

Анализ на възможности за безопасно смесване на природен газ и водород за използване в газоснабдителните системи

Доц. д-р Мартин Бояджиев, „Овергаз Мрежи“ АД

маг. Инж. Валентина Илиева, МЕ

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Изчерпването на запасите от изкопаеми горива, проблемите със замърсяването на околната среда и изменението на климата, както и осигуряването на независимостта на енергийните доставки обуславят необходимостта от нов енергиен носител, който би могъл да осигури същата енергийна стойност и да допринесе за намаляване на емисиите на парникови газове. Представената в края на 2019 г. от Европейската комисия Европейска **Зелена сделка** очертава основните политически инициативи за постигане на нулеви емисии на парникови газове до 2050 г. Водородът е ключов приоритет за постигане на целите на Европейската Зелена сделка и прехода към чиста енергия в Европа. В приетата през месец юли 2020 г. Водородна стратегия за климатично неутрална Европа е посочено, че в интегрирана енергийна система, водородът е основен фактор за декарбонизацията на промишлеността, транспорта, производството на електроенергия, включително и за битовия сектор в цяла Европа.

Към момента, анализът показва, че тръбопроводния транспорт е най-евтиния и достъпен начин за транспортиране на водород на дълги разстояния с минимални загуби на енергия. Използването на газопроводната мрежа позволява бърз и икономически ефективен преход към възможното широко навлизане на водорода в енергетиката.

Постепенното смесване на природния газ и водорода е важна стъпка към декарбонизация на газоснабдяването и е част от прехода към нисковъглеродна икономика. Производствените системи за водородни газове не съдържат въглерод, така че замаяната на част от природния газ с водород, би намалила въглеродните емисии.

Съществуващите газопроводни системи са проектирани, изградени и експлоатират за транспортиране на природния газ. В случай че газопроводната инфраструктура ще се използва за транспортиране на смес от природен газ с водород, следва да се оцени общата безопасност на мрежата, както и рисковете от това. Водородът има различни химични и физични свойства от природния газ и това би могло да повлияе на целостта и дълготрайността на тръбопроводната мрежа, както и на безопасността при крайното потребление на смес от природен газ с водород.

Работата на газовите уреди, също не са проектирани за други газове, освен природния и включването на други компоненти в горимия газ може да доведе до експлоатационни проблеми, ако процесът не е контролиран.

2. ПОСЛЕДСТВИЯ ОТ СМЕСВАНЕ НА ВОДОРОД С ПРИРОДЕН ГАЗ

2.1 Свойства на водорода и природния газ

Природният газ представлява многокомпонентна смес от въглеводороди от метановия хомоложен ред C_nH_{2n+2} , (метан CH_4 ; етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , изо-бутан $i-C_4H_{10}$, n-бутан $n-C_4H_{10}$, пентан $i(n) C_5H_{12}$ и др.). В състава му има незначителни количества невъглеводородни компоненти, като въглероден диоксид, азот, сероводород и инертни газове: хелий, неон и аргон. В природния газ освен изброените елементи се съдържат и водни пари, разтворени в газа при контакта му с пластовата вода в земните недра [1].

Физическите свойства на водорода са различни от тези на метана (таблица 1). Тези разлики означават, че те не са напълно взаимозаменяеми във всички случаи и може да възникне необходимост от адаптиране на някои от съществуващите инфраструктури.

Свойство	Метан	Водород
Молекулна маса, kg/kmol	16.04	2.06
Критична температура, K	190.55	33.15
Критично налягане, bar	46.04	12.9
Плътност при (kg/m ³)	0.667	0.084
Горна специфична топлина на изгаряне, MJ/m ³	37.04	12.79
Долна специфична топлина на изгаряне, MJ/m ³	33.37	10.77
Число на Воббе, MJ/m ³	49.06	48.31
Долна граница на взривоопасна концентрация, %	5	4
Горна граница на взривоопасна концентрация, %	15	75
Температура на самовъзпламеняване, °C	537	510
Температура на втечняване при налягане 760 mm Hg, °C	-161.58	-258.8

Таблица 1: Технически характеристики на метана и водорода [1], [2]

Газообразният водород има плътност 0.084 kg/m³ (при нормални условия $P = 101325 Pa$, $T = 273.15 K$), което е повече от 14 пъти по-ниско от плътността на въздуха (1.205 kg/m³ при същите условия) и почти 8 пъти по-ниска от тази на метана. Ниската плътност на водорода обуславя неговата висока летливост, което е основното му предимство по отношение на безопасността, т.е. в случай на изпускане на водород той ще се разпръсква в околната среда. Високата летливост на водорода

осигурява сравнително бързо разреждане на освободения водород от околния въздух под долната граница на взривоопасна концентрация.

Дифузивността на водорода е по-висока в сравнение с другите горива поради малкия размер на неговите молекули. Данните от литературата за коефициента на дифузия на водорода във въздуха варират от $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [3] до $6.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [4]. Водородът лесно дифундира през твърди вещества. Например, коефициентът на ефективна дифузия на водорода през гипсови панели е $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ при стайна температура [2].

2.2 Пренос и разпределение на смес на природен газ с водород

Газопроводните мрежи обикновено се състоят от преносна мрежа, свързана с пунктове за доставка, съоръжения за съхранение, разпределителни мрежи, компресорни станции, газорегулиращи станции, газоизмервателни станции, система за електрохимична защита, очистни съоръжения, комуникационна система, информационна система и други съпътстващи съоръжения. Газопреносната и газоразпределителните мрежи са изградени от тръби от различни материали. Пригодността на тръбите за транспортиране на смес на природен газ с водород зависи от редица фактори, като вид на използвания материал, работно налягане, възраст и общо състояние на тръбите.

Водородът влиза и се дифундира по-лесно в кристалната мрежа от стомани, обикновено използвани за газопроводи (нисколегирани въглеродни стомани). Това явление може да доведе до отслабване на стоманата (намаляване на пластичността) и увеличаване на скоростта на разпространение на дефекти. Това е известно като „водородна крехкост“. Концентрацията на водорода и работното налягане са най-критичните фактори, които причиняват „водородна крехкост“.

Материалът на тръбопроводите може да се разгради по-бързо, когато природният газ се смеси с водород, особено при по-високо налягане и по-високи концентрации на водород. Това може да бъде проблем при смесване на високи концентрации на водород с природен газ в газопроводи с високо налягане, докато при газопроводите със средно или ниско налягане водородът не представлява заплаха за стоманените тръбопроводи [5]. Някои проучвания показват, че до 15-20 обемни процента водородна смес е малко вероятно да нарушат сигурността на газопроводните мрежи [6,7].

За изграждане на разпределителните газопроводи, отклоненията и съоръженията за присъединяване на потребителите, се използват материали от полиетилен с висока плътност, пластифициран поливинилхлорид или други материали, предназначени за транспортиране на природен газ [1].

Някои проучвания [8,9,10] показват, че при газопроводи изградени от полимерни материали смесването на природен газ с водород няма да доведе до неблагоприятни ефекти върху целостта и сигурността на газопровода.

При добавяне на водород към природен газ се извършват редица промени в термодинамичните свойства, които представляват интерес за транспортирането на газа.

При инжектиране на водород в газопроводите температурата спада с няколко градуса. Ефектът е два пъти по-голям, отколкото при инжектирането на азот. Спадът на температурата в тръбопроводите на пунктовете за намаляване на налягането се намалява с около една трета, ако природният газ съдържа 25 % водород, като по този начин значително се намалява количеството енергия, необходимо за подгряване на газа [11].

Друго явление, което се наблюдава и би могло да представлява известна заплаха за газопроводите в които се инжектира водород, е ефектът на Джаул-Томсън. Този ефект се получава при намаляване на налягането, в резултат на което газовете се разширяват и обикновено при повечето газове това е съпроводено с охлаждане. Температурата на водорода обаче се повишава, когато газът се разширява при температура над неговата инверсна температура при ефекта на Джаул-Томсън [2]. Въпреки това, повишаването на температурата в резултат на ефекта на Джаул-Томсън обикновено не е достатъчно за възпламеняване на водородно-въздушната смес. Смесването на водород с метан допълнително намалява риска от възпламеняване, тъй като газовата смес е с инверсна температура от 939 K, вследствие на което се охлажда при разширение [3].

Друго въздействие на смесването на природен газ с водород включва намаляване на капацитета за временно съхранение на природен газ чрез компресиране в газопрееносна и газоразпределителни мрежи и дебита на потока поради по-ниските стойности на горната топлина на изгаряне и плътността на газовата смес. Въпреки че газовата мрежа се използва за транспортиране на физически газ, търговските договори и ценообразуването се изчисляват в енергийно съдържание, а не по обем или маса.

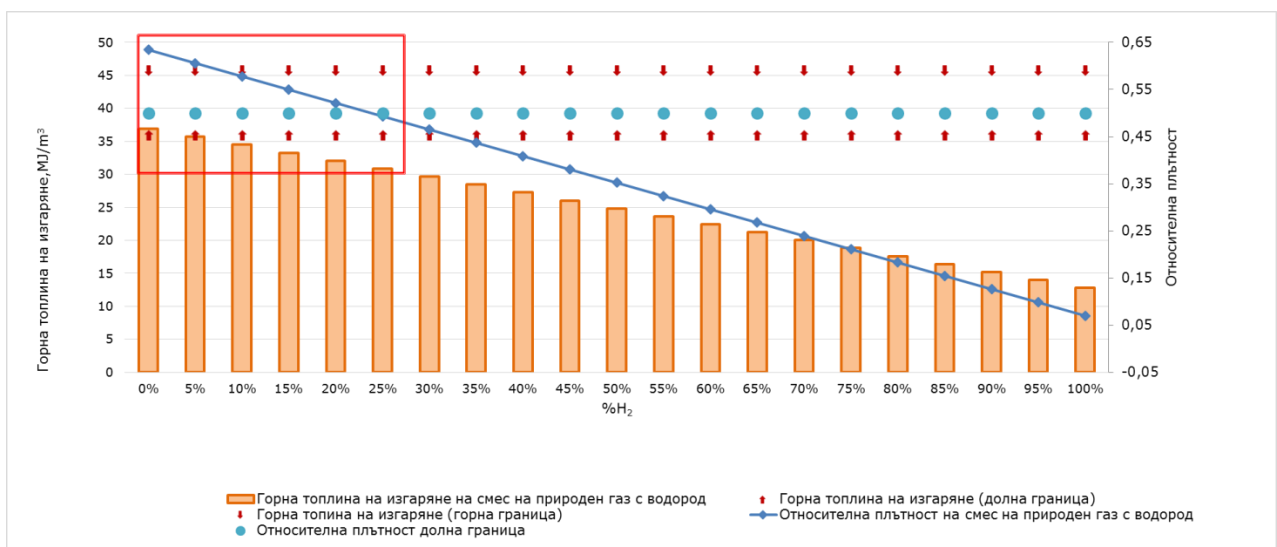
2.3 Влияние на смесването на водород с природен газ върху основните характеристики на качеството на газа

2.3.1 Специфична топлина на изгаряне

Специфичната топлина на изгаряне (калоричността) е важен параметър за оценка на способността на горивото като енергиен носител. Разликата между долната и горната специфична топлина на изгаряне е латентната топлина на водата в изгорелите газове. В страните от Западна Европа в газовия сектор за пресмятания се използват стойностите на горната граница на калоричността.

Калоричната стойност на чистия водород е само около една трета от калоричната стойност на природния газ (Таблица 1). Следователно дебитът на водорода трябва да бъде по-голям, за да достави същото количество енергия.

На Фигура 1 е представен ефекта върху горната специфична топлина на изгаряне и относителната плътност при смесването на природен газ с водород. С нарастването на концентрацията на водород в газовата смес горната топлина на изгаряне намалява значително и е под горната топлина на изгаряне на природния газ. В Правилата за управление и технически правила на газопреносните мрежи, издадени от Комисията за енергийно и водно регулиране горната топлина на изгаряне на природния газ, подаван към газопреносните мрежи следва да бъде не по-малко от 36 MJ/m³ и не повече от 46 MJ/m³. Съгласно минималните изисквания за качеството на природния газ посочени в Сертификата за качество на природния газ (минимални изисквания) на Булгартрансгаз ЕАД относителната плътност на природния газ следва да е не по-малко от 0.05.



Фигура 1: Изменение на горната топлина на изгаряне и относителна плътност на природен газ внос от Русия смесен с водород

При съпоставяне на стойностите на горната специфична топлина на изгаряне и относителната плътност на смес на природен газ с водород с изискуемите показатели за качество на природния газ може да се направи извода, че добавянето на водород към природния газ до 25% не води до съществени отклонения.

2.3.2 Число на Воббе

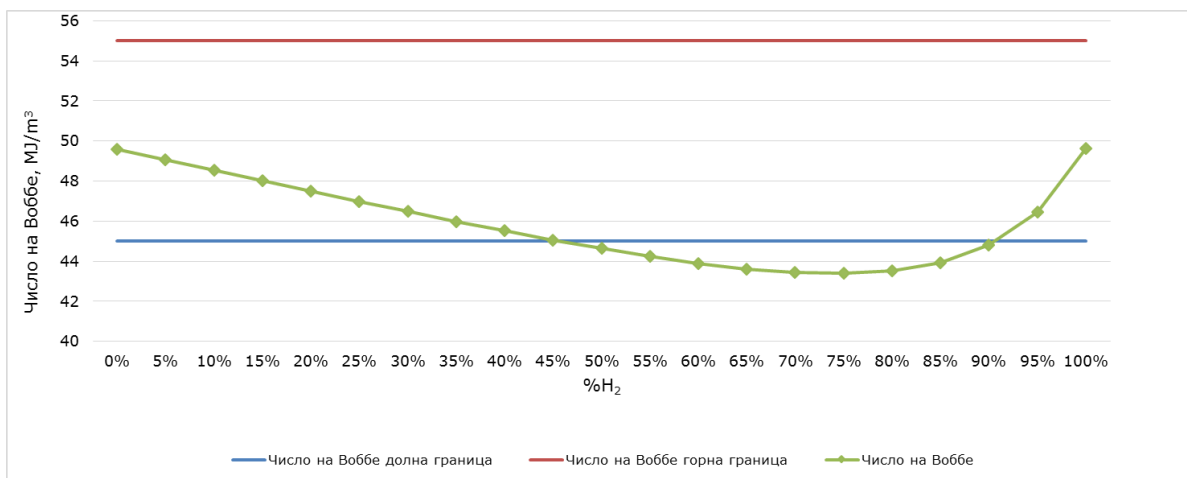
За безопасната експлоатация на газовите уреди при използването на смес на природен газ с водород е задължително газовата смес да може да доставя гориво с необходимата енергийна стойност. Безопасното използване на газовите уреди зависи от числото на Воббе на доставения газ, съответстващ на калибрирането на горелката (ите) на газовия уред.

При равни други характеристики на газовите уреди: налягане и дебит, захранени с различни газообразни горива, топлинната мощност е право пропорционална на числото на Воббе. От това следва, че захранването на една горелка при едно и също

налягане с два различни по състав газа, но с един и същ индекс на Воббе, позволява да се запази заложената топлинна мощност на горелката. Това е причината, поради която числото на Воббе е основен параметър, по който се определя взаимозаменяемостта на газообразните горива [1]. В България числото на Воббе трябва да се поддържа в границите от 45 MJ/m³ до 55 MJ/m³.

На Фигура 2 е представен ефекта от смесването на природен газ, внос от Русия (втори клас - група H, подгрупа G 20) с водород. Поради много ниската плътност на водорода (0.084 kg/m³), въпреки значително по-ниската му калорична стойност, числото на Воббе е 48 MJ/m³, близо до това на природния газ.

Изменението на числото на Воббе при различна концентрация на водород е показано на Фигура 2.



Фигура 2: Число на Воббе на сместа природен газ с водород

При добавяне на водород към природен газ числото на Воббе намалява монотонно до ~ 70% H₂, което отразява факта, че в този диапазон калоричната стойност на сместа намалява по-бързо от квадратния корен на плътността. При висока водородна фракция числото на Воббе отново започва да се увеличава и достига до стойността на чистия водород.

Въпреки че горна топлина на изгаряне на водорода е много по-ниска от тази на природния газ, те имат подобно число на Воббе, което дава възможност да се смеси водород с природен газ без голямо влияние върху горивните устройства.

Алтернативно числото на Воббе на газовата смес може да се поддържа постоянно чрез добавяне на пропан или бутан към смес от природен газ и водород. Предимство на този подход е, че капацитетът на газопровода (който също зависи от числото на Воббе) остава незасегнат.

3. ОПАСНОСТИ И РИСКОВЕ

3.1 Риск от изтичане

Водородният газ е с най-малка молекула и има по-голяма склонност към изтичане през малки отвори спрямо течните и газообразни горива. При преминаване през мембрана относителната скорост се регулира от относителните коефициенти на дифузия на материалите. При дозвукови изпускания през отвори скоростта на изпускане зависи от това дали потокът е ламинарен или турбулентен. За ламинарен поток относителните скорости на изтичане на два газа са теоретично обратно пропорционални на съотношението на техните динамични вискозитети. При турбулентен поток скоростта на изтичане е теоретично обратно пропорционална на квадратния корен на относителните плътности на газовете. За звукови изпускания скоростта на изтичане е пропорционална на звуковата скорост на газовете. За идеалните газове съотношението на моларните потоци е равно на съотношението на обемните потоци [3].

Характеристики на изтичане на метана, пропана и водорода са представени в Таблица 2.

	Водород	Метан	Пропан
Параметри на потока:			
Коефициент на дифузия във въздуха при нормални условия (cm^2/s)	0.61	0.16	0.12
Плътност при нормални условия (kg/m^3)	0.083	0.65	1.87
Вискозитет при нормални условия ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s} \times 10^{-5}$)	89	11.7	80
Съотношение на специфичните топлини, C_p/C_v при нормални условия	1.308	1.383	1.14
Относителните нива на изтичане (обемни):			
Дозвукова скорост на потока			
Дифузия	1	0.26	0.20
Ламинарен поток	1	0.77	1.11
Турбулентен поток	1	0.35	0.21
Поток със звукова скорост	1	0.34	0.20
Относителните нива на изтичане (енергийно съдържание въз основа на долната топлина на изгаряне):			
Дозвукова скорост на потока			
Дифузия	1	0.87	1.63
Ламинарен поток	1	2.66	9.38
Турбулентен поток	1	1.18	1.80
Поток със звукова скорост	1	1.14	1.63

Таблица 2: Характеристики на изтичане [3]

Ниската плътност на водорода и малкият размер на молекулата водят до сравнително висок дебит при изтичане на газа през фитинги, уплътнения, порести материали и др. Този негативен ефект се компенсира до известна степен от ниската енергийна плътност (обемна) на водород в сравнение с метана или други въглеводородни газове [2].

За системите за високо налягане, които могат да се използват за съхраняване на водород, потокът от всякакви течове вероятно е звуков, следователно водородът ще изтече приблизително 2.8 пъти по-бързо от природния газ и 5.1 пъти по-бързо от пропана на обемна основа. Въпреки това енергийната плътност на водорода е по-ниска от тази на метана или пропана, така че за звуков поток скоростта му на изтичане би била 0.88 пъти по-голяма от метана и 0.61 пъти по-голяма от пропана[3].

3.2 Запалимост и запалване

Водородът е лесно запалим, като източниците на запалване включват механични искри от бързо затварящи се клапани, електростатични разряди в подземни филтри за твърди частици, искри от електрическо оборудване, частици катализатор, отоплително оборудване, удари на мълния в близост до вентилационния отвор и др. Следователно източниците на запалване трябва да бъдат елиминирани или изолирани подходящо и всички дейности трябва да се провеждат така, сякаш могат да възникнат непредвидени източници на запалване [2].

Водородът има много по-широки граници на запалимост във въздуха в сравнение с метана и пропана, а минималната енергия за запалване е около порядък по-малка, отколкото при други горими вещества, Таблица 3.

	Водород	Метан	Пропан
Граници на запалимост (% об. във въздуха)			
Долна граница	4	5	2.1
Горна граница	75	15	95
Минимална енергия за запалване, mJ	0.02	0.29	0.26

Таблица 3: Характеристики на запалимост и запалване [3]

Широкият обхват на запалимост на водород-въздушни смеси в сравнение с други горива е недостатък по отношение на потенциалните рискове. Облакът от водородна пара може потенциално да има по-голям обем в запалимия обхват от метановия облак, образуван при подобни условия на освобождаване.

От друга страна има само малки разлики между долните запалими граници на водорода и метана. В много случайни ситуации долната запалима граница е от

особено значение, тъй като често има източници на запалване с достатъчно енергия за запалване на газо-въздушната смес след достигане на запалима концентрация.

При някои обстоятелства (например с ниска скорост на инерция) предвид дисперсионните характеристики на водорода вероятността да се образува запалима смес е по-малка, отколкото за другите горива. Минималната енергия за запалване обикновено възниква при съотношение на газо-въздушната смес близо до стехиометричния състав (29 обемни % за водород). Долната граница на взривоопасна концентрация на водорода е подобна на тази на метана [12].

3.3 Скорост на горене

Скоростта на изгаряне е ключова характеристика на горенето, която е характерна за горивата и варира в зависимост от вида гориво и настройката на горивната среда. Това е функция на съотношението на еквивалентност, налягане и начална температура на горивото и въздуха.

От гледна точка на безопасността, скоростта на изгаряне е ключов фактор обуславящ склонността на горима смес за поддържане на прехода от дефлаграция към детонация.

Водородът е повече склонен към преход от дефлаграция към детонация в сравнение с повечето други запалими газове. Високата скорост на горене на водорода 2.37 m/s в сравнение с тази на метана 0.43 m/s, показва неговия висок експлозивен потенциал и трудността за ограничаване или задържане на водородните пламъци и експлозии [3].

Водородът има по-широк диапазон на детонация в сравнение с други горива (Таблица 4).

	Водород	Метан	Пропан
Граници на детонация (% об. във въздуха)			
Долна граница	11-18	6.3	3.1
Горна граница	59	13.5	7

Таблица 4: Диапазон на детонация [3]

Диапазонът на детонация на водорода във въздуха е между 11 и 59 об. %. Този диапазон е по-тесен от и в границите на запалимост от 4-75 об. %.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Европейската зелена сделка има за цел Европа да стане първият неутрален за климата континент до 2050 г. Повече от 75% от емисиите на парникови газове в ЕС са в резултат от производството и потреблението на енергия. Към настоящия момент

Европа постигна значителен напредък в декарбонизирането на производството на електроенергия. Напредъкът е по-бавен в другите икономически сектори и при другите енергоносители (газ, течни горива, производство на топлинна енергия). Течните горива от нефтен произход и природния газ продължават да са основните енергийни източници, използвани в транспорта, промишлеността, сградите и селското стопанство. Изкопаемите газообразни горива могат да бъдат заменени с възобновяеми и декарбонизирани газове. Водородът, произведен от възобновяема електрическа енергия, ще играе ключова роля в този контекст, заедно с заместване на природния газ с биометан, произведен от селскостопански отпадъци, постигайки по този начин прогресивна декарбонизация на газовия сектор.

Технологията Power-to-Gas е обещаващ подход за осигуряване на нисковъглероден източник на възобновяеми газове: водород или с допълнителна преработка – метан. Технологията PtG може да въведе значителна гъвкавост в енергийната система, което води до „секторна интеграция“, а именно много по-тясна интеграция между газовата и електрическата система.

Съществуващи стоманени тръби, проектирани да транспортират природен газ при високо налягането не може да се използва за транспортиране на водород, тъй като стомана с висока якост е податлива на „водородна крехкост“.

Полиетиленовите тръби са подходящи за транспортиране на смес на природен газ с водород при ниско налягане, въпреки че за безопасната работа на газорегулаторни и измервателни пунктове и табла ще е необходимо те да бъдат адаптирани.

Възможно е да възникне необходимост да се преразгледат настоящите програми за интегритет на инфраструктурата и да се вземат предвид интервалите за проверка.

Адаптирането на мрежите за пренос и разпределение на природен газ във „водородно готови“ ще превърне газопреносната инфраструктура на страната в силен стратегически актив.

Има редица опасения относно безопасността, свързани с използването на водород в сградите, тъй като водородът има доста различни свойства спрямо природния газ. Общият риск от запалване на водород в сградата е по-висок, отколкото за природен газ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николов Г. К., „Разпределение и използване на природен газ“, Юкономикс 2007 г.
2. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I;
3. Alcock, JL, Shirvill, LC and Cracknell, RF (2001). Comparison of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable report of European FP5 project EHP2.
4. П-462 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения [Текст] : справочник / ред.: А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко. - М. : Химия, 1990. - ISBN 5-7245-0408-1.
5. M. W. Melaina, O. Antonia, and M. Penev, Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues;
6. Hodges JP, Geary W, Graham S, Hooker P, Goff R. Injecting hydrogen into the gas network - a literature search, Report. Health and Safety Laboratory; 2015.
7. NaturalHy, Using the existing natural gas system for hydrogen, Report, NaturalHy, (2009).
8. Klopffer M-H, Berne P, Castagnet S, Weber M, Hochstetter G, Espuche E. Polymer pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas: evolution of their transport and mechanical properties after an ageing under an hydrogen environment. In: 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC2010, vol. 78-1. Essen: Schriften des Forschungszentrums Ju"lich/Energy & Environment; 2012. p. 352e9.
9. M-H Klopffer, B. Flaconnèche, K. Esterlé, M. Lafontaine, "Experimental Method of Permeability Measurements of H₂ and H₂-CH₄ Mixtures through Polyethylene", 2nd European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2005), Zaragoza, 22-25 november 2005;
10. Marie-Pierre FOULC, Fabien NONY, Philippe MAZABRAUD, Philippe BERNE, Marie-Hélène KLOPFER, Bruno FLACONNECHE, Gervasio FERREIRA PIMENTA, Gert MÜLLER SYRING, Isabelle ALLIAT, Durability and transport properties of polyethylene pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas
11. Schouten JA, Michels JPJ, Janssen-van Rosmalen R. Effect of H₂-injection on the thermodynamic and transportation properties of natural gas. Int J Hydrogen Energy 2004;29(11):1173e80.
12. Бояджиев М. М., Управление на газовата инфраструктура, МГУ София, 190 р., ISBN 9128-7892
13. Boyadjiev M.M., Analysis of the hydrogen concentration on networks for gas supply, Sofia 2020 ISBN 2682-9525