР (Новочеркасский завод синтетических продуктов), в ФРГ (завод моторных топлив в г. Бергкамен), в Южной Африке, Малайзии, ГДР, Китае, США.

В Южно-Африканской Республике (ЮАР) с 1957 по 1982 гг. были построены и эксплуатируются три очереди заводов фирмы «Сасол» по производству СЖТ. В 1972—1982 гг. фирмой «Сасол» сооружен комплекс «Сасол II» — «Сасол III» в Трансваале, который ежегодно перерабатывает 12—14 млн т углей и синтезирует 2 млн т моторных топлив. В основе технологий ЮАР лежит парокислородная газификация угля с получением оксида углерода и водорода, которые служат сырьем для последующего синтеза жидких продуктов по усовершенствованному процессу Фишера—Тропша (технологии второго поколения). Альтернативной технологии Фишера—Тропша может быть достаточно освоенный в промышленности процесс получения метанола, который хорошо зарекомендовал себя как топливо для автотранспорта в ряде стран Южной Америки.

Функционируют заводы по производству синтетических моторных топлив в Малайзии (фирма «Шелл»), Новой Зеландии (фирма «Мобил») и др. В США, ФРГ и Японии разрабатываются и осваиваются технологии и строятся заводы по переработке

от 250 до 6 000 т угля в сутки производительностью от 350 м<sup>3</sup> газообразного топлива до 3000 т синтетической нефти в сутки. Стоимость СЖТ из угля оценивается в пределах 200 дол. США/г [243], что ниже нынешних рыночных цен на жидкое топливо, поскольку цена сырой нефти в зависимости от политической и экономической ситуации в мире колеблется от 21 до 37 дол. США за баррель.

США с 1980 г. развивают энергетические программы, предусматривающие фундаментальные исследования в области разработки технологий получения СЖТ из угля, сланцев и биомассы, их освоение в промышленных масштабах. Объем финансирования исследований в области получения синтетических жидких топлив составляет от 88 до 100 млрд дол. США на 10 лет. ФРГ на развитие производств синтетических топлив из угля затратит 6,5 млрд марок ФРГ за 4 года.

Повышение мировых цен на энергоносители (газ, нефть, моторное топливо, конденсат) вызвало значительный интерес к строительству не только мощных комбинатов по получению СЖТ, но и небольших автономных установок, способных обеспечить моторным топливом предприятия, связанные с добычей, транспортировкой и обработкой твердого углеводородного сырья [245]. Такие предприятия кроме удовлетворения собственных нужд могут реализовывать топливо с целью получения прибыли.

Большой интерес к освоению технологий СЖТ обусловлен тем, что в противоположность природным запасам нефти и газа запасы ископаемого угля в мире весьма велики, поэтому именно синтетическому топливу из угля, сланцев и биомассы принадлежит будущее. Однако количество добываемого в Украине угля не обеспечивает потребности современного топливно-энергетического комплекса страны. Это обусловлено тем, что наше государство не имеет современных шахт, строительство которых требует значительных капиталовложений в течение ближайших 5—7 лет. Из-за отсталости угольной промышленности извлечь остро необходимый стране каменный уголь в нужных количествах невозможно. Украина также очень богата торфом. Торф — низкоэнергетическое топливо, но богатое органическими соединениями. Содержание углерода в нем составляет 59 %, поэтому торф может служить как топливом, так и сырьем для химической промышленности. Торф использовался в Украине и в России в период топливного кризиса 20—30 гг. XX в. (например, Шадринская ГРЭС). Однако уголь и торф можно также

использовать как для получения водорода — высокоэнергетического топлива, так и СЖТ. При огромных запасах каменного угля в Украине перспективно организовать получение в промышленных масштабах синтетического бензина и горючего газа из углей Донецкого [45], Львовского и Черновицкого угольных бассейнов. В институтах НАН Украины (Институт физической химии им. Л. Писаржевского, г. Киев, Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк), АН Белоруссии (Институт проблем использования природных ресурсов и экологии, АН России (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Институт горючих ископаемых, Институт химии углеродных материалов, Институт энергетических проблем химической физики) разработаны технологии синтеза бензина, смазочных масел, горючих газов и целой гаммы органических соединений из угля, горючих сланцев и торфа.

Как известно, Украина, обладая богатыми месторождениями каменного угля, торфа, сланцев, бедна нефтью и природным газом, т. е. основными современными энергетическими ресурсами. (По нашей гипотезе, недра Украины богаты глубоко залегающей нефтью и природным газом.) Вследствие большей технологичности нефти и природный газ более активно используются как для получения энергии, так и для химических производств. В силу импортной нефтяной и газовой зависимости «тьма» энергетического кризиса в Украине проявилась даже в период мягкой зимы 1999—2000 гг. Встал вопрос, «преодолеет ли Украина энергетический кризис?» [57]. Поэтому любые природные катаклизмы (необычно холодная зима, землетрясения или вооруженные конфликты в странах-экспортерах нефти и природного газа) могут поставить Украину на грань национальной катастрофы и принести невероятные страдания и лишения ее народу. Во избежание этого необходимо осваивать в промышленных масштабах технологии по переработке твердых топлив — каменного угля, торфа в синтетический бензин, синтез-газ, метан, этилен и др., проводить научно-исследовательские работы по разработке высокоэффективных технологий получения СЖТ из твердых горючих ископаемых. Последние отличаются между собой по содержанию углерода (антрацит содержит 96 % углерода, каменный уголь — 67—68, торф 55—60 %). Содержание кислорода и азота в каменном угле составляет 4,5—10 %, в торфе 34—39 %. Поэтому эффективность использования той или иной технологии синтеза жидких топлив зависит от природы твердого горючего ископаемого. Поскольку в твердых

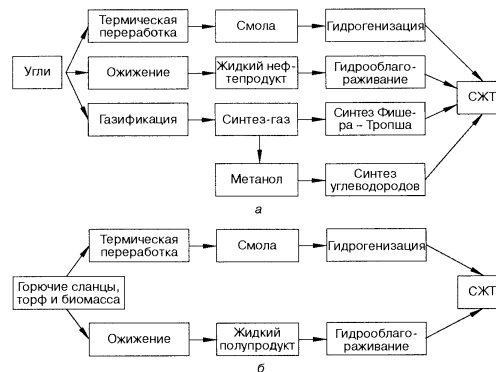
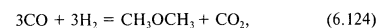
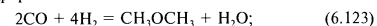


Рис. 6.43. Принципиальная схема получения синтетических жидких и газообразных топлив из угля (а), горючих сланцев, торфа и биомассы (б)

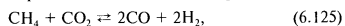
топливах содержание водорода (5—6 %) значительно меньше, чем в нефти, их ожижение заключается во введении в топливо водорода под действием катализаторов (никелевых, кобальтовых, платиновых и других на носителях различной природы), высоких температур и давлений [244—249]. Для переработки углей, сланцев и биомассы используют процессы термического разложения, ожижения, газификации и гидрогенизации под давлением (рис. 6.43) с получением жидких нефтепродуктов или продукта парофазного разложения угля — синтез-газа. Из синтез-газа получают метанол:



диметилвый эфир:



а также продукты синтеза Фишера—Тропша  $n[-CH_2-]$ , оксосинтеза и др. [246, 247]. В результате из синтез-газа и продуктов термического разложения углей получают жидкое и газообразное топливо, аммиак, различные углеводороды. Особый интерес для углехимических процессов представляют исследования реакции



используемой в атомно-водородной энергетике [247].

Процессы термической обработки угля используют для получения основных продуктов — кокса и полукокса, а также побочных жидких и газообразных продуктов. Оборудование для этого процесса простое. Для проведения многостадийных процессов ожигания углей и парофазной газификации горючих сланцев, торфа и биомассы используется специфическое сложное оборудование.

В целом объемы производства СЖТ путем прямого ожигания и газификации углей и других твердых топлив зависят от ситуации в мире на рынке нефти. Начиная с периода нефтяного кризиса 1973 г., во многих странах мира созданы национальные программы исследований по разработке эффективных технологий получения СЖТ из углей, горючих сланцев, торфа и биомассы и их освоению в промышленных масштабах. Повысился коммерческий интерес к организации крупномасштабного производства СЖТ. Немало из рассмотренных ниже процессов получения жидких СЖТ реализованы в развитых странах мира [246, 247]. Многие ученые, экономисты и политические деятели считают, что развитие фундаментальных исследований и инфраструктуры получения СЖТ, разнообразных химических продуктов из угля является важнейшей задачей государств, ощущающих дефицит природной нефти. К государствам с ограниченными ресурсами добываемой нефти, не покрывающей потребности промышленности, агрокомплекса и транспорта, относятся и Украина сейчас.

**Термическая переработка твердых топлив.** В основе термических способов переработки углей и сланцев лежит пиролиз, осуществляемый в реакторах или иных установках без доступа воздуха. В процессе пиролиза крупные молекулы твердого топлива расщепляются на низкомолекулярные фрагменты, процесс сопровождается конденсацией, деалкилированием, ароматизацией и др. Термическое разложение угля и сланцев проводят низко- и высокотемпературными методами. Низкотемператур-

ный пиролиз, называемый полукоксованием, осуществляют при 500—580 °С, высокотемпературный (коксование) — при 900—1050 °С. В процессе пиролиза в зависимости от температуры происходит трансформация органической части угля в жидкие или газообразные углеводороды. При низкотемпературном пиролизе угля получают искусственное жидкое и газообразное топливо, транспортабельное и более ценное, чем исходный уголь. Основными продуктами низкотемпературного пиролиза являются: полукокс (60—70 %), смола (10—20 %), газ полукоксования (8—20 %) и надсмольная вода (3—9 %). Смола служит сырьем для дальнейшей переработки в моторное топливо, растворители и различные органические соединения. Газ полукоксования после очистки используют в качестве беззольного и бездымного высокоэнергетического топлива, а также сырья для производства метанола, метана и других соединений. Полукокс содержит около 10 % летучих веществ, используется в качестве сырья для газификации и получения водорода, кокса, а также твердого топлива.

При высокотемпературном пиролизе угля без доступа воздуха и температуре 900—1050 °С получают кокс и коксовый газ. Кокс, обладающий 50 % пористостью и механической прочностью, применяют в металлургической промышленности. Коксовый газ имеет состав, %: 55—60 H<sub>2</sub>, 22—29 CH<sub>4</sub>, 5—7 CO, 4—5 C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, 2—3 N<sub>2</sub>, 1,5—2,0 CO<sub>2</sub>. После очистки коксового газа от летучих органических соединений, отделения коксовой смолы (4 % исходного сырья) и конденсации летучих ароматических углеводородов, используемых для органического синтеза и облагораживания моторных топлив, коксовый газ применяют в качестве высокоэнергетического топлива. Теплота сгорания коксового газа составляет примерно 20 МДж/м<sup>3</sup>. Из коксовой смолы получают моторные топлива, масла и другие органические соединения.

Для увеличения выхода органических летучих составляющих и снижения температуры пиролиза до 250—500 °С ожигание проводят в смеси угля, муравьиной кислоты и тетралина [248, 249]. При этом получают низкокипящие фракции ожигания углей, масла, асфальтены, преасфальтены и твердые остатки. С целью повышения выхода моторного топлива ожиганию подвергают угли, импрегнированные щелочами [250]. Исследования авторов работы [251] показали, что в системе уголь — MeOH температура пиролиза снижается до 220—250 °С, увеличивается расщепление связей —C—C— и —C—O—C—, подавляется рекомбинация радикалов и

стабилизируются ион-радикальные фрагменты, что приводит к увеличению выхода моторных топлив и масел.

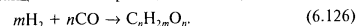
При термическом разложении торфа состав получаемых углеводородов зависит от условий термолитиза [252].

**Гидрогенизация твердых топлив.** Процесс гидрогенизации углей в зависимости от их природы (каменные, бурые) осуществляют в две или три стадии при непрерывном пропускании водорода через каталитическую систему. При давлении 70 МПа и температуре 400–450 °С. Катализатор системы представляет собой смесь оксидов и сульфатов железа с сульфитом натрия [244]. Верхний предел содержания углерода обычно составляет 82 %. Ожигание бурых углей в потоке водорода проводят при давлении 250–300 МПа и температуре 400–430 °С. В итоге получают бензиновую фракцию, смазочные масла и другие органические компоненты. Октановые числа бензинов, обычно равные 55–70 единицам, повышают путем дополнительной ароматизации. Для получения ароматических углеводородов масла средней фазы подвергают жидкостной гидрогенизации при давлении 500 атм и температуре 480–530 °С в присутствии специальных катализаторов. Степень ожигания органической фазы твердого угля равна 90–95 %, выход жидких продуктов — 60–65 %, газообразных — 24–30 %, потребление водорода — 75 %.

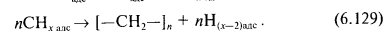
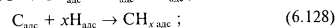
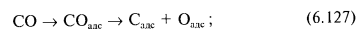
Моторное топливо образуется и при ожигании бурых углей в смеси растворителей, например тетраминметанола в присутствии железного катализатора и доноров водорода при 350–400 °С [253]. В настоящее время разработаны катализаторы, позволяющие ожигать угли при относительно низких давлениях (100–200 атм) и температурах (150–250 °С) с высоким выходом углеводородов (52–58 %). В итоге из твердого топлива получают СЖТ — бензин, дизельное и котельное топливо, смазочные масла, фенолы, ароматические углеводороды и др. Расчеты показывают, что синтетические бензины и смазочные масла из каменного угля в настоящее время дешевле бензина и масел из нефти.

**Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода** осуществляют по методу Фишера—Тропша, который был разработан в 1925–1926 гг., освоен промышленностью в 1936 г. и активно используется в наше время. Синтез осуществляют при относительно мягких условиях: давлении до 10–30 атм, температуре 170–240 °С в присутствии кобальтового, железо-медного или другого катализатора на базе переходных металлов VIII группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Состав

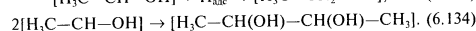
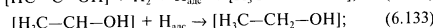
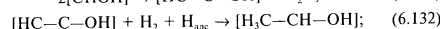
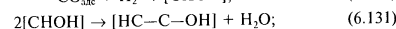
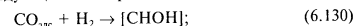
продуктов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> зависит от природы катализатора. Процесс может состоять из двух и большего числа стадий, включающих получение синтез-газа [254] и каталитическое превращение его в углеводороды [255]. Каталитические стадии образования углеводорода рассматривают как восстановительные реакции олигомеризации оксида углерода:



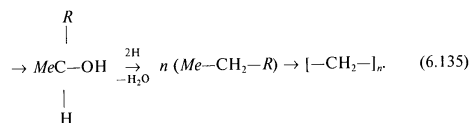
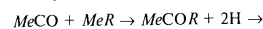
Различают три механизма реакций синтеза Фишера—Тропша: диссоциативный; полимеризационно-конденсационный; роста полимерной цепи [250]. В основе диссоциативного механизма лежит последовательная совокупность реакций с лимитирующей первой стадией:



При полимеризационно-конденсационном механизме рост углеводородной цепи осуществляется путем конденсации интермедиатов по следующей схеме реакций:



При механизме роста полимерной цепи адсорбированная на катализаторе молекула CO внедряется по связи Me—C между поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи:



В реальных процессах механизмы реакций олигомеризации более сложные и представляют собой комбинацию трех вышеприведенных механизмов.

Степень превращения СО и Н<sub>2</sub> в жидкое топливо составляет 60–70 %, общая степень превращения — 95 % [244]. При использовании таблетированного железо-медного катализатора синтез моторного топлива осуществляют в две стадии при давлении 2–3 МПа и температуре 230–240 °С степень превращения СО составляет 65–79 %, а производительность катализатора — 50–80 кг/(м<sup>3</sup> · ч), на второй — в реакторе с псевдоожиженным плавленным железным катализатором степень превращения СО достигает 90 %, производительность катализатора — 150 кг/(м<sup>3</sup> · ч). Выход бензинов на первой стадии 25, на второй — 55 %. Суммарный выход бензинов — 80 %. Кроме того, получают высококачественное дизельное топливо (15 %), тяжелое парафиновое масло и ценные высокоплавкие парафины. Высокие выходы жидких углеводородов (C<sub>5</sub>–C<sub>15</sub>) по синтезу Фишера–Тропша из СО и Н<sub>2</sub> получены при 230 °С на кобальт-диоксидных катализаторах [256]. Кобальтовые катализаторы считаются наиболее перспективными для синтеза углеводородов при давлении 0,1–2,0 МПа и температуре 120–130 °С. При этих условиях можно селективно получать линейные алканы C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Максимальный выход жидких топлив (углеводородов) составил 208,5 г из 1 нм<sup>3</sup> синтез-газа [255]. При повышении температуры до 260 °С растет скорость образования метана. Селективность синтеза Фишера–Тропша достигает 99 % при использовании газовой смеси СО, Н<sub>2</sub> с третьим компонентом (аммиак, диметиламин, пиперидин) и промотированных (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ВаО) плавненных железных катализаторов на основе магнетита [257].

Для получения 1 т бензина по методу Фишера–Тропша требуется 5–6,5 т усл. т. Поэтому наибольший вклад в себестоимость моторных топлив и других углеводородов вносит сырье (60 %). Авторы работы [244] считают, что рентабельность при переработке твердых горючих ископаемых в жидкие наблюдается при соотношении угля и нефти равном 1 : 10 — 1:14.

Учитывая наблюдаемые тенденции в росте цен на нефть на мировом рынке и ограниченные ее запасы, можно прогнозировать повышение экономической целесообразности превращения твердых топлив в жидкие уже в ближайшее время. При долгосрочном прогнозе становится ясно, что максимум через 30–50 лет альтернативы синтетическим моторным топливам уже не

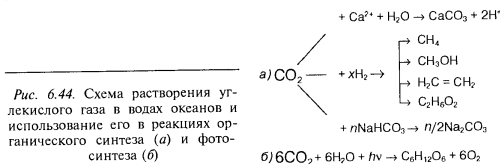


Рис. 6.44. Схема растворения углекислого газа в водах океанов и использование его в реакциях органического синтеза (а) и фотосинтеза (б)

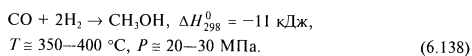
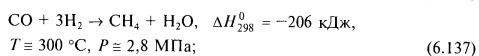
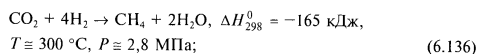
будет. СЖТ можно получать также из электролитического водорода и оксида углерода (например, продукта разложения известняка).

Экономическую целесообразность получения моторного топлива можно рассчитать по готовому продукту. Стоимость 1 т бензина составляет примерно 2,0 тыс. грн, а стоимость 6,5 т угля при отпускной цене 73–100 грн — 475–650 грн. Расходы на оплату рабочей силы и амортизацию оборудования составят 35 % стоимости готовой продукции или 700 грн. Следовательно, прибыль с 1 т бензина без оплаты налога на прибыль — 650–825 грн. При расчете прибыли не учтена стоимость смазочных масел, парафинов и других синтетических нефтепродуктов, получаемых в качестве побочных.

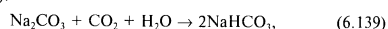
Метод Фишера–Тропша эффективен не только для получения СЖТ, но и целой гаммы углеводородов (этилена, пропилена, бутенов, α-олефинов, ароматических углеводородов, кислородсодержащих соединений и др.) в качестве сырья для нефтехимической промышленности [255]. Отсюда следует, что организация производства синтетического моторного топлива в Украине из твердого топлива представляет перспективу не только для экономически рентабельного бизнеса на базе СЖТ, но и обеспечения сырьем промышленности органического синтеза. Поэтому необходимо расширение фундаментальных исследований для разработки технологий и процессов получения СЖТ третьего поколения и сырья для нефтехимической промышленности [258].

Схема растворения углекислого газа в водах океанов и использования СО<sub>2</sub> в промышленности в реакциях органического синтеза метана (СН<sub>4</sub>), метанола (СН<sub>3</sub>ОН), этилена (Н<sub>2</sub>С = СН<sub>2</sub>), этанола (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН), этиленгликоля (С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>2</sub>) и др., приведена на рис. 6.44.

Синтез метана и метанола из Н<sub>2</sub>, СО<sub>2</sub> и СО осуществляют по реакциям при давлении 2,8–20–30 МПа:



Реакции (6.136) и (6.137) осуществляют на никель-алюминиевом, реакцию (6.138) — на цинк-хромовом катализаторе. Метан и метанол производятся в больших масштабах. Для связывания  $\text{CO}_2$  в технологических процессах используют карбонат натрия (калия):



получая при этом коммерческий гидрокарбонат натрия (калия).  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  широко используют также при синтезе моторного топлива.

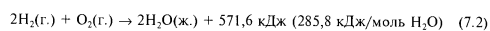
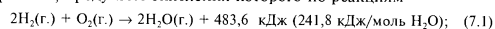
В рассмотренных процессах получения синтетического топлива одним из реагентов был водород, способный также выполнять функции энергоносителя, поэтому необходимо активно развивать такие альтернативные технологии получения энергии. Водород по энергоёмкости превосходит все соединения, которые могут служить в качестве топлива: в 2,6 раза — природный газ, в 3,3 раза — жидкие углеводороды нефти, в 5 раз — каменный уголь, в 6,6 раза — метанол, в 8,5 раза — целлюлозу и др.

## РАЗДЕЛ

## 7

ВОДОРОД  
КАК УНИВЕРСАЛЬНОЕ  
ТОПЛИВО И РЕАГЕНТ

Водород — единственное экологически чистое топливо и реагент, продуктом окисления которого по реакциям



является водяной пар или жидкая вода. Процесс горения водорода не сопровождается выбросом примесей, характерных для сжигания углеводородного топлива (производных нефти) и каменных углей, как описано выше. Единственной примесью, образующейся в ничтожных концентрациях, является оксид азота (из воздуха), поглощаемый парами воды. Молекулярный водород обладает высокой энергоёмкостью (125 МДж/кг), более чем в 3 раза превышающей энергоёмкость 1 кг высококачественного бензина (40,1 МДж/кг). При сгорании 1 т водорода выделяется количество теплоты, эквивалентное теплоте сгорания 3,5 т углеводородного топлива. В энергетическом плане водород обладает универсальными свойствами: он восстановитель, энергоноситель и топливо. В больших масштабах водород используется в производстве аммиака, при глубокой переработке нефти, производстве высокооктанового моторного топлива, получении СЖТ, при газификации угля и торфа, синтезе метанола и различных органических соединений, а также при получении электроэнергии окислением его в топливных элементах. В заметных объёмах жидкий водород применяют в качестве ракетного топлива, в малых — в наукоемких малотоннажных отраслях промышленности и науки: электронной, спецметаллургии тантала, вольфрама, ниобия и других металлов высокой степени чистоты, а также в пищевой промышленности.

Производство водорода в мире составляло, млн т: в 1990 г. — 60, в 1995 г. — 72, в 2000 г. — 83. Потребность в высокоэнергетическом и экологически чистом топливе привела к



Рис. 7.1. Направления развития водородной энергетики

возникновению водородной энергетики (ВЭ). Активно проводил исследования в области водородной энергетики лидер этого направления в СССР академик В.А. Лёгасов [101, 259, 260]. Водородная энергетика развивается в различных направлениях. В настоящее время (рис. 7.1) можно выделить два: стратегическая долгосрочная ВЭ и тактическая оперативная ВЭ. В основе стратегической лежат высокопроизводительные процессы и методы многоотоннажного производства водорода, широкомасштабного его использования в промышленности, авиации, автомобильном транспорте, в основе тактической — использование свойств водорода в спечустановках, для решения бытовых задач.

Представленная на рис. 7.2 схема водородной энергетической системы включает инфраструктуры производства водорода, его хранения и потребления, которые связаны между собой водородотранспортными магистралями. Как показано в работах [170, 261], транспорт энергии водородотрубопроводами эффективнее, чем передача электроэнергии, сжатого воздуха, горячей воды и пара (540 °С) и даже конверсионного газа. Пропускная способность трубопровода водорода на расстояние  $L = 1000$  км составляет  $12,8 \text{ ГВт/м}^2$ , конверсионного газа при  $L =$



Рис. 7.2. Схема водородной энергетической системы производства, хранения и потребления водорода

$= 200$  км —  $1,35$ , горячей воды при  $L = 30$  км —  $0,28$ , а технологического пара при  $L = 20$  км —  $0,11 \text{ ГВт/м}^2$ . Потребителями водорода могут быть электростанции, транспорт, промышленность и коммунально-бытовой сектор, а также авиация и космическая техника.

Сравнение основных показателей работы различных современных генераторов энергии и стоимости их строительства, представленных в табл. 7.1, приводит к однозначному выводу о возможности получения существенных преимуществ при производстве электроэнергии на парогазовых, газотурбинных установках и атомно-

Таблица 7.1

Сравнение основных параметров различных способов производства электроэнергии

Параметр	Тип станции					
	ПГУ	ГТУ	ТЭС	АЭС	АВЭС	ТЭ
КПД, %	50—65	44—65	25—37	30—35	50—65	>70
Стоимость 1 кВт установленной мощности, дол. США	600—1000	1100—1600	1000—1700	2000—3000	1000—1500	800—1000
Сброс $\text{CO}_2$ при равной мощности, %	50	75	100	0	0	0
Радиоактивное загрязнение, %	1—2	1—2	100	1	1	0

Примечание. ПГУ — парогазовые установки; ГТУ — газотурбинные установки; ТЭС — тепловые электростанции; АЭС — атомные электростанции; АВЭС — атомно-водородные электростанции; ТЭ — топливные элементы.



водородных электростанциях. Средняя тепловая эффективность (КПД) ТЭС на природном газе в Украине, как и в России, составляет 25–30 % [264]. Низкий КПД ТЭС обусловлен использованием паровых турбин, которые в основном выработали свой расчетный ресурс. Тепловая эффективность ТЭС в США — 35 %, в Англии — 38, в Японии — 41 % [264]. Для повышения КПД ТЭС необходимо паровые турбины заменить парогазовыми установками (ПГУ). В современных ПГУ помимо высокого КПД на газовой турбине общий КПД системы может быть дополнительно увеличен до 52–54 и даже 70 % за счет утилизации в паровом котле энергии вышедшего после турбины газового потока. Для создания современных ПГУ—ТЭЦ (парогазовые установки на теплоэлектроцентралях) России необходимо вложить в оборудование 55–70 млрд дол. США. В этом случае производство электроэнергии возрастает с 260 до 416 млрд кВт·ч, причем на лучших ГТУ—ТЭЦ можно будет получать электроэнергию с КПД 77 % и вдвое дешевле, чем на современных ТЭС [264].

Новые конструкционные жаропрочные материалы, созданные в последние годы в исследовательских лабораториях мира на основе так называемой вязкой керамики и новых металлических сплавов (например, на основе модифицированного хастелоя, никельмарганцевых сталей или сплавов хрома), позволяют на 100–500 °С повысить температуру на лопатках турбин, что дополнительно увеличивает КПД парогазовых турбин [66]. Установлено, что при повышении рабочих температур газа ГТУ (с 1100 до 1600 °С) и давления в цикле (с 15 до 45) КПД возрастает с 33 до 44 %. Применение промежуточного охлаждения воздуха при сжатии, промежуточного нагрева газа при расширении, а также регенерации теплоты обеспечивает повышение КПД ГТУ с 44 до 56 %. Если же постепенно усложнить паровой цикл ГТУ путем регенерации теплоты выхлопа, введения части пара в тракт турбины, то можно достичь КПД 65 %. При комбинировании газовых турбин с высоко- и среднетемпературными электрохимическими генераторами энергии, так называемыми топливными элементами (ТЭ), в таких установках достигается электрический КПД 65–75 % [66, 262, 263]. Сами ТЭ имеют достаточно высокий КПД, равный 70–80 %.

На современных ТЭС в США паротурбинные установки сочетаются с газотурбинными и эксплуатируются ТЭС с КПД не ниже 60 % и коэффициентом использования оборудования

(КИО) не ниже 70 %. Заслуживает внимания разработанная машиностроителями НПО Машпроект (г. Николаев, Украина) и Рыбинского моторного завода (Россия) высокоэкономичная современная ГТУ мощностью 110 МВт с ротором диаметром около 2 м, обеспечивающая КПД 62 %. Для увеличения эффективности получения энергии в передовых странах создаются комбинированные или парогазовые установки с КПД 58–60 %. КИО на энергетических производствах Украины составляет 35–37, в России — 45 %, т. е. также относительно низкий. И это при огромной стоимости мощных электростанций, строительство которых обходится от 0,6 до 2,0 млрд дол. США за 1 ГВт [264]. В Японской энергетической компании ТЕПКО коэффициент использования оборудования достигает 84 %.

При замене паровых турбин на ТЭС парогазовыми установками по [264] можно увеличить КПД с 32–34 до 52–54 % и почти вдвое — производство энергии. Очевидно, что повышение КПД напрямую связано с экологией: чем выше КПД — тем меньше потери теплоты в окружающую среду и меньше выбросы в атмосферу. При сжигании природного газа в воздухе минимизируется загрязнение окружающей среды продуктами сгорания, так как в атмосферу попадают только CO<sub>2</sub>, частично CO и NO, при полном отсутствии оксидов серы. Поэтому с точки зрения экологической чистоты газовая энергетика перспективна и конкурентоспособна при наличии освоенных собственных месторождений природного газа. В России электроэнергия, производимая на АЭС, на 30 % дешевле электроэнергии ТЭС на природном газе [38]. При этом надо иметь в виду, что большинство ТЭС РАО «ЕЭС» используют природный газ, внутренняя цена которого в 5–6 раз ниже мировой. Для Украины, закупавшей природный газ по мировым ценам и даже выше мировых, экономическая рентабельность газовой энергетики сомнительна. Сегодня уже ясно, что газовой энергетике в Украине будет принадлежать будущее только при освоении собственных месторождений природного газа и метана угленосных бассейнов. Используя запасы угля месторождений Украины, упорядочив угледобычу, обеспечив ее конкурентоспособность, можно реализовать процессы атомно-водородной энергетики путем создания энергосберегающих технологий и преобразования некоторых АЭС в АВЭС с замкнутым по CO<sub>2</sub> биологическим циклом. Именно АВЭС позволяют создавать безотходные энерготехнологические центры и повышать рентабельность как производства электроэнергии, так и теплоты [261]. Только в случае

АВЭС, предусматривающей утилизацию  $\text{CO}_2$  с получением биомассы и продуктов питания (см. разд. 6, п. 6.1), можно повысить рентабельность производства электроэнергии и теплоты и при использовании дорогого импортного природного газа. Большие перспективы имеют АВЭС, использующие в качестве углеводородного сырья каменные и бурые угли, обладающие отлаженной системой автоматизации технологических процессов и утилизации  $\text{CO}_2$  в биотехнологических циклах, а водорода — в наукоемких технологиях водородной энергетики.

Концепцию водородной энергетики сформулировали в кризисные в энергетическом и отчасти экологическом плане 70-е годы прошлого века, когда стало ясно, что органическое топливо — конечно, а для сохранения жизни на Земле необходимо бережно относиться к сфере обитания — уменьшить выбросы в атмосферу. Для замены органического топлива (природного газа, нефти и угля) и был предложен водород. Энергетическая система, основанная на использовании альтернативного экологически чистого водорода в качестве топлива в промышленности, транспорте и жилищно-коммунальном хозяйстве, получила название водородной энергетики.

Водородная энергетическая система (рис. 7.3) имеет развитую инфраструктуру производства водорода, его хранения и потребления [262]. Водород в больших объемах, достигающих сотни миллионов тонн, используется, как отмечалось выше, в топливно-энергетических и химических комплексах нефте- и углепереработки, при синтезе аммиака, во многих процессах химии и металлургии. Водород может найти более широкое применение в качестве топлива — на электростанциях, в авиации и космонавтике, транспорте, в промышленности и коммунальном хозяйстве, в качестве теплоносителя в энергетических циклах, и восстановителя — в металлургической промышленности, и особенно в виде реагента, при ожигении твердого ископаемого топлива с целью получения синтетических жидких моторных топлив и смазочных масел (см. разд. 6) и др. [201—205, 254, 265, 266]. Водород во все возрастающем объеме используется в электрохимических генераторах тока мощностью 0,1—2,0 МВт [105, 200]. Транспортируют водород по водородопроводам или криоавтотранспортом, хранят — в газгольдерах под давлением, в виде жидкого водорода в хранилищах с криогенными пробками, а также в гидридных аккумуляторах. Перспективно хранение водорода в подводных или подземных хранилищах (рис. 7.4, а, б)

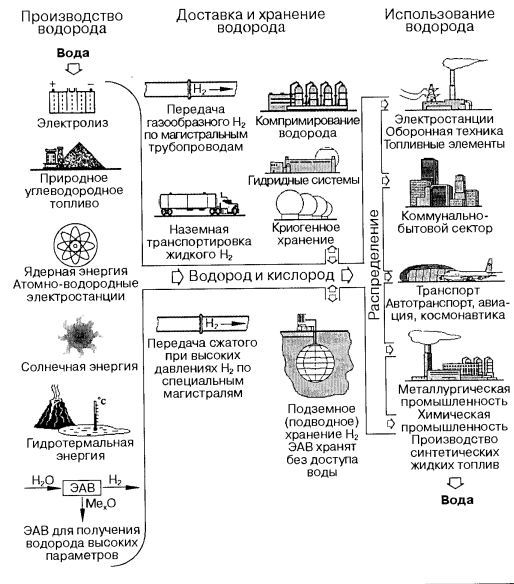


Рис. 7.3. Инфраструктура водородной энергетики

с гидростатической компенсацией давления газа. В качестве подземного хранилища водорода могут быть использованы выработанные месторождения природного газа или нефти (рис. 7.4, а, з). Стоимость сооружения подземных и подводных газохранилищ составляет 0,1—0,3 дол. США на 1 кВт электроэнергии. Окупаемость затрат — 3—4 мес.

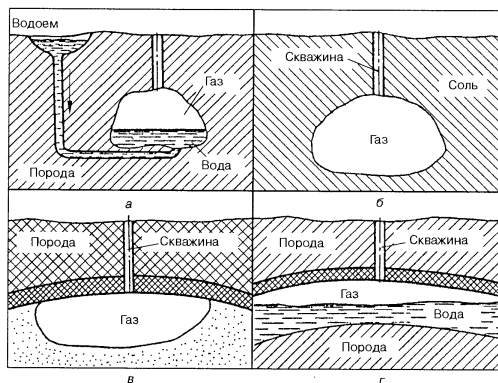
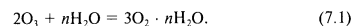


Рис. 7.4. Возможные виды подземных и подводных хранилищ сжатого водорода

Водородная энергетика представляет собой устойчивую энергосистему, не зависящую от выбора первоисточника энергии (вода, природный газ, атомно-водородные процессы). Эта система является мобильной, возобновляемой и многоцелевой. Особенно перспективно в водородной энергетике для получения больших объемов чистого водорода применение высокотемпературного электролиза паров воды с использованием бросовой теплоты АЭС и АВЭС, а для тактических целей и оперативного получения водорода высоких параметров — энергоаккумулирующих веществ (см. разд. 6).

**Авиация и космическая техника.** Потребность в органическом топливе для транспортной авиации в настоящее время сравнялась с затратами топлива в автомобильном транспорте. В связи с экологическими проблемами все шире исследуется возможность использования жидкого водорода в качестве топлива в авиации, а также в сочетании с жидким кислородом в ракетной

технике (Спейс Шатл, США; Н-1, Япония и др.), космонавтике для космических кораблей «Аполлон», «Энергия» и других гигантских ракет и космических систем многократного использования (Х-33, RLW, США; ТУ 2000, Россия), способных доставлять на околоземную орбиту большой полезный груз и обеспечивать возможность межпланетных полетов. Часто водород и кислород, получаемые электролизом на космических кораблях, используют в качестве топлива для коррекции орбиты полета. Сжигание органического топлива авиацией приводит к колоссальным выбросам в окружающую среду оксидов углерода (СО, СО<sub>2</sub>), азота (NO, NO<sub>2</sub>) и разрушению озонового слоя верхней границы тропосферы. Применение водорода в авиации и космических аппаратах исключает выделение в атмосферу СО, СО<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> в сотни и тысячи раз. Возмущающее влияние полетов на озоновый слой сохраняется, так как большие количества горячих паров воды вызывают смещение равновесия реакции диспропорционирования озона в сторону образования молекулярного кислорода:



Эта реакция является экзотермической и в присутствии третьего компонента протекает самопроизвольно. Гидратация же молекулярного кислорода при  $t > 0^\circ\text{C}$  усиливает смещение равновесия реакции вправо.

Жидкий водород обладает неоспоримыми преимуществами в качестве топлива для авиации и космонавтики: высокая энергоемкость, малая молекулярная масса, высокая жидкотекучесть, приемлемая вязкость, способность испаряться в камере сгорания, высокие характеристики горения, полнота сгорания, возможность хранения жидкого водорода на космодроме, в аэропорту, в баках ракетноносителя и самолета, отсутствие вредных выбросов. К числу достоинств жидкого водорода как топлива следует отнести его высокую массовую теплотворную способность, которая в 2,8–3,0 раза превышает теплотворную способность керосина. Отсюда выигрыш в удельном расходе топлива при использовании сверхзвуковых двигателей на водороде. В смеси с кислородом и воздухом водород имеет широкие пределы воспламенения. Горение водорода в реактивных жидкостных и газотурбинных двигателях протекает без образования нагара в камере сгорания. Малая энергия, необходимая для воспламенения водорода в присутствии окислителя (кислород, воздух), способствует легкому управлению запуском реактивного двига-



Рис. 7.5. Относительные характеристики сверхзвуковых двухцилиндровых двигателей на керосине (а) и водороде (б) [266]

теля на различных высотах и при различных внешних температурах. Высокая энергоёмкость водорода позволяет на 2/3 уменьшить потребный запас топлива на борту и, следовательно, снизить взлётную массу самолета, что, в свою очередь, приводит к уменьшению размеров и массы двигателей, размеров крыла и самолета в целом. В 30 раз большая, чем у керосина теплопоглощающая способность жидкого водорода позволяет применять его в системах охлаждения элементов двигателя и самолета в целом [266].

Сравнительный анализ обычного транспортного самолета на 400 пассажиров при дальности полета 10 000 км и сверхзвукового — для перевозки 234 пассажиров при дальности 7800 км на водороде и керосине показал, что использование водорода в качестве топлива позволяет получить выигрыш в запасе топлива до 64–75 %, в массе самолета — до 25–51 % и в тяге двигателя — до 12–49 %. Если обычный самолет приспособить к использованию в качестве топлива водорода (вместо керосина), то для дозвукового самолета дальность полета будет увеличена в 2,0–2,1 раза, а для сверхзвукового — в 1,6–1,7 раза. На рис. 7.5 приведены относительные характеристики сверхзвуковых двухцилиндровых двигателей на керосине и водороде в условиях сверхзвукового полета ( $H = 18$  км, число Маха  $M = 2,2$ ) при  $T_t = 1600$  К,  $m = 1,5$ – $1,8$ ,  $k = 13$ – $16$  ( $T_t$  — температура газа перед турбиной;  $k$  — степень повышения давления в компрессоре). Видно, что водородный двигатель обеспечивает в 1,5 раза большую тягу бесфорсажного режима, что улучшает экономичность на форсажных режимах полета.

Достигнуты результаты и по использованию жидкого топлива в новых разработках пассажирских дозвуковых и сверхзвуковых самолетов. В апреле 1988 г. в СССР был осуществлен демонстрационный полет пассажирского самолета Ту-155 на жидком водороде [266]. В Германии с 1990 г. ведутся работы по созданию пассажирского аэробуса с двигателями на таком топливе. Космические программы НАСА широко используют в качестве топлива для космических летательных аппаратов жидкий водород или его смесь с твердым.

**Автотранспорт.** Исследования по применению водорода в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) проводятся с середины XX в. ДВС на водородном топливе использовались для дирижаблей «Цепелин» в 1928 г. при перелете через Средиземное море [201]. Во время блокады Ленинграда в период Великой Отечественной войны около 600 автомобилей работало на водородном топливе. В 1942 г. в московской службе ПВО 300 ДВС работало на водородном горючем. Источником служил водород из отработавших свой срок заградительных аэростатов. История развития исследований по применению водорода в ДВС рассмотрена авторами работ [108, 201, 202, 267]. Конструкционные особенности бензиновых двигателей, токсичность отработанных газов которых зависит от состава бензиновоздушной смеси с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha = 0,7$ – $1,4$ , не позволяют создавать условия сгорания топлива, обеспечивающие экологическую чистоту отработанных газов. Поэтому многие исследователи стремятся найти экологически чистое топливо. Таким является водород. Как топливо для ДВС он обладает рядом особенностей по сравнению с бензином и другими углеводородными топливами. В табл. 7.2 приведены физико-химические свойства водорода в сопоставлении с бензином [204, 268]. Как видно, для водорода характерны широкие концентрационные пределы и низкая энергия воспламенения, высокая скорость горения и распространения пламени. Эти свойства водорода позволяют по-новому организовать рабочий процесс ДВС на водороде [269]. Широкий интервал воспламеняемости водорода в смеси с воздухом и кислородом дает возможность осуществлять качественное регулирование и управление процессом горения. Водород может быть использован как топливо для ДВС в газообразном и жидком состоянии, а также будучи связанным в легко поддающиеся обратной диссоциации гидридные соединения, например  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{TiFeH}_{1,5}$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,  $\text{MnNi}_3\text{H}_6$ ,  $\text{VH}_2$ ,  $\text{VNbH}_3$ , используемые в водородных аккумуляторах.

Таблица 7.2

Физико-химические параметры топлив на основе водорода и бензина

Параметр	Водородное топливо	Бензин
Энергия воспламенения, МДж	0,02	0,25
Расстояние гашения, см	0,06	>0,25
Температура воспламенения, °С	585	440
Предел воспламенения, об. доля, %	4,7—74,2	0,59—7,1
Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	0,63	0,08
Скорость распространения фронта пламени, см/с	270	30
Низшая теплотворная способность		
кДж/кг	$1,21 \cdot 10^5$	$4,44 \cdot 10^4$
кДж/моль	$1,078 \cdot 10^4$	—
Стехиометрическое количество воздуха на 1 кг топлива		
кДж/кг	34,2	14,5
кДж/моль	2,38	—
Теплотворная способность горючей смеси при $\alpha = 1$ в смеси с воздухом, кДж/м <sup>3</sup>	$3,19 \cdot 10^3$	$3,71 \cdot 10^3$
кислородом, кДж/кг	$1,34 \cdot 10^4$	—

При исследовании работы ДВС на водороде с переменной степенью сжатия установлена работоспособность во всем диапазоне рабочих нагрузок при высокой эффективной мощности. Индикаторный КПД ДВС на водороде составлял 37,5—43 %, по данным работ [270, 271] — 41—52 % и превышал таковой ДВС на бензине (32—46 %) при тех же рабочих параметрах (число оборотов двигателя, индикаторное давление, избыток воздуха). Исследованы детонационная стойкость водородно-воздушных смесей различного состава и зависимость ее от степени сжатия. Установлено, что скорость распространения ударной волны для водородно-воздушной смеси с  $n = 1,3$  составляет 680 м/с. Это значение значительно ниже скорости ударной волны при детонации, оцениваемой величиной 2—4 км/с. Процесс горения водорода в ДВС, протекающий со скоростью распространения фронта пламени 200—300 м/с, свидетельствует о бездетонационном сгорании водорода [205]. При сгорании в ДВС водород образует пары воды и лишь некоторое количество оксидов азота. Оксиды серы и углерода отсутствуют. Поэтому применением

водорода в качестве топлива для ДВС существенно облегчают проблему токсичности отработанных газов.

Большой цикл исследований выполнен по использованию гидридных аккумуляторов в качестве источника водорода в конвертированных на водородное топливо двигателях автомобилей [204, 205, 272]. Такое предложение в 1970 г. выдвинул Мейджер [273]. В результате установлена высокая эффективность введения водорода в качестве добавки к автомобильным топливам. Установлено, что добавка 5—15 мас. % водорода от расхода бензина позволяет снизить концентрацию CO, NO и углеводородов в отработанных газах автотранспорта, уменьшить расход бензина на 20—30 %.

Интересные результаты получены при использовании водорода в качестве топлива для дизеля. Оказалось, что при добавке 4,3—5,3 % водорода к дизельному топливу расход топлива уменьшается на 15—20 % по всей нагрузочной характеристике. Снижаются также выбросы оксидов азота, оксида углерода, углеводородов, особенно канцерогенного 3,4-бензпирена, свободных радикалов, а также сажи (на 30 %).

В настоящее время актуальными проблемами являются повышение топливной экономичности ДВС без снижения эксплуатационных характеристик, уменьшение токсичности отработанных газов и поиск новых видов топлив и энергии. В качестве источников энергии в перспективных и опытных образцах автомобилей некоторые фирмы (в частности Volvo, Honda, BMW, Toyota, Renault) пытаются использовать топливные элементы на водороде, а также гальванические аккумуляторы [200, 274, 275], фотопреобразователи солнечной энергии в электрическую [276] и др.

**Промышленность.** Водород в настоящее время находит широкое применение как реагент в химической, нефтехимической и пищевой промышленности, металлургии, микроэлектронике. Примерно 95 % водорода используется в качестве реагента в химической и нефтехимической промышленности, в том числе, %: производство аммиака — 52, риформинг и крекинг нефти, гидроочистка моторных топлив — 38, производство метанола — 6, производство соляной и азотной кислот, синтетического каучука, полимеров, гидрогенизация жиров, изготовление СЖТ гидрогенизацией углей и др. — 4. Объем водорода, используемого в химической и нефтехимической промышленности мира в 1971, 1980 и 1990 г., соответственно составлял  $7,68 \cdot 10^{10}$ ,  $1,58 \cdot 10^{10}$

и  $3,98 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$ . По прогнозам в 2002 г. объем расходуемого водорода в вышеприведенных отраслях промышленности мира составит примерно 1 трлн  $\text{м}^3$ . Так, в США затратили водорода в 2000 г. на производство аммиака (млрд  $\text{м}^3$ ) — 102, переработку нефти — 108, на синтез синтетического топлива — 62, производство метанола — 56, и в металлургии — 40 млрд  $\text{м}^3$ . Всего в США в 2000 г. произведено и потреблено 368 млрд  $\text{м}^3$  водорода [84, 243, 277]. Во всем мире интенсивно проводятся работы по применению водорода для ожигения углей с получением жидких синтетических моторных топлив и смазочных масел (см. ниже). В металлургии водород используется при получении редких металлов — молибдена, вольфрама, ниобия, тантала и др. Проводятся научные и опытные работы по получению железа прямым восстановлением из руд с использованием вырабатываемых на АЭС нагретых до 1200–1500 °С восстановительных газов, содержащих  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  или  $\text{H}_2$  [278]. Особенно перспективно применение в черной металлургии разрабатываемых в мире ядерно-металлургических и ядерно-технологических комплексов, вырабатывающих электроэнергию, высокопотенциальную теплоту и высоконагретые восстановительные газы, синтез-газ и водород. Только применение высокопотенциальной теплоты и восстановительных газов в металлургии стали и чугуна позволит экономить 30–40 % кокса и значительно улучшить экологическую обстановку во многих промышленных регионах [279]. Показано, что при использовании теплоты комплексной энергоррадиационной установки стоимость водорода будет в два раза ниже по сравнению с его стоимостью при получении другими методами.

Значительные объемы водорода используют в микроэлектронике и лазерной технике, волновой оптоэлектронике и других областях новой техники. Высокоочищенный водород широко применяют в НИИ при проведении исследований в области электрохимии, синтезе органических полимеров, газификации углей с целью получения синтетических моторных топлив, смазочных масел, органических соединений и др.

**Быт.** Водород все шире начинает применяться в быту в качестве энергоносителя в различных устройствах нетрадиционной энергетики, использующих энергию солнца, ветра, морских приливов для обеспечения энергией автономных объектов. В этих устройствах с помощью фотопреобразователей энергии солнца, ветра или морских приливов получают электроэнергию,

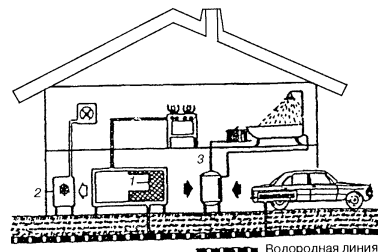


Рис. 7.6. Схема энергообеспечения индивидуального дома водородом как энергоносителем [280];

1 — металлогидридный бак; 2 — холодильник; 3 — бак с горячей водой

которую преобразуют в энергоноситель — водород. Последний можно аккумулировать в гидридах металлов, закачивать в подземные индивидуальные хранилища и др. На рис. 7.6 приведена схема «солнечной» фермы с альтернативным энергообеспечением водородом как энергоносителем с помощью фотопреобразователей солнечной энергии. В южных районах США и Франции, богатых солнцем и ветром, построены сотни и тысячи таких ферм, которые представляют интерес для сельского населения как модели «альтернативной энергетики» будущего [281].

Установка «альтернативной энергетики» вырабатывает за световой день (в случае использования фотопреобразователей) или круглосуточно (в случае утилизации энергии ветра) электроэнергию больше, чем необходимо ферме, жилищу или малому промышленному объекту. Избыточную электроэнергию накапливают в аккумуляторах тока или водорода — энергоносителя. Последний закачивают в подземное хранилище водорода или под давлением аккумулируют в гидридных аккумуляторах. В нужный момент водород превращают в тепловую энергию простым сжиганием в энергоустановке или даже в электричество с помощью ТЭ. В водородных аккумуляторах поглощенный водород может сохраняться неограниченно долго, непрерывно потребляться, генерируя электроэнергию в ТЭ, или использовать

ся в качестве водородного топлива в соответствующих устройствах (тепловых двигателях, тепловых печах и др.).

Получение теплоты путем сжигания водорода в энергоустановках для отопления помещений, кондиционирования воздуха, подогрева воды является высокоэффективным и экологически чистым процессом. Особенно перспективно использование энергии водорода в полевых условиях геологоразведки, космических полетах. Водородные ТЭ также являются очень эффективными источниками теплоты и электроэнергии, суммарный КПД которых достигает 80 %. Международная корпорация топливных элементов (IFC) совместно с фирмой «Тошиба Корпорейшн» производит в коммерческих целях электростанции на ТЭ мощностью 200 кВт [265]. Фирмой «Юнайтед Текнолоджи Корпорейшн» разрабатываются и испытываются электростанции на основе ТЭ мощностью 4,5 и 1,1 МВт.

Для бытовых целей значительный интерес представляют энергоустройства, основанные на принципе каталитического горения водорода [282]. При этом единственным продуктом горения является вода, в связи с чем процесс является экологически чистым и используется в кухонных плитах с водородным топливом, абсорбционных холодильниках с водородной горелкой, модульных водородных системах уничтожения бытовых отходов.

## РАЗДЕЛ

## 8

ЭКОЛОГИЯ  
И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Ежегодно из недр Земли для переработки добывается свыше 780 млрд т угля, 276,963 млрд т минеральных сырья и потребляется 8,5 трлн т первичных энергоносителей. Предприятия промышленности, энергетики и транспортные средства сжигают 5,1 млрд т усл. т. каменного и бурого угля, более 5,34 нефти и нефтепродуктов, 3,0 млрд т усл. т. природного газа. При этом для сжигания топлива и других целей из земной атмосферы расходуется свыше 25–30 млрд т кислорода. В результате в атмосферу выбрасывается до 30 млрд т оксидов углерода, азота, серы и т. п. Еще в середине 80-х годов XX в. академик А.П. Александров оценивал ежегодный выброс только от работы энергетических установок в 200–250 млн т золы, 60 млн т оксидов серы и прогнозировал (даже с учетом завышенных — до Чернобыльской катастрофы — оценок развития атомной энергетики) увеличение этих цифр к 2000 г. до 1,5 млрд и 400 млн т соответственно. Поэтому важнейшей проблемой ТЭК, использующих углеводородное топливо, является предельное снижение выбросов продуктов сгорания в атмосферу:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Me}_x\text{X}$  и др. Для уменьшения выбросов продуктов сгорания, загрязняющих окружающую среду, предложено устанавливать в дымовых трубах ТЭК специальные ускорители, формирующие электронные пучки, saniрующие оксиды серы и азота до уровней, ниже ПДК. При гидрохимической обработке топочных газов аммиаком газы-загрязнители переводят в сульфаты и нитраты, используемые в качестве компонентов удобрений, в итоге также достигается глубокая очистка от примесей до уровня ПДК. Основные составляющие сухого воздуха на уровне моря приведены в табл. 8.1. Содержание кислорода в воздухе превышает содержание углекислого газа ( $8,87 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{CO}_2/\text{см}^3$ ) примерно в 635 раз. В слое воздуха толщиной 10 км (тропосфере) присутствуют так называемые малые компоненты (Ne, Kr, Xe,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,

Таблица 8.1  
Основные составляющие сухого воздуха на уровне моря [63, 283]

Компонент	Молекулярная масса	Содержание, %	Концентрация молекул в 1 см <sup>3</sup> (н. у.)
N <sub>2</sub>	28,02	78,08	2,098 · 10 <sup>19</sup>
O <sub>2</sub>	32,00	20,98	5,629 · 10 <sup>18</sup>
Ar	39,95	0,934	2,510 · 10 <sup>17</sup>
CO <sub>2</sub>	44,01	0,033	8,87 · 10 <sup>15</sup>
Ne	20,183	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	3,25 · 10 <sup>14</sup>
H <sub>2</sub>	1,0797 (H)	1 · 10 <sup>-2</sup>	1,20 · 10 <sup>13</sup>
He	4,0026	4 · 10 <sup>-3</sup>	1,08 · 10 <sup>15</sup>
SO <sub>2</sub>	64,0628	1 · 10 <sup>-4</sup>	2,69 · 10 <sup>13</sup>
CH <sub>4</sub>	16,043	2 · 10 <sup>-4</sup>	5,38 · 10 <sup>13</sup>
O <sub>3</sub>	47,9982	5 · 10 <sup>-5</sup>	1,34 · 10 <sup>13</sup>
Xe	131,299	8,6 · 10 <sup>-6</sup>	2,31 · 10 <sup>12</sup>
NO <sub>2</sub>	46,00552	5 · 10 <sup>-6</sup>	1,34 · 10 <sup>12</sup>
Ra	222,0176	5 · 10 <sup>-8</sup>	1,38 · 10 <sup>10</sup>

Таблица 8.2  
Содержание малых компонентов в тропосфере [63, 283]

Компонент	Типичное отношение в смеси	Компонент	Типичное отношение в смеси
H <sub>2</sub> O	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-2</sup>	N <sub>2</sub> O	2 · 10 <sup>-7</sup>
Ne	1,82 · 10 <sup>-6</sup>	H <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-7</sup>
CH <sub>4</sub>	1,5 · 10 <sup>-6</sup>	CO	6 · 10 <sup>-8</sup> – 2 · 10 <sup>-7</sup>
Kr	1,14 · 10 <sup>-6</sup>	Xe	8,7 · 10 <sup>-8</sup>
O <sub>3</sub>	n · 10 <sup>-8</sup>	NO + NO <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-10</sup> – 2 · 10 <sup>-8</sup>
SO <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-5</sup>	N <sub>2</sub> O	5 · 10 <sup>-5</sup>

Примечание. Типичное отношение в смеси, или объемное отношение в смеси, равно доле частиц в 1 моль.

CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O и др.) в основном природного происхождения. Содержание малых компонентов в тропосфере приведено в табл. 8.2, причем из примесей антропогенного происхождения внесен только диоксид серы.

Содержание оксидов металлов и других элементов, которое обычно во много раз превышает ПДК в атмосфере регионов

расположения того или иного завода, а также очень опасные выбросы соединений свинца, кадмия, ртути, хрома, марганца и др., поступающие в атмосферу и окружающую среду (почву, реки, озера), в табл. 8.2 не приведены. Для населения городов значительную угрозу представляет тетраэтилсвинец, используемый в качестве антидетонационной присадки к авиационным и автомобильным бензинам. Свинец выбрасывается автотранспортом в атмосферу в виде оксидов в составе продуктов сгорания, а также в виде очень ядовитого негорючего тетраэтилсвинца [284]. На долю автотранспорта приходится 70 % выбросов свинца в атмосферу, причем он загрязняет экосистему не только свинцом, но и оксидами азота (NO, NO<sub>2</sub>), углерода (CO, CO<sub>2</sub>) и даже озоном (O<sub>3</sub>). Вторым крупным загрязнителем атмосферы свинцом является авиация и ракетно-космический комплекс. На третьем месте по объему выбросов свинца находятся предприятия черной и цветной металлургии, затем химические и стекольные заводы, заводы химических источников тока и свинцовых аккумуляторов, лакокрасочная и оборонная отрасли промышленности.

Загрязнение воздушного бассейна Украины и Земли в целом вредными выбросами — устрасшающе. В Украине многие промышленные регионы и города «засыпаются» миллионами тонн вредных веществ. В частности, в воздух таких городов, как Кривой Рог, Мариуполь, Запорожье, Днепропетровск и Киев ежедневно попадает соответственно 1,5; 0,95; 0,43; 0,43 и 0,24 млн т вредных загрязнителей.

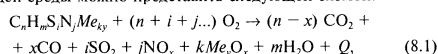
Выбросы продуктов горения твердого топлива, нефти, газа стационарными и мобильными энергетическими установками явились причиной появления кислотных дождей из-за растворения в конденсирующихся парах воды оксидов серы, азота (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) и других, образующих кислоты. Подкисление почвы, водоемов и рек приводит к нарушению биоценоза — совокупности различных видов растений, животных, микроорганизмов и почвенных ферментов. Кислотные дожди захватывают и растворяют или переводят в усваиваемую для биоценоза форму выбросы ТЭС и ТЭЦ, содержащие большие количества чрезвычайно вредных веществ (свинец, ртути, хрома, кадмия, ванадия, молибдена и др.), а также оксидов металлоидов (углерода, серы, азота, хлора и др.). При взаимодействии с компонентами окружающей среды наблюдается превращение выбросов вредных веществ в биоциды — вещества и соединения, способные уничтожать растения и животные организмы. Биоциды замыкают



кругооборот в природе веществ, стимулируя перевод живого органического вещества путем «умерщвления» и разложения растения или животного на простые органические и неорганические соединения. Выброшенный в атмосферу  $\text{CO}_2$  принимает участие в фотосинтезе и, как следствие, в создании живой природы. Поэтому остается открытым вопрос, могут ли избыточные количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере привести к так называемому парниковому эффекту и навредить природе. По мнению академика Г.С. Голицына, «жизнь возможна на Земле лишь благодаря парниковому эффекту» [285]. По данным академиков А.Л. Яншина и В.И. Вернадского, повышенные содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере могут привести лишь к расцвету биологической жизни на Земле.

### 8.1. Парниковый эффект

В основе парникового эффекта лежат физические процессы, теоретически связанные с уменьшением тепловых потерь в окружающую среду газами, поглощающими инфракрасное излучение. К таким газам, называемым парниковыми, обычно относят метан, оксиды углерода и водяной пар. Разработка электроэнергии на ТЭС и ТЭЦ напрямую связана с проблемами экологии — загрязнением воздушного бассейна выбросами продуктов окисления компонентов ископаемых топлив (углей) — оксидов углерода, серы, азота, железа, марганца, хрома, ванадия и др. Процесс сжигания топлива и загрязнения окружающей среды можно представить следующей схемой:



где  $\text{C}_n\text{H}_m\text{S}_i\text{N}_j\text{Me}_k$  — ископаемое топливо;  $\text{O}_2$  — кислород воздуха — окислитель топлива;  $\text{CO}_2$  — диоксид углерода — конечный продукт сгорания топлива;  $\text{CO}$  — оксид углерода(II) — продукт неполного сгорания топлива;  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_x$  — продукты сгорания топлива, оказывающие вредное воздействие на окружающую среду;  $Q$  — выделяющаяся при сжигании топлива теплота.

В результате сжигания ископаемого органического топлива в атмосферу ежегодно выбрасывается  $5,9 \pm 0,5$  млрд т углерода (Гт С) [17]. Углекислый газ  $\text{CO}_2$  является одним из компонентов «кирпичиков» природы. Углерод  $\text{CO}_2$  в процессе фотосинтеза с помощью ультрафиолетовых лучей Солнца превращается в

клетчатку растительного мира по реакциям ассимиляции. При этом в дневное время выделяется (возобновляется) молекулярный кислород  $\text{O}_2$  (в ночное время протекает обратный процесс — диссимилиация). Скорость реакций ассимиляции значительно выше, чем диссимилиации. Определенные виды микроорганизмов также усваивают  $\text{CO}_2$ . Из изложенного ясно, что углекислый газ является одним из важнейших компонентов, из которого по биохимическим реакциям в окружающей среде накапливаются органические вещества.

Годовой баланс фотосинтеза в мире составляет 120 Гт углерода, из которого более половины приходится на первичную продукцию континентов. Поэтому исчезни  $\text{CO}_2$  из атмосферы, и растения не смогут развиваться, так как не будет «строительного материала» для создания клетчатки. Исчезнет фитораствительность, исчезнет и любая другая жизнь на Земле. Поэтому отношение к накоплению углекислого газа — одного из парниковых газов — неоднозначно. Существование биологической жизни на Земле в течение многих миллиардов лет свидетельствует, что в кругообороте углекислого газа соблюдается основное кредо баланса: количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  равно его потреблению.

Природа, как будет показано ниже, пока успешно справляется с поддержанием допустимых концентраций  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Однако чрезмерное развитие техногенных процессов и получение энергии из органических ископаемых, особенно из углей, сопровождается выбросами в атмосферу не только больших объемов  $\text{CO}_2$ , но и огромных количеств тонкодисперсной золы, оксидов тяжелых металлов и металлоидов, которые уже сейчас отравляют жизнь биоценоза. Ложно понимая опасность развития неравновесного накопления  $\text{CO}_2$  в атмосфере и имитируя процессы связывания  $\text{CO}_2$  в природе, исследователи разрабатывают процессы фиксации  $\text{CO}_2$  с получением различных органических соединений, используя фотохимические, электрохимические и каталитические реакции [284—287]. Эти усилия полезны в одностороннем порядке, так как из нового источника сырья —  $\text{CO}_2$  синтезируют органические соединения и получают химические продукты.

Для сохранения жизни на Земле необходимо уделять внимание не снижению содержания  $\text{CO}_2$  в природе, которое непрерывно восполняется и воспроизводится природой за счет разложения биоты, а не допускать попадания в атмосферу чуждых природе примесей антропогенного происхождения. Доля антропогенного  $\text{CO}_2$  в атмосфере, как будет показано ниже, значи-

тельно меньше объемов биотического  $\text{CO}_2$ . Чуждые же природе примеси в результате обменных процессов и химического воздействия на биоту отравляют не только атмосферу, но и водные ресурсы, и земную поверхность (и кору) литосферы Земли. Главное для сохранения жизни на планете Земля — создание экологически чистых источников энергии, в которых в качестве энергоносителя используется водород. Рассмотрим роль каждого парникового газа в создании парникового эффекта.

**Водяной пар.** Если парниковым газам придавать отрицательный оттенок и относить к ним газы или соединения, которые отрицательно сказываются на биоте Земли, то водяной пар следует считать условным парниковым газом. Ведь именно из-за наличия воды и ее паров на нашей планете возникла жизнь в ее удивительно многообразии. По мнению ученых, именно из воды жизнь вышла на сушу. На Земле вода, занимая второе место среди химических соединений, является самым распространенным соединением водорода. На Земле  $10^{18}$  т воды участвует в гидрологическом цикле — кругообороте воды в природе. Она находится в равновесии в трех фазах: водяной пар, жидкая вода и лед. Соотношение компонентов в той или иной фазе зависит от температуры и давления. В условиях земной атмосферы давление не превышает примерно 10 % от давления, равного 1 атм. Разница между температурами плавления и кипения воды — 100 градусов. Интервал температур окружающей среды на Земле составляет примерно  $-70...+50$  °С. Равновесие между жидкой водой и водяным паром, жидкой водой и льдом, льдом и водяным паром также зависит только от давления и температуры.

При повышении температуры концентрация водяного пара возрастает, а при снижении — уменьшается. Превышение равновесной концентрации паров воды в воздушной среде для данной температуры, которая является переменной функцией, приводит к конденсации паров и выпадению дождей, снега, замерзанию открытых водоемов. Сотни тысяч кубических километров воды стекают в моря, океаны, испаряются, образуют тучи и в виде дождя и снега снова выпадают на Землю. Часть водяного пара в результате электрических разрядов, под действием водородоносных организмов, а также вследствие антропогенной деятельности превращается в водород и кислород и рассеивается в космическое пространство. Кругооборот воды в природе осуществляется миллиарды лет и никогда не угрожал жизни на Земле (кроме ледниковых периодов, имевших планетарный масштаб и

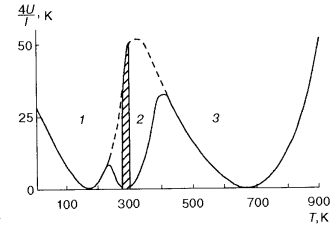


Рис. 8.1. Физические области температур на Земле, обуславливающие полное оледенение планеты (1), устойчивую жизнь биоты (2) и полное испарение гидросферы Земли с установлением температуры Венеры (3) [288]

обусловленных внешними воздействиями, распространившимися на 20–25 % и более поверхности Земли). Поэтому проявление водяным паром, а также атмосферными газами парникового эффекта обуславливает защитный эффект биоты Земли. Водяной пар не может представлять угрозу жизни на Земле. Его концентрация в атмосфере Земли многие миллионы лет зависит только от температуры и, как следствие, от географического положения региона (континента) и времени года, поскольку определяется строгими термодинамическими соотношениями, которые не являются предметом рассмотрения в данной книге.

Детальный анализ влияния физических условий на Земле на жизнь биоты дан авторами работы [288]. Они показали, что средняя глобальная температура земной поверхности (15 °С), изменяющаяся на протяжении многих сотен миллионов лет не более чем на несколько градусов в обе стороны от наблюдаемого сейчас среднего значения, представленного на рис. 8.1 в виде заштрихованного участка, обеспечивает жизнь на Земле. Приземная температура по [288] определяется балансом приходящего солнечного и уходящего теплового земного излучения. Тепловой баланс земной поверхности описывается уравнением [288]

$$C_p dT/dt = I/4 (I - A) - \sigma T^4 (I - \alpha) = I/4 \alpha - \sigma T^4 b \equiv -dU/dT; \alpha = I - A, b = I - \alpha, \quad (8.2)$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;  $I$  — солнечная постоянная;  $A$  — коэффициент парникового эффекта;  $b$  — постоянная, характеризующая эффективность парникового эффекта;  $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана, равная  $5,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>);

$C_p$  — средняя глобальная плотность теплоемкости на единицу плотности земной поверхности;  $A$  — альbedo (отношение лучистого потока, рассеянного по всем направлениям элементом поверхности, к потоку, падающему на этот элемент).

Альbedo характеризует отражательную способность поверхности. Если  $A = 0,10$ , то 10 % падающего на поверхность излучения она рассеивает во всех направлениях, а остальные 90 % — поглощает. Правую часть уравнения (8.2) авторы работы [288] рассматривают как силу, равную отрицательному градиенту потенциальной функции  $U$  по температуре.

Значение функции  $U$  авторы получили интегрированием уравнения (8.2). В области, в которой коэффициенты  $a$  и  $b$  являются постоянными, уравнение, описывающее функциональную зависимость  $U$  от ряда переменных, имеет вид

$$U = 1/4 a T [x\{x^5/5 - 1\} + 4/5], \quad (8.3)$$

где  $x = T/T_0$ ;  $T_0$  — равновесная стационарная температура,  $T_0 = \{a/4\sigma b\}^{1/4}$  при  $dT/dt = dU/dT = 0$ ;  $\tau$  — время.

Устойчивое стационарное состояние наблюдается при неравенстве  $d^2U/dT^2 > 0$ . Все состояния в области постоянных, не зависящих от температуры коэффициентов  $a$  и  $b$  являются устойчивыми.

Из анализа уравнений (8.2) и (8.3) следует, что полное оледенение 1 и полное испарение воды океанов 3 (рис. 8.1) соответствует твердому и газообразному состояниям воды. При этих условиях альbedo и парниковый эффект мало меняются с изменением температуры и глобальные средние (усредненные по сезонным колебаниям на поверхности Земли) коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнениях (8.2) и (8.3) можно считать постоянными. Современное состояние климата в регионах с температурой жидкой воды соответствует физически изменяющимся с температурой глобальным средним коэффициентам  $a$  и  $b$  и не является физически устойчивым по отношению к переходу в состояния 1 или 3 (рис. 8.1, штриховая линия). Наблюдающаяся устойчивость современного климата обеспечивается биотической регуляцией окружающей среды, в результате которой глобальные коэффициенты  $a$  и  $b$  поддерживаются практически постоянными, и в связи с этим возникает соответствующая потенциальная яма (рис. 8.1, область 2), отделенная от состояний 1 и 3 потенциальными барьерами (рис. 8.1, сплошная линия). Переходы между состояниями возможны вблизи точек пересечения соответствующих потенциальных кривых. При полном

Таблица 8.3  
Стандартные термодинамические характеристики газов атмосферы

Компонент	Содержание, %	Плотность, г/дм <sup>3</sup>	$C_p^0$	$S^0$	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$\Delta H_{пл}$	$\Delta H_{исп}$ ( $\Delta H_{гор}$ )
N <sub>2</sub>	78,08	1,429	29,35	205,04	0	0	0,446	6,828
O <sub>2</sub>	20,98	1,2506	29,10	199,9	0	0	0,721	5,59
Ar	0,934	1,7839	20,79	154,7	0	0	1,19	6,51
CO <sub>2</sub>	0,028*	1,977	37,11	213,68	-394,38	-393,51	8,37	(25,23)
CH <sub>4</sub>	1,5 · 10 <sup>-6</sup>	0,162	35,71	186,19	-50,79	-74,85	0,94	8,178
H <sub>2</sub> O(г)	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-2</sup>	0,32	33,58	188,72	-228,61	-241,82	6,009	40,66

\* Исправленное значение.

Примечание.  $\Delta H_{пл}$ ,  $\Delta H_{исп}$ ,  $\Delta H_{гор}$  — молярные энтальпии соответственно плавления, испарения и возгонки 1 моль вещества, находящегося в стандартном состоянии, кДж/моль.

разрушении биотической регуляции потенциальная функция описывается штриховой линией. В этом случае земной климат (рис. 8.1, заштрихованная область) оказывается на склоне, ведущем к полному оледенению планеты, и человечеству угрожает глобальное похолодание, а не потепление. Поэтому наблюдаемое в XX в. на планете увеличение среднегодовой температуры на целый градус в следующем тысячелетии может смениться понижением температуры на тот же градус.

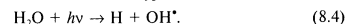
Однако следует отметить, что вышеприведенный баланс отражения и поглощения солнечного света не является полным. Этот баланс должен определяться не только соотношением величин отражения солнечного света и его поглощения поверхностными средами земли (водами морей и океанов, озер и рек), льдами Северного полюса и Антарктиды, ледниками гор (около 0,1 % земной поверхности покрыто вечными снегами и льдами) и материками (1/6 земной поверхности), покрытыми растениями, в том числе и лесами, но, что особенно важно для баланса, — он должен учитывать поглощение теплового излучения поверхности Земли и Солнца всеми атмосферными газами. Нам представляется, что способностью поглощать тепловое излучение на Земле обладают не только водяной пар, углекислый газ и метан, получившие название парниковых газов, но и все молекулярные газы атмосферы. По нашему мнению, все они могут вносить вклад в парниковый эффект. В табл. 8.3 нами сопоставлены термодинамические характеристики макрогазов атмосферы — азота, кислорода с углекислым газом, водяным паром и

метаном, которые считаются ответственными за парниковый эффект на Земле. Для большей наглядности принятые в литературе парниковые газы выделены в таблице жирным шрифтом.

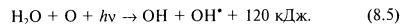
Как видно, стандартные молярные свободная энергия Гиббса  $\Delta G^0$  и энтальпия образования  $\Delta H^0$   $N_2$ ,  $O_2$  и  $Ar$  в соответствии с принципами сравнительной термодинамики приняты равными нулю. Стандартные молярные теплоемкости  $C_p^0$  этих газов соответственно составляют 29,35; 29,1 и 20,79 Дж/(моль  $\times$  К). Для них характерны и высокие значения стандартной молярной энтропии  $S^0$ , равные соответственно 205,04; 199,9 и 154,7 Дж/(моль  $\cdot$  К). Следовательно, азот, кислород и, возможно, аргон могут играть важную роль в переносе теплоты, они являются составляющими средней глобальной плотности теплоемкости на единицу площади земной поверхности. Роль же так называемых истинных парниковых газов в переносе, а главное, аккумуляции теплоты в приземном слое атмосферы не является сугубо определяющей, поскольку обусловлена малой долей этих компонентов в атмосфере. Так, массовая доля  $CO_2$  по отношению к  $N_2$ ,  $O_2$  и  $Ar$  меньше соответственно в 2788, 749 и 33,3 раза, а массовая доля  $CH_4$  — меньше в 52 050, 13 987 и 622,7 тыс. раз! Массовая доля паров воды в атмосфере в зависимости от температуры в миллионы и десятки тысяч раз меньше массовой доли  $N_2$ ,  $O_2$  и  $Ar$ . Поэтому вклад основных газов атмосферы в аккумуляцию теплоты и теплоперенос энергии Солнца в тропосфере к поверхности Земли, в создание тепловой оболочки Земли (парникового эффекта) во столько же раз будет выше. Ведь благодаря относительно большой массе атмосферы Земли ( $5,158 \cdot 10^{18}$  т) и массе воды, сосредоточенной в морях и океанах и аккумулирующей теплоту, планете удается не превратиться в ледяшку.

Последнее обусловлено тем, что гидросфера и водяной пар играют важнейшую роль в сохранении жизни на Земле. Масса воды составляет 0,024 % массы Земли ( $1,4345-1,664$ )  $\cdot 10^{18}$  т, т. е. превышает массу атмосферы Земли в 278—322 раза. Общий резерв воды в мантии Земли равен  $2 \cdot 10^{20}$  т. Однако вода гидросферы (озер, рек, морей, океанов) лишь с открытой поверхности участвует в теплообменных процессах, и поэтому является превосходным аккумулятором теплоты. Действительно, водяной пар в воздухе на уровне земли имеется в достаточном количестве и непрерывно регенерируется (примерное отношение содержания водяного пара и газов атмосферы равно 1:100). С высо-

той концентрация молекул воды по отношению к основным газам атмосферы уменьшается и в тропосфере составляет  $3 \cdot 10^{-6}$ , а в стратосфере — около  $(3-10) \cdot 10^{-6}$ . По другим данным, объемная доля  $H_2O$  в смеси частиц в зависимости от времени года равна  $10^{-3}-10^{-2}$  частиц в одном моле [283]. Даже в мезосфере присутствует водяной пар, обнаруженный в виде кластеров  $H_2O_2^+$  с помощью масс-спектрометрических измерений. Серебристые облака, образующиеся в летнюю пору на высоте 80 км, наблюдаемые в сумеречное время, — проявление водяного пара в мезосфере. Под действием солнечного излучения с длиной волны  $\lambda = 200$  нм молекулы водяного пара подвергаются фотодиссоциации в соответствии с уравнением



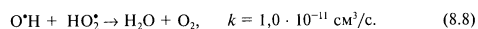
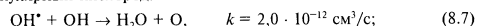
В стратосфере и мезосфере в реакции фотодиссоциации участвует и атомарный кислород:



Константа скорости этой реакции равна  $k = (3-5) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  [289]. Образующиеся радикалы  $OH^*$  обладают высокой реакционной способностью и являются источником электронов:



В стратосфере и мезосфере радикалы  $OH$ ,  $OH^*$  вступают в химические реакции между собой и с другими радикалами, в частности  $HO_2^*$ , регенерируя молекулы воды, атомарный и молекулярный кислород:

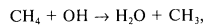


По данным [283], в стратосфере и нижней мезосфере идут быстрые процессы регенерации молекул  $H_2O$ , поэтому реакция фотодиссоциации мало влияет на распределение  $H_2O$  по высоте. В термосфере водяной пар, попадающий туда за счет вертикального турбулентного движения, подвергается интенсивной фотодиссоциации с образованием атомов  $H$ , которые переносятся вверх со скоростью, достаточной для покрытия потерь атомов водорода из экзосферы. В стратосфере в дополнение к реакциям регенерации  $H_2O$  из продуктов фотодиссоциации молекул водяного пара включаются молекулы  $H_2O$ , образующиеся

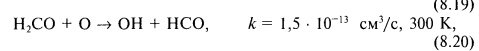
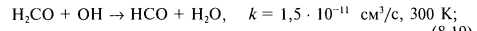
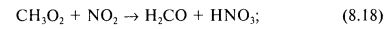
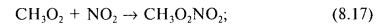
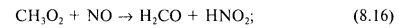
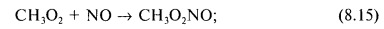
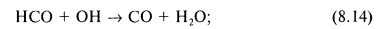
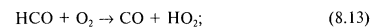
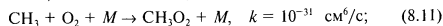
при окислении молекул водорода  $H_2$  и метана  $CH_4$ . Следовательно, водяной пар в атмосфере подвергается фотодиссоциации с поглощением светового излучения с длиной волны  $\lambda = 200$  нм, чем защищает биологическую жизнь на Земле от жесткого излучения.

Особо следует подчеркнуть, что азот и кислород активно реагируют с фотонами и электронами, образуя различные интермедиаты, которые участвуют в переносе энергии между частицами и, как следствие, защищают биоту нашей планеты от жесткого излучения.

**Метан.** Метан по распространенности в природе занимает второе место после водорода. Считают, что в тропосфере отношение концентраций метана и кислорода такое же, как и на уровне земной поверхности. Основное количество метана, поступающего в атмосферу, образуется на поверхности земли, в водоемах и водах океанов при анаэробном (метановом) разложении органических веществ. Огромные количества последнего выделяются из болот Западной Сибири, Беловежской Пуши, Пинских болот Белоруссии, Украинского Полесья. Мощными источниками этого газа являются территории Вьетнама, Канады, Индии, Южной Америки; поймы рек — Нила, Конго, Миссисипи, Амазонки и другие, а также тропики. Огромные количества метана (болотного газа, биогаза) биогенного происхождения (в результате брожения целлюлозы) из болот поступают в атмосферу. Доказательством биогенного происхождения метана атмосферы служит отношение  $^{12}C/^{14}C$ : оно в атмосферном метане такое же, как и в биологических веществах. Количества метана биогенного происхождения в атмосфере многократно превышают потери метана при добыче и транспортировке природного газа [285]. На поверхности Земли скорость разложения биоорганики составляет  $3 \cdot 10^{11}$  л/(см<sup>2</sup> · с) [290]. Метан в стратосфере подвергается окислению под действием радикалов (ОН, НО<sub>2</sub>), атомарного кислорода, NO, NO<sub>2</sub>, молекулярного кислорода, а также диссоциации полупродуктов под действием светового излучения в соответствии с уравнениями [283]



$$k = 5,5 \cdot 10^{-12} \exp(-1900/T) \text{ см}^3/\text{с}; \quad (8.9)$$



где  $M$  — частица, участвующая в перераспределении энергии при столкновении молекул.

В мезосфере метан и промежуточные продукты его окисления подвергаются реакциям фотодиссоциации:

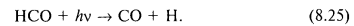
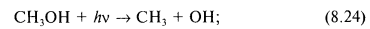
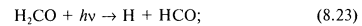
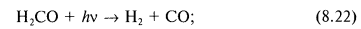
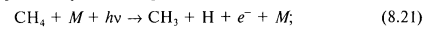


Схема реакций окисления метана в атмосфере приведена на рис. 8.2.

Квадратами с двойной границей обозначены компоненты, время жизни которых превышает 1 мес, прямоугольниками с одинарной границей — 1 сут. Эти компоненты определяются в каплях дождя. Кружками обозначены активные промежуточные соединения, время жизни которых меньше 10 мин. В приведенной схеме продукты окисления метана CO и CO<sub>2</sub> выглядят конечными продуктами, но в реальной атмосфере они находятся в динамическом кругообороте и участвуют в различных фотохимических и химических реакциях (см. уравнения (8.28)—(8.32)). В последнее десятилетие в атмосфере непрерывно нарастает

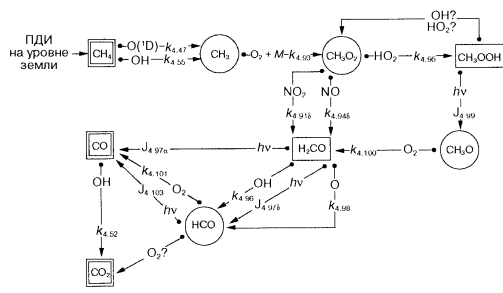


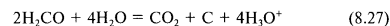
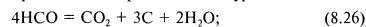
Рис. 8.2. Принципиальная схема реакций окисления метана в атмосфере Земли по [290] (ПДИ — постоянно действующий источник)

концентрация метана, способного, по мнению некоторых исследователей, при определенных условиях усилить парниковый эффект. По современным данным, баланс метана в атмосфере ( $1,5 \cdot 10^{-6} \% \text{CH}_4$ , что в 18 666 раз меньше содержания  $\text{CO}_2$ ) регулировался в прошлом и регулируется в настоящее время в основном метанобразующими и метанооксилирующими бактериями, обитающими в болотах. И эти бактерии уже отреагировали на начинающийся разогрев атмосферы. Метан равномерно распределяется в атмосфере и непрерывно окисляется в стратосфере под действием атомарного кислорода, радикалов, оксидов азота и на определенной стадии — молекулярного кислорода. В мезосфере он подвергается фотодиссоциации (см. выше). При окислении метана образуется уксусная кислота, которая, растворяясь в парах воды и каплях дождя, возвращается на поверхность земли. Время жизни уксусной кислоты немногим больше суток. В процессе окисления метана образуются и интермедиаты, время жизни которых меньше 10 мин. Интермедиаты взаимодействуют между собой, а также с окислителями и образуют  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , карбонаты, вступают в различные реакции, растворяются в парах воды и в каплях дождя и в итоге возвращаются на землю. Цикл углерода метана завершается, чтобы при благоприятных условиях повториться вновь.

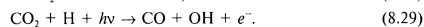
Следует также иметь в виду легколетучие органические соединения, выделяемые растительным покровом континентов и биотой вод и океанов. Известно, что из морской воды в атмосферу выделяются миллиарды тонн летучих соединений серы, азота, хлорпроизводных метана (диметилсульфид, алкилнитраты, алканы, карбонильные соединения, спирты, одно-, ди-, трихлорметан) и др. Помните запах леса, лугов, садов? Из антропогенных и природных источников, по К.Я. Кондратьеву и В.А. Исидорову, в атмосферу ежегодно выделяется 25, а из вод океанов — 12–38 млн т серы. Масса легколетучих органических соединений, ежегодно выбрасываемых в атмосферу, составляет 1,15–1,50 млрд т. Только изопрена в атмосферу поступает до 0,57 млрд т. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью и активно взаимодействуют с озоном, молекулярным и атомарным кислородом и др. Однако, несмотря на огромные массы фитогенного углерода, в природе он находится в круговороте не один миллиард лет, не нанося ущерба природе.

**Углекислый газ.** В настоящее время суммарный объем выбросов диоксида углерода в мире составляет 5,599 млрд т/год [291]. Только США выбрасывают в атмосферу 1,224 млрд т  $\text{CO}_2$  и страны СНГ — 1,035 млрд т. Но главную опасность представляет не  $\text{CO}_2$ , а сопутствующие ему огромные объемы выбросов золы, оксидов металлов, серы и азота. Источником  $\text{CO}_2$  в природе в течение 3–4 млрд лет были процессы окисления метана по биохимическим механизмам и химическое окисление метана в тропосфере в дневное время. Образование метана и его разложение, согласно данным работы [46], происходит почти 4 млрд лет;  $\text{CO}_2$  образовывался также вследствие разложения органических природных веществ (биоты) в присутствии кислорода.

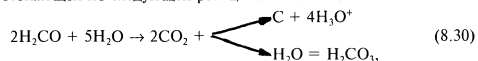
В атмосфере планеты содержится около 750 Гт углерода, в поверхностных водах океана — 1000 Гт, в земной биоте — около 2200 Гт. Это содержание углерода столь велико, что антропогенный фактор роста концентрации  $\text{CO}_2$  составляет только 0,14 % в год. При окислении метана в тропосфере промежуточные продукты, например  $\text{HCO}$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ , также могут растворяться в каплях дождя или под действием водяного пара подвергаться диспропорционированию интермедиатов по уравнениям



с образованием  $\text{CO}_2$  и нейтральных частиц углерода, имеющих, по нашему мнению, аэрозольную природу. Молекулы  $\text{CO}_2$  в тропосфере и в большей степени в мезосфере могут подвергаться фотодиссоциации:

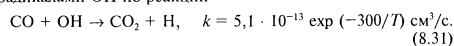


Реакцию (8.27) в условиях тропосферы можно представить протекающей по следующей реакционной схеме:

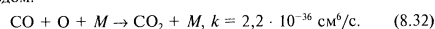


согласно которой образуются как элементарный углерод, так и угольная кислота.

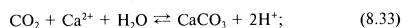
Основным источником поступления оксида углерода  $\text{CO}$  в атмосферу (см. табл. 8.2) так же, как и в случае  $\text{CO}_2$ , является процесс окисления метана в тропосфере в дневное время, а не только двигатели внутреннего сгорания, как считали ранее [283]. Концентрация  $\text{CO}$  в тропосфере составляет  $(1-2) \times 10^{-9}$  моль $^{-1}$ . В атмосфере молекулы  $\text{CO}$  подвергаются окислению радикалами  $\text{OH}$  по реакции



Значительно меньший вклад вносит реакция с атомарным кислородом:



Углекислый газ в природе находится в круговороте. Механизм образования оксидов углерода по реакциям горения с сопутствующим диспропорционированием  $\text{CO}$  по реакции Будара, а также круговорот  $\text{CO}_2$  в природе показаны на рис. 8.3. В круговороте  $\text{CO}_2$  атмосферы принимают участие микроорганизмы, водоросли, планктон, растения, деревья, его поглощают воды океанов (не только молекулярный  $\text{CO}_2$ , но и  $\text{HCO}_3^-$  в виде неорганических соединений), например, по реакциям



Объем поглощаемого водами океанов  $\text{CO}_2$  (физическое растворение) составляет  $(2,0-2,6) \pm 1,0$  млрд т  $\text{C}/\text{год}$  [17]. Кроме

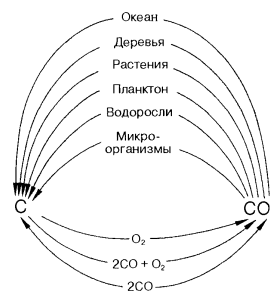


Рис. 8.3. Круговорот углекислого газа в природе

того, наблюдается еще фотохимическое поглощение атмосферного углерода биотой океана, составляющее 2,4 млрд т  $\text{C}/\text{год}$ .

Поэтому воды океанов насыщены естественными видами микроорганизмов, планктоном, водорослями, которые усваивают  $\text{CO}_2$  из воздуха и образуют биосферу океанов и морей. Леса, сельскохозяйственные угодья и любые другие растения биоты суши поглощают 1,3 млрд т  $\text{C}/\text{год}$ . Совокупность всех естественных видов биосферы образует биоту Земли. Суммарная убыль  $\text{CO}_2$  из атмосферы в результате его растворения в океане, образования неорганических соединений, фотохимического поглощения, усвоения биотой суши составляет порядка 6,0–6,7 млрд т  $\text{C}/\text{год}$ . Это на 0,1–0,8 млрд т  $\text{C}/\text{год}$  превышает сумму выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу Земли, равную  $5,9 \pm 0,5$ , а по [291] — 5,599 млрд т  $\text{C}/\text{год}$ . Из этих данных следует, что современная концентрация  $\text{CO}_2$  не может привести к быстрому катастрофическому парниковому эффекту.

В Украине большую долю в загрязнение окружающей среды вносят те же продукты сгорания топлив —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{MeO}_n$ , образующиеся помимо промышленных и транспортных источников и в отопительных устройствах жилищ. В работе [19] отмечается, что «отказ от приготовления пищи на дровах или угле с применением открытого огня» позволит уменьшить уровень загрязнения воздуха. Особенно это относится к густонаселенным странам Азии, которым свойственно использование уг-

ля в качестве топлива. Высокая концентрация загрязняющих веществ наблюдается в воздухе плотнонаселенных городских и сельских районов. Одним из кардинальных путей решения этой проблемы может стать применение в качестве топлива водорода. Применение природного газа — более чистого топлива по сравнению с углем, является полумерой. С ростом народонаселения и развитием промышленности, потребляющей всевозрастающее количество энергоресурсов, вырабатываемых ТЭС на природном газе, его природные запасы быстро истощаются. Энергоносители на основе нефти и углей различного генезиса содержат относительно огромное количество вредных и ядовитых компонентов, в том числе и радиоактивных (торий, уран и др.), которые рассеиваются в окружающую среду [291—294]. В связи с увеличением рабочих температур ТЭС для повышения КПД интенсивность выбросов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и других ядовитых веществ в атмосферу неизмеримо возрастает [295].

Считается, что концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере планеты непрерывно растет: в 1850 г. она составляла 0,027 %, в 1956 г. (первый мировой геофизический год) — 0,028 %, в 1998 г. — уже 0,035 % [238]. По данным работы [17], за последние 100 лет концентрация  $\text{CO}_2$  увеличилась на 30 %, что вызывает изменение концентрации кислорода в четвертом знаке, а конкретно — на величину порядка 0,05 %. По данным академика Г.С. Голицына [285], концентрация углекислого газа возросла на 30 % за 200 лет. Если воспользоваться данными работы [64] об изменении концентрации  $\text{CO}_2$  за последние 39 лет (с 1960 по 1998 г.), то получим, что концентрация  $\text{CO}_2$  изменилась на 12,8 %. Но реальный вклад  $\text{CO}_2$  как парникового газа из-за малости его концентрации пренебрежимо мал. Атмосфера у поверхности земли содержит по объему 78,08 % азота, 20,95 кислорода, 0,93 аргона и около 0,032 % углекислого газа. На долю водорода, гелия, неона, криптона, ксенона и других газов приходится 0,1 %. Поэтому соотношение в атмосфере кислорода и углекислого газа (0,028—0,035 %) равно 1:(0,00134—0,00167). К середине XXI в. ожидается удвоение содержания углекислого газа в атмосфере (примерно 0,07—0,08 %), что должно вызвать большее его усвоение растительностью и биотой Земли в целом — по принципу обратной связи. В итоге парниковый эффект может и не проявиться. По нашему мнению, следует обратить внимание на следующие четыре аспекта, свидетельствующие о чрезвычайно малой вероятности проявления на Земле парникового эффекта под влиянием диоксида углерода.

**Первый аспект.** Считают, что диоксид углерода частично отражает инфракрасное излучение Солнца обратно на Землю, что приводит к нагреву планеты. Трудно представить, что 0,032 %  $\text{CO}_2$  могут сказаться на «судьбе» инфракрасного излучения, достигшего слоев атмосферы у земной поверхности. Солнце каждую секунду посылает на нашу планету  $1,67 \cdot 10^{14}$  кДж энергии. Из общей величины солнечной радиации, достигающей внешней земной атмосферы и принимаемой за 100 %, только 43 % попадает на земную поверхность, где поглощается атмосферой, гидросферой, литосферой и биосферой Земли, так что потери солнечной энергии составляют 57 %, причем «7 % энергии отражается обратно в мировое пространство» земной поверхностью [296]. Количество солнечной энергии, достигающей поверхности Земли, составляет 8,075—8,37 Дж/(мин ·  $\text{cm}^2$ ) [237].

Теперь сопоставим 7 % отраженной солнечной энергии ( $1,17 \cdot 10^{13}$  кДж) и пророст энергии (примерно 5 от 0,032 %  $\text{CO}_2$ ), равный  $1,64 \cdot 10^8$  кДж, который «удержится» в околоземном пространстве вследствие поглощения молекулами  $\text{CO}_2$  инфракрасного излучения. Эта величина в  $4,38 \cdot 10^5$  раз меньше, чем потери солнечной энергии, отражаемой от поверхности Земли в мировое пространство и в  $1,02 \cdot 10^6$  раз меньше (в миллион раз!) солнечной энергии, достигающей Земли. В связи с этим эмпирические приближения и рассуждения о том, что удвоение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере приведет к проросту околоземной температуры примерно на 4 °С, а по [297] повышение температуры на 2—3 °С случится уже в середине XXI в., нам кажутся преувеличенными. Полагают, что при этом температура максимально повысится в полярных областях и ничтожно — в тропическом поясе. Однако анализ температурных поясов Земли показывает, что в Антарктиде даже в летний период температура не превышает –8 °С.

Расчеты, проведенные академиком А.Л. Яншиным, показывают [238], что количество испаренной воды при повышении температуры на 4 °С в полярных областях составит только 3,2 млрд  $\text{m}^3$  в год, а на площади Мирового океана (320 млн  $\text{km}^2$ ) и морей слой выпавших осадков из этой воды составит лишь 1 см.

Исследования, проведенные сотрудниками университета Западного Онтарио и Мичигана (США), показали, что за 500-летний период (с 1500 по 2000 г.) температура в Северном полушарии Земли повысилась только на 1,1 °С, хотя больше чем половина этого прироста температуры (0,6 °С) относится к по-



следнему столетию. Из анализа данных работы [64], проведенного нами, следует, что в 1998 г. среднегодовая приземная температура воздуха (ПТВ) была на 0,66 °С выше среднегогодового значения, равного 13,8 °С. Причем это повышение ПТВ обусловлено не антропогенным фактором, а необычайно интенсивным Эль Ниньо и беспрецедентным потеплением поверхности Индийского океана. Полагают, что в условиях глобального повышения температуры могут произойти стратификация вод и разрушение конвейерной циркуляции вод в Атлантическом океане, и как следствие — вероятно установление «нового ледникового периода» [298].

**Второй аспект.** По данным работы [238], за последние 600 млн лет содержание углекислого газа в воздухе нашей планеты никогда не превышало 0,4 %, а в среднем составляло 0,13 %, что в 4,6–14,3 раза выше современного, равного 0,028–0,035 %. Установлено, что периоды более высокого содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере всегда были связаны с усилением вулканической деятельности и «сопровождались расцветом всех форм жизни на Земле». Академик А.Л. Яншин считал [238], что «увеличение содержания в атмосфере углекислого газа в пределах указанных величин (0,13 %) и для человека является фактором, несомненно, благоприятным».

По В.И. Вернадскому, растительный мир Земли способен перерабатывать гораздо большие концентрации  $\text{CO}_2$ , чем его содержится в воздухе современной атмосферы. Действительно, количество годичного фотохимического накопления углерода, например на территории России, составляет 4,4 Гт, а величина годовой эмиссии  $\text{CO}_2$  в атмосферу — лишь 3,12 Гт [297]. Экспериментально установлено, что при удвоении содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе (например, теплиц) все культурные растения ускоряют рост и созревают на 7–8 дней раньше, чем в контрольных опытах. По [239], биологическая жизнь на планете Земля сняла ограничения на основной ресурс своего развития — углекислый газ, непрерывно возобновляя его в круговоротах процессов ассимиляции и диссимиляции и запаса в биосферных резервуарах. Число биологических видов, потребляющих углекислый газ на Земле, очень велико и достигает 5 млрд, поэтому их функционирование обуславливает замыкание цикла углерода [240]. Далее, согласно теории биосферных ритмов, биосфера после возмущения (роста концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере) переходит в новое равновесное состояние в процессе затухающих колебаний

или ритмов, т. е. откликается эволюционным путем развития. На восходящей ветви биосферного ритма, согласно принципу Ле Шателье [240], начинает действовать механизм отрицательной обратной связи — увеличивается количество биомассы и тем самым компенсируется рост  $\text{CO}_2$  в атмосфере. При уменьшении концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере количество биомассы уменьшается и в атмосфере остается больше  $\text{CO}_2$ . По [240], этим объясняется чередование осадочных горных пород Земли, богатых и бедных органическим веществом.

На Земле между биотой и  $\text{CO}_2$  атмосферы всегда существовало подвижное равновесие: высокие концентрации  $\text{CO}_2$  приводили к расцвету жизни биоты на Земле. Наличием равновесного баланса  $\text{CO}_2$  обусловлено как возникновение жизни на Земле много миллиардов лет назад, так и сохранение пригодного для жизни климата в последние 4–5 млн лет. По [288], сохранение пригодного для жизни климата на Земле однозначно указывает на то, «что порядок величины концентрации такого парникового газа, как  $\text{CO}_2$ , не изменялся за последний миллиард лет». Значительную роль в установлении равновесной концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере играют воды океанов нашей планеты. Установлено, что концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере совпадает с концентрацией растворенного  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод океана и в 3 раза меньше, чем в его глубинах [288]. Последнее объясняется тем, что диффузионный поток  $\text{CO}_2$  (неорганического углерода) из глубин океана к его поверхности компенсируется синтезом органического углерода у поверхности и его погружением в глубины океана, где он разлагается. В итоге биотой океана поддерживается концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере в три раза меньшая, чем она была бы в ее отсутствие [241].

**Третий аспект.** Энергия инфракрасного (теплого) излучения в соответствии с законами термодинамики не может возникнуть из ничего или исчезать бесследно. Поглощая инфракрасное излучение Солнца, молекула  $\text{CO}_2$  активируется ( $\text{CO}_2^*$ ) и превращает его энергию в тепловую, которая равномерно распределяется по связям  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , вызывая их колебательные движения. При последовательном поглощении инфракрасного излучения с большой энергией возникает высокая частота возбужденных колебаний связей и, как следствие, в молекуле  $\text{CO}_2^*$  возможен разрыв валентных связей с образованием активированного атомарного кислорода  $\text{O}^*$  и оксида углерода  $\text{CO}$ . Этот процесс со-

провождается излучением энергии. Однако энергия поглощаемого молекулой  $\text{CO}_2$  инфракрасного излучения ( $E_1$ ) превышает энергию излучения, высвобождающуюся при ее расщеплении ( $E_2$ ), на энтропийную составляющую  $T\Delta S$ , зависящую от температуры ( $E_1 \ll E_2$ ). Кроме того, «нагретые» молекулы  $\text{CO}_2$  в соответствии с законами физики нагретых тел и вследствие вертикального движения турбулентных потоков в атмосфере отводятся в верхние слои атмосферы с температурой 130–200 К. Там «нагретые» молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2^*$  охлаждаются. Более того, наличие в атмосфере молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и других приводит к перераспределению энергии между молекулами  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2^*$ . Перераспределенная теплота  $\Delta Q$  пропорциональна произведению теплоемкости  $\text{CO}_2$  при постоянном давлении ( $C_p = 0,846 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ ), массы  $\text{CO}_2$  ( $[\text{CO}_2]$ ) и разности температур  $\Delta t$ , т. е.  $\Delta Q = C_p[\text{CO}_2]\Delta t$ . Расчетная величина  $\Delta Q$  положительна, однако необычайно мала, так как пропорциональна содержанию  $\text{CO}_2$  в атмосфере (0,028–0,035 %). Поэтому такое незначительное увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере также не может привести к катастрофическому парниковому эффекту. Холодные весна и лето (кроме августа месяца) 2000 г. и жаркие июль — август 2001 г. показали, что климат зависит только от количества энергии, посылаемой нашей планете Солнцем, достигающей ее поверхности и усваиваемой биотой Земли.

**Четвертый аспект.** Предположение о том, что при парниковом эффекте температура максимально повысится в полярных областях планеты и ничтожно — в тропических, не всегда трактуется корректно. Его следует понимать лишь в том смысле, что повышение температуры в северных районах может привести к буйному росту растительности и мало что изменит в тропических. Однако вернемся к обсуждению этого аспекта. Концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере Земли во времени из-за турбулентных потоков распределяется равномерно. В связи с этим концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере совпадает с концентрацией  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод, северных морей Антарктики и прибрежных вод Антарктиды. Следовательно, и на Северном полюсе, и на Южном концентрации  $\text{CO}_2$  идентичны. Поэтому, если в тропиках температура из-за концентрации  $\text{CO}_2$  повысится, то так же повысится она и в полярных областях. Если же учесть холодные времена года — осень, зиму и весну, для которых характерны перепады в 30–70 °С, то эфемерные максимально ожидаемые 2–3 °С исчезнут бесследно в игре природных стихий.

До сих пор остается неясным, в какой мере потепление последних 100 лет обусловлено природной климатической системой, а в какой ростом концентрации парниковых газов. Прогнозируемое отрицательное влияние  $\text{CO}_2$  на экологию основано на ошибочных предположениях [299]. В 1985 г. на международном совещании в Оттаве по парниковому эффекту было принято обращение к правительствам всех стран сократить к 2000 г. количество сжигаемого топлива хотя бы на 25 %. Однако этот призыв так и не превратился в жизнь, хотя и встретили с энтузиазмом, а в 2001 г. США отказались и от самой рекомендации. Поступок США логичен. Природа изменений мировой климатической системы очень сложна, поэтому объяснить перемены климата воздействием какого-либо одного фактора, например только увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в воздухе, невозможно. По мнению академика К. Я. Кондратьева [64], «неприемлемо схематизированные представления о причинах потепления, лежащие в основе «парникового» стереотипа, породили не только спекулятивные суждения о климате (например, утверждение об увеличении частоты метеорологических катастроф в условиях потепления [300]), но и принятие такого дезориентирующего документа, как Протокол Киото [301, 302]». Этот документ содержит рекомендации о снижении выбросов парниковых газов в атмосферу. Рекомендации Протокола трудноосуществимы на практике, особенно для развивающихся стран, содержат конъюнктурные оценки изменения климата, и даже их выполнение может привести лишь к ничтожно малым изменениям климата.

Интересно то, что преувеличения значимости проблемы антропогенно обусловленных изменений климата достигли такого уровня, который позволил некоторым специалистам предсказать, что «в XXI веке «битва» по поводу этой проблемы приобретает такое же стратегическое значение, какое «горячие» и «холодные» войны имели в XX веке [64]». По мнению zaangażированных на проблеме парниковых газов экспертов [303], глобальные изменения климата на планете Земля «могут стать экологическим эквивалентом холодной войны» [64].

Наибольший вред экологии причиняют выбросы при сжигании углей, содержащих радиоактивные изотопы калия, тория, радия, урана, количество которых зависит от зольности и в 10 раз превышает (по дозе облучения) содержание их в выбросах нормально работающих АЭС [304]. В борьбу за чистоту энергии из угля, а также уменьшение сопутствующих вредных примесей ( $\text{SO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Me}_2\text{O}$ ) в последние годы эпизодически

включаются разные страны. На ряде предприятий Великобритании [304] было показано, что прогрессивные технологии за счет повышения КПД дают заметное снижение выбросов  $\text{CO}_2$  на единицу вырабатываемой энергии без заметного влияния на ее стоимость. Поэтому в Великобритании введен налог на выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу в размере 32 фунта стерлингов за 1 т.

Природный газ безупречен с точки зрения радиационной и экологической чистоты, поскольку при его сжигании образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , причём выброс в атмосферу углекислого газа при производстве одинакового количества энергии почти в два раза меньше, чем при сжигании угля.

В заключение следует отметить, что биота всей планеты (суши и океана) способна поглощать количество  $\text{CO}_2$ , значительно превышающее то, что выбрасывается в атмосферу при сжигании органического топлива.

Из изложенного следует, что роль углекислого газа в сохранении жизни на Земле является основной. Именно углекислый газ обеспечивает круговорот органической жизни на нашей планете. При появлении избытка  $\text{CO}_2$  биота откликается соответствующим образом, уменьшая его содержание в атмосфере и увеличивая количество биомассы на Земле. Поэтому нам представляется, что и прогноз профессора метеорологии университета штата Пенсильвания (США) Джемса Кастинга о грозящей катастрофе биологической жизни, но на этот раз вследствие падения концентрации  $\text{CO}_2$  на нашей планете, является несостоятельным [305]. Согласно Д. Кастингу, концентрация  $\text{CO}_2$  в земной атмосфере со временем будет не возрастать, а уменьшаться за счет постепенного поглощения диоксида углерода соединениями кальция, которые попадают в воздух вследствие выветривания горных пород. Автор гипотезы считает, что уже через 500 млн лет концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере планеты упадет настолько, что большинство видов поверхностных растений прекратят свое существование и, следовательно, прекратится жизнь биоты на Земле.

По Д. Кастингу, гибель биосферы произойдет задолго до того, как Солнце исчерпает свое водородное ядерное топливо, которого по расчетам астрофизиков хватит на 5 млрд лет. Однако, по нашему мнению, отношение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере к содержанию соединений кальция (твердых частиц, склонных к выпадению на поверхность планеты) необычайно велико, причём это отношение имеет тенденцию к увеличению, поскольку переход гетерогенных частиц соединений кальция является очень медленным процессом в природе. Кроме то-

го, химическая активность соединений кальция (силикаты и алюмосиликаты, волластониты, ангидриты, фосфаты и др.) по отношению к углекислому газу при земных температурах бесконечно мала. В кальцитах ( $\text{Ca}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$ , сидеритах ( $\text{Fe}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CO}_3$ ), а также в природных хангитах  $\text{CaMg}_2(\text{CO}_3)_4$ , альстонитах  $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ , кутнагоритах  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ , доломитах  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , наиболее часто встречающихся в горных породах, углекислый газ уже находится в химически связанном состоянии [306]. К тому же соединения кальция, как правило, мало растворимы в воде, а скорость гетерогенных реакций, лимитируемых диффузионными процессами, также очень мала.

Существует ли связь погоды с парниковым эффектом? Из физического содержания понятия парниковый эффект следует, что он тесно связан с потеплением климата на планете или в больших регионах планеты и является причиной нестабильной погоды. Последнее должно быть обусловлено тем, что наступление парникового эффекта является следствием нанесенного экологического ущерба, а именно: повышения концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере, которое не может исчезнуть за короткий промежуток времени. Следовательно, жаркая погода не может измениться на холодную внезапно, как наблюдается в реальной жизни. Это свидетельствует о том, что фактически погода (климат) на Земле зависит только от количества солнечной энергии, достигающей поверхности нашей планеты. Погодные условия в Украине и европейской части России за период, охватывающий 100 лет, схематически показаны на рис. 8.4. При построении рисунка использованы данные работы [307] и наблюдения авторов данной книги. К сожалению, в данных автора работы [307] проигнорированы суровые и холодные зимы 1924, 1936, 1946, 1953 гг. Не показан и засушливый 1946 г. Мы дополнили рисунок из работы [307] этими данными. В более далекие годы еще не наблюдалось повышения содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере, которому стали приписывать все издержки климата за счет возникающего парникового эффекта. За период с 1960 по 1980 г. также были суровые зимы, ставившие на грань катастрофы целые города и регионы и определявшие в целом годовой климат. Поразительным по контрастам был и 2000 г. Теплая зима и затяжная холодная весна с холодным маем, частыми заморозками, холодный июнь и необычайно дождливый июль, непомерно жаркий август с температурой 37 °С, не наблюдавшийся в Киеве в последние 200 лет (хотя в 2001 г. картина повторилась — холодный с заморозками май, холодный дождливый июнь и

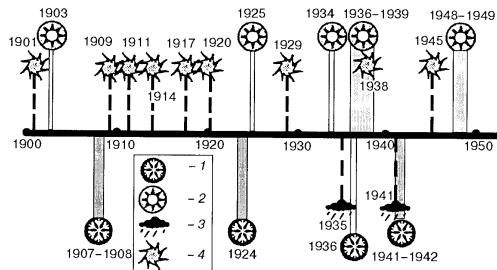
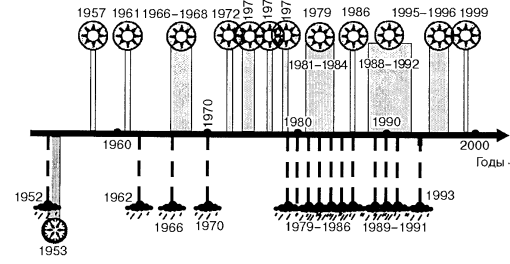


Рис. 8.4. Характеристика погодных условий в Украине  
1 — холодные годы; 2 — необычайно теплые годы;

35—41 °С жары в июле). Сентябрь за короткий срок (к 23.09.2000 г.) «порадовал» осадками, превысившими три месячные нормы. Где же влияние парникового эффекта? Где влияние повышения среднегодовой температуры на 0,7 град в последние 10 лет, о которых климатологи исписали тонны бумаги?

Интересная публикация появилась в Интернете 19 сентября 2000 г., в которой американские ученые из НАСА привели данные, полученные с помощью искусственного спутника Солнца «Трейс». Рассматриваются процессы, происходящие на Солнце. Получены снимки вспышек и выбросов грандиозных протуберанцев плазмы на Солнце в виде миллионов огромных «корональных петель», а также выбросов глубинной материи в виде колоссальных потоков сверхраскаленного, наэлектризованного газа, удаляющегося от поверхности светила в космическое пространство на 300 тыс. миль. Установлено, что максимальная температура «корональных петель» наблюдается у основания петли на расстоянии, примерно равном 10 тыс. миль от поверхности Солнца, причем температура солнечной короны в тысячи раз выше температуры его поверхности. Выбросы раскаленного газа уносятся от поверхности светила в космическое пространство со скоростью 600 миль/с и являются следствием грандиозных сол-



и европейской части России за 100 лет (с 1900 по 2000 г.):  
3 — мокрые годы; 4 — засушливые годы

нечных бурь. Очевидно, что выбросы газа и глубинное извержение солнечной материи в итоге приводят к «несанкционированным» потерям энергии Солнцем, часть которой недополучит по сравнению со стационарными условиями и наша планета Земля. В декабре 2000 г. снова наблюдалась буря на Солнце, сопровождавшаяся выбросами больших количеств энергии в космическое пространство, и снова наша планета недополучила энергию Солнца. Поэтому в Сибири, Канаде, США и в целом в Северном полушарии была суровая зима 2000—2001 г. Это позволяет убедиться в некоторой надуманности угрозы землянам от парникового влияния CO<sub>2</sub>, который миллиарды лет нес только благо растениям, животным и человеку. Ведь именно энергия Солнца, вода и углекислый газ в установившемся оптимальном температурном режиме обеспечивают биологическую жизнь и круговорот углерода на Земле.

## 8.2. Озоновые дыры

Обнаружение озоновой дыры в атмосфере над Антарктидой в 1973 г. вызвало настоящий шок не только у достаточно «эрудированного относительно угрозы жизни на Земле от жесткого излучения Солнца» обывателя, но и в жаждающих самоутверждения ученых-экологов. С тех пор во всем мире в периодических изданиях,

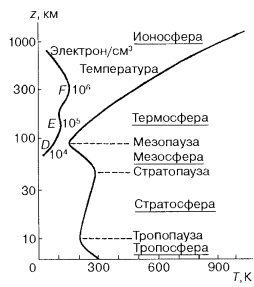


Рис. 8.5. Слои атмосферы и их названия [283]

телевизионных и радиопередачах и даже в монографиях это открытие рассматривается как «глобальная мировая проблема», неразрешение которой угрожает земной цивилизации [308]. Роль озона в защите биосферы Земли осознана человечеством XX в., однако природа об этом позаботилась миллиарды лет назад. Озон образуется в атмосфере на высоте 30–50 км. До высоты 90–100 км, в так называемом гомослое, относительный состав основных компонентов атмосферы не меняется. Слой атмосферы от 30 до 90 км называют хемосферой из-за протекающих в нем химических и фотохимических реакций практически между всеми компонентами. В зависимости от процессов, протекающих в том или ином слое, атмосферу Земли подразделяют на тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, экзосферу, ионосферу [309] (рис. 8.5).

Границы между слоями называют соответственно тропопаузой, стратопаузой, мезопаузой, термопаузой, ионопаузой. Тропосферой является слой 10–12 км от земной поверхности. В ней наблюдается регулярное падение температуры с высотой в  $6,5^\circ\text{C}$  на 1 км вплоть до 10 км. К стратосфере относится слой с нижней границей 10 км в полярных областях и 18 км — в экваториальных и верхней границей примерно в 50 км. Основную роль в установлении температурного режима в стратосфере играет теплообмен излучением: до 10 км температура снижается, а затем вплоть до 50–60 км наблюдается ее рост вследствие поглощения солнечного ультрафиолетового излучения молекулами

озона. Ниже 50–60 км интенсивность ультрафиолетового излучения Солнца в области длин волн 180–290 нм заметно уменьшается вследствие их поглощения молекулами озона, а выше — концентрация поглощающих молекул озона и водяного пара быстро падает. Максимальный приток энергии наблюдается на высоте 50–60 км, что приводит к появлению максимума температуры. Слой атмосферы от 50 до 80 км относится к мезосфере. Тут основным энергетическим процессом является лучистый теплообмен. В мезосфере наблюдается падение температуры примерно от 290 до 160 К в точке мезопаузы. На высоте от 90 до 400 км расположена термосфера. В ней происходят процессы поглощения и преобразования энергии солнечного коротковолнового и рентгеновского излучения, что обуславливает повышение температуры до 2500 К с высотой от 200 до 500 км. Величина температуры зависит от времени суток и солнечной активности. Солнечное излучение влияет и на плотность воздуха в термосфере. Так, на высоте примерно 200 км плотность воздуха

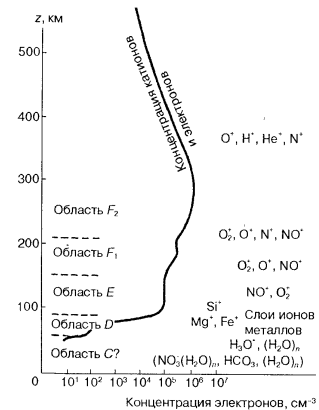


Рис. 8.6. Области ионосферы и распределение в них радикалов [283]

днем в 1,5–2,0 раза выше, чем ночью. При поглощении квантов ультрафиолетового излучения Солнца с длиной волны менее 10 мкм происходит ионизация компонентов атмосферы, поэтому основные области ионосферы ( $D$ ,  $E$ ,  $F_1$  и  $F_2$ ) расположены в термосфере. Температура термосферы выше точки мезопаузы называется кинетической. Выше термосферы, ограниченной термопаузой по высоте, расположена экзосфера [283, 309].

Области атмосферы от 50 до 1000 км и выше получили название ионосферы. Как видно из рис. 8.6, ионосфера разделяется на области  $D$ ,  $E$ ,  $F_1$  и  $F_2$ , характеризующиеся в зависимости от высоты различной концентрацией электронов (от  $10$  до  $10^6$  эл/см<sup>3</sup>), положительных ( $Mg^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Si^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $N^+$ ) и отрицательных ( $NO_3^-(H_2O)_n$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_x^-(H_2O)_n$ ) ионов в единице объема. Область  $D$  простирается по высоте до 90 км. Для нее характерно увеличение концентрации электронов с  $10$  до  $10^3$  эл/см<sup>3</sup> в дневное время. Область  $E$  находится между 90 и 140 км и концентрация электронов в ней выше на два порядка ( $10^5$  эл/см<sup>3</sup>). В области  $F_1$  на высоте около 200 км в дневное время наблюдается максимальная концентрация электронов (примерно  $2,5 \cdot 10^6$  эл/см<sup>3</sup>), которая отсутствует ночью. Максимум электронной плотности в области  $F_2$  приходится на 300 км.

Под действием солнечного и галактического (космического) излучений в атмосфере вплоть до 140 км протекают сложные фотохимические реакции с участием кислорода, азота, аргона и примесей, загрязняющих атмосферу ( $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и др.), и образованием атомарных кислорода, азота, радикалов, катионов или анионов. В ионосфере наблюдается как поглощение солнечного излучения молекулами атмосферы, так и его испускание компонентами атмосферы вследствие флуоресценции. Флуоресценция является результатом химических реакций между ионизированными компонентами атмосферы, а также рекомбинации возбужденных атомов и молекул, образовавшихся под воздействием электронов и протонов. В итоге на высоте 300 км практически весь молекулярный кислород превращается в атомарный. Результатом процессов рекомбинации ионов (в том числе и атомарного кислорода в молекулярный) является собственное «свечение неба», заметное и днем, и ночью.

В области излучений 290–170 нм до высоты примерно 50 км (граница стратосферы, стратопauses) протекают реакции фотоио-

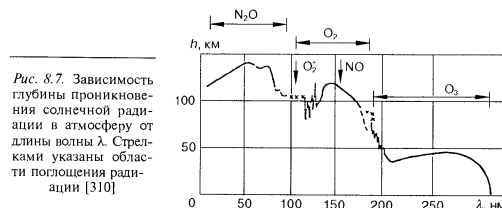
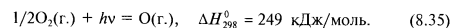
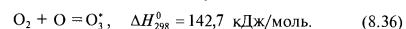


Рис. 8.7. Зависимость глубины проникновения солнечной радиации в атмосферу от длины волны  $\lambda$ . Стрелками указаны области поглощения радиации [310]

низации молекул  $O_2$  с образованием атомарного кислорода (рис. 8.7):



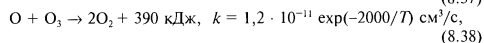
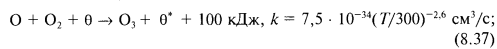
Последний взаимодействует с молекулами  $O_2$  с образованием молекул озона, находящихся в возбужденном состоянии:



В итоге в атмосфере на высоте 20–25 км [291], а по другим данным [283] — 30–50 км образуется озоновый слой с максимальной концентрацией озона  $10^{12}$ – $10^{13}$  молекул/см<sup>3</sup>.

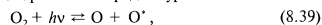
При контакте или соударении с молекулой (атомом) азота или кислорода молекулы озона дезактивируются. Озон — синий газ с резким запахом, температурой плавления — 192,5 (80 К), кипения — 111,9 (163 К), критической температурой — 12,1 °С (261,05 К) и критическим давлением 54,6 атм. Плотность жидкого озона составляет 1353, а твердого при 77,4 К — 1728 кг/м<sup>3</sup>. Теплота испарения озона при 111,9 °С равна 14,67, а при 183 °С — близка к 15,27 кДж/моль. Дипольный момент озона  $1,69 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Межъядерное расстояние в молекуле — 127,17 пм, валентный угол — 116° 47'. Потенциал ионизации озона  $O_3$ , равный 11,7 эВ, лишь немного отличается от потенциала ионизации кислорода  $O_2$  (12,06 эВ) и воды  $H_2O$  (12,61 эВ) и значительно ниже потенциала ионизации фтора  $F_2$  (15,7 эВ), что свидетельствует об инертности озона по отношению к молекулярному фтору. Растворимость озона в воде при 0 °С составляет 8,3, а при 20 °С — 4,7 (мг/л). Озон очень токсичен (ПДК = 0,01 мг/м<sup>3</sup>) и ограниченно растворим в жидком кислороде.

По [283], образующийся слой, содержащий озон на высоте 30–50 км, иногда называют озоносферой. Кроме реакций образования озона (8.35) и (8.36) протекают реакции



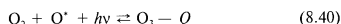
где  $\theta^*$  — какая-либо третья частица, например  $N_2$  или  $O_2$ .

На рис. 8.7 показана зависимость глубины проникновения солнечного излучения (радиации) в атмосферу от длины волны [310]. Видно, что в области длин волн 20–80 нм солнечное излучение поглощается молекулярным азотом и атомарным кислородом, в области 80–200 нм — молекулярным кислородом, что приводит к фотодиссоциации его на атомарный кислород по уравнению

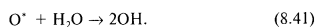


где  $O^*$  — атомарный кислород в возбужденном состоянии.

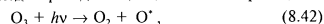
Возбужденный атомарный кислород активно взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием озона:



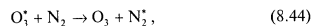
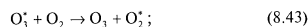
и радикалов, обладающих высокой реакционной способностью:



В диапазоне длин волн 200–300 нм на высоте 45–47 км солнечная радиация поглощается главным образом по реакциям (8.36) и (8.37). Максимальная концентрация озона (1,5 моль/л) приходится на высоту 30 км. В интервале длин волн солнечного излучения 200 <  $\nu$  < 320 нм происходит фотодиссоциация озона по реакции

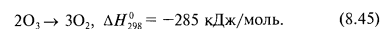


поэтому образование и распад молекул озона находятся в постоянном динамическом равновесии. Активированные молекулы озона в тропосфере и стратосфере вступают в реакции обмена с компонентами атмосферы — молекулами кислорода и азота:



в результате чего образуются возбужденные молекулы этих элементов.

Газообразный озон диспропорционирует по экзотермической реакции с изменением свободной энергии Гиббса, равной  $\Delta G_{298}^0 = -324,8 \text{ кДж/моль}$ :



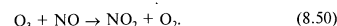
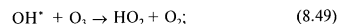
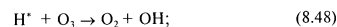
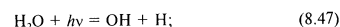
Константа равновесия этой реакции, рассчитанная по уравнению

$$\lg K_p^0 = a^3_{O_2} / a^2_{O_3} = -G_{298}^0 / 2,303RT, \quad (8.46)$$

оказалась равной  $K_p^0 = 8,4 \cdot 10^{56}$  (где  $a_{O_2}$  и  $a_{O_3}$  — активности молекулярного кислорода и озона).

Большое значение константы равновесия свидетельствует, что равновесная активность озона (в первом приближении — концентрация) чрезвычайно мала и равновесие реакции (8.45) смещено вправо. Поэтому сухой атмосферный воздух на уровне земной поверхности содержит 20,95 % кислорода и только около (2–3) · 10<sup>-6</sup> % озона. Реакция (8.45) имеет важнейшее значение при установлении равновесной концентрации озона в атмосфере, поскольку, как следует из величины  $\Delta G_{298}^0$ , может протекать самопроизвольно.

Область высот от 30 до 90 км, т. е. включающую часть стратосферы и мезосферу, называют хемосферой (рис. 8.4). В ней между кислородом, азотом, аргонном и малыми примесями ( $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ), а также радикалами ( $OH$ ,  $OH_2$ ), заряженными частицами и ионами ( $O^+$ ,  $N^+$ ,  $NO^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $e^-$ ,  $H^+$ ,  $He^+$ ), протекают реакции с высокой скоростью, а также фотохимические реакции между нейтральными компонентами, между частицами в основном и возбужденном состояниях:

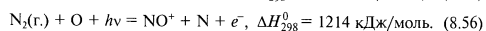
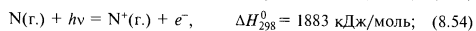
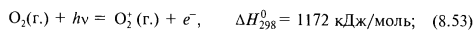
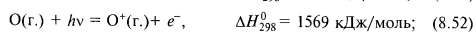
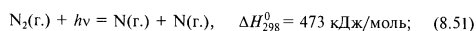


Озон, атомарный кислород и радикалы  $OH$  активно взаимодействуют с органическими соединениями (метан, олефины и др.) [311], стабильно окисляя их до  $CO_2$  и далее до карбонат-

радикалов, которые участвуют в круговороте в природе. Сложные органические соединения окисляются  $O_3$  и  $OH$  до пероксид-радикалов, являющихся интермедиатами и вступающих в реакции разложения органики. Озон, атомарный кислород, радикалы  $OH$  и их производные окисляют галогены (хлор, бром, йод) до хлоратов, броматов и иодатов, которые далее участвуют в реакциях с органическими производными и как бы воспроизводят окислительный потенциал исходных окислителей. В этом плане озон, атомарный кислород и радикалы  $OH$  выполняют функции санитаров как нижних, так и верхних слоев атмосферы.

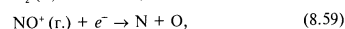
В верхних слоях атмосферы на высоте от 90 до 200–400 км происходят основные процессы поглощения и преобразования энергии солнечного коротковолнового (жесткого) излучения (ультрафиолетового и рентгеновского) в тепловую. В итоге в термосфере повышается температура нейтральных частиц атмосферы и радикалов в зависимости от времени суток и солнечной активности. На высоте 200–400 км кинетическая температура возрастает от 200 до 1000–2000 К и далее остается постоянной вследствие термодинамического баланса между количеством получаемой солнечной энергии и излучаемой в космическое пространство.

При поглощении квантов ультрафиолетового излучения Солнца с длиной волны  $\lambda < 120$  нм происходит ионизация компонентов атмосферы, что приводит к образованию нескольких слоев ионосферы, располагающихся внутри термосферы. Молекулы кислорода и азота, атомы, ионы, радикалы и электроны ионосферного слоя движутся в межпланетном пространстве вместе с Землей, образуя защитный радиационный пояс Земли. Именно этот пояс на высоте 200–400 км обеспечивает защиту биосферы Земли от губительного жесткого излучения Солнца. Так, в результате поглощения кислородом и азотом квантов энергии  $h\nu$  (фотонов), излучаемых Солнцем, протекают реакции фотодиссоциации:

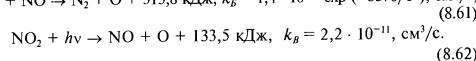
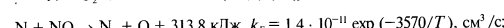
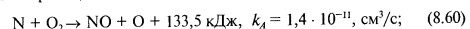


Диссоциация и ионизация компонентов атмосферы (молекулярного кислорода и азота) приводит к изменению состава атмосферы с высотой: свыше 300 км преобладает атомарный кислород.

Реакции (8.51)–(8.56) эндотермичны и имеют важнейшее значение для обеспечения жизни на Земле. Исходя из положительных энтальпий образования атомарных кислорода и азота, а также необычайно высоких значений  $\Delta H_{298}^0$  для радикалов  $O^+(r.)$ ,  $O_2^+(r.)$ ,  $N^+(r.)$  и  $N_2^+(r.)$ , можно сделать вывод об их высокой склонности к реакциям рекомбинации, характерным для газов в состоянии плазмы:



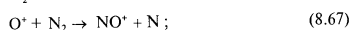
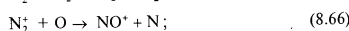
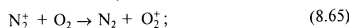
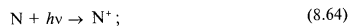
а также реакциям обмена



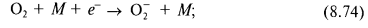
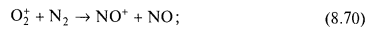
По уравнениям (8.60) и (8.61) можно рассчитать постоянное значение концентрации оксида азота:

$$[NO] = k_B/k_B \cong 10^{-5} [O_2], \quad (8.63)$$

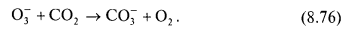
согласно которому концентрация  $NO$  пропорциональна содержанию молекулярного кислорода [283]. В стратосфере, мезосфере и ионосфере протекают химические и фотохимические реакции образования положительно и отрицательно заряженных частиц под воздействием солнечного излучения и потока электронов:



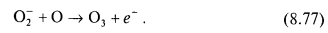




Реакции (8.71) и (8.72) образования отрицательно заряженных ионов называют реакциями прилипания электронов, а реакции (8.73) и (8.74) — диссоциативного прилипания. Константа скорости реакции (8.75), являющейся основной в области  $D$  ионосферы, равна  $k = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Ион  $\text{O}_3^-$  активно взаимодействует с  $\text{CO}_2$  по реакции

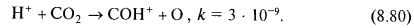
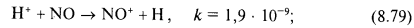
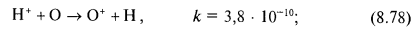


Поэтому время жизни иона  $\text{O}_3^-$  даже на высоте 80 км, относительно богатой атомарным и молекулярным кислородом, по отношению к реакции (8.75) составляет лишь 0,01 с. По реакции ассоциативного отлипания электронов в ионосфере образуются молекулы озона:



Такие реакции влияют на распространение радиоволн в ионосфере [283].

В верхних слоях атмосферы большой вклад в образование положительно заряженных ионов и радикалов вносят реакции компонентов атмосферы с протонами ионосферы:



Поэтому верхние слои атмосферы, как отмечалось выше, состоят из атомарных кислорода, азота, радикалов  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{2+}$ ,  $\text{O}^+$ ,

$\text{O}^{2+}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}^+$  и молекул  $\text{N}_2\text{O}$ . Вышеприведенные частицы образуют плазму. По данным [312, 313], образование плазмы в верхних слоях атмосферы (свыше 80 км) обеспечивает распространение радиоволн и защищает фито- и цитофлору Земли от жесткого излучения Солнца.

Энергии образования молекул атомарного кислорода и азота ( $E_0$ ) соответственно равны  $E_{\text{O}} = 4,11 \cdot 10^{-19}$  и  $E_{\text{N}} = 8,2 \times 10^{-19}$  Дж/мол. Такой энергией обладают фотоны с длиной волны  $\lambda$ , рассчитываемой по уравнению

$$\lambda = hc/E_0 \quad (8.81)$$

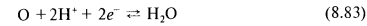
где  $h$  — постоянная Планка ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж/с);  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^8$  м/с);  $E_0$  — энергии атомарных кислорода и азота, Дж.

Следовательно, фотодиссоциация кислорода и азота происходит при поглощении коротковолнового (ультрафиолетового) излучения с длиной волны 120,5 и 242,0 нм. Ионизация кислорода и азота в верхних слоях атмосферы вплоть до примерно 50 км от земной поверхности приводит к образованию плазмы, состоящей из ионов и радикалов (см. уравнения (8.51)—(8.59), (8.64)).

Озон  $\text{O}_3$ , атомарный кислород  $\text{O}$  и радикалы  $\text{OH}$  проявляют высокую реакционную способность и являются более сильными окислителями, чем кислород. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал радикала  $\text{OH}$  в реакции

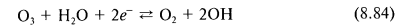


равняется  $E^0 = 1,9-2,02$  В, а атомарный кислород в полуреакции



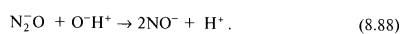
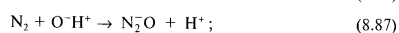
имеет еще большее положительное значение стандартного потенциала —  $E^0 = 2,422$  В.

Озон  $\text{O}_3$  в полуреакции



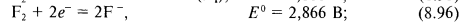
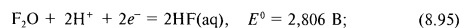
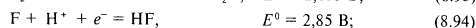
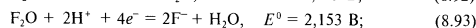
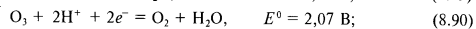
имеет стандартный потенциал ( $E^0 = 1,24$  В), близкий к стандартному потенциалу кислородного электрода ( $E^0 = 1,229$  В). Озон является лишь немного более реакционноспособным, чем кислород. Следовательно, в верхних слоях атмосферы атомарный кислород  $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$  и радикалы  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^+$  являются «защитни-

ками» озона, так как, будучи более реакционноспособными, вступают в реакции с молекулярным кислородом с образованием озона по уравнениям (8.36), (8.37), (8.40), (8.77), а также с другими ионами и молекулами-восстановителями ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.). Именно атомарный кислород  $\text{O}$ ,  $\text{O}^*$  и радикалы  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^*$  не позволяют легко «разваливать» молекулы озона. Более того, атомарный кислород и радикалы  $\text{OH}$  способны окислять молекулярный азот до оксидов  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ :



Оксиды  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  — несолообразующие, малорастворимы в воде ( $\text{N}_2\text{O}$  — 1,3 объема,  $\text{NO}$  — 0,07 объема на 1 объем  $\text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ ) и не реагируют ни с водой, ни с ее парами, но создают окислительный фон среды. Поэтому азот, миллиарды лет участвуя в круговороте в природе, не причинил вреда экологии Земли. Помимо свободного азота, который усваивают анаэробные бактерии, в воздушном пространстве Земли всегда находились допустимые экологически сбалансированные концентрации соединений азота: следы аммиака — продукта гниения азотсодержащих органических соединений, оксиды азота  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , следы азотистой  $\text{HNO}_2$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислот — продуктов взаимодействия оксидов азота, образующихся в процессе атмосферных электрических разрядов, с парами воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

Озон в кислых растворах и средах является сильным окислителем, но по окислительной способности уступает молекулярному фтору и его соединениям, о чем можно судить по потенциалам реакции (8.84) и реакций



Многие из приведенных реакций могут протекать в атмосфере Земли под действием космических лучей, представляющих собой поток протонов ( $\text{H}^+$ ) мюонов ( $\mu$ ), электронов ( $e^-$ ) и других частиц, обладающих огромной энергией [314]. В атмосфере космические лучи, взаимодействуя с молекулами и атомами кислорода, азота, другими молекулами атмосферы, образуют «каскады, ливни элементарных частиц». Взаимодействие частиц между собой с образованием возбужденных частиц и их распад сопровождается вторичным излучением. В целом кроме озона биоту Земли от жесткого деградационного излучения Солнца и космоса защищают молекулярные кислород, азот и их производные.

**Фреоны.** Уменьшение концентрации озона в атмосфере над Антарктидой по сравнению с его содержанием в воздухе Северного полушария в тех же широтах впервые было обнаружено в 1850 г. [315, 316]. Более чем через сто лет французские исследователи Поль Риго и Бернар Леруа в 1958 г. зафиксировали еще большее снижение содержания озона в воздухе над Антарктидой. В 1974 г. американские ученые Ш. Роулэнд и М. Молина выдвинули гипотезу, согласно которой озоновый слой разрушают фреоны. После появления в печати работы Дж. Формена, выполненной в 1985 г., в которой автор объяснял образование над Антарктидой «озоновой дыры» разрушающим действием на озон фреонов, развернулась атака на их производство. Следует отметить, что в 50-х годах XIX в. фреоны еще не нашли широкого применения в холодильной технике и не могли быть причиной снижения концентрации озона в озоновом слое. Поэтому тот факт, что содержание озона в воздухе над Антарктидой, обнаруженное Дж. Форменом в 1985 г., было в 1,5 раза выше по сравнению с данными Поля Риго и Бернара Леруа в 1958 г., свидетельствует о влиянии на содержание озона других факторов, в том числе и времени года. Однако после опубликования работы Дж. Формена гипотеза Ш. Роулэнд и М. Молина получила широкое признание. Стали считать, что озоновые дыры образуются вследствие взаимодействия галогенсодержащих соединений — фреонов с озоном. Окончательно утвердилось мие-

ние, что фреоны являются озоноразрушающими веществами, хотя атомарный кислород  $O$ ,  $O^*$  и радикалы  $OH$ ,  $OH^*$  с большей скоростью взаимодействуют с метаном, а не с фреонами, которые, по нашему мнению, инертнее многих восстановителей.

Появились предложения о запрете производства и использования фреонов в холодильной и других областях техники. К этому времени была создана целая гамма фреонов, разработаны такие галогенорганические соединения, как трихлорфторметан  $CCl_3F$  ( $T_{пл} = 111,11$  °C,  $T_{кип} = 23,77$  °C), дихлордифторметан  $CCl_2F_2$  ( $T_{пл} = 150$  °C,  $T_{кип} = 29,80$  °C), хлорпентафторэтилен  $C_2ClF_5$  ( $T_{пл} = 106$  °C,  $T_{кип} = 38,00$  °C), бромтрифторметан  $CBrF_3$  ( $T_{пл} = 143$  °C,  $T_{кип} = 58,70$  °C) и др., которые начали использовать под марками Ф-11, Ф-12, Ф-115 и Ф-13В1 в качестве фреонов — рабочих веществ холодильных машин. Исследования показали, что фреоны, обладающие приемлемыми свойствами для их использования в холодильных агрегатах, должны иметь значительные теплоты испарения, низкие температуры плавления и кипения, не вызывать коррозию металлов, проявлять малую токсичность, изготавливаться по экологически чистым технологиям. Фреоны не растворимы в воде и водных растворах, не гидролизуются и инертны. Однако количественные данные о кинетике и механизме реакций фреонов с озоном отсутствуют. Какие продукты образуются при взаимодействии фреонов с озоном? Взаимодействует ли фреон с озоном? Неизвестно, как влияет жесткое коротковолновое излучение Солнца на эту реакцию. Взаимодействуют ли фреоны с выбросами вредных промышленных газов ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HF$ ,  $F_2$ )?

В 1985 г. была принята Венская конвенция, предлагавшая детально исследовать причины истощения озонового слоя. В 1987 г. был принят Монреальский протокол, запретивший производство озоноразрушающих веществ и лоббировавший вместо фреонов разработанный фирмой «Дюпон» новый хладагент R-134 [316]. Украина подписала Монреальский протокол и обязалась к концу 1999 г. полностью прекратить использование фреонов, а применять только хладагент R-134, который в 4 раза дороже фреонов и на единицу холода требует на 10–20 % больше электроэнергии. Кроме того, хладагент R-134 ядовит, образует ядовитые вещества — фториды и диоксины, может инициировать парниковый эффект. Как показали расчеты, перевод холодильной техники Украины на хладагент R-134 приведет к неоправданным затратам 1 млрд дол. США [316].

Предполагают, что если к воздушной смеси, содержащей озон, добавить фреон и эту смесь облучить жесткими УФ-лучами, то должна произойти фотохимическая реакция. В итоге молекулы озона распадаются на молекулярный и атомарный кислород, поглощая при этом жесткое УФ-излучение. Затем атомарный кислород, окисляя фреон, снова излучает жесткие УФ-лучи, но с другой длиной волны. По данным [308], именно такое явление наблюдалось в экспериментальных исследованиях, создавших представление, что фреон способен образовывать озоновые дыры. С другой стороны, время жизни фреона в атмосфере равно 130 годам [291]. Это может свидетельствовать, что фреон устойчив по отношению к озону и другим окислителям. Такой вывод согласуется также со значениями стандартных электродных потенциалов полуреакций озона, кислорода и соединений фтора.

Попытки заменить используемые в быту и промышленности фреоны предпринимались еще в 30, 50 и 90-х годах. Разными фирмами была предложена целая гамма заменителей — фреоны-хладагенты: уже упоминавшийся R-134 ( $C_2H_2F_4$ ), R-125 ( $C_2HF_5$ ), R-32 ( $CH_2F_2$ ), R-23 ( $CHF_3$ ) и др. Эти фреоны в работе [317] охарактеризованы как «хладагенты-суррогаты». Они потребляют больше энергии по сравнению с фреонами, используемыми в промышленности и быту, токсичны, экологически опасны и не отвечают приведенным выше требованиям. Анализ предлагаемых хладагентов показывает, что они более реакционноспособны не только к озону, но и к кислороду, чем запрещенные к использованию в промышленности и быту фреоны R-12 ( $C_2F_2Cl_2$ ), R-11 ( $C_2Cl_3F$ ), R-113 ( $C_2Cl_3F_3$ ), R-114 ( $C_2Cl_2F_4$ ), R-115 ( $C_2ClF_5$ ).

По [308], фреон не имеет отношения к озоновым дырам, для доказательства чего автор выполнил интересный расчет. Он вычислил массу земной атмосферы, которая оказалась равной  $5 \cdot 10^{15}$  т, т. е. очень близкой к точно определенному значению массы атмосферы —  $5,13610 \cdot 10^{15}$  т [52]. Химическая промышленность мира производит в год  $10^9$  т фреона. Расчет показывает, что если весь фреон, который производится в мире, выпустить в атмосферу, то его содержание 0,01 % в атмосфере будет достигнуто только через 1 млрд лет. В реальной жизни потери фреона в атмосферу не превышают 0,1 %. Следовательно, через 1 млрд лет концентрация фреонов в атмосфере достигнет 0,00001 %, через 1 млн лет — будет равна  $1 \cdot 10^{-8}$  %, т. е. ниже

всех мыслимых ПДК. И это только через миллион лет!!! Эти данные свидетельствуют, что проблема промышленного фреона и ее взаимосвязь с озоновыми дырами не корректны. В основе принятой государствами—членами ООН конвенции, запрещающей производство фреонов, также лежат ложные предпосылки и явная конъюнктура [313, 315—318].

Интересно отметить, что, по мнению авторов данной книги, озоновые дыры образовывались над Антарктидой и Антарктикой еще во время формирования планеты Земля, которая имела атмосферу, содержащую кислород. Представления о возникновении кислорода противоречивы. По данным [285], кислород на Земле появился 500—600 млн лет назад в результате развития биогенной жизни. Исходя же из последних данных палеонтологов об открытии вендской системы с древнейшей фауной крупных бесскелетных организмов и наличием в тот период флоры, можно предположить, что для обеспечения их развития кислород на Земле должен был быть более 4 млрд лет назад [46]. По нашему мнению, атмосфера, по составу близкая к нынешней, возникла в период становления Земли в составе Солнечной системы, т. е. около 4,5 млрд лет тому назад. Тогда же образовалась и озоновая защита поверхности Земли от жесткого излучения Солнца и космоса.

Согласно наблюдениям многих исследователей озоновые дыры возникают зимой и полностью исчезают («залечиваются») летом. Мы считаем, что причина возникновения озоновых дыр обусловлена положением Северного и Южного полушарий планеты Земля по отношению к Солнцу в зависимости от времен года. Известно, что земная ось наклонена относительно вертикали на  $23^{\circ} 26' 30''$  [309]. Вращением Земли вокруг собственной оси обусловлено чередование дня и ночи на ее поверхности. Вследствие движения Земли вокруг Солнца по эллиптической орбите при сохранении постоянным угла наклона оси вращения сменяются времена года. Средний радиус Земли равен 6371,315 км, Солнца —  $695\,950 \pm 810$  км, т. е. размер Земли меньше в 109,23 раза. Расстояние от Земли до Солнца — 149,457 млн км [52]. При движении по эллиптической орбите расстояние между Землей и Солнцем, расположенным в одном из фокусов орбиты, изменяется от 149,457 млн км (в перигее) до 152,083 млн км (в афелии). На рис. 8.8, а приведена схема положения планеты Земля относительно Солнца в период наступления лета в Северном полушарии и зимы — в Южном. Поскольку размер Солнца превышает размер Земли в 109 раз и Солнце удалено на расстоя-

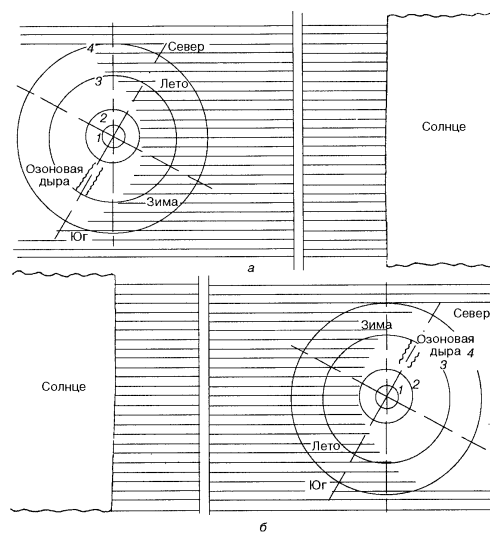


Рис. 8.8. Схема положения Северного и Южного полушарий планеты Земля относительно Солнца в зависимости от времен года — причина возникновения озоновых дыр:

1 — планета Земля; 2 — граница тропосферы (тропопауза); 3 — граница стратосферы (стратопауза); 4 — граница мезосферы (мезопауза)

ние 149,457 млн км, то очевидно, что солнечные лучи направлены к Земле параллельно. Наклон земной оси относительно вертикали приводит к тому, что солнечная радиация во время зимы в Южном полушарии не попадает в атмосферу Антарктиды (рис. 8.8, а), а во время зимы в Северном полушарии — в атмосферу Северного

полюса (рис. 8.8, б). Следовательно, во время зимы в Южном и Северном полушариях озон в атмосфере Антарктиды и Антарктики не продуцируется.

Как было показано выше, солнечное излучение с длиной волны меньше 290 нм не достигает поверхности Земли, а поглощается озоном, вызывая реакции фотолиза молекул кислорода, азота, оксидов углерода, азота и других соединений по реакциям (8.40), (8.43), (8.77) с образованием атомарных кислорода, азота и различных радикалов. Поскольку солнечное излучение во время зимы в Южном полушарии поглощается компонентами атмосферы и не достигает мезосферы, стратосферы и тропосферы над Южным полюсом (рис. 8.8, а), то над ним реакции фотолиза молекулярного кислорода не протекают и, следовательно, не образуется атомарный кислород. Последнее приводит к расходованию ранее образовавшегося атомарного кислорода и постепенному затуханию продуцирования озона по реакциям (8.40), (8.43), (8.77) и др. В итоге озон озонового слоя, максимум которого приходится, как отмечалось выше, на высоту 30 км, постепенно расходуется и над Антарктидой возникает озоновая дыра. С наступлением лета в Антарктиде солнечная радиация (рис. 8.8, б) достигает ее атмосферы и в результате протекания фотохимических реакций поглощается ею. Вследствие этих реакций в атмосфере Южного полюса продуцируется озон и образуется озоновый слой — озоновая дыра заживает. В Северном полушарии (в Антарктике) в эту пору года (лето в Антарктиде) наступает зима — солнечное излучение не достигает атмосферы Северного полюса, что приводит к исчезновению атомарного кислорода и прекращению продуцирования озона. Озоновый слой, максимальная толщина которого приходилась на летние месяцы, постепенно разрушается и, как итог, образуется озоновая дыра над Северным полюсом. Вот в чем может видиться загадка появления озоновых дыр!

Наблюдения за общим содержанием озона над территорией Украины проводятся на 6 озонометрических станциях. На основе всех наблюдений рассчитывается среднесуточное отклонение общего содержания озона от климатической нормы в единицах стандартного отклонения «S». Различают критическую и аномальную ситуации. К критической относят отклонение значений S в пределах от 2,0 до 2,5, аномальная наблюдается при S > 2,5, что свидетельствует о наличии озоновой дыры. Над территорией Украины не наблюдалось ни критических, ни аномальных ситуаций [18].

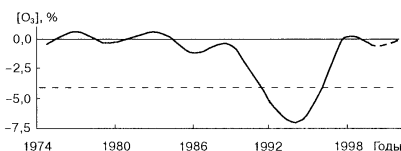


Рис. 8.9. Схема отклонения общего содержания озона от нормы

Из изложенного следует, что озон в верхних слоях атмосферы образуется непрерывно и находится в динамическом равновесии с другими ее компонентами со времени возникновения кислорода на Земле, т. е. в течение нескольких миллиардов лет. Поэтому можно утверждать, что озоновое защитное «покрывало» Земли имеет практически постоянную толщину и может лишь временно подвергаться изменениям в результате природных катаклизмов (извержения вулканов, землетрясения, циклопические тайфуны и др.), но легко восстанавливается за короткие периоды времени. Об этом наглядно свидетельствуют данные рис. 8.9, на котором приведены отклонения общего содержания озона от нормы по данным наблюдения озонометрических станций бывшего Советского Союза [315]. Здесь же сплошной линией показано нулевое отклонение, а штриховой — опасное среднее отклонение содержания озона. Отчетливо видно отклонение содержания озона от нормы, наблюдавшееся с 1992 по 1996 г. По мнению авторов [315], снижение содержания озона в этот период обусловлено извержением вулканов Иль Чичон (El Cícon) и Пина Тубо (Pina Tubo), которые выбросили в атмосферу огромное количество химически активного аэрозоля, SO<sub>2</sub> и др. За период с 1997 по 1999 г. общее содержание озона в атмосфере планеты Земля, за исключением зимних месяцев над Антарктидой, достигло нулевого отклонения от нормы. Следовательно, природа за короткий срок справилась с загрязнением и опять установилось нулевое отклонение от нормального содержания озона в атмосфере.

Авторы работы [315] отмечают, что концентрация озоноразрушающих веществ в верхних слоях атмосферы не изменилась и ос-

тается максимальной за всю предыдущую историю. Поэтому, по их мнению, основной постулат озоновой проблемы дал трещину. Правыми оказались те исследователи, которые значительные колебания содержания озона связывали прежде всего с глобальными климатическими изменениями, а не с производством фреонов.

Такой вывод согласуется с данными анализа антарктических льдов, доставленных I и II Украинскими антарктическими экспедициями. Согласно данным анализа, в льдах присутствуют озоноразрушающие вещества, которые по Монреальскому протоколу считаются техногенными. Однако поскольку возраст льда равен 900 годам, то возник закономерный вопрос: а не могли ли эти соединения образовываться естественным путем (в результате извержения вулканов, дегазации литосферы через огромное количество трещин, образования метана в болотах планеты и эфирных масел растениями и др.)? Действительно, по данным анализа лед содержал многочисленные хлор- и бромпроизводные метана, четыреххлористый углерод, хлороформ, метилхлороформ, бромоформ, а также ароматические углеводороды. По данным [315], значительные концентрации галогенорганических соединений свидетельствуют о том, что основной вклад в атмосферный поток озоноразрушающих соединений приходится на океанские биогенные источники, продуцирующие озоноразрушители, которые и включаются во льды Антарктиды. Следовательно, на общее содержание озона в озоновом слое атмосферы в первую очередь влияют природные катализмы и прежде всего извержения вулканов. Поэтому существующие представления о решающем влиянии фреонов на толщину озонового слоя преувеличены. Украине и другим странам, еще не перешедшим на новые хладагенты, следует отказаться от применения хладагента R-134a, который имеет неприемлемые характеристики (токсичность, пожароопасность, большой расход энергии на единицу холода и др.) и продолжить специальные исследования по внедрению новых нетоксичных, пожаробезопасных и экономически рентабельных хладагентов.

В заключение следует отметить, что техногенная деятельность человека пока не оказывает губительного влияния на толщину озонового слоя над нашей планетой. К такому же выводу пришли и члены экспедиции, вернувшиеся из Антарктиды и утверждающие, что «озоновый слой над Землей всегда был и остается неизменным» [318], что хорошо согласуется с гипотезой, предложенной в данной книге об эволюции озоновых дыр над Антарктидой и Антарктикой, а также о непрерывном фотохимическом образовании озона и естественном пополнении им атмосферы Земли.

### 8.3. Кислотные дожди

Обычно появление кислотных дождей связывают с азот- и серосодержащими оксидами. Под влиянием современной урбанизации концентрация оксидов азота и его соединений стала превышать биологически предельно допустимые их концентрации в атмосфере. В табл. 8.4 приведены ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов — максимально разовые (ПДК<sub>МР</sub>) и среднесуточные (ПДК<sub>СС</sub>). Из металлов наименьшие ПДК<sub>СС</sub> имеют ртуть и ее соединения, свинец и его соединения, кобальт, ванадий и другие, которые выбрасываются с продуктами сгорания ТЭС, работающих на угле. При выработке 1 млн кВт·ч электроэнергии тепловая электростанция выбрасывает в воздух 30 т твердых частиц (20 т сажи, 10 т золы) и 18 т газообразных веществ — 15 т сернистого газа, 3 т оксидов азота, а также килограммы бензпирена — одного из наиболее токсичных и канцерогенных химических соединений, ПДК<sub>СС</sub> которого равен 0,00001 мг/м<sup>3</sup>. По данным [291], ПДК бензпирена в атмосфере составляет 0,000001 мг/м<sup>3</sup>, он способен накапливаться в организме. Исследования показали, что во многих городах мира ПДК бензпирена превышена на два порядка и более. Так, в Цюрихе концентрация бензпирена достигает 0,0024 мг/м<sup>3</sup> (в 2400 раз выше ПДК), во многих городах США — 0,002 мг/м<sup>3</sup> (в 2000 раз выше), в Париже — 0,0007 мг/м<sup>3</sup> (в 700 раз выше) [291]. Количество образующегося бензпирена зависит от режима сжигания органического топлива на ТЭС и составляет от 1—10 мкг/100 м<sup>3</sup> дымовых выбросов для природного газа, 50—100 мкг/100 м<sup>3</sup> для мазута и 10—50 мкг/100 м<sup>3</sup> для угля. Суммарный выброс бензпирена в атмосферу нашей планеты составляет от 8 до 20 тыс. т/год.

Следует отметить, что оксиды азота NO<sub>x</sub> и серы SO<sub>2</sub> стали выбрасываться в огромных количествах теплоэлектростанциями и заводами. Ежегодные выбросы SO<sub>2</sub> ТЭС на органическом топливе превышают 100, а оксидов азота NO<sub>x</sub> — 67,6 млн т. Если уловить треть часть выбросов SO<sub>2</sub> и получить из них товарную серу, то ее количество удовлетворило бы все потребности промышленности мира [291]. Только 11 промышленно развитых стран Европы ежегодно выбрасывают в атмосферу 3,8 млн т диоксида серы SO<sub>2</sub> и 2,5 млн т оксидов азота (NO, NO<sub>2</sub>). За год ТЭС США выбрасывают в воздух 50,3 млн т CO<sub>2</sub>, 12 — SO<sub>2</sub>, 2 — NO<sub>x</sub>, 1 — углеводородов и 3 млн т твердых частиц [293]. Эти при-

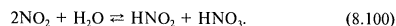
Таблица 8.4  
Предельно допустимые концентрации загрязнения воздуха вредными веществами [291, 293, 319]

Вещество	ПДК <sub>мр</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Вещество	ПДК <sub>мр</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс</sub> , мг/м <sup>3</sup>
Ванадий	0,001	0,002	Твердые частицы (пыль)	0,5	0,15
Кадмий и его соединения	0,001	0,001	Сажа	0,15	0,005
Кобальт и его соединения	0,001	0,0004	Аммиак	0,2	0,004
Марганец и его соединения	0,01	0,001	Оксид азота	0,4	0,06
Медь (оксиды (I), (II))	0,002	0,002	Диоксид азота	0,085	0,04
Медь (сульфат (II))	0,5	0,001	Сероводород	0,008	
Мышьяк	0,01	0,002	Диоксид серы	0,5	0,5
Никель	—	0,001	Угарный газ	5,0	3,0
Ртуть металлическая	0,01	0,0003	Углеводороды	0,03	0,005
Ртутные соединения	0,02	0,0003	Бензпирен	0,0001	0,00001
Свинец и его соединения	0,01	0,0003	Метанол	1,0	0,5
Хром (оксид (III))	0,0015	0,0015	Хлороводород	0,2	0,2
Цинк (оксид)		0,05	Серная кислота	0,3	0,1

меси не остаются инертными в воздушной среде. Так, реакционноспособный NO начинает вступать в реакцию диспропорционирования

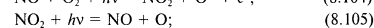
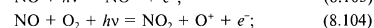
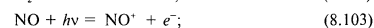
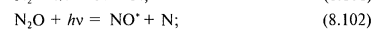


с образованием хорошо растворимого в воде диоксида азота, который дальше диспропорционирует на азотистую и азотную кислоты:

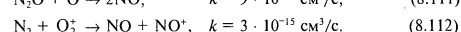
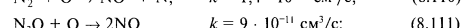
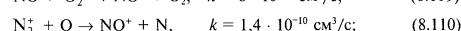
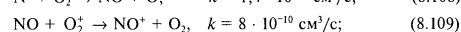
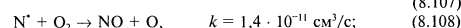
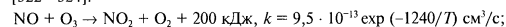


Эти кислоты поглощаются парами воды и образуют «кислые тучи», из них и выпадают кислотные дожди [320].

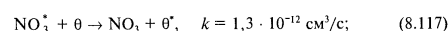
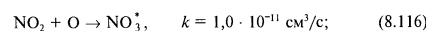
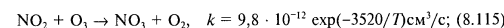
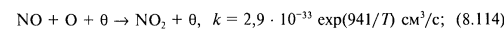
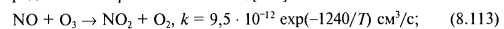
Источником оксидов азота являются также фотохимические реакции, протекающие в тропосфере, стратосфере, мезосфере и термосфере:

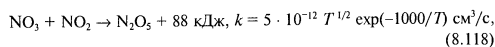


Концентрация NO, определенная экспериментально, оказалась равной  $(0,02-3,0) \cdot 10^8$  молекул/см<sup>3</sup> [321]. Согласно фотохимическим расчетам, концентрация NO в мезосфере (80 км) должна составлять  $10^5-10^6$  молекул/см<sup>3</sup> [283]. Более высокие концентрации NO и других оксидов азота в мезосфере и термосфере обусловлены протеканием химических реакций между азотсодержащими компонентами и радикалами атмосферы [322-324]:



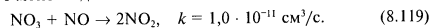
Возможно и более глубокое окисление NO в нижней части стратосферы и тропосфере с участием озона, атомарного кислорода и активированных частиц [324]:



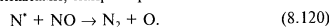


где  $\theta$  и  $\theta^*$  — частица и активированная частица (N, O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.).

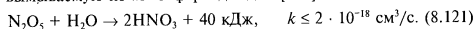
Концентрация частиц NO<sub>3</sub> находится в динамическом равновесии с монооксидом азота



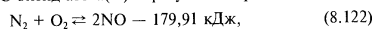
В ночной атмосфере концентрация NO уменьшается из-за взаимодействия с радикалами, например:



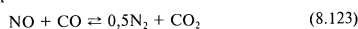
Однако в связи с протеканием реакций (8.113), (8.114), (8.117), (8.118) роль реакций (8.119) и (8.120) в исчезновении NO и NO<sub>3</sub> не является определяющей. В ночное время частицы N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, образующиеся по реакции (8.118), превращаются в азотную кислоту, вымываемую из атмосферы дождем [283]:



Наличие азотной кислоты в стратосфере выявлено экспериментально с помощью шаров-зондов. Максимальная концентрация HNO<sub>3</sub> обнаружена на высоте 19 ± 5 км. Поэтому нельзя допускать попадания NO<sub>x</sub> антропогенного происхождения в атмосферу. В котлах ТЭС оксид азота(II) образуется по реакции



цепной механизм которой детально исследован академиком Я. Б. Зельдовичем. Скорость образования NO зависит от температуры и концентрации кислорода. При снижении температуры протекает реакция



восстановления оксида азота оксидом углерода. В зависимости от природы топлива (газ, мазут, каменный уголь) и условий его сжигания концентрация оксидов азота в дымовых газах может колебаться от 150 мг/м<sup>3</sup> до 2 кг/м<sup>3</sup> [293].

К огромным экологическим проблемам приводит попадание в атмосферу соединений серы. Диоксид серы является наиболее распространенным загрязнителем воздуха, поскольку в огромных количествах выбрасывается ТЭС и заводами. Диоксид серы SO<sub>2</sub> хорошо растворим в воде и, следовательно, присутствует в

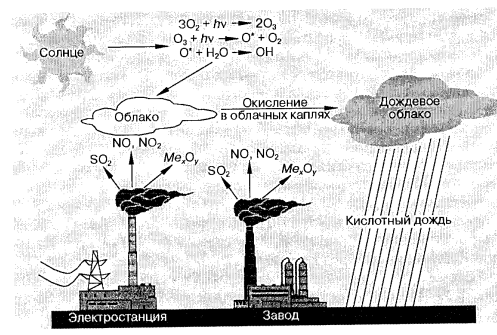
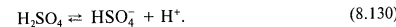
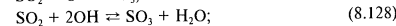
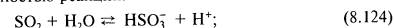


Рис. 8.10. Схема возникновения кислотных дождей

водяном паре облаков и туч. Химизм взаимодействия диоксида серы при попадании в атмосферу можно представить следующей совокупностью реакций:



В процессе генезиса SO<sub>2</sub> и его окисления по реакциям (8.127), (8.128) образуются хорошо растворимые в воде сернистая и серная кислоты, которые также поглощаются парами воды, образуют «кислые тучи» и выпадают на землю в виде кислотных дождей. Кроме того, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> и другие кислоты, взаимодействуя с оксидами металлов Me<sub>2</sub>O<sub>x</sub>,



например, свинца, кадмия, ртути и др. (см. табл. 8.4), переводят их в растворимые в воде и водяных парах гидрозоль и соли: сульфиты, сульфаты, нитриты, нитраты и др., которые в микрокаплях влаги в атмосфере достигают высоких концентраций, попадают на поверхность земли, усваиваются растениями и поглощаются животными, а на заключительной стадии и человеком со всеми тяжелыми последствиями для него. При сжигании 1 млн т угля суммарные выбросы в атмосферу  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  составляют соответственно  $1,6 \cdot 10^3$  и  $6 \cdot 10^4$  т, а также тысячи тонн твердых частиц — оксидов, золы и сажи. Последние сорбируют на себе разнообразнейшие, в том числе канцерогенные вещества, уменьшают прозрачность атмосферы, увеличивают скорость таяния ледников и, как следствие, могут привести к повышению уровня вод океана.

Схема возникновения кислотных дождей приведена на рис. 8.10. Из высотных труб энергетических производств в атмосферу выбрасываются не только оксиды азота (I), (II), (IV), но и оксид серы (IV), оксиды свинца, кадмия, ртути, марганца. Кислотные дожди наносят огромный ущерб: вызывают коррозию металлоконструкций, приводят к гибели лесов и животных, снижению урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животных, сокращению жизни людей и др. Полагают, что интенсивность выпадения губительных для сельского хозяйства кислотных дождей к 2020 г. возрастет в 10 раз [19]. Согласно проведенным в 50 пунктах исследованиям атмосферных осадков, выпадающих на территории Украины, в них содержится не только кислоты, но и соли различных металлов. Среднее содержание сульфатов колеблется от 3,6 до 16 мг/л, аммонийного азота — от 0,6 до 2,2, нитратов — от 0,5 до 4,3, хлоридов — от 0,8 до 3,6 мг/л. Содержание гидрокарбонатов находится в пределах 0,9—12,9 мг/л, общее содержание серы — 0,06—2,2, азота — 0,06—0,9 г/м<sup>3</sup>. В осадках также наблюдаются значительные концентрации солей натрия, калия, кальция и магния (от 0,1 до 5,6 мг/л).

Наибольшее содержание металлов в атмосферных осадках наблюдается в промышленных городах, например в Донецке [18]. В атмосферном воздухе многих городов Украины (Мариуполь, Запорожье, Кривой Рог, Днепрпетровск, Харьков, Львов и др.) содержатся канцерогенные соединения и вредные вещества (формальдегид, бензпирен, фенол, аммиак), концентрации которых превышают санитарные нормы от десятков до несколь-

ких тысяч раз [18, 291]. Особо высокие концентрации бензпирена и нитрозаминов наблюдаются в регионах черной металлургии и химической промышленности. Население этих регионов из-за огромных загрязнений атмосферы выбросами ТЭС, ТЭЦ, котельных и промышленных предприятий находится на грани выживания. На «головы» жителей Мариуполя, Запорожья, Донецка, Одессы и Киева из труб ТЭС, ТЭЦ и котельных в год выпадает твердых веществ соответственно 170, 113, 70, 22, 19 и 12 тыс. т [293]. Только в Мариуполе в атмосферу выбрасывается 54 тыс. т оксидов серы, 30 оксидов азота и 573 тыс. т  $\text{CO}_2$ , львиная доля которых попадает в Азовское море. Часть из 113 тыс. т твердых веществ, а также кислотные дожди загрязняют акваторию Азовского моря, гибнет его фауна и флора. Кроме того, в Азовском море попадает огромное количество сточных «кислых» вод ТЭС, ТЭЦ, котелен, металлургических предприятий и др. из-за переполнения шламохранилищ, отстойников, прорывов дамб и т. п.

Для снижения неисчислимых убытков, приносимых вредными выбросами дымовых газов населению и народному хозяйству в целом, разрабатывались различные мероприятия для реализации «резервов» сокращения вала этих выбросов [293]. Считают, что ПДК можно достичь улучшением рассеивания газов путем:

- а) увеличения высоты дымовых труб до 350—380 м;
- б) увеличения диаметра труб;
- в) повышения скорости выхода дымовых газов с 20 до 30—40 м/с;
- г) повышения температуры выбрасываемых газов.

Однако реализация пунктов а) и б) связана с возрастанием капитальных затрат и не всегда допустима из-за сейсмичности регионов и по аэронавигационным соображениям. Реализация пунктов в) и г) требует увеличения расхода электроэнергии на собственные нужды, что снижает экономичность ТЭС [293]. Кроме того, при реализации мероприятий по пунктам а)—г) фактическое количество выбросов твердых частиц, сажи,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$ , оксидов вредных металлов, мышьяка и других в атмосферу остается прежним и, следовательно, с полной неизбежностью можно ожидать кумулятивного проявления этих вредных примесей на больших площадях сельскохозяйственных угодий, городов и регионов.

Как показывают данные исследований, доля участия ТЭС в общем загрязнении вредными веществами особенно велика по

оксидам серы, азота и бензпирену. Количество выбрасываемых в атмосферу загрязнений зависит от природы исходного топлива. Содержание оксидов серы и азота в дымовых газах возрастает при переходе от природного газа к мазуту и углю. Для снижения содержания серы в мазуте его подвергают десульфурации на нефтеперерабатывающих заводах различными методами: а) последовательной вакуумной перегонкой, селективной экстракцией и гидроочисткой; б) каталитической обработкой при повышенных температурах и давлениях; в) газификацией на специальных установках ТЭС. Представляет интерес новый способ сжигания топлива в кипящем слое известняка (в присутствии реагента — CaO), примерно на 90 % химически связывающего серу в нелетучие соединения [293]. Его можно использовать для десульфурации твердого, жидкого и газообразного топлива. Чтобы обеспечить его экономичность, необходима система регенерации CaO, снабжение ТЭС большим количеством известняка, а также удаление больших объемов отходов, содержащих токсические соединения ванадия, хрома, сульфид кальция и др. При сжигании мазута в кипящем слое известняка нужна реконструкция парогенераторного оборудования, создание новых агрегатов и систем. Поэтому осуществление данной технологии возможно лишь на строящихся ТЭС по специальному проекту. Реконструкции действующих ТЭС недостаточно, поскольку для удаления оксидов серы и азота из дыма неизбежно строительство специальных установок для их раздельной или совместной очистки.

В настоящее время разработаны установки для сухого и мокрого удаления оксидов серы из дымовых газов [293]. Различают четыре способа очистки выбросов ТЭС от оксидов серы (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>): известковый, известняковый, магнетитовый и аммиачный. В качестве реагентов, взаимодействующих с оксидами серы, используют известь Ca(OH)<sub>2</sub>, известняк CaCO<sub>3</sub> или доломит CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>, магнетит MgCO<sub>3</sub>, аммиак и др. Известковый и известняковый способы являются наиболее исследованными и экономически целесообразными. Они основаны на нейтрализации SO<sub>2</sub> или сернистой кислоты известью (известняком) при мокром способе по реакциям

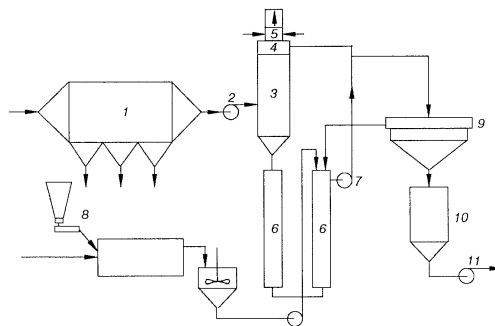
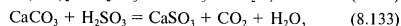
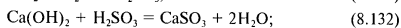
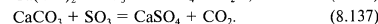
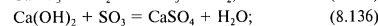
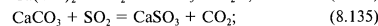
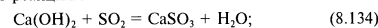


Рис. 8.11. Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от диоксида серы известняковым способом [293]

при сухом — по реакциям



Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от диоксида серы известняковым способом приведена на рис. 8.11 [293]. Согласно схеме, дымовые газы после воздухоподогревателя поступают в золоуловитель 1, в котором отделяются твердые частицы и зола, что предотвращает износ дымососа 2. Далее газы по дымососу поступают в скруббер 3, орошаемый суспензией размолотого известняка (и продуктов нейтрализации) в воде, а затем очищаются от брызг в брызгоуловителе 4. Для увеличения степени рассеивания очищенных дымовых газов их подогревают в подогревателе 5 и выбрасывают в атмосферу. На подогрев очищенного газа расходуется дополнительно около 3 % сжигаемого в котлоагрегате газообразного топлива. Затем жидкость из скруббера 3, имеющую кислую реакцию, на-

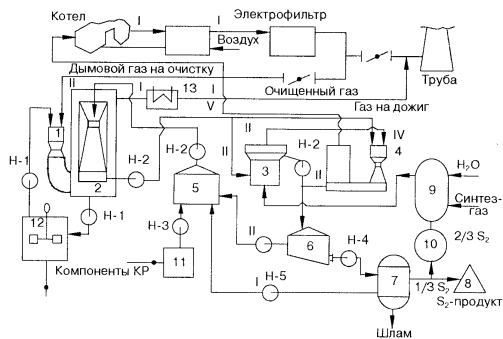
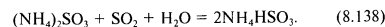


Рис. 8.12. Принципиальная технологическая схема совместной жидкостной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота СОЖ—ТЭЦ [293].  
 1 — абсорбер золоулавливания; 2 — хемсорбер  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ ; 3, 4 — аппараты абсорбции сероводорода; 5 — циркуляционный сборник контактного раствора; 6 — сборник серопульпы; 7 — автоклав для плавки серы; 8 — склад товарной серы; 9 — генератор сероводорода; 10 — серосжигающее устройство; 11 — бак приготовления контактного раствора; 12 — бак нейтрализации; 13 — подогреватель газов; I—IV — пути движения рабочих систем (I — дымовой газ; II — контактный раствор; III — серопульпа; IV — сероводородсодержащий газ)

правляют в емкости 6, в которые для нейтрализации добавляют суспензию известняка, которая после отстоя и кристаллизации  $\text{CaSO}_4$  с помощью насоса 7 направляется на орошение скруббера 3. Со временем в орошающей жидкости накапливаются кристаллы сульфида и сульфата кальция, а также остатки золы. Для поддержания постоянного содержания твердых частиц часть суспензии направляют в сгуститель 9, снабженный емкостью для сбора шлама 10, откуда его периодически с помощью насоса 11 сбрасывают в золоотвал. Степень очистки дымовых газов от оксидов серы не указана.

Принцип известкового и магнезитового способов и их аппаратное оформление не отличаются от описанного выше. При аммиачном способе очистки дымовых газов основной реакцией является



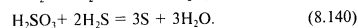
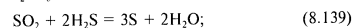
Аппаратурное оформление этого процесса более сложное, чем при известняковом способе [293].

Установка для совместной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота включает сложные аппаратуру и реакторы. На рис. 8.12 приведена принципиальная технологическая схема процесса совместной жидкостной очистки дымовых газов (СОЖ—ТЭЦ) от оксидов серы и азота, разработанная Ленинградским государственным институтом прикладной химии (ГИПХ) [293]. Она состоит из шести основных узлов-агрегатов:

- абсорберы для мокрого золоулавливания и поглощения диоксида серы и оксидов азота;
- абсорберы сероводорода, предназначенные для регенерации контактного раствора;
- агрегат плавления серы;
- агрегат получения сероводорода;
- агрегат приготовления контактного раствора;
- склад товарной серы.

Согласно технологической схеме дымовой газ очищается от золы в абсорбере золоулавливания 1 и направляется в хемсорбер 2 для извлечения оксидов серы  $\text{SO}_2$  и азота  $\text{NO}_x$ , а затем в контактный раствор, которым хемсорбер орошается с помощью форсунок. Контактный раствор готовится в баке 11 и поступает в хемсорбер из сборника 5. Очищенный газ из нижней части хемсорбера 2 с помощью насоса Н-2 подается в брызгоуловитель хемсорбера (внешний корпус) и после подогрева с 13 до  $80^\circ\text{C}$  направляется в дымовую трубу.

Контактный раствор с поглощенными оксидами серы и азота подается в аппараты абсорбции 3 и 4, в которые противотоком направляется сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Тут протекают реакции восстановления  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  до элементарной серы:



В контактном растворе также идут окислительно-восстановительные реакции между оксидами азота, азотистой и азотной кислотами, сероводородом и оксидами серы с образованием элементарных серы, азота и сульфата аммония. Контактный раствор, содержащий серу, направляется в сборник серопульпы 6, где отстаивается до влажности 40–60%, а затем подается

в автоклав для плавки серы 7. Освобожденный от серы контактный раствор из автоклава поступает в циркуляционный сборник 5 и, таким образом, жидкофазный контур замыкается. Сероводород получают в генераторе сероводорода 9 с использованием серы (берут 2/3 серы после плавления в автоклаве 7; 1/3 направляют на склад товарной серы 8), природного газа, водяного пара, паров серы и ее диоксида. Шлам после переплавки серы поступает в золоотвал. Потери компонентов контактного раствора, отводимого с выплавленной серой, компенсируются подпиткой раствором из бака 11. Летучую золу, которую извлекают в абсорберах, нейтрализуют известковым молоком в баке нейтрализации и направляют в золоотвал.

Расчет установки выполнен для энергоблока мощностью 225 МВт с котлом производительностью пара 670 т/ч на жидком топливе. Производительность по очищаемым дымовым газам составляла 962 тыс. м<sup>3</sup>/ч. Степень очистки по оксидам серы 98–99 %, по оксидам азота 60–70 %.

Рассмотренная схема совместной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота имеет ряд преимуществ по сравнению с другими жидкофазными методами:

- высокая эффективность очистки;
- широкий диапазон допустимых для очистки концентраций диоксида серы в дымовых газах (от 0,01 до 25 %);
- получение элементарной серы и сульфата аммония;
- совместное эффективное удаление оксидов серы и азота.

Однако, по нашему мнению, нельзя согласиться с последним пунктом. Ведь степень очистки дымовых газов от оксидов азота составляет лишь 60–70 %. При такой высокой производительности энергоблока (225 МВт) и низкой эффективности очистки газов от NO<sub>x</sub> регион не удастся избавить от кислотных дождей. Из технологической схемы не видны пути выведения соединений связанного азота. Не приведен состав контактного раствора, который, очевидно, содержит известковое молоко, гидроксиды натрия или калия. Очистка дымовых газов от оксидов серы и азота, особенно комплексной совместной очистки до концентраций, удовлетворяющих уровню ПДК, является сложнейшей проблемой, требующей больших экономических затрат. При использовании в качестве топлива мазута или угля в дымовых газах содержится чрезвычайно высокие концентрации оксидов серы и азота, тысячекратно превышающие ПДК. Даже при двухступенчатом сжигании природного газа содержание оксидов азота в дымовых газах достигает 364–585 мг/м<sup>3</sup>, т. е. в 6066–9750 раз превышает ПДК. Разрабатываемые новые радиационно-хими-

ческие технологии также обладают низкой эффективностью очистки дымовых газов от оксидов серы и азота. Поэтому проблема кислотных дождей и загрязнения атмосферы крайне ядовитыми для человека и биоты в целом оксидами серы и азота остается. Миллионы ТЭС, функционирующих в мире, оказывают деградиационное воздействие на окружающую среду. Огромный ущерб ТЭС на углеводородном топливе наносят и бассейны пресных вод (на долю которого приходится лишь 3 % вод гидросферы), потребляя колоссальное количество воды [292, 293]. Концентрация сульфатов, нитратов и хлоридов в сбросных водах ТЭС (при малых их объемах) может достигать 2000 мг/л при ПДК сульфатов 240, нитратов — 45 и хлоридов — 350 мг/л. Поэтому используют замкнутое оборотное водоснабжение с системой водоочистки, требующей значительных трудов, материальных и энергетических затрат. В качестве примера на рис. 8.13 приведена принципиальная балансовая схема технического водоснабжения Харьковской ТЭС-5 с источником воды из реки Уды и системой подпитки из Новобаварского водоема [293]. Из данных рисунка видна сложность технологии водоочистки при замкнутом водоснабжении, ее многостадийность, аппаратуроёмкость. Для водоочистки требуется большое количество реагентов и энергии. Забор чистой воды ТЭС-5 для проектной мощности 1140 МВт составляет 3600 м<sup>3</sup>/ч. Поэтому нам представляется, что водородной энергетике нет альтернативы. Применяя конверсию любого углеводородного топлива с получением синтез-газа и используя его в качестве горючего, можно реализовать экологически чистые (без малейших выбросов в атмосферу вредных веществ) и экономически рентабельные процессы получения тепловой и электрической энергии. Принципиальная технологическая схема ТЭС на водородном топливе — конверсионном синтез-газе приведена на рис. 8.14. Технология получения энергии полностью безотходная. Содержащийся в синтез-газе CO<sub>2</sub> из теплообменной установки направляется в фитотрон для выращивания биомассы и продуктов питания, которые получает потребитель. Потребителю также подается вырабатываемая электроэнергия. Выделяющийся в фитотронах кислород может выпускаться в атмосферу или направляться в котлоагрегаты ТЭС. Фитотроны используют низкпотенциальную теплоту теплообменной установки, которая также может подаваться потребителю. Образующаяся при сгорании водорода вода не содержит вредных примесей, находится в замкнутом цикле и при-

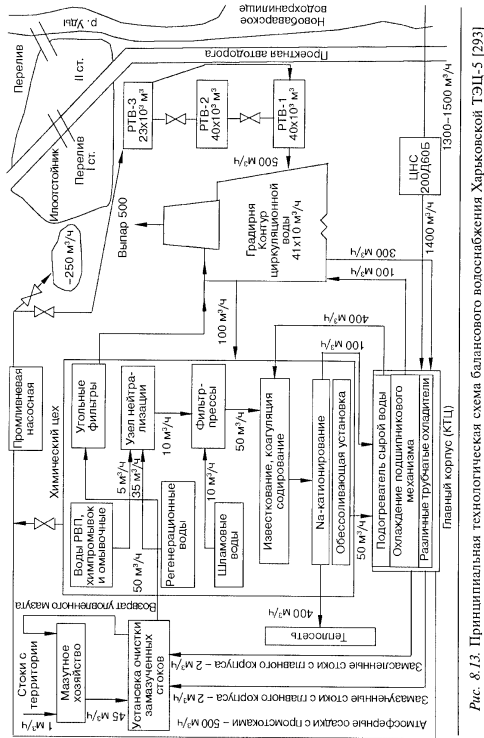


Рис. 8.13. Принципиальная технологическая схема балансового водоснабжения Харьковской ТЭЦ-5 [293]

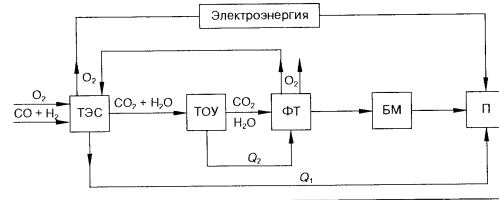


Рис. 8.14. Схема экологически чистой ТЭС и энергетических установок, использующих конверсионный синтез-газ и утилизирующих CO<sub>2</sub>: ТЭС – тепловая электростанция; ТОУ – теплообменная установка; Q<sub>1</sub> – высокопотенциальная теплота; Q<sub>2</sub> – низкопотенциальная теплота; ФТ – фитотрон; БМ – биомасса и продукты питания; П – потребитель

меняется в теплообменной установке (на схеме не показана), в фитотронах для выращивания биомассы и продуктов питания, получения энергии. Пары воды по технологии конденсируются до жидкого состояния и поэтому не влияют на парниковый эффект. Важным в данной технологии получения энергии является то, что отсутствуют вторичные затраты энергии на очистку газов, сточных вод и т. п. Тепловая энергия не рассеивается в окружающей среде (см. разд. 8.4). Следует особо отметить, что приведенная технологическая схема решает не только проблему получения чистой энергии и сохранения экологии, но и получения продуктов питания, особенно с учетом стремительного роста народонаселения. Водородная энергетика способна стать на пути кислотных дождей. В свете вышеизложенного нам представляется, что именно такой энергетике и принадлежит будущее.

**8.4. «Тепловое загрязнение» планеты Земля**

Загрязнение поверхности Земли и водных пространств различного рода токсичными химическими соединениями, тяжелыми металлами непрерывно растет. Расширяется и радиоактивное загрязнение нашей планеты. В принципе с большими экономическими затратами можно предотвратить (или же значительно уменьшить) любое загрязнение окружающей среды —

не разбрасывать, а собирать полиэтиленовые пакеты и консервные банки, не спускать в реки и моря неочищенные стоки, а утилизировать их, надежно извлекать серу, оксиды азота и золу из промышленных дымов и дожигать выхлопные газы автомобилей, резко ограничить расплозание радиоактивного загрязнения путем его захоронения и т. д., но от «теплого» загрязнения Земли избавиться очень сложно, разве что при полном переводе всех видов производств на использование энергии Солнца и его прямых производных (энергии ветра, морских приливов и т. п.). Правда, существует еще одна идея авторов по сохранению теплового баланса Земли: направлять выделяющуюся сбросную теплоту на эндотермические процессы и реакции. В этом случае  $\Delta Q_{\text{сброс}} = -\Delta H_{\text{эндотерм}} = 0$ , что обеспечит в теории сохранение теплового баланса Земли.

По мере роста объемов производства энергии заметную роль будет играть и тепловое загрязнение в результате высвобождения законсервированной в прошлые эпохи энергии топлив в современных двигателях и котлах. Ядерные реакторы АЭС, постоянные теплопотери которых обусловлены производственной технологией, естественно, также увеличивают тепловое загрязнение планеты и, следовательно, воздействуют на окружающую среду.

Для оценки теплопотерь энергетическими предприятиями (сбросы ТЭС и АЭС) разработаны специальные методики картографирования теплового загрязнения с использованием инфракрасных сканеров, устанавливаемых на самолетах, зондах, спутниках и космических кораблях [325]. Разрешающая способность сканеров от 3 до 120 м. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по теплопотерям в окружающую среду. В 1977 г. был обнаружен тепловой шлейф, простиравшийся от гидроохладителей Ленинградской АЭС на 10 км от берега. Огромные тепловые шлейфы выявлены в 1987 г. в заливе Пенемюнде (Южная Балтика) от гидроохладителей «Норд» (Восточная Германия). В 1991 г. зафиксирован тепловой шлейф в Копорской губе в Финском заливе от АЭС Ловиса и Олькилуото. Аналогичные исследования выполнены в США на Мильстонской АЭС (штат Кентукки), АЭС на озере Хатчинсон (штат Флорида) и др. Авторы работы [103] для оценки степени влияния тепловых сбросов АЭС на тепловой режим акваторий исследовали следующие действующие на побережье Балтийского моря АЭС: Рингхальс, Барсбек, Оскарсхамн и Форсмарк в Швеции, Ловиса и Олькилуото в Финляндии, Ле-

нинградскую АЭС (ЛАЭС) в России и Игналина в Литве. По сбрасыванию тепловых потоков рассматриваемые АЭС делятся на два типа: сбрасывающие их в открытое море (Рингхальс, Оскарсхамн, Олькилуото) и в относительно изолированные заливы (ЛАЭС, Ловиса, Форсмарк). Установлено, что АЭС первого типа слабее влияют на экологическую обстановку в прилегающей к их гидроохладителям акватории, чем АЭС второго типа. Площади тепловых шлейфов ( $S_w$ ) огромны и составляют: для АЭС Форсмарк  $S_w = 20-165 \text{ км}^2$  с тепловым потоком  $Q = 310-1700 \text{ МВт}$ , для ЛАЭС  $S_w = 43-474 \text{ км}^2$  с  $Q = 920-13\,000 \text{ МВт}$ , для Олькилуото  $S_w = 4,9-13,4 \text{ км}^2$  с  $Q = 36-231 \text{ МВт}$ , для АЭС Ловиса  $S_w = 5,9-95 \text{ км}^2$  с  $Q = 48-1030 \text{ МВт}$ . Максимальная плотность теплового потока была относительно небольшой и составляла  $55 \text{ Вт/м}^2$  (мощность электролампы).

Авторы работы [325] считают, что «одним из принципиальных ограничений наращивания производства энергии является тепловой предел, который возникнет вследствие нарушения теплового баланса Земли. Достижение этого предела выходит за XXI век». Однако все познается в сравнении. Прикинем масштабы тепловых загрязнений.

АЭС и ТЭС являются генераторами теплового загрязнения планеты [3, 5]. Масштабы тепловыделения (к сожалению, низкопотенциального) современными ТЭС и АЭС по отношению к расходуемому теплоносителем огромны. Так, только в 1998 г. было израсходовано топлив, млрд т в нефтяном эквиваленте: угля — 2,236; нефти — 3,423, природного газа 2,210 т [64]. Из этих 7,869 млрд т топлива в нефтяном эквиваленте 50–65 % (средний КПД 35–50 %), т. е. 3,93–5,11 млрд т (более половины!) сжигается и теплота выбрасывается в атмосферу — тратится на нагрев окружающей среды. Из 429 АЭС мира (КПД АЭС 35 %) две трети — 283 АЭС также «греют небо». В то же время низкопотенциальную теплоту АЭС и ТЭС можно использовать для развития высокотемпературной химии и технологии. Возникает очевидная целесообразность увязывания объемов низкопотенциальной теплоты с проблемами высокотемпературной неорганической химии и плазмохимии с целью создания будущих энергетических источников на основе электро- и плазмохимических производств [3, 5].

В настоящее время население и промышленность ежегодно потребляют  $11,69 \cdot 10^{13} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  энергии. Сопоставим эту величину с энергией, получаемой от Солнца. Общая мощность излучаемой Солнцем в космическое пространство энергии составля-

ет примерно  $4 \cdot 10^{23}$  кВт. Она обеспечивает солнечную постоянную на расстоянии среднего удаления Земли от Солнца (149,457 млн км)  $1,34$  кВт/м<sup>2</sup>. Общая площадь поверхности нашей планеты равняется  $5,10 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup>. Земля представляет собой непрерывно вращающийся шар. Примем, что Солнцем освещается 70 % его поверхности. Следовательно, за сутки поверхность Земли поглощает  $5,10 \cdot 10^{14} \cdot 24 \cdot 1,34 \cdot 0,70 = 1,15 \cdot 10^{16}$ , а за год — примерно  $4,20 \cdot 10^{18}$  кВт · ч солнечной энергии. Суммарное потребление ископаемых органических топлив в мире в 1998 г. составило 7,869 млрд т в нефтяном эквиваленте [64], что соответствует  $8,404 \cdot 10^{15}$  кВт · ч энергии. Последняя величина близка к количеству энергии, потребляемой населением и промышленностью ( $11,69 \cdot 10^{13}$  кВт · ч). Эти величины по отношению к солнечной энергии, поглощаемой Землей, составляют 0,0073—0,0102 %, т. е. тысячные и сотые доли процента.

Однако наша планета не только получает энергию от Солнца, но и, находясь в тепловом равновесии со своим окружением, расходует ее на испарение воды, нагрев атмосферы, излучение в космическое пространство и др. Согласно работе [291], Земля является относительно холодным телом с температурой 254 К. Излучение таких холодных тел приходится на длинноволновую область спектра с максимумом интенсивности при 12 мкм. Суммарная величина длинноволнового излучения планеты эквивалентна количеству поглощенной радиации и примерно равна  $627,6$  кДж/(см<sup>2</sup> · год) [326].

Детально тепловой баланс земной поверхности изучен академиком НАН Украины М.И. Будыко [326]. Общая величина потока солнечной радиации составляет  $4184$  кДж/(см<sup>2</sup> · год). Из-за шарообразности Земли на единицу поверхности внешней границы атмосферы поступает  $1046$  кДж/(см<sup>2</sup> · год). С учетом средней величины альbedo системы Земля—атмосфера, характеризующей ее отражательную способность, достигающую  $0,40$ , энергия коротковолнового излучения, поглощаемого Землей, составляет  $1046 \times (1,0 - 0,4) = 627,6$  кДж/(см<sup>2</sup> · год). Поскольку альbedo земной поверхности в среднем равняется  $0,14$ — $0,15$  [293], к земной поверхности поступает  $539,700$ , а отражается  $87,864$  кДж/(см<sup>2</sup> · год) ( $0,14$  %) коротковолновой радиации. Земная поверхность вследствие парникового эффекта (по М.И. Будыко — оранжерейного эффекта) получает  $539,736$  кДж/(см<sup>2</sup> · год) (по [326] —  $447,688$  кДж/(см<sup>2</sup> · год)) радиационной энергии. Приход теплоты в точности равняется ее расходу. Тепловой баланс атмосферы состоит из следующих слагаемых:

- приход теплоты от поглощенного коротковолнового излучения —  $163,176$  кДж/(см<sup>2</sup> · год);
- приход теплоты от конденсации водяного пара —  $234,304$  кДж/(см<sup>2</sup> · год);
- приход теплоты от турбулентной теплоотдачи земной поверхности —  $142,256$  кДж/(см<sup>2</sup> · год) (по [326] ошибочно указано  $50,208$  кДж/(см<sup>2</sup> · год) из-за двукратного учета альbedo земной поверхности).

Суммарный приход теплоты к земной поверхности достигает  $539,736$  кДж/(см<sup>2</sup> · год).

Статьями расхода радиационной теплоты являются:

- расход теплоты на излучение в космическое пространство —  $125,52$  кДж/(см<sup>2</sup> · год);
- расход теплоты на излучение на уровне поверхности земли —  $179,912$  кДж/(см<sup>2</sup> · год);
- расход теплоты на испарение воды —  $234,304$  кДж/(см<sup>2</sup> · год).

Суммарный расход теплоты в точности отвечает ее приходу и равняется  $539,736$  кДж/(см<sup>2</sup> · год). Это равенство является основой устойчивости климата на Земле. Можно привести полученное значение прихода и расхода тепла ко всей поверхности Земли  $5,10 \cdot 10^{18} \cdot 539,736 = 2,752 \cdot 10^{21}$  кДж/год или  $7,65 \cdot 10^{17}$  кВт · ч/год. Исходя же из других оценок, была получена величина  $6 \cdot 10^{18}$  кВт · ч/год. Расхождение составляет меньше порядка ( $7,8$  раза), что приемлемо для подобных расчетов.

Значительную опасность для жизни биоты представляют новые загрязнения: оксиды металлов, зола, сажи, кислотообразующие оксиды серы, азота и другие, чуждые природному круговороту. Оксиды металлов, а также частицы зола, сажи и пыли малых и ультрамалых размеров при взаимодействии с продуктами гидролиза оксидов азота, серы и примесями углеводородов в атмосфере образуют новые, неизвестные природе устойчивые аэрозольные оболочки над большими регионами планеты, не пропускающие ультрафиолетовое и инфракрасное излучение Солнца к поверхности Земли. В итоге могут возникнуть региональные варианты «ядерной зимы», реализуемые в результате «аэрозольного похолодания». Интересно, что возможна взаимная компенсация двух отрицательных факторов — повышающего температуру Земли «парникового эффекта», возникающего вследствие влияния паров воды, вод морей и океанов, а также в малой степени  $\text{CO}_2$  и метана на аккумуляцию теп-

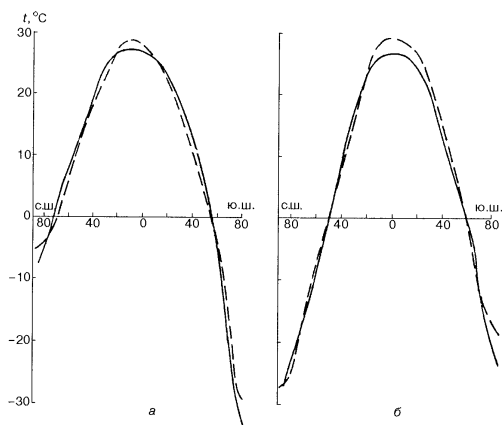


Рис. 8.15. Распределение средних широтных температур воздуха на планете Земля по данным работы [327]:  
 а — первое полугодие; б — второе полугодие; сплошная линия — данные наблюдений, штриховая — результаты расчетов

плоты путем снижения теплотер планеты, и противоположного влияния «аэрозольного эффекта», приводящего к охлаждению Земли и ее оледенению из-за ограничения доступа солнечной энергии.

В работе [327] проведен анализ влияния хозяйственной деятельности человека на изменение климата в первой половине XX в. На рис. 8.15 дано распределение средних широтных температур воздуха планеты, полученное по данным наблюдений в сопоставлении с результатами расчетов, выполненных автором работы [327]. При расчете суммы солнечной радиации, приходящей на внешнюю границу атмосферы, поток радиации принимался равным метеорологической солнечной постоянной —

8,033 Дж/(мин · см<sup>2</sup>). Расхождение в значениях измеренных и вычисленных температур на различных широтах Северного и Южного полушарий составляло не более 1—2 °С. На основе полученных данных автор работы [327] пришел к выводу, что «для разрушения полярных льдов достаточно очень малого увеличения радиации, не превышающего нескольких десятых процента» и «что такое увеличение солнечной радиации должно быть весьма длительным — порядка сотен или тысяч лет».

Для выяснения механизма изменения климата интересно сопоставить колебания температур хотя бы за период в 100 лет. На рис. 8.16 данные работы [327], в которой исследовались колебания температур ( $\Delta T$ ) в течение 50 лет первой половины XX ст., дополнены нами данными [64] изменения приземной температуры воздуха за 49-летний период второй половины XX в. (1950—1998). На рис. 8.16, а приведен вековой ход аномалий средней приземной температуры воздуха  $\Delta T$  в Северном полушарии, а на рис. 8.16, б и в — в зоне 70—80 °С северной широты соответственно для теплого и холодного полугодий. В XX в. зафиксировано повышение среднегодовой приземной температуры воздуха в пределах 0,3—0,6 °С [64]. Столь широкий разброс данных обусловлен отсутствием достаточно надежных данных наблюдений за приземной температурой воздуха за все столетие. Данные  $\Delta T$  на рис. 8.16, а относятся к средним годовым условиям, так как аномалии температуры теплого и холодного полугодий по работе [327] различаются не очень сильно. Из рисунка видно, что в период с 1910 по 1918 г. наблюдались отрицательные значения  $\Delta T$ , затем наступило потепление, которое достигло максимума в 1930—1940 гг., «после чего началось постепенное похолодание» [327]. По нашему мнению, резкое похолодание наблюдалось сразу после 1940 г. Весь мир помнит суровую зиму 1941—1942 гг. В период 1955—1976 гг., исходя из данных [64], наблюдались низкие значения  $\Delta T$ , равные 0,04—0,10. На 1976 г. пришлось отрицательное значение  $\Delta T = -0,03$  °С. Начиная с 1977 г. наблюдается постепенное повышение приземной температуры до  $0,4 \pm 0,2$  °С. Для Северного полушария в целом (рис. 8.16, а) и для теплого полугодия в высоких широтах (рис. 8.16, б) значение  $\Delta T$  равно нескольким десяткам градусов. Для холодного полугодия в зоне 70—80° в период 1920—1940 гг., получивший название «потепление Арктики»  $\Delta T$  достигала 1,5 °С. Потепление Арктики привело к сокращению площади северных морских льдов примерно на 10 % [327]. Уве-



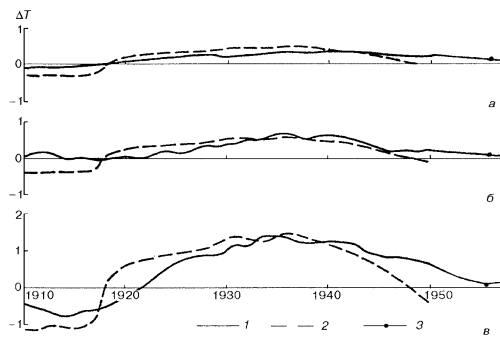
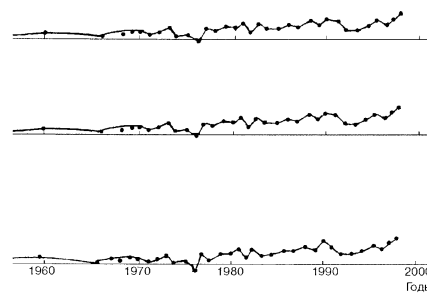


Рис. 8.16. Вековой ход аномалий  
а — Северное полушарие; б, в — зона 70–80° северной широты, теплое (б) и холодное (в) полугодие; 1 — данные наблюдений; 2 — результаты расчетов [327]; 3 — результаты наблюдений [64]

личение значений  $\Delta T$  обусловлено получением земной поверхностью большей дозы солнечной радиации. Основной причиной повышения температуры в 20–30 годах XX ст. в Северном полушарии «было увеличение суммарной солнечной радиации, приходящей к земной поверхности».

Полученный автором работы [327] вековой ход аномалий прямой радиации при безоблачном небе за 1910–1950 гг. имел симпатную сходимость с ходом кривой  $\Delta T$  за тот же период. Установлено, что вековой ход кривой суммарной солнечной радиации зависит от оптической прозрачности нижних слоев стратосферы, которая является функцией содержания в них вулканической пыли. На основе модели термического режима в системе океан — полярные льды — атмосфера были рассчитаны изменения хода температурных аномалий в Северном полушарии и на анализируемых широтах в период времени 1910–1950 гг. Полученные данные нанесены на рис. 8.16 в виде штриховых кривых 2, которые, как правило, располагаются несколько выше кривых, полученных с использованием резуль-



приземной температуры воздуха:  
ное (а) полугодие; 1 — данные наблюдений; 2 — результаты расчетов [327]; 3 — результаты наблюдений [64]

татов наблюдений за изменением температур во времени. Продолженные нами кривые  $\Delta T$  — время на период 1950–1998 гг. на основе данных наблюдений приземных температур воздуха [64] закономерно продолжают ход кривых наблюдений периода 1910–1950 гг.

На основе анализа рассчитанного векового хода температур в Северном полушарии согласно с ходом кривых  $\Delta T$  — время, построенных на основе наблюдений, автор работы [327] пришел к выводу, что основной причиной изменения климата в первой половине XX в. было заметное снижение концентрации пыли в нижних слоях стратосферы Северного полушария, обусловленное отсутствием в течение нескольких десятилетий взрывных извержений вулканов и в целом ослаблением вулканической деятельности в последнем столетии.

Из анализа результатов расчета кривых  $\Delta T$  — время на высоких широтах в поясе 70–80° в холодном полугодии следует, что солнечная радиация мала и сильно не влияет на термический режим атмосферы, главное влияние оказывает изменение

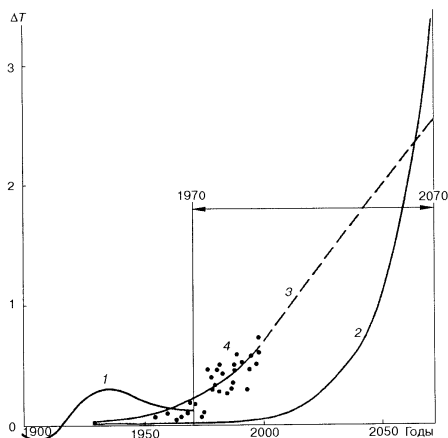


Рис. 8.17. Вековой ход аномалий приземной температуры воздуха [327].  
1 — данные наблюдений за изменением околоземной температуры воздуха в период 1910—1950 гг.; 2—4 — изменения  $\Delta T$ , обусловленные ростом производства энергии (2, 3) и концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере (4) в период 1930—2070 гг.

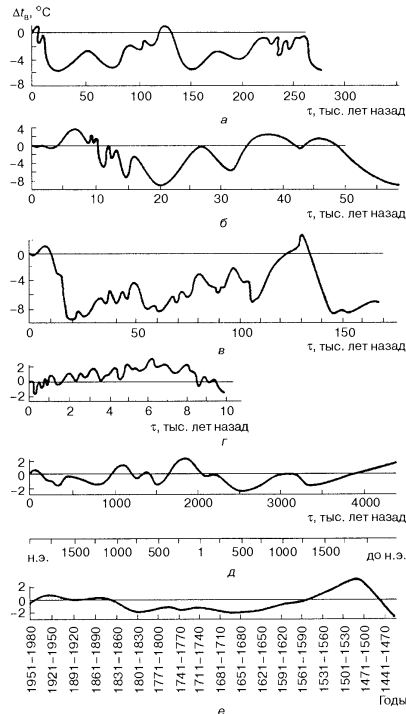
площади морских полярных льдов. Льды значительно снижают температуру воздуха в высоких широтах зимой и существенно меньше — летом. Температура воздуха в умеренных и низких широтах Северного полушария мало зависит от их площади.

Интересные результаты были получены академиком М.И. Будыко при предсказании климата XXI в. [327]. Особое влияние на экологию оказывает получение энергии, сопровождающееся выделением теплоты в окружающую среду. По М.И. Будыко, выделяющаяся дополнительная не используемая человеком теплота уже не является малой по сравнению со значением сол-

нечного радиационного баланса земной поверхности. Однако нельзя согласиться с М.И. Будыко, что увеличение производства энергии от 4 до 10 % в год приведет к тому, что «не позже чем через 100—200 лет количество тепла, создаваемого человеком, будет сравнимо с величиной радиационного баланса всей поверхности континентов». По мнению автора работы [327], эта дополнительная энергия приведет к глобальным изменениям климата на всей планете. Кроме того, дополнительная энергия, которая будет вырабатываться в течение 100—200 лет, не будет накапливаться, а будет расходоваться на испарение вод морей и океанов, влаги суши, в большом количестве излучаться в космическое пространство, расходоваться на эндотермические реакции фотосинтеза растениями и др.

Как уже отмечалось, получаемое в настоящее время количество энергии в мире по отношению к энергии солнечной радиации, поглощаемой Землей, составляет лишь сотые и тысячные доли процента. Поэтому даже десятикратное увеличение производства энергии не окажет влияния на глобальное изменение климата планеты, оно может сказаться лишь на региональном уровне. Кроме того, учитывая непрерывное расходование углеводородного топлива, которое биота планеты запасала миллионы лет, с экономической точки зрения «греть небо» нецелесообразно.

Представление о возможном влиянии роста производства энергии и количества выделяющегося  $\text{CO}_2$  на изменение околоземной температуры дает рис. 8.17. Нанесенные на рисунок значения  $\Delta T$  рассчитаны из среднегодовых приземных температур воздуха в период 1950—1998 гг. по данным работы [64]. Они хорошо укладываются на предсказательную кривую изменения температуры воздуха под воздействием  $\text{CO}_2$ . Однако это кажущееся совпадение. Вклад в рост среднегодовой приземной температуры внесли необычайно интенсивное развитие Эль Ниño, беспрецедентное повышение температуры поверхности Индийского океана вследствие интенсивного солнечного радиационного излучения [64, 328], а также дополнительная солнечная энергия заключительного 11-летнего цикла активности Солнца (взрывы и выбросы огромных количеств солнечной энергии в космическое пространство). Для отражения влияния  $\text{CO}_2$  на ход кривой  $\Delta T$  — время автор работы [327] использовал данные С. Ванаве, согласно которому под воздействием установившейся концентрации  $\text{CO}_2$  планетарная температура к 2000 г. по сравнению с 1970 г. должна возрасти примерно на 0,5 °C. Из многих работ следует, что  $\Delta T$  за этот период изменилось лишь на 0,3 °C, при этом вклад  $\text{CO}_2$  остался неопределенным.

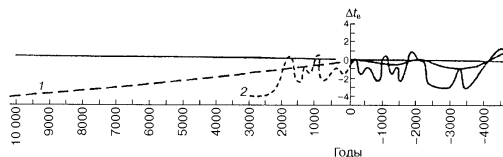


При производстве энергии наряду с выбросами в атмосферу теплоты и газообразного  $\text{CO}_2$ , который активно потребляется биотой Земли, происходит загрязнение атмосферы пылеобразными частицами с размерами от долей до 1000 мкм. Этот процесс может сопровождаться образованием устойчивых слоев аэрозолей, которые, как и вулканогенные частицы, препятствуют проникновению солнечных лучей к поверхности Земли. Поглощение аэрозолей облаками усиливает эффект отражения ими солнечных лучей. Кроме того, при непрерывном поступлении аэрозолей, пылеобразных частиц и сажи в атмосферу они способны накапливаться и переноситься на большие расстояния, агрегироваться, выпадать на горные и полярные льды, ускоряя тем самым их таяние. Это может привести в перспективе к затоплению части земной поверхности водами морей и океанов. Поэтому производство энергии ТЭС кроме тепловой составляющей, которая согласно расчетам мала, вносит и косвенную эндотермическую составляющую, способную влиять на климат больших регионов планеты и приводить к их оледенению. Из этих данных следует, что существует зыбкая грань между положительной приземной температурой, которая обеспечивает жизнь на Земле, и отрицательной температурой, которая может стать причиной оледенения планеты.

Вывод о тенденции нашей планеты к оледенению следует из данных работ, охватывающих периоды от 250 тыс. до 1 млн лет [331—340]. На рис. 8.18 приведены кривые отклонения температуры воздуха прошлых периодов от ее современных значений [331]. Кривые длиннопериодных изменений климата, по данным разных авторов, охватывают сотни и десятки тысяч лет и хорошо согласуются между собой (рис. 8.18, а, б, в) [332—334]. Время холодных и теплых периодов независимо от их продолжительности хорошо совпадает между собой. Периоды похолодания более длительные по сравнению с периодами потепления. В эпохи потеплений температура воздуха превышала современ-

Рис. 8.18. Отклонения температуры воздуха в прошлом от современных значений ( $\Delta t$ ) [335]:

а — средний плейстоцен—голоцен, Северная Атлантика [332]; б — поздний плейстоцен—голоцен, Западная Сибирь [333]; в — средний плейстоцен—голоцен, Антарктида [334]; з — голоцен, Европейская Россия, Украина [335]; д — за последние 4 тыс. лет, Европейская Россия, Украина [333, 336, 337]; е — за последние 500 лет (средние 30-летние) территория России, Украина [338]



ную не более чем на 2–3 °С, а в эпохи похолоданий она была ниже современной на 9–10 °С. Из короткопериодных кривых, охватывающих десятки тысяч лет (рис. 8.18, з) [335], тысячи лет (рис. 8.18, д) [336–337] и последние 500 лет н. э. (рис. 8.18, е) [338], следует, что современный период находится на нисходящей ветви климатического макроцикла. Последнее свидетельствует о «направленности современного климата в сторону очередного ледникового периода». Анализ рис. 8.18 показывает, что колебательный характер изменения климата — естественное свойство его развития. На основе полученных результатов автор работы [331] сделал предположения прогнозного характера, которые вытекают из рис. 8.19. Основой для прогноза изменения современного климата послужили данные анализа последнего климатического этапа примерно за 20 тыс. лет, охватывающего холодную эпоху позднего плейстоцена с минимумом 20–18 тыс. лет тому назад и теплую эпоху голоцена, начавшегося 10,5 тыс. лет назад с максимумом потепления 5–8 тыс. лет назад. Из рис. 8.18, з видно, что в голоцене выделяется одна волна потепления, длившаяся от 8 до 4,5 тыс. лет назад, когда температура повысилась на 2–2,5 °С по сравнению с современной [335]. Она известна как эпоха голоценового климатического оптимума, оказала огромное влияние на природу Северного полушария Земли. Анализ показывает, что заметные изменения климата происходят в виде длиннопериодных 30–40-тысячелетних циклов. Пролонгация циклов рис. 8.18, а–в в будущее, выполненное на рис. 8.19, показывает, что на нашей планете следует ожидать неизбежного похолодания, которое через 15–20 тыс. лет приведет к очередной эпохе оледенения. Автор работы [331] убедительно доказал несостоятельность широко распространенной точки зрения, ставшей официальной, что климат XX и XXI в. определяется накоплением выделяемых в атмосферу промышленных выбросов CO<sub>2</sub>, вызывающих глобальное потепление — парниковый эффект. Исходя из пред-

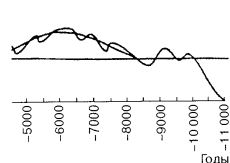


Рис. 8.19. Сводная кривая отклонений температуры воздуха ( $\Delta t$ ) от современной за последние 10 000 лет и прогноз ее дальнейшего хода [331]:

1 — предполагаемая нисходящая ветвь колебаний температуры воздуха 40-тысячелетнего цикла; 2 — предполагаемые короткопериодные колебания температуры воздуха (как продолжение тех же колебаний в исторический период)

ставлений ряда авторов, уже через 150–200 лет среднегодовая температура повысится на 6–16 °С по сравнению с современной. Такое предполагаемое потепление оказалось бы для Земли катастрофическим. Однако, как следует из данных геологических и палеонтологических исследований, изотопно-кислородных результатов анализа растительных остатков и отложений и другого, такого потепления не отмечалось за последний миллион лет.

Интересной остается проблема выявления причин колебаний температуры на Земле, кажущихся в первом приближении разнопериодными, но имеющих практически одну величину отклонений температуры воздуха ( $\Delta t$ ) от современной за отрезки времени в тысячи и сотни тысяч лет. Данные рис. 8.18, а–в показывают, что отрицательные колебания температур ( $\Delta t = -4$ – $-9$  °С) преобладают над положительными ( $\Delta t = (1$ – $4$  °С) отклонениями в период от 20 до 250 тыс. лет. Температурные колебания на Земле, по нашему мнению, связаны с периодическими изменениями орбит Земли и Солнца. В работе [339] показано, что пространственные траектории движения Солнца относительно центра масс Солнечной системы изменяются. В 1810 и 1990 г. Солнце «проскочило» мимо центра масс. При таких проскоках на Солнце оказывают наибольшее влияние приливные и инерционные силы. Размер орбиты Солнца составляет примерно 0,01 от диаметра орбиты Земли. Поэтому влияние движения Солнца ощущается для Земли и других планет Солнечной системы. Полученные 22- и 11-летние циклы движения Солнца, отвечающие в максимуме наибольшей солнечной активности, обуславливают климатические циклы и наблюдаемые короткопериодные ритмы в криосфере Земли. В зависимости от места нахождения на своей орбите Солнце «притягивает» (увлекает) Землю (что приводит к потеплению) или остается к ней равно-

душным (что приводит к похолоданию). Путем многофакторных расчетов с учетом масс Солнца, Земли и других планет Солнечной системы по законам небесной механики можно точно рассчитать изменение параметров орбиты Земли и температурные поля на ее поверхности. Считают, что одной из наиболее вероятных причин периодического наступления ледниковых периодов на Земле является изменение ее орбиты [340].

В заключение рассмотрения данного раздела следует отметить, что планета Земля оказывается перед угрозой не только энергетического, но и экологического кризиса из-за засорения атмосферы и экосистемы обитания человека вредными выбросами продуктов сгорания природного газа, нефти, каменного и бурого углей, горючих сланцев, а именно: оксидами азота и серы, металлов, частицами золы, сажи и тонкой пыли, а также тепловыми загрязнениями. Вредные выбросы, воздействуя на окружающую среду, являются причиной кислотных дождей, а тонкодисперсные частицы золы, сажи, тонкой пыли в воздушном пространстве планеты могут вызвать другие катаклизмы в регионах обитания человека.

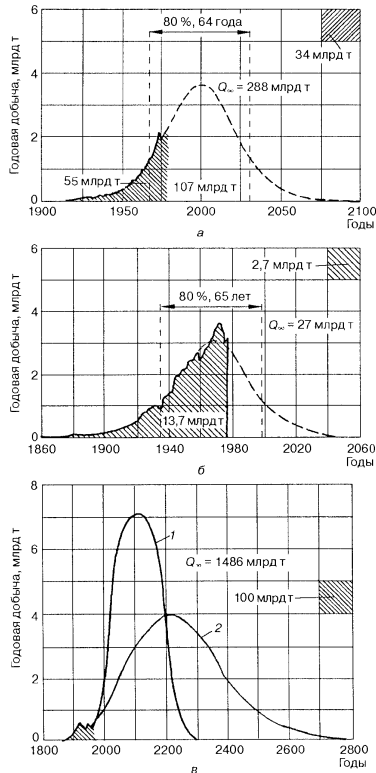
При направлении высоко- и низкопотенциальной теплоты на производство водорода в циклах водородной энергетики можно как увеличить КПД АЭС и ТЭС, так и найти пути снижения других вредных выбросов в атмосферу — оксидов металлов, кислотообразующих оксидов серы, азота, а также золы и сажи. Как нам представляется из приведенного анализа, проблему диоксида углерода можно снять с повестки дня уже сегодня. Благодаря динамичному во времени, многомиллионному по компонентам равновесию природных факторов, усвоению биотой Земли углекислого газа — увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере не должно привести к парниковому эффекту и не может угрожать жизни землян в обозримом будущем. В природе также идут физико-химические процессы переработки огромных объемов природного метана — второго парникового газа, непрерывно образующегося вследствие разложения биоты Земли.

### ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ДРУГИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ В ТРЕТЬЕМ ТЫСЯЧЕЛЕТИИ

Какие источники энергии будет использовать человечество в третьем тысячелетии? Ведь накопленное в течение миллиардов лет углеводородное топливо — нефть, природный газ, каменные и бурые угли — интенсивно расходуется землянами. Считают, что нефти и природного газа едва ли хватит на пятьдесят лет текущего столетия, а каменных и бурых углей — на 250—300 лет. А потом? Проведенный в данной книге анализ современных тенденций развития энергетики свидетельствует, что затраты углеводородных топлив на производство энергии и потребление топлив в промышленной и социальной сферах государств мира стремительно растут. И основная доля потребляемых пока энергоресурсов приходится именно на углеводородное топливо.

**Нефть.** К сожалению, в развитых странах мира нефть и природный газ используются для выработки энергии, несмотря на широкий ассортимент продукции, получаемой из нефти и имеющей высокий спрос: от медикаментов до нейлона, лавсана, пластмасс и др. Доля нефти, используемая в процессах нефтехимии, составляет только около 3 % ее суммарной добычи. Вещими остаются слова Д.И. Менделеева, отметившего, что «сжигать нефть все равно, что топить ассигнациями».

Запасы углеводородных жидких и газообразных топлив на Земле весьма ограничены и во многих странах, в том числе и в Украине, остаются недоразведанными. Доказанные запасы нефти в мире составляют 210 млрд т усл. т. [26]. Прогнозируемые открытия месторождений нефти (с вероятностью 50 %) составляют 110 суммарные запасы нефти составят 320 млрд т усл. т. Статистический анализ мировой добычи нефти в XX в. и прогнозируемый в XXI в. указывает на ее экспоненциальный характер. На рис. 9.1, а приведена зависимость циклов добычи нефти и угля, максимум которой приходится на 2000 г. [341]. Правая ветвь кривой добычи нефти снижается и постепенно



приближается к нулю. При 35–50 % извлечении мировых геологических запасов нефти, равных 288 млрд т, нефть из недр Земли будет добыта за расчетное время, равное 64 годам. Ежегодный объем добычи нефти в мире в настоящее время составляет 3,12 млрд т усл. т. Следовательно, исходя из суммарных мировых запасов нефти (320 млрд т) и современных объемов ее добычи получим близкое расчетное время, равное 67 годам (отсчет от 2000 г.). При расчете расхода нефти исходя из количества потребляемой электроэнергии ( $5,32 \cdot 10^{13}$  кВт·ч/год [32]) с КПД не ниже 70 % нефти человечеству хватит только на 34,3 года. Следует отметить, что добыча нефти в каждой отдельно взятой стране, например в США, также описывается экспоненциальной кривой с максимумом. На рис. 9.1, б приведен график добычи нефти в США, охватывающий прошедший период, близкий к 100 годам, а также прогнозируемую ее добычу. Полностью геологические запасы нефти США (27 млрд т усл. т.) будут израсходованы за 65 лет. Следует отметить, что США бедны запасами нефти и, по мнению автора [341], положение с нефтью в США хуже, чем в мире в целом. Поэтому США и создают стратегические запасы нефти и стремятся «импортировать нефть до тех пор, пока зарубежные экспортеры нефти захотят ее продавать». Россия также намерена создавать стратегические запасы нефти [342], что желательно и для Украины.

На рис. 9.2 приведены кривые, характеризующие потребление различных теплоносителей, в том числе и нефти, для производства энергии (кривая 4). В свете тысячелетий прошлого и будущего нефть и природный газ в сопоставлении с другими источниками энергии являются мимолетной неожиданностью, мгновенно предоставившим человечеству в XX в. энергетический фундамент для развития транспорта, промышленного машиностроения, соционики и др.

Потребности транспорта в жидком топливе и смазочных материалах удовлетворяются в основном только за счет переработки нефти по новейшим технологиям. Разведанные запасы нефти в Украине составляют 900 млн т усл. т. При ежегодном объеме

Рис. 9.1. Полные циклы добычи нефти в мире при геологическом запасе нефти  $Q_0 = 288$  млрд т (а), в США при добыче нефти  $Q_0 = 27$  млрд т (б) и угля  $Q_0 = 1486$  млрд т (в) [341]:

1 — годовая добыча угля в США для производства из него синтетического жидкого топлива; 2 — для производства энергии

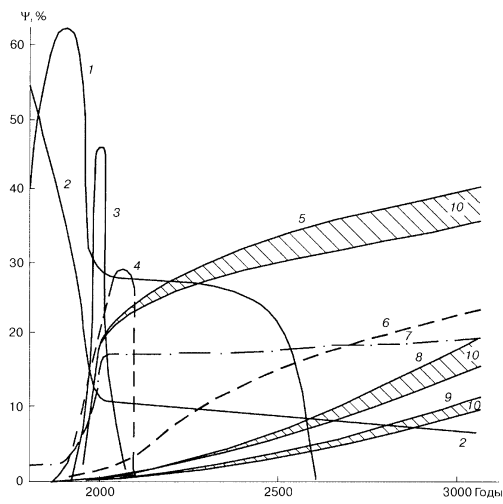


Рис. 9.2. Соотношения различных видов теплоносителей, используемых в мире для получения энергии:

1 — уголь; 2 — биомасса; 3 — природный газ; 4 — нефть; 5 — ядерная энергия; 6 — водородная энергетика; 7 — гидроэнергетика; 8 — ветровая энергетика; 9 — фотопреобразование солнечной энергии в электрическую; 10 — величина неопределенности

добычи нефти 20 млн т запасов нефти хватит только на 45 лет. Украина имеет шесть нефтеперерабатывающих заводов, производственные мощности которых загружены примерно на 17–20 %. Пиковый уровень переработки нефти в Украине в 1989 г. достигал 62 млн т, а к 1999 г. снизился до 10,4 млн т, т. е. почти в 6 раз [330]. В 1970 г. добывали 13,9 млн т нефти, а в 1995–1998 гг. —

4,1–3,9 млн т [63], т. е. в 3,4–3,6 раза меньше, что составило 7,8–8,2 % необходимого количества (50 млн т, см. табл. 5.2).

**Природный газ.** Прогнозируемые запасы природного газа в мире составляют 360 млрд т усл. т. Исходя из данных о том, что природный газ сопутствует нефти в пропорции 1350 м<sup>3</sup> на 1 т сырой нефти и принимая во внимание доказанные запасы нефти в 210 млрд т усл. т., получим 283,5 трлн м<sup>3</sup> природного газа. По другим данным, общие потенциальные ресурсы природного газа в мире оцениваются от 235,6 до 380 и даже до (2,8–7,5) · 10<sup>6</sup> трлн м<sup>3</sup> [343]. Этих запасов природного газа может миру хватить на 100 лет (рис. 9.2).

Разведанные запасы природного газа в России составляют 48,9 трлн м<sup>3</sup>. При объеме добычи 735 млрд м<sup>3</sup>/год, России — основному поставщику голубого топлива Украине — этого ископаемого хватит только на 66 лет. Подтвержденные запасы природного газа в США составляют 30 трлн м<sup>3</sup>, хотя по данным работы [343], запасы природного газа в США близки к 75,6–196 трлн м<sup>3</sup>. Только на побережье Калифорнии в районе Блейк-Ридж выявлено скопление метана в 14 трлн м<sup>3</sup>. Потребление природного газа в США в 1999 г. составило 616 млрд м<sup>3</sup>, а прогнозируемое на 2010 г. — 812, на 2015 г. — 868 млрд м<sup>3</sup>. Отдавая должное такому прекрасному теплоносителю как газ, США в 1998 г. инвестировали 1,5 трлн дол. в газовую отрасль [344].

Если пик добычи природного газа в Украине приходился на 1975 г. и составлял 68,7 млрд м<sup>3</sup>, то в 1997 и 1998 г. собственного природного газа добывали только 18,1 и 18,0 млрд м<sup>3</sup> [63], что соответствовало 20,1 и 20,0 % необходимого количества (86 млрд м<sup>3</sup> природного газа Украина импортировала из России и Туркмении). В структуре производства энергии в Украине на природный газ приходится 44,6 %.

**Твердые углеводороды.** Мировые запасы твердых топлив составляют, в млрд т усл. т.: угля — 5264, битумосодержащих песков — 750, а торфа (при 40 %-й влажности) — 500 млрд т. Наибольшие запасы торфа (млрд т) находятся: в Европе — в Финляндии (35), Украине (25), Белоруссии (17), Швеции (11,2); в Америке — США (36,3), Канаде (35); в Африке — Заире (3,5); в Австралии (1), Новой Зеландии (1,3). Запасы торфа в России составляют 145 млрд т, а добыча — 19,5 млн т в год. В Украине добыча торфа в 1990 и 1997 г. составляла соответственно 2,1 и 0,7 млн т [63].

Запасы угля в США, равные 107 млрд т усл. т, при объеме добычи 1,275 млрд т/год будут исчерпаны через 84 года, а для

других стран соответственно: Китая —  $99/0,615 = 160$ ; стран ЕЭС —  $70/0,246 = 284$ ; ЮАР —  $51/0,131 = 389$ ; Австралии —  $25/0,101 = 247$ ; Польши —  $27/0,163 = 166$ ; Индии —  $13/0,123 = 106$ ; Канады —  $2/0,033 = 60$ ; Украины —  $42,4/0,706 = 600$ ; ряда других стран —  $15/0,170 = 88$  лет. Учитывая ситуацию с нефтью и газом, роль твердых углеводородов (угля, сланцев, торфа) в выработке электроэнергии должна увеличиваться. В настоящее время доля угля в производстве электроэнергии в мире составляет, %: Россия — 26, Украина — 27, США — 44, Германия — 58, Китай — 70, Чехия — 75, Австралия — 86, ЮАР — 90, Дания — 93, Польша — 96. Со временем значение твердых топлив в энергетике и, следовательно, в экономике, как прогнозируется, будет возрастать, что приведет при современных способах сжигания к тяжелым экологическим последствиям. При сжигании углеводородного топлива на ТЭС в окружающую среду выбрасываются большие объемы оксидов углерода, серы, азота, а также оксидов металлов (Pb, As, Zn, Hg, Cd, Be, Cr, V), металлоидов (Se, Te, Ge) и радиоактивных элементов (Ra, U, Th).

Поэтому с целью снижения экологической опасности из-за выбросов твердых частиц, кислотообразующих оксидов металлоидов, оксидов металлов, включая радиоактивные, в окружающую среду в ближайшем будущем необходимо изобрести новые способы экологически чистого сжигания твердых топлив. Снижению экологической опасности от использования твердых топлив будет способствовать переработка их в синтетические жидкие (СЖТ) и газообразные топлива (СГТ). Соотношение потребления угля, нефти и природного газа для выработки энергии в мире показано на рис. 9.2. В балансе потребляемой энергии на долю угля в 2000 г. приходилось примерно 30 %. По нашим прогнозам, в ближайшие десятилетия будет сохраняться соотношение между энергией, получаемой из угля и других видов теплоносителей, на уровне 28–30 %.

На рис. 9.1, в приведены кривые распределения добычи угля в США в случае получения СЖТ из угля (кривая 1) и энергии традиционными способами сжигания (кривая 2). В первом случае запасы угля в США будут исчерпаны к 2220–2240 г., а во втором — к 2600 г. К этому сроку запасы угля исчерпаются в мире в целом и в Украине в частности (см. рис. 9.2, кривая 1). США потребляет половину углеводородных топлив, получаемых в мире. Поэтому при повышении мировых цен на нефть — по мере истощения ее запасов в мире — в США, как и в ряде других стран, должно быть организовано производство альтер-

нативных топлив — СЖТ и СГТ в больших масштабах. Именно в связи с очевидным истощением запасов жидких углеводородных энергоносителей сейчас ищутся способы переработки угля с получением СЖТ и СГТ. Известен российско-американский проект глубокой переработки угля путем мягкого пиролиза с получением жидких углеводородов и экологически чистого твердого топлива [345]. Возможна также разработка комплексных технологий переработки угля в экологически чистые газообразное, жидкое и твердое топлива, выработки электроэнергии и теплоты на экологически чистых ТЭС. При строительстве современных ТЭС уже используются технологии сжигания угля в котлах с циркулирующим кипящим слоем и внутрицикловой газификацией угля с выбросами в атмосферу только  $\text{CO}_2$ .

Как показали последние исследования ученых и выполненный нами на основе их данных анализ, выбрасываемые ТЭС и ТЭЦ большие объемы  $\text{CO}_2$  пока не создают угрозы для жизни землян, так как усваиваются биотой планеты и находятся в динамическом равновесии с ней. Именно  $\text{CO}_2$  атмосферы и излучение Солнца обеспечивают жизнь на Земле. Существующая концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере (0,028–0,033 %) и даже ее 5–10-кратное увеличение не внесет определяющего вклада в парниковый эффект, так как последний в основном определяется содержанием водяных паров — 62 %, азота, озона, кислорода и других малых компонентов атмосферы — 31 %, а на диоксид углерода (низкая концентрация) приходится лишь около 7 %. Поэтому ряд ученых-климатологов скептически относятся к проблеме антропогенного изменения климата, считая ее надуманной [331, 346, 347], а другие — «либеральной трескотней» [348]. По мнению автора работы [347], исследователи, возводящие парниковое потепление в ранг главной экологической проблемы XXI в., пошли ложным путем. Последнее обусловлено тем, что, во-первых, само парниковое потепление, если оно и состоится, будет иметь не только предполагаемые отрицательные последствия, но и очевидные положительные, на которые указывал академик М.И. Будыко, во-вторых, механизм действия парникового эффекта палеоклиматической практикой еще не проверен. Палеоклиматологами не решен вопрос, является ли парниковый эффект причиной «великих потеплений прошлого или их следствием»? [347]. Авторы работы [349] вообще отрицают возможность повышения температуры атмосферы Земли при увеличении в ней концентрации  $\text{CO}_2$  из-за высокой термической инертности нашей планеты. Предполагаемое 20 лет тому



назад повышение температуры по сравнению с 70-ми годами на 1–2 град. оказалось несостоятельным. Действительно, зафиксированное потепление оказалось равным 0,35 °С, что в 3–6 раз меньше предсказанного. По данным автора работы [346], основные естественные климатообразующие факторы в предстоящее столетие будут действовать против нарастающего влияния парникового эффекта. Поэтому «катастрофическое глобальное повышение температуры ни в наступившем, ни в последующие века не произойдет» [346]. Анализируя механизм повышения температуры в естественных условиях, авторы работы [349] пришли к выводу, что прогрев теплиц (по аналогии с которым было введено понятие парникового эффекта) происходит не за счет того, что стекло пропускает видимые лучи и задерживает инфракрасное излучение, а вследствие исключения из процесса теплопереноса конвективного механизма теплообмена и передачи теплоты от почвы за пределы теплицы. Земля окружена плотным слоем атмосферы, поэтому средняя температура ее поверхности должна зависеть от конвективного движения воздушных масс в тропосфере. В зависимости от времени года плотные слои туманов создают кратковременный положительный парниковый эффект в региональном масштабе за счет паров воды осенью и весной и отрицательный (похолодание) — летом. В отсутствие «покрова» — слоя туманов над поверхностью земли — происходит конвективный унос теплоты тропосферы и рассеивание ее за пределами атмосферы Земли.

Поэтому все большее число ученых осознает, что отнесение CO<sub>2</sub> к классу сугубо вредных, и тем более токсичных газов, называемое средствами массовой информации, ошибочно. Как неоднократно отмечалось нами и как указано в работе [346], CO<sub>2</sub> является «важнейшим компонентом глобальных биотических круговоротов». В периоды повышенной концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере флора и фауна Земли была богаче и разнообразнее. История нашей планеты свидетельствует, что в эпоху высоких концентраций CO<sub>2</sub> растительность была буйной, сочной, деревья гигантских высоты и толщины. Ныне, по данным работы [346], мы живем в эпоху критически низких концентраций CO<sub>2</sub>. В одном из своих прогнозов на третье тысячелетие А. Кларк называл повышение концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере нашей планеты важнейшей задачей человечества. Автор работы [346] считает, что «если человеку и суждено было сделать что-то позитивное в процессе осуществления индустриальной революции, то этим, несомненно, является рост концентрации CO<sub>2</sub> в

атмосфере». Однако это не относится к выбросам высокотоксичных газов — оксидов серы и азота. Конечные продукты сжигания углеводородного топлива — большие объемы оксидов серы, азота и других металлоидов, а также твердых частиц оксидов металлов и радиоактивных элементов, выбрасываемые энергопроизводителями в окружающую среду, представляют реальную угрозу жизни на Земле. Для отделения этих вредных и экологически опасных компонентов, выбрасываемых в атмосферу, твердое топливо (уголь) желателен подвергать паровой или подземной газификации с получением синтез-газа, который потребителям можно подавать по трубопроводам. Применение синтез-газа уменьшило бы нагрузку на экологию, поскольку конечными продуктами горения синтез-газа являются водяной пар и CO<sub>2</sub>. Такой прием использования твердого топлива повысил бы его эффективность.

Основную энергию на планете вырабатывают ТЭС — 64 %, АЭС — 18 и ГЭС — 17 %. В Украине эти показатели следующие: ТЭС — 54,5–57,1, АЭС — 39,6–42,2, ГЭС — 5,3 %, причем удельный вес энергии, вырабатываемой АЭС, из года в год растет из-за снижения выработки энергии на ТЭС, использующих углеводородное топливо. В структуре производства энергии в нашей стране на уголь приходится 27,1 %. Следует отметить, что пик добычи угля в Украине отмечен в 1975 г., он составлял 215,7 млн т. В 1990 г. добыча угля снизилась до 164,8, а в 1998 г. — до 77,2 млн т, что примерно на 7,9 % меньше по сравнению с 1940 г. (83,8 млн т) [63]. Потребности страны в угле за счет собственной добычи удовлетворяются на 91,5 % [97], а энергоносителями — лишь на 42 %. Недостающие энергоносители на основе углеводородного топлива — 20 млн т угля, 80–90 млрд м<sup>3</sup> природного газа, 40–50 млн т нефти экспортируются в основном из России [97].

**Ядерная и водородная энергетика.** Углеводородное ископаемое топливо — конечно, поэтому одним из альтернативных путей развития энергетики на нашей планете является наукоемкая атомно-водородная энергетика, например на основе высокотемпературных реакторов ВТГР-1000 и реакторов на быстрых нейтронах БН-350, БН-600 (имеется в виду и проект реактора БН-800 [38]). Применение последних более целесообразно, поскольку они воспроизводят ядерное горючее — плутоний. К концу 2000 г. число действующих ядерных энергоблоков в мире возросло до 439, и их суммарная электрическая мощность составила 352,121 ГВт (нетто) [350]. В 2000 г. Бразилия подклю-

ла к энергосети один ядерный энергоблок, Индия — 3, Пакистан — 1, Чехия — 1, с общей суммарно-электрической мощностью 3275 МВт.

Постчернобыльский синдром затормозил развитие атомных энергетических систем практически во всех странах мира. По сравнению с 1990 г. рост атомной энергетики составил лишь 4,4 %. И только с возникновением в 2000 г. в США энергетических проблем была выдвинута доктрина Буша — Чейни в 2001 г., согласно которой в ближайшее время планируется построить еще одну (104-ю) АЭС. Два ядерных реактора сооружаются на Тайване. Франция, в которой доля электроэнергии, производимой на АЭС, составляет 77,21 %, строит еще два ядерных реактора повышенной мощности. В Финляндии намечается возведение АЭС стоимостью 2,5 млрд евро. Правительство Японии в апреле 2001 г. одобрило план строительства двух АЭС и сняло запрет на модернизацию действующих. К концу 2010 г. эта страна планирует построить от 16 до 25 новых АЭС. Россия сооружает новые АЭС в Челябинской обл., Хабаровском и Приморском краях, возводит новые блоки на Воронежской, Белоярской, Ленинградской, Кольской и Смоленской АЭС, а также достраивает блоки Курской, Калининской и Балаковской АЭС. В 2001 г. намечено завершить ввод в эксплуатацию блока Ростовской АЭС. Китай планирует построить 45–50 ядерных реакторов.

По прогнозам МАГАТЭ, сделанным в 1998 г., суммарная мощность АЭС в мире к 2020 г. достигнет 570, а к 2050 г. — 1100 ГВт [351]. Строящиеся в настоящее время АЭС имеют усовершенствованную систему безопасности. Разрабатываются проекты перспективных ядерных реакторов большой мощности (на 1500–1750 МВт). Наиболее перспективными считаются франко-германский проект ядерного реактора EPR мощностью 1750 МВт, реактор кипящего типа BWR 90 электрической мощностью 1500 МВт, разработанный фирмами Швеции и Финляндии, российские проекты реактора ВТГР-1000 и бридера со свинцовым теплоносителем Брест-1200.

Как видно из рис. 9.2 (кривая 5), доля ядерной энергетики к 2500 г. составит 30–34 % по отношению к другим источникам энергии, а к концу 3000 г. — 40 %. В настоящее время стало ясно, что ядерные реакторы при нормальной эксплуатации и соблюдении всех технологических регламентов являются экологически более безопасными, чем ТЭС. Разработано два стан-

дарт безопасности работы АЭС — немецкий и японский. При принятии и соблюдении любого из них безопасность ядерной энергетики гарантирована. Ядерная энергетика необычайно экономична, так как использует доступное сырье из недр Земли, количества которых достаточно на несколько тысячелетий. Для производства энергии на АЭС расходуются уран и плутоний — сырье, которое «ни для чего другого не пригодно» [352].

Какова же роль ядерной и термоядерной энергии в развитии энергетики мира в третьем тысячелетии? Общеизвестно, что выдающимся достижением XX в. является раскрытие тайны атома и реализация его огромной энергии как в военных областях, так и в мирном строительстве. Доля атомной энергетики в выработке энергии в том или ином государстве зависит от ряда факторов: уровня и истории развития национальной науки, степени зависимости экономики страны от энергоресурсов, обеспеченности государства энергоносителями (углеводородными, гидроэнергетическими, геотермальными, энергией ветра, солнца и др.). Показательной является атомная энергетика Франции, США, Японии. Франция в настоящее время занимает первое место в мире по выработке энергии на АЭС — 77,21 %. В этой стране существует своего рода «культ атомной энергетики» в связи с глубоким уважением граждан к выдающимся отечественным ученым-атомщикам — Пьеру Кюри, Марии Склодовской-Кюри, Жюлио Кюри и др. Ядерные реакторы Японии вырабатывают 35,86 %, США — 18,7, России — 13,1 % электроэнергии. Зато США и Россия преуспели в создании огромного количества мощнейшего ядерного оружия. Большой вклад в энергетику Украины вносят АЭС, производящие более 42 % электроэнергии. С целью повышения экономичности выработки энергии на АЭС планируется создать отечественный замкнутый ядерно-топливный цикл.

Особенно перспективно сочетание функционирования АЭС с атомно-водородной энергетикой. Комплексная атомно-водородная [5, 68, 70, 80–89] и чисто водородная энергетика [1–4, 10–15, 186–198, 201–225, 353] способны обеспечить развитие экономики на нашей планете на базе самодостаточности энергии на многие сотни лет. Они обладают высоким экономическим потенциалом и характеризуются чистотой производимой энергии. Именно такая энергетика надежно защитит окружающую среду от загрязнений, типичных для энергопроизводитель, использующих уголь и нефть, поскольку при горении водо-

рода в энергоустановках и топливных элементах конечным продуктом является вода. Таким образом, энергетическим топливом будущего могут стать синтетические жидкие и газообразные топлива, синтезируемые из каменного и бурого углей, сланцев и торфа с применением водорода. Этого топлива может хватить до 2500–2600 гг., а водорода и продуктов переработки биомассы — на еще больший период времени. Именно для производства СЖТ, СГТ и водорода экономически целесообразно использовать тепловую энергию высокотемпературных ядерных реакторов и реакторов на быстрых нейтронах, создавать атомно-водородные энергетические комплексы (АВЭК). Проблема создания АВЭК актуальна еще и потому, что природных запасов жидкого углеводородного топлива на Земле, как отмечалось выше, с трудом хватит на XXI в. В условиях истощения их запасов в будущем альтернативным топливом для автотранспорта и авиации могут стать СЖТ и водород, которые в больших масштабах можно получать из каменного и бурого угля, торфа, энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) и воды [186–198, 201–225, 353]. Эти источники углеводородов и ЭАВ обеспечат сырьем заводы, производящие СЖТ и водород, на сотни лет. В последующие столетия человечество научится получать СЖТ, СГТ и водород для двигателей внутреннего сгорания методом конверсии материалов биогенного происхождения, специально выращиваемых растений и биомассы (рис. 9.2, кривая 2). Ярким примером получения высококачественных смазочных масел из растительного сырья является переработка французской компанией «Motul» [354] копры кокосовых орехов в масла на основе сложных эфиров. В связи с этим необходимо интенсивно развивать как теоретические исследования конверсии твердых углеводородов в СЖТ и водород, так и создавать передовые технологии и осваивать их в промышленных масштабах. Для получения водорода можно использовать 10 методов, рассмотренных в разд. 6.

Однако основной проблемой в третьем тысячелетии станет получение альтернативных топлив для транспортных средств. Для перевода автотранспорта на моторы, работающие на электричестве, водороде и природном газе, такие гиганты автомобилестроения, как «General Motors», «Ford Motor» и «Daimler Chrysler» уже вложили миллиарды долларов. Водородное топливо отличается созданием большой тяги и почти нулевым выбросом в атмосферу вредных продуктов сгорания, из-за чего ему, по мнению экспертов этих корпораций, принадлежит будущее

[355]. По прогнозам, уже в ближайшие десятилетия XXI в. будет налажен массовый выпуск автомобилей, работающих на водороде. Одновременно, если найдет должное развитие производство СЖТ из каменного угля и торфа с последующей передачей эстафеты технологическим производствам по конверсии биологических материалов в СЖТ и водород, то такие модернизированные ДВС смогут функционировать не одно столетие. В этом плане интересные работы проводят японская фирма «Honda» и французские «Renault» и «Peugeot» по созданию компактных водородных двигателей с большой удельной тягой. Экологически чистый двухтактный свободно-поршневой дизель-генератор на водороде с КПД, превышающим 50 %, предложен в работах [356, 357].

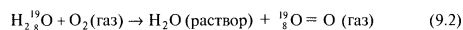
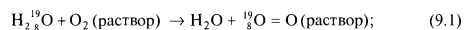
Обратимся снова к энергетическим проблемам АЭС.

С целью повышения эффективности АЭС нового поколения с реакторами ВТГР-1000 в качестве теплоносителя первого контура перспективно использовать гелий, а второго — универсальный экологически чистый теплоноситель — газообразный водород. Высокотемпературную теплоту этих ядерных реакторов следует применять в металлургических и химических процессах для получения качественных сталей, СЖТ, газификации углей, обеспечивая тем самым минимальное тепловое загрязнение окружающей среды. Для снижения теплового загрязнения атмосферы Земли в будущем необходимо научиться использовать низкотемпературную теплоту ТЭС, ТЭЦ, АЭС как на тепловых, так и на быстрых нейтронах. Последним из-за ограниченности запасов углеводородных теплоносителей и их истощения в обозримом будущем действительно не будет альтернативы. Следует также проводить научно-исследовательские работы по созданию новых эффективных энергонакопителей с целью повышения коэффициента использования установленной мощности АЭС (с 60 хотя бы до 80 %). Для стран, обеспеченных собственным ураном, весьма перспективно строительство подземных атомных ТЭС с замкнутыми ядерно-топливными циклами с реакторами ВТГР-1000, БН-600, БН-800, Брест-1200. Последние ядерное горючее на основе урана и плутония «выжигают» полностью без дополнительной химической переработки, поэтому не влияют на радиационный фон окружающей среды.

Чрезвычайно важной проблемой работы любой АЭС является недопущение изменения радиационного фона планеты. Анализ баланса радиоактивности показывает, что в процессе экс-

плутации ядерных реакторов суммарное число радиоактивных распадов в топливе уменьшается, поскольку образующиеся ядра претерпевают меньше расщеплений. В связи с этим важнейшая проблема ядерной энергетики — совершенствование технологий утилизации (переработки) отработанного радиоактивного топлива с отделением нуклидов  $^{235}_{92}\text{U}$ ,  $^{238}_{92}\text{U}$ ,  $^{239}_{94}\text{Pu}$  (для повторного использования) с извлечением небольшого объема осколочных радиоактивных элементов для захоронения в специальных хранилищах.

Особую опасность для человека и животных представляет  $\gamma$ -активный нуклид кислорода  $^{19}_{8}\text{O}$ , образующийся при облучении нейтронами молекул воды водоохлаждаемых реакторов типа ВВЭР-440, ВВЭР-1000, которые эксплуатируются на АЭС Украины. Вследствие протекания обменных процессов при контакте активированных молекул воды с кислородом воздуха



образуется радиоактивный газообразный молекулярный кислород  $^{19}_{8}\text{O} = \text{O}$  (газ), который, попадая в атмосферу, наносит ущерб всему живому, потребляющему кислород (период полураспада нуклида  $^{19}_{8}\text{O}$   $T_{1/2} = 30$  с, полный распад — 5 мин). Высокотемпературные гелиевые реакторы типа ВТГР-1000 лишены этого недостатка, характерного для легководных реакторов типа ВВЭР.

Следует отметить, что постчернобыльский синдром не сказался на военном строительстве. В этой области с теми же темпами продолжалось и продолжается строительство атомных (крейсеров и авианосцев), атомных подводных лодок, оснащенных совершенными крылатыми ракетами с ядерными боеголовками. Случаются трагедии (подводные лодки «Трешер», «Комсомолец», «К-129», подводный крейсер «Курск»), уносящие сотни человеческих жизней. Однако и в военной автономно-транспортной области альтернативы атомным источникам энергии пока нет. Обсуждается проблема полета в дальний космос за пределы Солнечной системы на кораблях с полониевыми источниками или с другими системами ядерной энергии. Считают, что такой полет возможен при использовании большого ко-

личества энергии, заключенной в небольшом объеме [358]. Для придания космическому кораблю ускорения от первой до третьей (42 км/с) космической скорости на каждый грамм массы необходимо затратить 715 кДж энергии. Реальный запас энергии должен быть еще большим и составлять 1 МДж/г. Такой источник энергии — полоний  $^{210}_{84}\text{Po}$ , являющийся  $\alpha$ -излучателем (энергия  $\alpha$ -частиц 5,3 МэВ), обладающий удельным энергосодержанием  $2,45 \cdot 10^9$  Дж/г, что примерно в  $1,7 \cdot 10^5$  раз больше, чем у более эффективного жидкостного ракетного топлива на основе химического взаимодействия  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Полониевые источники энергии использовали на космических аппаратах «Луноход-1», «Луноход-2» и др.

Пока что остается не реализованным на практике фантастический по значимости термоядерный источник дешевой и экологически чистой энергии больших мощностей, над созданием которого трудятся большие коллективы ученых. «Вечный» источник энергии можно получить при разрешении проблем управляемого термоядерного синтеза (УТС) и создании термоядерных реакторов (ТЯР) и термоядерных электростанций (ТЯЭС). Поиски решений на пути создания термоядерных генераторов энергии пока не привели к положительным результатам. Следует отметить, что и при освоении УТС этот источник энергии не будет чистым, поскольку вследствие термоядерной реакции дейтерия и трития выделяются не только ядра атомов гелия ( $\alpha$ -частицы), но и нейтроны. Последние навоят радиоактивность в материале реакторов, которая в сущности ничем не отличается от осколочной [23]. Поэтому экологический риск при освоении термоядерной энергии остается большим. Однако поиск альтернативных источников энергии продолжается. В этом плане перспективной является термоядерная реакция гелия-3. Она осуществляется на сталкивающихся лучках, которые изгибаются под действием сильных магнитных полей [359]. При этом бомбардирующие и образующиеся электроразряженные атомы не радиоактивны, так как не выделяют нейтронов. Это открывает еще и возможность непосредственного превращения ядерной энергии в электрическую, минуя стадию преобразования ее в тепловую, что свойственно АЭС.

Весьма перспективны для ядерной энергетики гибридные ядерно-термоядерные реакторы, предназначенные для получения программируемых импульсно-периодических потоков нейтронов с помощью лазерного термоядерного синтеза [23]. В

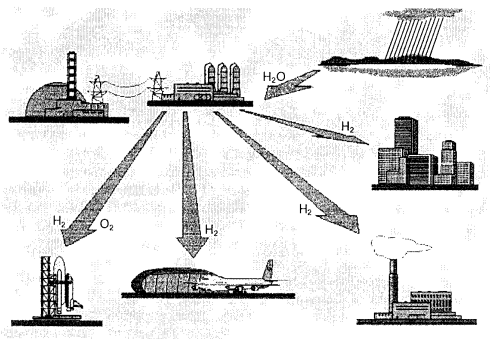


Рис. 9.3. Ядерно-водородный энергетический цикл и инфраструктура потребления водорода

этом случае в одном агрегате-реакторе соединены ядерная (делительная) и термоядерная (иницирующая) части. Они позволяют регулировать во времени скорость синтеза нейтронов по термоядерной реакции дейтерия и трития и получать заданное количество  $\alpha$ -частиц, которые дозированно поглощаются в тепловыделяющей камере из урана-238 и вызывают реакцию его ядерного деления. Накопление плутония не происходит, поскольку от тут же вступает в реакцию с нейтронами с выделением энергии. Мощность электростанции зависит от мощности лазера, ее можно уменьшить до десятков мегаватт. Поэтому такие гибридные реакторы могут найти применение в самых различных областях — от экспедиций в Антарктиду и на Северный полюс до обеспечения энергией малых населенных пунктов и др. Гибридные реакторы абсолютно безопасны, что гарантирует им будущее. Стационарные энергетические установки этого типа также перспективно сочетать с получением водорода по термохимическим циклам. Водород можно успешно использовать в качестве топлива в различных транспортных устройствах.

Учитывая экологическую чистоту получения электрической и тепловой энергии на атомно-водородных и водородных энергетических установках, следует отметить, что серьезной альтернативы водороду как новому топливу нет. Только научившись получать в промышленных количествах водородное топливо и освоив термоядерную энергию, человечество избежит будущего энергетического кризиса и сможет развиваться в условиях самодостаточности энергии на планете Земля не одно тысячелетие. Для масштабного решения в мире проблемы ВЭ в ядерно-водородном энергетическом цикле потребуются десятилетия, а для решения важнейшей проблемы — термоядерной энергии для землян счет может идти и на столетия.

На рис. 9.3 показаны инфраструктура города будущего, где для получения электроэнергии и водорода из воды использован ядерно-водородный энергетический цикл и развита инфраструктура потребления водорода в быту, промышленности, авиации, космонавтике, автотранспорте с утилизацией низкотемпературной теплоты  $Q$ . В качестве окислителя водорода при применении его в виде топлива используется кислород воздуха (или жидкий кислород). В процессе горения водорода образуется экологически чистый продукт — вода, которая конденсируется в специальных устройствах. Ее можно использовать для любых нужд, она поступает в атмосферу и возвращается на землю в виде дождя или снега и, таким образом, находится в круговороте.

**Ветряные энергетические установки.** В XX в. исследования по использованию возобновляемых источников энергии (энергии ветра, солнца, морских волн, океанических приливов, гидротермальной и др.) проводились не достаточно интенсивно. Поэтому их доля в балансе используемой энергии в мире пока не превышает 1 %. Например, на долю ветряных электростанций (ВЭС) в мире приходится лишь 0,7 % энергии, хотя в некоторых странах достигает 1,5—10 %. С 1990 по 1998 г. ежегодный прирост ветряных электростанций в мире составлял 22,2 %, превращение солнечной энергии в тепловую и электрическую — 15,9 %, освоение геотермальной и гидроэнергии — соответственно 1,9 и 4,3 % [64]. В США построено 12 ВЭС, включающих 12 600 ВЭУ общей мощностью 1900 МВт. Удельные капиталовложения при строительстве этих ВЭС составили 1200—1500 дол./кВт. К 2010 г. США планируют построить ветряные электростанции (ВЭС) мощностью 50 ГВт [329]. В странах Ев-

ропы доля электроэнергии, вырабатываемой ВЭС, к 2010 г. составит 10–15 %. Так, прирост электрической мощности ВЭС в Германии в 1998 г. достиг 790 МВт при суммарной мощности 2800 МВт, что в масштабах страны составляет 1 % производства энергии. В настоящее время Германия довела выработку электроэнергии на ВЭС до 10 % общего ее количества. В Индии суммарная мощность ВЭС равна 900 МВт, в Испании в 1998 г. увеличилась на 84 % и составила 830 МВт. В Дании мощность ВЭС достигла 1400 МВт, что соответствует более чем 8 % производимой в стране электроэнергии. В 1998 г. Дания изготовила около 50 % всех ветротурбин, осваиваемых в мире, что принесло стране доход около 1 млрд дол. США [64]. В России разрабатываются и изготавливаются опытные образцы ВЭУ мощностью от 300 кВт до 1–5 МВт. Срок службы таких ВЭУ 20 лет. Для жилых помещений, ферм, насосных станций изготавливаются ВЭУ мощностью 10–100 кВт. В США разрабатываются проекты ВЭС мощностью 2,5 МВт с диаметром ветроколеса 100 м.

Украина планирует ввести в строй ВЭС мощностью 1900 МВт. В настоящее время в нашей стране строятся шесть ВЭС общей мощностью 156 МВт (Сакская, Новоозовская, Донузлавская и др.). Согласно планам, в 2010 г. ВЭС обеспечат 2,5 % годового электропотребления в Украине. К 2010 г. объем электроэнергии, производимой возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) согласно Национальной энергетической программе должен превзойти 10 млрд кВт·ч, (5–6 % общего количества электроэнергии). Потенциальные возможности выработки электроэнергии ВЭС в Украине составляют более 500 млрд кВт·ч/год [329]. Поэтому нам представляется, что темпы наращивания мощности ВЭУ и ВЭС могут быть более интенсивными, чем показано на рис. 9.2 (кривая 8). Возможен вариант достижения 10 % соотношения энергии ВЭУ и ВЭС уже в первом столетии третьего тысячелетия.

**Преобразование энергии солнечного излучения.** Солнечная энергетика как самостоятельная область знаний возникла 50 лет назад в связи с потребностью энергообеспечения искусственных спутников Земли, космических кораблей, пилотируемых орбитальных станций типа «Салют», «Мир», проектируемых автоматических межпланетных станций и др. Энергия солнечного излучения с помощью фотоэлементов преобразуется непосредственно в электрическую или с помощью фокусирующих параболических зеркал отражения – в тепловую. Солнечная фото-

энергетика является науко- и материалоемкой отраслью [227–237]. Для фотоэлектрического способа преобразования солнечной энергии в электрическую характерны экологическая чистота и неисчерпаемость источника энергии на миллионы лет. Установлено, что КПД фотоэлектрических устройств зависит от природы исходных материалов фотопреобразующих элементов, их химической чистоты (не более 1 атома примеси на  $10^8$  атомов основного компонента) и кристаллической структуры. Наиболее широко применяются фотоэлементы на основе аморфного и кристаллического кремния, сульфида кадмия, а также арсенида галлия, лучше образцы которых имеют КПД 16–24 %. С использованием ленточного поликристаллического и аморфного кремния созданы солнечные батареи с КПД 15 %. Теоретически возможный КПД фотопреобразующих устройств солнечного излучения равен 30 %. Конструирование фотоэлементов на гетероструктурах с использованием концентраторов солнечного излучения позволяет достичь КПД, близкого к 30 %. Серийно изготавливаемые фотоэлектрические преобразователи имеют КПД 5–15 % (статические преобразователи) и 15–25 % и выше (динамические). Себестоимость 1 кВт установленной электрической мощности, генерируемой солнечной батареей, составляет 4–7 тыс. дол. США за 1 кВт. В США, Японии, Франции, Германии, России успешно проводятся работы по созданию тонкопленочных фотопреобразователей с удельной стоимостью электроэнергии 800–1000 дол. США за 1 кВт. В 1999 г. себестоимость 1 кВт·ч электроэнергии составляла 250–530 дол. США. Расчеты показывают, что для экономической целесообразности преобразования солнечной энергии в электрическую КПД установки необходимо повысить до 30 % и довести удельную стоимость производства панелей с фотоэлементами до 60 дол. США/м<sup>2</sup> [341]. По прогнозам, к 2010 г. суммарная мощность солнечных электростанций (СЭС) составит 5 ГВт. Для орбитальной космической станции, эксплуатируемой долгое время, разработан комплекс солнечных батарей мощностью 25–100 кВт, рабочим напряжением 15–112 В и рабочей температурой от –30 до 300 °С [360, 361]. Площадь фотопреобразующих панелей составляет 48–930 м<sup>2</sup>, они способны выдерживать инерционные нагрузки на орбите в 1–3 г.

Теоретический и практический интерес представляют работы по созданию космических солнечных излучательных станций (КСИС) для дистанционной передачи электроэнергии потребителям на Земле. Например, непосредственно преобразовывать

солнечное излучение в лазерное, а получаемую электроэнергию — в электромагнитные волны и в микроволновом диапазоне частот направлять на Землю [341, 362, 363]. Расчеты показывают, что приемная антенна площадью около  $3 \text{ км}^2$  может обеспечить прием электрической мощности  $\approx 3 \text{ ГВт}$  при интенсивности излучения  $1 \text{ кВт/м}^2$  [341]. Создание солнечных энергетических станций, передающих энергию на Землю, представляет собой важнейшую и беспрецедентную по масштабам проблему. К настоящему времени разработаны и испытаны КСИС с мощностью выходного излучения  $1\text{--}10 \text{ МВт}$ , с КПД  $12\text{--}16 \%$  и удельной массой системы  $14\text{--}31 \text{ кг/кВт}$ , способные передавать энергию на Землю. Разрабатываются солнечные энергетические установки мощностью  $50 \text{ ГВт}$  [309]. Для космонавтики особый интерес представляют солнечные высокотемпературные электродвигательные установки с фотоэлектрическими преобразователями для долговременных полетов [364].

Интенсивно развиваются и наземные фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии в электрическую или тепловую, предназначенные для использования в сельских районах, в индивидуальных жилищах, гелиотеплицах, гелиосушилках, животноводческих комплексах [228—234, 365]. Согласно данным рис. 9.2 (кривая 9), из-за высокой наукоемкости и больших материальных затрат на единицу мощности преобразованной энергии доля солнечной энергетики в 2500 г. не превысит  $3\text{--}3,5 \%$  по отношению к другим источникам, а к концу 3000 г. —  $10 \%$ . Некоторую перспективу имеют фотокаталитические и химические методы преобразования солнечной энергии для выделения водорода и кислорода из воды [366—368]. По мере расходования геологических запасов угля, сланцев и торфа СЭС получат интенсивное развитие для обеспечения производства энергии не только на региональном, но и на межконтинентальном и межгосударственном уровне. В Сахаре, Каракумах и других богатых солнцем регионах построят «плантации» СЭС как для получения электроэнергии, так и для выработки водорода и транспортировки его по трубопроводам.

**Использование энергии биомассы.** Биомасса как источник энергии используется с древнейших времен. В Евразии древесина наряду с каменным углем еще 100 лет назад была основным источником энергии. Анализ рис. 9.2 (кривая 2) показывает, что до середины XX в. из биомассы получали от 54 до 25 % первичной энергии. В настоящее время биомасса обеспечивает

$12\text{--}15 \%$  общей энергии [369]. Большая часть биомассы используется в развивающихся странах преимущественно в сельских районах. В этих же странах наблюдается интенсивная вырубка лесов для использования древесины в качестве топлива. В развитых странах доля использования биомассы для производства энергии ниже. Так, в США из биомассы получают  $2,1 \cdot 10^{18}$  Дж энергии из потребляемых  $82,3 \cdot 10^{18}$  Дж, что соответствует  $2,6 \%$  общего ее количества [370]. В будущем возможно выращивание на коммерческой основе на малоплодородных и неплодородных землях быстрорастущих ( $3\text{--}5$  лет) деревьев (тополя, ясени, ивы и др.) для последующего их многолетнего использования в качестве топлива для ТЭС [371]. Древесина выщепившихся сортов деревьев имеет относительно высокие значения теплоты сгорания ( $20,7\text{--}20,8 \text{ МДж/кг}$ ). Могут также использоваться посевы культур с большой вегетативной массой (рапс, кукуруза и др.). Теплота сгорания растительных остатков составляет  $11,5\text{--}18,6 \text{ МДж/кг}$  (средняя принятая теплота сгорания  $16,3 \text{ МДж/кг}$ ). Только в США исходя из примерных количеств растительных остатков может быть получено  $(1,5\text{--}4,0) \cdot 10^{18}$  Дж/год [370].

В последнее время в этой стране стали уделять больше внимания органическим отходам различных отраслей промышленности, объем которых составляет  $7,5\text{--}10$  млрд т/год по сухому веществу. Для их переработки по технологиям биоконверсии (с применением специальных штаммов микроорганизмов), термохимической конверсии и газификации с получением электроэнергии и биогаза строятся различного рода опытные энергетические биостанции и установки. Биомасса используется для производства этанола, биогаза и сухого (брикетированного) топлива. В будущем в связи с увеличением численности населения большая часть биомассы должна использоваться для получения органических удобрений и повышения плодородия почв. Поэтому относительная доля используемой биомассы для выработки первичной энергии в третьем тысячелетии по отношению к другим видам энергии должна снижаться. Как видно из рис. 9.2 (кривая 2), она снизится от  $10\text{--}12 \%$  в 2000 г. до  $\sim 6 \%$  в 3000 г.

В данной монографии мы не рассматривали преобразование энергии волн морей и океанов, геотермальную энергетику, инфраструктура которых также развивается. Возможность получения энергии, не оказывающей влияния на экологию, стимулирует развитие возобновляемых источников такой энергии во многих регионах мира. Здесь также подробно не обсуждалась

Таблица 9.1

Валовой внутренний продукт (дол. США/чел.), потребление электроэнергии (кг усл. т/чел.), эффективность энергопотребления (дол. США/кг усл. т.) по итогам 1995 г.

Страна	ВВП	Потребление энергии	Эффективность энергопотребления $\mathcal{E}$
Канада	18 813	13 382	1,4
Норвегия	28 150	13 179	2,1
США	25 931	11 321	2,3
Россия	13 721	8743	1,9
Австралия	18 112	8279	2,2
Нидерланды	24 328	8246	3,0
Швеция	23 899	8245	2,9
Бельгия	25 321	7874	3,2
Финляндия	22 711	7401	3,1
Дания	31 001	6049	5,1
Япония	29 143	5779	5,0
ФРГ	25 322	5677	4,5
Швейцария	33 515	5576	6,0
Франция	22 937	5475	4,2
Великобритания	17 922	5711	3,1
Среднее	24 055	8062	3,33

\* $\mathcal{E}$  = ВВП/Потребление энергии, дол. США/кг усл. т.

возможность утилизации сбросной в настоящее время низкопотенциальной теплоты АЭС, ТЭС, ТЭЦ, которая, как уже отмечалось, пагубно влияет на экологию в региональном масштабе.

Как оценить потребности мира в энергии с учетом роста численности населения? В табл. 9.1 по данным работы [372] приведено потребление условного топлива на одного человека и ВВП ряда стран мира. Как видно, наибольшее удельное потребление энергии приходится на три страны — Канаду, Норвегию и США, для которых характерна очень низкая эффективность энергопотребления, равная 1,4–2,3 дол. США/чел., и среднее значение ВВП 18 813–25 931 дол. США/чел. Швейцария имеет максимальный ВВП, отвечающий 33 515 дол. США/чел., и наибольшую эффективность энергопотребления, равную 6,0 дол. США/чел. Из данных табл. 9.1 видно, что средний ВВП для 15 стран по итогам 1995 г. достигает 24 055 дол. США/чел., сред-

нее потребление энергии — 8062 кг усл. т/чел., а эффективность потребления — 3,33 дол. США/кг усл. т.

Согласно данным работ [64, 65], уже в 2100 г. рост численности населения на земном шаре стабилизируется на уровне 12 млрд человек. Поэтому приняв, что среднее значение потребления энергии (8602 кг усл. т.) сильно не изменится в будущем, рассчитаем потребление энергии в 2100 г. 12-ю млрд человек. Согласно этому расчету,  $Q = 9,67 \cdot 10^{10}$  т усл. т. Учитывая, что 1 т усл. т. эквивалентна 8139 кВт·ч, расчетное количество необходимой энергии для 12 млрд человек составит  $78,74 \cdot 10^{13}$  кВт·ч. В разд. 3 для 2020 и 2050 г. приводилось значение потребления энергии, равное соответственно  $16,0 \cdot 10^{13}$  и  $25,8 \cdot 10^{13}$  кВт·ч. В этом случае принимали, что потребляемая мощность на душу населения составляет 2,46 кВт в 2020 г. и 2,91 кВт — в 2050 г. [32]. По данным работы [373], мировая энергетическая мощность на душу населения в 2020, 2050 и 2100 г. составит соответственно 5,8, 8,3 и 9,6 кВт, а в последующие годы стабилизируется на уровне 10 кВт/чел. Поэтому потребление энергии в мире в 2020, 2050 и 2100 г. составит соответственно  $43,95 \cdot 10^{13}$ ;  $76,18 \cdot 10^{13}$  и  $102,55 \times 10^{13}$  кВт·ч.

Различие между расчетными данными на период до 2100 г., полученными нами из реальных потребностей в энергии в 1995 г. ( $78,74 \cdot 10^{13}$  кВт·ч) и прогнозируемыми на 2100 г. ( $102,55 \times 10^{13}$  кВт·ч), составляет лишь 23 %. Авторы работы [373], оценивая рост мировой потребности в энергии, внесли дополнительную поправку на будущее, равную 10 кВт/чел., обусловленную ограниченностью ресурсов Земли и необходимостью энергетических затрат для повторного их использования — опреснения воды, производства водорода, пищевых продуктов и т.д.

Нам представляется, что за счет повышения эффективности энергопотребления объем вырабатываемой энергии в третьем тысячелетии после 2100 г., по мере истощения запасов углеводородных теплоносителей, стабилизируется на уровне  $(78–100) \times 10^{13}$  кВт·ч.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понятно, что интенсивно расходуемое человечеством органическое топливо — конечно. Особенно быстро истощаются запасы нефти и природного газа. Во второй половине XX в. 40—50 % общей энергии получали из газообразного и жидкого углеводородного топлива. Поэтому основными источниками энергии в третьем тысячелетии будут: твердое топливо (уголь, сланцы, торф), водород, ядерные источники теплоты и электроэнергии, а также возобновляемые источники энергии. В последние годы нехватка энергоресурсов касается многих стран, в том числе и Украины. Попытаемся в этом заключении сформулировать конкретные шаги, направленные на обеспечение Украины энергоносителями.

Сейчас в нашей стране не обеспечен энергоносителями не только ядерный топливный цикл, но и обычный тепловой. Поэтому основной задачей, стоящей перед Украиной, является уменьшение зависимости отечественной энергетики и экономики от импорта нефти, газа (тем более угля) путем: 1) освоения собственных месторождений нефти и природного газа, которые, как следует из разрабатываемой авторами концепции, имеются в виде богатых месторождений, залегающих на больших глубинах (до 10 км); 2) доведения до рентабельности собственной угледобычи путем реконструкции действующих и закладки новых шахт, расширения геологоразведывательных работ. Другой важнейшей задачей является развитие ядерно-топливного цикла с использованием собственных месторождений урана и создание атомных и атомно-водородных электростанций (АВЭС). Ведь нехватка энергоносителей создает реальные трудности в производстве конкурентоспособных промышленных товаров и, как следствие, угрожает стабильности экономики и национальной безопасности страны.

Акцентируем внимание читателя на следующих аспектах развития самодостаточной энергетики Украины, способной обес-

печить функционирование ее как независимого государства. Наша страна сильно нуждается в энергоносителях. Обладая низким ВВП (1850 дол. США/чел.), который в 3,59 раза меньше валового внутреннего (подушного) продукта мира [64] и год от года снижается, наша страна из-за энергетического дефицита и высокой стоимости энергоносителей не может производить конкурентоспособную промышленную продукцию в широких масштабах. Поэтому для развития отечественной экономики и промышленности необходимы приумножение собственных запасов энергоносителей (месторождений нефтегазового комплекса, угля, торфа) и организация их добычи в нужных масштабах. Только при создании широкомасштабного самодостаточного топливно-энергетического комплекса Украины, базирующегося на собственных энергоносителях, востребуетеся научно-технический потенциал ученых, творчество и труд народа, которые позволят претворить в жизнь новые конкурентоспособные технологии, дадут второе дыхание энергоемким отраслям промышленности и сельского хозяйства, обеспечат им устойчивый экономический фундамент.

Учитывая дефицит жидкого топлива и пагубное влияние продуктов сжигания твердого топлива на окружающую среду, в нашей стране целесообразно выполнить комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на организацию широкомасштабных производств водорода и СЖТ из углей и торфа с использованием тепловой энергии АЭС, ТЭС, энергии возобновляемых источников — ветра, солнца, конверсии биомассы.

Учитывая, что ныне часть угольных шахт Украины закрывается как убыточные, а пока во всем мире количество шахт растет, перспективно возобновить научные исследования и опытно-конструкторские работы по подземной газификации угля с получением водорода и синтез-газа.

Необходимы модульный высокотемпературный газоохладительный реактор серии ВТГР-1000, а отсюда и цикл исследований для отработки термохимических процессов получения водорода с использованием теплоты ядерного реактора, а также опытно-промышленные испытания оптимальных экологически чистых термохимических процессов добычи водорода с целью получения данных для организации широкомасштабного экономически рентабельного его производства.

При достройке Южноукраинской, Ровенской и Хмельницкой АЭС девятью ядерными реакторами ВТГР-1000 следует

предусмотреть утилизацию низко- и высокотемпературной теплоты с целью получения водорода в больших объемах для народного хозяйства и промышленности страны. Объем инвестиций на сооружение реакторов АЭС составит примерно 1,5 млрд дол. США и 1,35 млрд дол. на зарядку девяти реакторов урановым топливом. Суммарный объем инвестиций соответствует 2,85 млрд дол. США.

Современная энергетика является наукоемкой технологией, поэтому необходимо поддержать школы физиков, химиков, технологов, работающих в области ядерной энергетике. Следует также проводить плановые работы по перевооружению и продлению срока эксплуатации энергоблоков АЭС, ресурс которых истекает в 2007–2010 гг. Исходя из необходимости строительства АЭС с высокотемпературными гелиевыми реакторами ВТТР-1000 и АЭС с реакторами на быстрых нейтронах серии БН-350, БН-600, БН-800 и Брест-1200, Украина должна определиться с перспективой организации собственного топливного цикла ядерной энергетике, повышением технической культуры обслуживания действующих АЭС и, будучи ядерной державой, permanently осваивать все лучшее в ядерной энергетике, накопленное человечеством.

Учитывая недостаточную обеспеченность государства основными энергетическими ресурсами, необходимо выполнить программу «Энергетика Украины» (2001–2010 гг.), постоянно анализировать ситуацию в энергетике с целью экономической оценки состоятельности новых технологий, методов производства и преобразования энергии, а также прогнозирования развития энергетике страны.

Неудачное «хозяйствование» на энергетическом рынке Украины различных коммерческих структур привело к снижению выработки электроэнергии с 360 в 1991 г. до 160–182 ГВт·ч в 1996–1998 гг. и к потере в мире имиджа ТЭК Украины как честного партнера. Поэтому следует восстановить монополию государства (контрольный пакет акций) на рынке производства и потребления энергии, действующую во многих странах мира. Необходимо учитывать тенденции стремительно развивающейся деградации многих генерирующих мощностей ТЭК, планомерно проводить ремонты и модернизацию агрегатов ТЭС Украины, соблюдать темпы наращивания энергетических мощностей, которые должны составлять не менее 4–6 % в год. Нужен Государственный план рациональной реконструкции действующих

ТЭС Украины, план перевода всех ТЭС на полную автоматизацию процессов сжигания угля в кипящем слое, под давлением и в условиях внутрициклической газификации, снижающей вредные выбросы в атмосферу.

В системе Национальной академии наук Украины, в частности, в Научно-техническом центре Харьковского физико-технического института, в Институте проблем материаловедения НАН Украины, в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Национальном техническом университете «КПИ» и Национальном техническом университете «ХПИ» необходимо интенсивно развивать научно-исследовательские работы по современной энергетике: топливным элементам, фотоэлектрохимическим преобразователям, энергоемким конденсаторам, перезаряжаемым аккумуляторам новых поколений (водородно-никелевым, гидридным и другим батареям большой мощности); интенсифицировать научно-исследовательские работы по синтезу жидких топлив, разработке эффективных термохимических циклов и высокопроизводительных технологий электролитического получения водорода. И эту работу необходимо осуществить незамедлительно.

#### SUMMARY

The book deals with the problems of power supply all over the world and including Ukraine as well as with peculiarities of a new field of knowledge and branch of industry under development — the hydrogen power production, which is the only ecologically safe method of power production of the future. Self-sufficiency conditions of unrenewable and renewable power sources for civilization existence on the Earth have been considered. Authors' hypotheses on the origin of oil, natural gas, coal on the Earth are discussed. Special attention was given the ecologic aspects, in particular the «greenhouse effects», ozone holes, problems emerging under power production with the use of various fuels, which is accompanied by the combustion products effluent into the atmosphere, prospects of the hydrogen power use in industry and everyday life.

Intended for engineering staff and scientific workers engaged in the problems of prospecting and supply of unrenewable and renewable power sources, as well as for post-graduates, students of higher educational institutions and technical secondary schools.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozin L.F.* // VI Int. conf. «Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides», Katsiveli, m. Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 1999. — P. 284–285.
2. *Козин Л.Ф., Сокольский Д.В., Бальбин Ю.Ф.* // Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы. — 1975. — № 2 (64). — С. 136–147.
3. *Волков С.В.* // Журн. неорг. химии. — 1990. — 35, № 11. — С. 2789–2816.
4. *Волков С.В.* // Укр. хим. журн. — 1982. — 48, № 7. — С. 675–681.
5. *Елагин Ю.П.* Состояние мировой ядерной энергетики. Атомная техника за рубежом. — 1999. — № 1. — С. 9–14.
6. *Завалишин Ю.К.* // Объект 551. — Саранск, 1996. — 123 с.
7. *Легасов В.А.* Правда, 1988. 20 мая.
8. *Капица С.П.* // Вестн. РАН. — 1998. — 68, № 3. — С. 234–241.
9. БСЭ, 3-е изд. — М., 1974. — Т. 17. — С. 28.
10. А. с. 811867 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 25 В 1/02. Электролит для получения водорода / С.В. Волков, В.А. Легасов, А.В. Городынский и др. — 1981. — Бюл. № 9.
11. А. с. 1025184 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 25 В 1/02. Способ получения водорода / О.Г. Зарубицкий, В.А. Легасов, А.В. Городынский и др. — 1983. — Бюл. № 23.
12. *Волков С.В.* // Журн. неорг. химии. — 1980. — 25, № 1. — С. 87–96.
13. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Укр. хим. журн. — 1984. — 50, № 1. — С. 9–15.
14. *Козин Л.Ф., Сармурина Р.Г.* // Журн. прикл. химии. — 1981. — 54, № 10. — С. 2176–2180.
15. *Kozin L.F., Verezhny Ye.O., Danil'yev B.I.* // VI Int. conf. «Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides», Katsiveli, m. Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 1999. — P. 334–335.
16. *Лу Юнсин* // Вестн. РАН. — 2000. — 70, № 4. — С. 338–343.
17. *Горшков В.Г., Кодратьев К.Я., Лосев К.С.* // Экология. — 1998. — № 3. — С. 163–170.
18. *Украина* в контексте «Порядку денного на XXI столетия» / Ред. В.І. Вовк та ін. — К.: Нора-Прінт, 1998. — 80 с.
19. *Накименович Н.* // Энергия: экономика, техника, экология. — 1998. — № 12. — С. 2–9.
20. *Козин Л.Ф., Трефилов В.И.* Редкометалльная промышленность Украины. Проблемы и перспективы. — Киев, 1998. — 76 с. (Препр. ИПМ НАН Украины, № 479).
21. *Вернадский В.И.* // Вестн. АН СССР. — 1990. — № 12. — С. 127–131.
22. *Козловский Е.А., Шадов М.И.* Минерально-сырьевые проблемы национальной безопасности России. — М.: Изд-во Моск. горн. ун-та. — 1997. — 210 с.
23. *Басов Н.Г., Субботин В.И., Феоктистов Л.П.* // Вестн. РАН. — 1993. — 63, № 10. — С. 878–884.
24. *Петров Г.Н., Ясманов Н.А.* // Там же. — 1998. — 68, № 2. — С. 132–135.
25. *Янишина Ф.Т., Янишин А.Л.* // Там же. — 2000. — 70, № 3. — С. 243–248.
26. *Вольберг Д.Б.* // Теплоэнергетика. — 1999. — № 8. — С. 5–12.
27. *Рагнер Х-Х, Хан А.* // Энергия: экономика, техника, экология. — 1999. — № 3. — С. 8–12.
28. *Global Environment. Outlook 2000.* UNER. London. — Earthscan Publ. Ltd., 1999. — 12 p.
29. *Кириллин В.А.* // Будущее науки. — 1983. — Вып. 16. — С. 3–15.
30. *Шнюков Е.Ф., Краюшкин В.А.* // Геол. журн. — 1999. — № 1. — С. 109–119.
31. *Laherrere J.* // Petrol. Rev. — 1999. — 53, N 625. — P. 24–26.
32. *Селиванов Н.В.* // Пробл. науки. — 2000. — № 7. — С. 44–51.
33. *Хан А., Лангуа Л., Жиру М.* // Энергия. — 1998. — № 11. — С. 9–13.
34. *Дмитриевский А.Н.* // Вестн. РАН. — 1997. — 67, № 10. — С. 893–905.
35. *Western Australia* // Petrol. Rev. — 1997. — 51, N 604. — С. 212–215.
36. *Контарович А.Э., Добрецов Н.Л., Лавров Н.П. и др.* // Вестн. РАН. — 1999. — 69, № 9. — С. 771–789.
37. *Экспортная стратегия Газпрома* // Газ. пром-сть. — 1999. — № 7. — С. 37–39.
38. *Алдьмов Е.* // Рос. эконом. журн. — 2000. — № 5/6. — С. 80–86.
39. *Устименко Б.* // Правда Украины. — 2000. — 16 мая.
40. *Лубкин М.И.* Учение о нефти. — М.: Госгостехиздат, 1932. — 443 с.
41. *Брад И.О., Клубов В.А.* // Вестн. Моск. ун-та. — 1948. — № 10. — С. 21–22.
42. *Вассович Н.Б.* // Там же. Сер. геол. — 1975. — № 5. — С. 3–23.
43. *Трофимчук А.А., Молчанов В.И., Парав В.В.* // Геология и геофизика СО РАН. — 1998. — 39, № 5. — С. 673–682.
44. *Вассович Н.Б.* // Тр. ВНИГРИ. — 1959. — Вып. 132. — С. 131–162.
45. *Чебаненко И.И.* // Геол. журн. — 1999. — № 1. — С. 120–127.
46. *Соколов Б.С.* // Вестн. РАН. — 2000. — 70, № 7. — С. 589–596.
47. *Ефремов Ю.Н.* // Там же, № 4. — С. 314–323.
48. *Арабаджи М.С., Мильничук В.С.* Тайны земных глубин. — М.: Недра, 1983. — 136 с.
49. *Полякова И.Д.* Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. — М.: Наука, 1981. — С. 164–170.
50. *Неручев С.Г., Рогозина Е.А.* Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. — М.: Наука, 1981. — С. 13–19.
51. *Будыко М.И., Ронов А.Б., Янишин А.Л.* История атмосферы. — Л.: Гидрометиздат, 1985. — 207 с.
52. *Куликов И.С.* Изотопы и свойства элементов: Справочник. — М.: Металлургия, 1990. — 120 с.

53. Чебаненко І., Краюшкін В., Свдошук М. // Вісн. НАН України. — 2001. — № 3. — С. 41—43.
54. Евдошук Н.И., Ильницький Н.К., Мельничук П.Н., Ключко В.П. // Геология нефти и газа. — 2000. — № 2. — С. 2—5.
55. Крылов О.В. // Вестн. РАН. — 2000. — 70, № 2. — С. 136—146.
56. Галкин Н. // Зеркало недели. — 1999. — 21 авг.
57. Шидловский А. // Вісн. НАН України. — 1998. — № 5/6. — С. 64—69; 2001. — № 3. — С. 29—33.
58. Пат. 2136850. Россия, МПК\* Е 21 В 43/00, 43/30 / Д.В. Яковлев, А.Н. Шабаров, Е.В. Гончаров и др. // Бюл. 1999. — № 25.
59. Малышев Ю.Н. // Энергия: экономика, техника, экология. — 2000. — № 6. — С. 8—17.
60. Пономарев-Стетной Н.Н. // Энергия. — 1997. — № 12. — С. 5—11.
61. World Coal. — 1998. — 7, N 12. — P. 6.
62. ВВК: Brenst. — Warme-Kraft. — 1988. — 50, N 11/12. — S. 8.
63. Статистич. збірник України за 1998 р. — К.: Техніка, 1999. — 576 с.
64. Кондратьев К.Я. // Вестн. РАН. — 2000. — 70, № 9. — С. 788—796.
65. Катаца П.Л. Наука и человечество. — М.: Знание, 1976. — С. 262—267.
66. Марчетти С., Пономарев-Стетной Н.Н. // Энергия. — 1997. — № 12. — С. 5—11.
67. Кухар В. // Наук. світ. — 2000. — № 8. — С. 2—5, 20.
68. Михайлов В.Н. // Вестн. РАН. — 1998. — 68, № 2. — С. 116—128.
69. Решетников Ф.Г. // Там же. — 2000. — 70, № 2. — С. 117—128.
70. Митенков Ф.М., Пономарев-Стетной Н.Н. // Энергия. — 1997. — № 2. — С. 2—9.
71. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 468 с.
72. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: Справочник. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 336 с.
73. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1, 2. — 1488 с.
74. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1970. — Т. 1/2. — С. 456, 472.
75. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
76. Котенко Е.А., Морозов В.Н., Петров Э.Л. и др. // Горн. журн. — 1999. — № 12. — С. 18—23.
77. Котенко Е.А., Морозов В.Н., Петров Э.Л. и др. // Энергия. — 2000. — № 5. — С. 11—18.
78. Петров Э.Л., Сергеев И.Д. Подземное пространство для атомной станции. Проблемы радиационной безопасности. — СПб.: ЦНИИ им. А.Н. Крылова, 1993. — 21 с.
79. Котенко Е.А. Создание подземных атомных станций. — М.: ЦНИИатоминформ, 1996. — 21 с.
80. Абакин С.С., Новиков В.М., Прусаков В.Н. Атомно-водород. энергетика и технология. — 1978. — Вып. 1. — С. 126—133.
81. Легасов В.А., Белоусов И.Г., Ерохин Н.К., Доронин А.С. // Там же. — 1979. — Вып. 2. — С. 85—93.

82. Mc Ncese L.E., Rosenthal M.W. // Nucl. News. — 1974. — 17, N 2. — P. 52—58.
83. Fangeras P., Lecocq A., Blum J.L. et al. // Trans. Amer. Nucl. Soc. — 1975. — 20. — P. 703—704.
84. Гребенник В.Н., Пономарев-Стетной Н.Н., Лебедев В.В. и др. // Атомно-водород. энергетика и технология. — Вып. 4. — С. 23—59.
85. Волков С.В. // Теорет. и эксперим. химия. — 1982. — 18, № 1. — С. 3—7.
86. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. — Киев: Наук. думка, 1985. — 296 с.
87. Волков С.В. // Журн. неорг. химии. — 1986. — 31, № 11. — С. 2748—2757.
88. Volkov S.V. // Molten Salt Bull. Univ. de Provence. — 1988. — N 35. — P. 3—7.
89. Волков С.В. // Ион. расплавы и тверд. электролиты. — 1989. — Вып. 4. — С. 26—31.
90. The Chemistry of Fused Technology / Ed. D.M. Gruen. — New York: Plenum Publ. Corp., 1972. — 272 p.
91. Козин Л.Ф. Редкие металлы. — М.: Наука, 1978. — 348 с.
92. Пресс-служба РАН // Вестн. РАН. — 1993. — 63, № 10. — С. 946—947.
93. Соболев Е. // Вісн. НАН України. — 1998. — № 3/4. — С. 73—77.
94. Морозов М. // Світ. — 2000. — № 17/18, трав.
95. Фаворский О.Н. // Вестн. РАН. — 1999. — 69, № 4. — С. 311—321.
96. Макаров А.А. Мировая энергетика и Евразийское энергетическое пространство. — М.: Б. и., 1998. — 21 с.
97. Зенко А.Ю. // Энергия. — 1998. — № 1. — С. 9—15.
98. Кокеев М.Е., Корякин Ю.И. // Там же. — 1999. — № 1. — С. 2—8.
99. Черноусенко О., Косик Ю. // Энергия. — 1997. — № 3. — С. 11—13.
100. Шидловский А. // Вісн. НАН України. — 2001. — № 3. — С. 29—33.
101. Легасов В.А., Пономарев-Стетной Н.Н., Проценко А.Н. и др. // Атомно-водород. энергетика и технология. — 1978. — Вып. 1. — С. 11—36.
102. Пидлуцкий И. // Киев. ведомости. — 1994. — 16 сент.
103. Горный В.И., Крижук С.Г., Латышев И.Ш. и др. // Оптич. журн. — 1999. — 66, № 8. — С. 6—12.
104. Фраммант М. Химия в действии: В 2 ч. — Ч. 2. — М.: Мир, 1991. — 622 с.
105. Dini D. // Int. J. Hydrogen Energy. — 1983. — 8, N 11/12. — P. 897—903.
106. Фелькль И., Алофельд Г. // Водород в металлах. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — С. 379—408.
107. Бармин В.П., Варшавский И.Л., Лернер М.О. // Будущее науки. — 1982. — Вып. 15. — С. 64—73.
108. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. — Киев: Наук. думка, 1980. — 240 с.
109. Семенов К.Н. Водород — основа химической технологии и энергетики будущего. — М.: Б. и., 1979. — 64 с.
110. Жиган А.Ф., Стасевич Д.С. Химия гидридов. — М.: Химия, 1969. — 676 с.
111. Водород в металлах / Под ред. Г. Амфелыда, И. Фелькля: В 2 т. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 477 с.; Т. 2. — 432 с.

112. Маккей К. Водородные соединения металлов. — М.: Мир, 1968. — 244 с.
113. Самсонов Г.В. // Докл. АН СССР. — 1973. — 208, № 3. — С. 621—623.
114. Hoyard D.O., Trapnell V.M. Chemisorption. — London: Butterworth, 1964. — 323 p.
115. Chemisorption and Reactions on Metallic Films / Ed. J.R. Anderson. — London; New York: Acad. press, 1971. — Vol. 1. — 555 p.
116. Козин Я.Д., Колпачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник. — М.: Металлургия, 1987. — 368 с.
117. Shihtsien L., Weik K., Hezhong L. // Hydrogen Syst. Pap. Int. Symp. (Beijing, 7—11 May, 1985). — Beijing; Oxford, 1986. — Vol. 1. — P. 475—486.
118. Fukai Yuh // J. Less-Common Metals. — 1991. — 172—174, N 1. — P. 8—19.
119. Колпачев Б.А. Водородная хрупкость. — М.: Металлургия, 1985. — 217 с.
120. Гельд П.В., Рыбов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металла. — М.: Металлургия, 1979. — 222 с.
121. Huster E. // Galvanotachnic. — 1992. — 83, N 1. — S. 109—112.
122. Херд Г. Введение в химию гидридов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1955. — 239 с.
123. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, халькогениды, псевдогалогениды. — М.: Наука, 1983. — 271 с.
124. Михеева В.И. // Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. — М.: Наука, 1971. — С. 219—237.
125. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1986. — 600 с.
126. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Бауэра: В 6 т. — М.: Мир, 1985. — 2224 с.
127. Левинский Ю.В. р-Т-х-диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 2 т. — М.: Металлургия, 1990. — Т. 1. — 399 с.; Т. 2. — 360 с.
128. Блаумит Г., Эпельс Э., Фиц И. и др. Аноорганикум: В 2 т. — М.: Мир, 1984. — Т. 1. — 672 с.; Т. 2. — 632 с.
129. Блэкледж Д. // Гидриды металлов / Под ред. В. Миоллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. — М.: Атомиздат, 1973. — С. 386—427.
130. Вагнер Ф., Ворлма Г. // Водород в металлах. — М.: Мир, 1981. — 1. — С. 161—204.
131. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1975. — 128 с.
132. Либовиц Дж. // Материаловедение и проблемы энергетике / Под ред. Дж. Либовица, М. Уиттингэма. — М.: Мир, 1982. — С. 408—432.
133. Libowitz G.G., Gibb T. // J. Phys. Chem. — 1956. — 60, N 4. — P. 510—511.
134. Мейджи Ч.Б. // Гидриды металлов / Под ред. В. Миоллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. — М.: Атомиздат, 1973. — С. 158—195.
135. Вукс Э., Бродов Х., Цохлер Х. // Водород в металлах. — М.: Мир, 1981. — С. 91—189.

136. Switendick A. K. // Solid State Commun. — 1970. — 8, N 18. — P. 1463—1467.
137. Switendick A. K. // Int. Quant. Chem. — 1971. — 5. — P. 459.
138. Вербицкий В.И., Шилов А.Л., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорг. химии. — 1989. — 34, вып. 9. — С. 2403—2406.
139. Вербицкий В.И., Мовлев Э.А. // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 3. — С. 37—39.
140. Соколова Е.И., Падурец Л.Н., Шилов А.Л. и др. // Журн. неорг. химии. — 1988. — 33, вып. 2. — С. 275—280.
141. Митрофанова Р.П., Михайлов Ю.И., Мальцева Н.Н. // Там же. — 1989. — 34, вып. 9. — С. 2207—2211.
142. Chui Hua, Li Qingfu, Chui J. // Hydroden Syst. Pap. Int. Symp. (Beijing, 7—11 May 1985). — Beijing; Oxford, 1986. — Vol. 1. — P. 451—458.
143. Kaldis E., Tellefsen M., Bischof R. // J. Less-Common Metals. — 1987. — 130, N 2. — P. 542—543.
144. Ono S., Nomura K., Akiba E., Bischof R. et al. // Ibid. — 1985. — 113, N 1. — P. 113—117.
145. Hydrogen Syst. Pap. Int. Symp. (Beijing 7—11 May 1985). — Beijing: Oxford, 1986. — Vol. 1. — P. 383—469.
146. Ivey D.G., Northwood D.O. // Z. Phys. Chem. (BRD). — 1986. — 147, N 1/2. — S. 191—209.
147. Juxin Q., Xiaoping D., Chaogui Z., Yuru Y. // Int. J. Hydrogen Ener. — 1986. — 11, N 2. — P. 129—131.
148. Park Jong-Man, Lee Jai-Y. // Mater. Res. Bull. — 1987. — 22, N 4. — P. 455—465.
149. Szegki Y., Me Lellan // Acta met. — 1986. — 34, N 1. — P. 125—130.
150. Пат. 4631170 США, МКИ<sup>3</sup> С 01 В 6/24, НКИ 420/455. Четырехкомпонентный сплав кальций-никель-мишметалл-алюминий для аккумуляирования водорода. — Оpubl. 23.12.86.
151. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. — Киев: Наук. думка, 1992. — 560 с.
152. Шилов А.Л. // Журн. физ. химии. — 1989. — 43, вып. 4. — С. 1114—1116.
153. Концева А.Г. // Там же. — 1990. — 64, вып. 10. — С. 2856—2858.
154. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Укр. хим. журн. — 1984. — 50, № 1. — С. 9—15.
155. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Там же. — № 2. — С. 161—169.
156. Козин Л.Ф., Бударина А.Н., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. — 1991. — 64, № 7. — С. 1429—1435.
157. Трошеникин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. — К.: Наук. думка, 1985. — 174 с.
158. Заявка 60-137801 Япония, МКИ<sup>3</sup> С 01 В 3/00, Г 17 С 11/00. Реактор для получения гидридов металлов / Ямадзи Якукадзу. — Оpubl. 22.07.85.
159. Фром Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 712 с.
160. Bischof-Furrer R.E. Untersuchungen an Hydriden der Seltenen E: Abh. Dokt. Naturwiss. Eidgenoess. Techn. Hochsch. — Zuerich, 1984. — 159 s.
161. Песина Э.Я., Павлов О.Н. Гидриды металлов. — 1985. — 28 с.

162. *Drissen A., Hemmes H., Griessen R.* // Z. Phys. Chem. (BRD). — 1985. — 143, N 1. — S. 145—159.
163. *Михайлов Ю.И., Мальцева Н.И., Кедрова Н.С., Кузнецов Н.Т.* // 9 Всесоюз. совещ. по термич. анализу: Тез. докл. (Ужгород, сент. 1985 г.). — Киев: Б. и., 1985. — С. 196.
164. *Mackay K.M.* // Comprehensive Inorganic Chemistry. In 5 Vol. — Oxford; New York: Pergam. Press, 1973. — Vol. 1. — P. 23—76.
165. *Тарасов Б., Шилкин С.* // Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекуляр. кристал. решеткой для нов. техн.: Тез. докл. (Н. Новгород, сент. 1991). — Н. Новгород, 1991. — С. 44.
166. *Заявка 63144102* Япония, МКИ<sup>С</sup> С 01 В 3/56, В 01 Д 53/14. Извлечение и очистка водорода с помощью поглощающего его сплава / Косиба Хирори. — Опубл. 16.06.88.
167. *Андреев Е.М., Борисенко А.Н., Круглов А.В.* // Высокочистые вещества. — 1992. — № 1. — С. 12—18.
168. *Заявка 2137702* Япония, МКИ<sup>С</sup> С 01 В 3/56. Очистка водорода / Иондзаки Такахира, Насакэ Кандзи. — Опубл. 28.05.90.
169. *Легасов В.А., Котельников Г.А., Попов В.К.* // Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1978. — Вып. 1. — С. 37—60.
170. *Падеев В.В., Ширяев В.К., Добровольский С.П.* // Рос. хим. журн. — 1993. — № 3. — С. 18—24.
171. *Аристов Ю.И., Прокофьев С.И., Танаев Ю.Ю. и др.* // Энергия. — 1999. — № 1. — С. 9—13.
172. *Аристов Ю.И., Прокофьев С.И., Танаев Ю.Ю. и др.* // Энергия. — 1999. — № 2. — С. 17—23.
173. *Bockris J. O'M., Gutmann F., Graven W.* Hydrogen Energy Progr. IV. Proc. World Hydrogen Energy Conf. 4<sup>th</sup>. Pasadena, Calif., 13—17 June, 1982. — Vol. 4. Oxford et. al., 1982. — P. 1475—1493.
174. *Зайченко В.М., Штильрайн Э.Э.* // Энергия. — 1998. — № 6. — С. 2—10.
175. *Inorganic Reaction and Methods.* — Vol. 16. Edit. J. J. Zuckerman, A.D. Norman. — New York: VCN Publishers, 1991. — 665 p.
176. *Novikov G.I.* // Hydrogen Energy Progr. Proc. 3-rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, 23—24 June, 1980. — Vol. 4. — Oxford et. al., 1981. — P. 2009—2015.
177. *Белоусов И.Г.* // Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1990. — Вып. 3. — С. 172—247.
178. *Mentof R.H., Hanneman R.E.* // Science. — 1974. — 185. — P. 311—319.
179. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. — Киев: Наук. думка, 1989. — 464 с.
180. *Делларский Ю.К.* Ионные расплавы в современной технике. — М.: Металлургия, 1981. — 112 с.
181. *Funk J.E., Reinstrom R.M.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. — 1966. — 5. — P. 336—342.
182. *Белоусов И.Г.* // Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1980. — Вып. 3. — С. 172—247.
183. *Бежаншивили А.Е., Зяглицев К.Н., Крейнин Е.В.* // Химия твердого топлива. — 1962. — № 6. — С. 109—113.

184. *Pat. 251537*, DDR. МКИ С 01 В 3/10 / М. Heinz, К. Horst, S. Manfred. — Publ.
185. *Якименко Л.М., Мобильская И.Л., Ткачук З.А.* Элетролиз воды. — М.: Химия, 1970. — 264 с.
186. *А. с. 807671* СССР, МКИ<sup>С</sup> С25 В 1/02. Способ получения водорода / О.Г. Зарубицкий, Н.Ф. Захарченко, Г.П. Сунегин, В.Г. Будник. — Опубл. 1981, Бюл. изобрет. № 7.
187. *А. с. 811868* СССР, МКИ<sup>С</sup> С25 В 1/04. Электролизер для получения водорода / А.В. Городынский, В.А. Легасов, С.В. Волков и др. — Опубл. 1981, Бюл. изобрет. № 9.
188. *Зарубицкий О.Г.* // Журн. прикл. химии. — 1995. — 68, № 5. — С. 718—726.
189. *Salzano F.J., Skarerdas G., Mezzina A.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 1985. — 10, N 12. — P. 801—809.
190. *Divisek J., Nurnberg H.W.* // Grundlagenforsch. Energietechnol. Jahresber. — 1981—1982. — Kernforschungsanlage Julich. Julich. — 1982. — S. 55—60.
191. *Carvalho J., Tremiliosi-Filho G., Avaca L.A. et al.* // Hydrogen Energy Progress VI. — N. Y., Oxford et. al.: Pergamon Press. — 1986. — Vol. 1. — P. 250—257.
192. *Допitz W., Dienrich G., Erdle E. et al.* // Ibid. — P. 271—281.
193. *Ротшиль А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.* Теоретическая электрохимия. — Л.: Химия, 1981. — 424 с.
194. *Зарубицкий О.Г., Захарченко Н.Ф.* // Водородное материаловедение и химия гидридов. Материалы VI Междунар. конф. — Ялта, Казивели 2—8 сент. 1999 г. — Киев: Б. и., 1999. — С. 328—329.
195. *Перфиляев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л. и др.* Высокотемпературный электролиз воды. — М.: Наука, 1988. — 232 с.
196. *А. с. 1358329* СССР, МКИ<sup>С</sup> С 01 F 7/04. Способ получения β-глицерозема / Л.Ф. Козин, Б.И. Данильцев, В.А. Сахаренко. — Опубл. 1987, Бюл. изобрет. № 45.
197. *А. с. 1192280* СССР, МКИ<sup>С</sup> С 01 F 7/04. Способ получения β-глицерозема / Л.Ф. Козин, Б.И. Данильцев, В.А. Сахаренко. — Опубл. 1985, Бюл. изобрет. № 42.
198. *Галкин Б.В., Гришаева Г.А., Германович А.П. и др.* // Вопросы атомной науки и технологии. Сер. Ядерн. техн. и технол. — 1991. — № 1. — С. 29—30.
199. *Коровин Н.В.* Электрохимическая энергетика. — М.: Энергоиздат, 1991. — 263 с.
200. *Фатеев Н.Н.* // Энергия. — 1998. — № 12. — С. 11—22.
201. *Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Приймак А.И.* Водород и энергетика. — Киев: Наук. думка, 1984. — 144 с.
202. *Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Мищенко А.И. и др.* Атомно-водородная энергетика. — Киев: Наук. думка, 1980. — 136 с.
203. *Altova R.F., Golsova L.F., Garkusheva V.F. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 1985. — 10, N 12. — P. 861—874.
204. *Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Мищенко А.И. и др.* // Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1980. — Вып. 2. — С. 197—205.
205. *Семенов К.Н.* // Вестн. РАН. — 1993. — 63, № 10. — С. 885—888.

206. А. с. 618920 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 F 7/04. Способ получения водорода / Д.В. Сокольский, Л.Ф. Козин, Р.Г. Сармурина и др. — Оpubл. 1978, Бюл. изобрет. № 29.
207. Козин Л.Ф., Сармурина Р.Г. // Журн. прикл. химии. — 1981. — 54, № 10. — С. 2176—2180.
208. А. с. 618921 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 F 7/04. Способ получения водорода / Д.В. Сокольский, Л.Ф. Козин, Р.Г. Сармурина и др. — Оpubл. 1978, Бюл. изобрет. № 29.
209. А. с. 1512159 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода из воды / Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко, Б.И. Данильцев, В.Г. Гоппенко. — Оpubл. 1989, Бюл. изобрет. № 36.
210. А. с. 1241636 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 3/08. Способ получения водорода / Л.Ф. Козин, А.В. Городынский, В.А. Сахаренко. — Оpubл. 1986, Бюл. изобрет. № 24.
211. А. с. 1051966 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода / Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко. — Оpubл. 1983, Бюл. изобрет. № 40.
212. А. с. 1108773 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода / Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко, Б.А. Трошенкин. — Оpubл. 1984, Бюл. изобрет. № 30.
213. А. с. 1360000 СССР, МКИ<sup>4</sup> В 22 F 1/00. Способ активации алюминиевого порошка / Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко, Б.И. Данильцев, В.Г. Гоппенко. — Оpubл. 1987, Бюл. изобрет. № 40.
214. А. с. 1591510 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 С 21/00, 1/05. Композиционный материал на основе алюминия для получения водорода / Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко, Б.И. Данильцев, И.Л. Варнаковский. — Оpubл. 1990, Бюл. изобрет. № 33.
215. А. с. 1111405 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 3/08. Состав для получения водорода разложением воды / Л.Ф. Козин, А.В. Городынский, В.А. Сахаренко и др. — Оpubл. 1984, Бюл. изобрет. № 32.
216. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Данильцев Б.И. // Журн. прикл. химии. — 1995. — 68, № 9. — С. 1433—1436.
217. Козин Л.Ф., Городынский А.В., Сахаренко В.А. // Кинетика и горение. Черноголовка. — М.: Наука, 1986. — С. 94—97.
218. Козин Л.Ф., Бударина А.Н. // Журн. прикл. химии. — 1989. — 62, № 12. — С. 2665—2670.
219. Коррозия. Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. — М.: Металлургия, 1981. — 632 с.
220. Алюминиевые сплавы. Справочник / Под ред. Х. Нильсена, В. Хуфнагеля, Г. Ганулиса. — М.: Металлургия, 1979. — 680 с.
221. Видорова В.И., Кралухин В.В., Черномордин И.Ф. // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. — 1960. — № 4. — С. 99.
222. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Докл. АН СССР. — 1950. — № 2. — С. 507—509.
223. Нисельсон Л.А., Ярошевский Г.А. Межфазовые коэффициенты распределения. — М.: Наука, 1992. — 390 с.
224. Козин Л.Ф., Городынский А.В., Сахаренко В.А. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика и горение. Материалы VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка. — М.: Черноголовка, 1986. — С. 9—11.

225. Сокольский Д.В., Козин Л.Ф., Кузоро Т.В. и др. // Докл. АН СССР. — 1976. — 230, № 3. — С. 620—622.
226. Мельников О.А. Глазами ученого. — М.: Наука, 1963. — С. 55—83.
227. Dahlberg R. // Int. J. Hydrogen Energy. — 1982. — 7, N 2. — P. 121—142.
228. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системах полупроводник—электролит. — Киев: Наук. думка, 1993. — 192 с.
229. Колбасов Г.Я. Фотоэлектрохимические процессы и строение границы раздела полупроводник—электролит на соединениях типа A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. ИОНХ НАН Украины. — Киев, 1990. — 32 с.
230. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. — М.: Химия, 1990. — 176 с.
231. Kuzminskii Ye. V., Kolbasov G. Ya. // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 1999. — 56. — P. 93—115.
232. Pawar S.H., Pawar P.D. // Indian J. Pure and Appl. Phys. — 1996. — 34, N 7. — P. 504—505.
233. Колбасов Г.Я., Русецкий И.А. // Укр. хим. журн. — 2000. — 66, № 5. — С. 27—30.
234. Sharon M., Veluchamy P., Natarajan S., Kumar D. // Electrochim. Acta. — 1991. — 36, N 7. — P. 1107—1126.
235. Энергия: экономика, техника, экология. — 1998. — № 8. — С. 8.
236. Бокрис Дж.О.М. Химия окружающей среды. — М.: Химия, 1982. — С. 488—471.
237. Вафоломеев С.Д. Конверсия энергии биокаталитическими системами. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. — 256 с.
238. Яшин А.Л. // Вестн. РАН. — 1994. — 64, № 12. — С. 1081—1094.
239. Голубев В.С. // Там же. — 1997. — 67, № 12. — С. 1104—1107.
240. Горшков В.Г. Энергетика биосферы и устойчивость состояния окружающей среды. — М.: ВИНТИ, 1990. — 238 с.
241. Горшков В.Г. Физические и биологические основы устойчивости жизни. — М.: ВИНТИ, 1995. — 470 с.
242. Стрыкович М.А., Арский А.К. Будущее науки. — М.: Знание, 1983. — Вып. 16. — С. 16—30.
243. Башкиров А.Н., Клавер Г.А. Будущее науки. — М.: Знание, 1981. — Вып. 14. — С. 50—66.
244. Гринхорт Д. Будущее атомной энергетики. — М., 1990. — С. 17—36.
245. Сафонов Н.С., Лисичкин Т.В. // Рос. хим. журн. — 2001. — 45, № 4. — С. 72—81.
246. Крылов О.В. // Там же. — С. 53—57.
247. Пирожков С.Д., Капкин В.Д., Крылова А.Ю. Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. — М.: ВИНТИ, 1987. — 13. — 158 с.
248. Липович В.Г., Земсков В.В., Медведева В.П. // Химия тверд. топлива. — 1990. — № 4. — С. 91—94.
249. Земсков В.В., Липович В.Г., Медведева В.П. и др. // Там же. — 1991. — № 6. — С. 92—98.
250. Chow C.R. // Fuel. — 1983. — 62, N 3. — P. 317—322.

251. Кучеренко В.А., Сапунов В.А., Зубова Т.И. и др. // Химия тверд. топлива. — 1992. — № 4. — С. 96—101.
252. Раковский В.Е. Общая химическая технология торфа. — М.: Госэнергоиздат, 1949. — 363 с.
253. Полубеицева М.Ф., Дуганова В.В., Баженев Б.А. и др. // Химия тверд. топлива. — 1997. — № 6. — С. 62—70.
254. Остеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. // Рос. хим. журн. — 2000. — 54, № 1. — С. 34—42.
255. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. // Там же. — С. 43—56.
256. Чашечникова И.Т., Воротищев В.М., Голодец Г.И. // Химия тверд. топлива. — 1992. — № 6. — С. 40—48.
257. Глебов Л.С., Клувер Г.А. // Там же. — 1992. — № 6. — С. 49—55.
258. Калечиц И.В. // Химическая энциклопедия. — М.: Изд-во Сов. энциклоп., 1995. — 4. — С. 335—337.
259. Легасов В.А. // Коммунист. — 1976. — № 1 (1101). — С. 72—75.
260. Легасов В.А., Котельников Г.А., Попов В.К. Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1978. — Вып. 1. — С. 37—60.
261. Поддеев В.В., Добровольский С.П., Ширяев В.К. // Атом. энергия. — 1979. — 66, вып. 5. — С. 347—349.
262. А. с. 843667 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 М 10/39. Химический источник тока / И.В. Матяшук, С.В. Волков, Л.С. Леонова. — Оpubл. 1981, Бюл. изобрет. № 24.
263. А. с. 1575868 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 М 10/39. Химический источник тока / С.В. Волков, И.В. Матяшук, В.Т. Ворогушин, О.Б. Бабушкина. — Оpubл. 1989, Бюл. изобрет. № 24.
264. Фаворский О.Н. // Вестн. РАН. — 2001. — 71, № 1. — С. 3—12.
265. Барбир Ф., Визироглу Т.Н. // Рос. хим. журн. — 1993. — № 3. — С. 7—9.
266. Кузнецов Н.Д. Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1980. — Вып. 3. — С. 161—171.
267. Варшавский И.Л. Там же. — С. 129—160.
268. Van Vorst W.D., Woolley R.L. // Hydrogen: Its Technology and Implications. Vol. 4. — Doca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1979. — P. 3—76.
269. Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Макаров А.А. и др. Применение водородного топлива в двигателях внутреннего сгорания. — Харьков, 1977. — 33 с. — (Препр. ИПМаш АН УССР).
270. Рикардо Г.Р. Быстроходные двигатели внутреннего сгорания. — М.: Гострансиздат, 1932. — 368 с.
271. Oetichen N.V. // D.I. Paper. — 1942. — 68 p.
272. Висвал Р. Водород в металлах. Прикладные аспекты. — М.: Мир, 1981. — 2. — С. 241—289.
273. Meijer R.L. // Philips Techn. Rev. — 1970. — 31. — P. 169.
274. А. с. 722454 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 М 6/14. Неводный электродит для низкотемпературного источника тока // С.В. Волков, И.В. Матяшук, В.А. Василенко и др. — Оpubл. 1979, Бюл. изобрет. № 10.
275. Ваков С.В., Присажный В.Д. Холодные горинья. — К.: Наук. думка, 1972. — 176 с.
276. Голобородько В. // Сигнал. — 2000. — № 2. — С. 28—30.

277. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / Д.Ю. Гамбург, Н.Ф. Дубовкин, В.П. Семенов и др. — М.: Химия, 1989. — 672 с.
278. Рыкалин Н.Н., Легасов В.А., Манохин А.И. и др. // Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат. — 1979. — Вып. 2. — С. 16—31.
279. Колотыркин Я.М., Брегер А.Х., Борисов Е.А. // Там же. — С. 32—40.
280. Yezzagla T.N. // Int. Hydr. Energy. — 1987. — 12, N 2. — P. 99—128.
281. Семеновичко К.И., Вербецкий В.Н. // Рос. хим. журн. — 1993. — 37, № 2. — С. 70—76.
282. Ladjeff K. // Hydrogen Energy Progress. VIII. — Oxford: Perg. press. — 1990. — P. 195—200.
283. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. — М.: Мир, 1978. — 376 с.
284. Слакин В.В. // Вестн. РАН. — 1998. — 68, № 3. — С. 214—224.
285. Галицкий Г.С. // Там же, № 11. — С. 990—994.
286. Бутин К.П., Магдесиева Т.В.С. // Рос. хим. журн. — 2000. — 54, № 1. — С. 77—83.
287. Коломисков И.С., Вольпин М.Е. // Успехи химии. — 1978. — 47. — С. 603—637.
288. Горшков В.Г., Макарьева А.М. // Биотическая регуляция окружающей среды. Междунар. семинар «Роль диверсифицированной наземной биоты в современных условиях глобальных изменений окружающей среды». Петрозаводск, Карелия, Россия, 12—16 окт. 1998 г. — Гатчина: Б. и., 1998. — С. 3—21.
289. Schiff H.I. // Anns Geophys. — 1972. — 28, N 1. — P. 67.
290. Wafsy S.C., McConnell J.C., McElroy M.B. // J. Geophys. Res. — 1972. — 77. — P. 4477.
291. Потапов А.Д. Экология. — М.: Высш. шк., 2000. — 448 с.
292. Мазур И.И., Молдованов О.И. Курс инженерной экологии. — М.: Высш. шк., 1999. — 448 с.
293. Бороновский Г.К., Переверзев Н.П. Экология и энергетика. — Харьков: Курсор, 2000. — 275 с.
294. Слакин В. Экология и охрана природы. — М.: Academia, 2000. — 384 с.
295. Энергетика сегодня и завтра / Под ред. А.Ф. Дьякова. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — С. 250—252.
296. Ананичев К.В. Проблемы окружающей среды, энергии и природных ресурсов. — М.: ВИНТИ, 1975. — 168 с.
297. Белов А.А., Митина Е.Л. // Вестн. РАН. — 1999. — 69, № 9. — С. 834—838.
298. Карнаузов А., Захарина Е. // Комсомольская правда в Украине. — 2001. — № 104. — 6—14 июня.
299. Ларин И.К. // Химия и жизнь. — 2000. — № 7. — С. 10—15.
300. Кондратьев К.Я., Григорьев А.А. // Исследование Земли из космоса. — 2000. — Вып. 4. — С. 3—19.
301. Банер-Кристиансен С. // Изв. РГО. — 1999. — 1, вып. 3.
302. Кондратьев К.Я. Экодинамика и геополитика. Т. 1. Глобальные проблемы. — СПб.: НЦ РАН, 1999. — 1039 с.



303. Brown L.R., Renner M., Halwell B. Vital Signs 1999. The Environment Trends that are Shaping our Future, World Watch Institute. — New York: W.W. Norton and Co., Inc., 1999.
304. Williams B.C., Mc Mullan J.T., Campbell P. // Fuel. — 1994. — 73, N 7. — P. 1069—1073.
305. Наумов Сит. — К.: Глобус, 2000. — № 7. — С. 16.
306. Гартелс Р.М., Крайтс Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
307. Павлова И. // Аргументы и факты в Украине. — 2000. — № 37 (268). — сент.
308. Скибинский Л. Кому вигідні озонові діри? // Урядовий кур'єр. — 1999. — № 223. — С. 6. — 27 лист.
309. Космонавтика. Энциклопедия / Главн. редактор В.П. Глушко. — М., 1985. — 528 с.
310. Воронин Г.И. Системы кондиционирования воздуха на летательных аппаратах. — М.: Машиностроение, 1973. — 444 с.
311. Rice R.G., Netzer A. Handbook of ozone technology and applications. — Vol. 1. — England: Ann Arbor Science, 1982. — 386 p.
312. Каровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 560 с.
313. Чугунов Н. // Наука и жизнь. — 2000. — № 9. — С. 14—16.
314. Кириллов-Урмолов В.Г. Будущее науки. — М.: Знание, 1993. — Вып. 16. — С. 31—53.
315. Гожик П.Ф., Блявский О.В., Крушельницкий И.М., Костина О. // Наук. Світ. — 2000. — № 8. — С. 12—13.
316. Мазурин И.М., Мазурина Е.И. // Вестн. РАН. — 1997. — 67, № 8. — С. 688—690.
317. Безуглая Э.Ю., Завадская Е.К., Смирнова И.В. // Тр. Гл. геофиз. обсерв. — 1998. — № 549. — С. 67—86.
318. Das M., Husain L. // J. Geophys. Res. — 1999. — 104, N 17. — P. 21367—21383.
319. Глушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. — Л.: Химия, 1987. — 192 с.
320. Верещагина В. // Аргументы и факты в Украине. — 2000. — № 36 (267). — сент.
321. Meira L.G. // J. Geophys. Res. — 1971. — 76, N 2. — P. 202.
322. Strobel D.F. // Ibid. — N 1. — P. 83—84.
323. Crutzen P. // Can. J. Chem. — 1974. — 52, N 8. — P. 1569—1581.
324. Vercesi N., Forgetet S. // Trans. Faraday Soc. — 1970. — 66. — P. 640—649.
325. Алексеев П.Н., Гасаринский А.Ю., Пономарев-Степной Н.Н. и др. // Атом. энергия. — 2000. — № 1. — С. 3—14.
326. Будыко М.И. Тепловой баланс земной поверхности. — Л.: Гидрометеоздат, 1956. — 256 с.
327. Будыко М.И. Влияние человека на климат. — Л.: Гидрометеоздат, 1972. — 48 с.
328. Ross T.F., Godfrey C.S., Heim R.R. // Earth System-Monitor. — 1999. — 10, N 2.
329. Штак Я. // Урядовий кур'єр. — 2000. — № 187. — С. 5.
330. Бурака Г. // Економіка України. — 2000. — № 7. — С. 20—24.
331. Шполинская Н.А. // Криосфера Земли. — 2001. — 5, № 1. — С. 3—14.

332. Emiliani C. // Science. — 1970. — 3933. — P. 168.
333. Кинд Н.В. Геохронология поздн. антропогена по изотопным данным. — М.: Наука, 1974. — 216 с.
334. Trends '93 // World data Center, USA. — 1994. — P. 592—602.
335. Хотинский Н.А., Алешишская З.В., Шарбатян А.А. // Изв. АН СССР. Сер. геогр. — 1991. — № 3. — С. 30—42.
336. Климатов В.А. // Колесование климата за последнее тысячелетие. — Л.: Гидрометеоздат, 1988. — С. 26—34.
337. Полозова Л.Г. // Там же. — С. 41—49.
338. Чернавская М.М. // Там же. — С. 71—78.
339. Мельников В.П., Смуский И.И., Кротов О.И. и др. // Криосфера Земли. — 2000. — 4, № 3. — С. 3—13.
340. Имбри Дж., Имбри К.П. Тайны ледниковых эпох. — М.: Прогресс, 1998. — 264 с.
341. Дэвис Д. Энергия. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 360 с.
342. Сильвестров Л.К., Корнеев В.М. // Энергия: экономика, техника, экология. — 2000. — № 9. — С. 9—12.
343. Krasov J. // Offshore. Int. Ed. — 1999. — 59, N 4. — P. 96, 162, 164.
344. Prodecers want gas strategy // Hart's E. and P. — 2000. — 73, N 2. — С. 17.
345. Мальшев Ю.Н. // Энергия: экономика, техника, экология. — 2000. — № 8. — С. 2—8.
346. Клименко В.В. // Там же. — 2001. — № 5. — С. 16—24.
347. Зубаков А.Н. // Вестн. РАН. — 2001. — 71, № 2. — С. 130—138.
348. Macilwain C. // Nature. — 1996. — 382. — P. 195—200.
349. Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. геогр. — 1996. — № 5. — С. 27—37.
350. Махова В.А., Преображенская Л.Б. // Энергия: экономика, техника, экология. — 2001. — № 7. — С. 2—8.
351. Преображенская Л.Б. // Там же. — 2000. — № 10. — С. 8—15.
352. Голубчиков С.Н., Гришина Ж.А. // Там же. — 2000. — № 10. — С. 8—15.
353. Шпильрайн Э.Э., Мальшенко С.П., Кулишов Г.Г. Введение в водородную энергетiku. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 264 с.
354. Растительное топливо для ... мотора // Авто Мир. — 2000. — № 43. — С. 22.
355. Автомобильное топливо будущего // Там же. — С. 8.
356. Рубайло А.М., Голубев В.И. // Вестн. МЭИ. — 2000. — № 1. — С. 41—44.
357. Пат. 2116476 РФ, МПК 6 F02 B7/04. Энергоустановка / А.М. Рубайло, В.И. Голубев. — Опубл. 1998, Бюл. № 21.
358. Петров Б.В., Абакумов А.С. // Атом. энергия. — 1998. — 85, вып. 6. — С. 483—485.
359. Сибаре Г., Нитце П. // За рубежом. — 1991. — № 52 (1641). — С. 20—21.
360. Чидестер Л. Прямое преобразование энергии. — М.: Мир, 1975. — С. 11—13.
361. Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. — Л.: Наука, 1989. — 310 с.
362. Глазков А.С., Грилихес В.А. Преобразование солнечной энергии. — М.: Наука, 1985. — С. 74—87.

363. Грилихес В.А. Солнечные космические энергостанции. — Л.: Наука, 1986. — 182 с.
364. Кудрин О.И. Солнечные высокотемпературные космические энергодвигательные установки. — М.: Машиностроение, 1987. — 248 с.
365. Харченко Н.В. Индивидуальные солнечные установки. — М.: Энергоиздат, 1991. — 208 с.
366. Замараев К.И., Пармон В.И. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. — М.: Мир, 1986. — 632 с.
367. Замараев К.И., Пармон В.И. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Химические и биологические методы. — Ч. 1. — Новосибирск: Наука, 1985. — С. 7—42.
368. Пармон В.И. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Молекулярные системы для разложения воды. Ч. 2. — Новосибирск: Наука, 1985. — С. 7—42.
369. Armstead H., Fraenkel P., Murray F. et al. Энергетика мира. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — С. 189—198.
370. Биомасса как источник энергии: Пер. с англ. / Под ред. С. Соуфера, О. Заборски. — М.: Мир, 1985. — 368 с.
371. Eur. Power News. — 1999. — 24, N 5. — P. 33.
372. Копторович А.Э., Добрецов Н.Л., Лавров Н.И. и др. // Вестн. РАН. — 1999. — 69, № 9. — С. 771—789.
373. Лёгасов В.А., Кузьмин И.И. Ядерная и термоядерная энергетика будущего. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — С. 7—36.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
<i>Раздел 1. Энергия, технический прогресс, водород и экология</i> ....	5
<i>Раздел 2. Энергетический баланс</i> .....	14
<i>Раздел 3. Энергоресурсы горючих ископаемых мира</i> .....	17
<i>Раздел 4. Атомная энергетика</i> .....	47
<i>Раздел 5. Производство энергии в Украине</i> .....	86
<i>Раздел 6. Водородная энергетика</i> .....	97
6.1. Физико-химические свойства водорода и гидридов металлов .....	97
6.2. Методы получения водорода .....	116
6.3. Водород, уголь, торф и синтетический бензин ...	189
<i>Раздел 7. Водород как универсальное топливо и реагент</i> .....	201
<i>Раздел 8. Экология и окружающая среда</i> .....	217
8.1. Парниковый эффект .....	220
8.2. Озоновые дыры .....	243
8.3. Кислотные дожди .....	263
8.4. «Тепловое загрязнение» планеты Земля .....	277
<i>Раздел 9. Водородная энергетика и другие источники энергии в третьем тысячелетии</i> .....	293
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	316
SUMMARY .....	319
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	320

Наукове видання  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ І НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

**КОЗІН Леонід Хомич**  
**ВОЛКОВ Сергій Васильович**

**ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА  
ТА ЕКОЛОГІЯ**

Російською мовою  
Київ, видавництво «Наукова думка», 2002

Оформлення художника *Б.О. Волобуєва*  
Художній редактор *І.П. Савицька*  
Технічний редактор *Г.М. Ковальова*  
Коректор *О.Є. Чедок*  
Комп'ютерна верстка *Т.М. Шевченко*

ISBN 966-00-0796-5



9 789660 007963 >

Підп. до друку 29.04.2002. Формат 60×90/16.  
Папір офс. № 1. Гарн. Тайме. Друк офс.  
Ум.-друк. арк. 21,0. Ум. фарбо-вдб. 21,0.  
Обл.-вид. арк. 19,57. Тираж 1000 прим. Зам. 483

Оригінал-макет підготовлено у видавництві  
«Наукова думка»  
Р. с. № 05417561 від 16.03.95  
01601 Київ 1, вул. Терещківська, 3

Видавництво «ЛОГОС»  
01030 Київ 30, вул. Богдана Хмельницького, 10