

УДК 533.92:57.083.3

О ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ДВУХФАЗНОЙ ПАРОЖИДКОСТНОЙ СТРУЕ

Н. А. Булычев^{1,2}

Проведено исследование плазменного разряда в потоке двухфазной парожидкостной среды с целью получения газообразного водорода. Проведена теоретическая оценка параметров такого разряда. Были разработаны методы и оборудование для возбуждения плазменного разряда в таком потоке. Поток жидкости под избыточным давлением направляется в сопло, расположенное на входе реактора, в котором в жидкости за счет перепада давления и понижения энтальпии потока формируется сверхзвуковое двухфазное парожидкостное течение при пониженном давлении. В реакторе расположены электроды, между которыми с помощью внешнего источника питания создается электрическое поле, напряженность которого превышает порог пробоя этой двухфазной среды, приводящее к возбуждению низкотемпературного тлеющего квазистационарного плазменного разряда.

Ключевые слова: электрический разряд, сверхзвуковой поток, двухфазная система.

Водород является высококалорийным и экологически безопасным топливом, находящим все более широкое применение в энергетике. Поэтому существует необходимость разработки альтернативных, более экономичных и экологичных методов и технологий получения водорода из различного доступного сырья. В предыдущих работах было показано, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать особая форма электрического разряда [1–10], которая может быть эффективно использована для синтеза газообразного водорода из жидкофазных соединений различного химического состава. Акустоплазмохимические процессы протекали

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nbulychev@mail.ru.

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993 Россия, Москва, Волоколамское шоссе, 4.

в условиях стационарного разряда в закрытом реакторе [1, 4, 8]. Очевидно, что наряду с несомненными преимуществами такого процесса есть и ряд недостатков, таких как необходимость теплоотвода, непостоянство состава реакционной смеси по ходу реакции, окисление материалов электродов. Вместе с тем, эксперименты по возбуждению ультразвуковых колебаний в жидкофазных средах в струях [10] дают основания полагать, что возможно сконструировать проточный акустоплазмохимический реактор для синтеза водорода в потоке реакционной смеси, проходящей через камеру и зону разряда под высоким давлением.

При прохождении жидкости под высоким давлением через сопло происходят разрывы сплошности среды и возникает множество осциллирующих пузырьков в жидкости, заполненных паром и газом и наоборот, капель жидкости в парах. В электрическом поле такие пузырьки и капли могут выстраиваться в цепочки, образуя множество газовых микроканалов в промежутке между электродами. Поскольку газ и пар внутри камеры находится при высоком давлении и температуре, то из-за ионизации в них создаётся достаточное количество электронов, облегчающее электрический пробой и поддержание разряда, по своим свойствам во многом напоминающего аномальный тлеющий разряд. Используя подход, развитый в работе [1], где из простых физических соображений была сделана оценка напряжения пробоя, можно теоретически описать основные электрофизические характеристики такого разряда.

Плотности электронов n_e и положительных ионов n_i подчиняются уравнениям баланса числа частиц, которые в общем случае представляют собой уравнения непрерывности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{F}_e &= v_i n_e - \beta n_e n_i, \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{F}_i &= v_i n_i - \beta n_e n_i. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathbf{F}_e , \mathbf{F}_i – плотности потоков электронов и ионов. Допустим, что давление достаточно велико для того, чтобы длины пробега частиц были малыми по сравнению с характерными размерами разрядной области. В отсутствие или при малости продольных градиентов плотностей, что всегда справедливо в случае достаточно длинного разрядного промежутка, продольные потоки имеют чисто дрейфовый характер

$$\mathbf{F}_e = -n_e \mu_e \mathbf{E}, \quad \mathbf{F}_i = n_i \mu_i \mathbf{E}, \quad (2)$$

где μ_e и μ_i – подвижности электронов и ионов соответственно. Поле \mathbf{E} подчиняется уравнению Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi e(n_i - n_e). \quad (3)$$

и является суммарным результатом воздействия внешнего напряжения, приложенного к электродам, и пространственных зарядов, образующихся в разряде. В правой части (1) представлены скорости рождения и объёмной рекомбинации зарядов, при этом частота ионизации зависит от поля.

Будем считать разрядный промежуток небольшим по сравнению с поперечными размерами электродов. Ось x направим от катода к аноду. Исходим из уравнений непрерывности (1) для плотностей зарядов. Пренебрегая рекомбинацией, обратим внимание, что объёмные источники зарядов связаны лишь с ионизацией газа:

$$q = \nu_i n_e = \alpha v_{ed} n_e,$$

а потоки – чисто дрейфовые. Здесь α – ионизационный коэффициент, v_{ed} – дрейфовая скорость электронов. Будем оперировать плотностями тока $j_e = -en_e v_{ed}$, $j_i = en_i v_{ed}$. В стационарном случае:

$$dj_e/dx = \alpha j_e, \quad dj_i/dx = -\alpha j_e, \quad j_e + j_i = j = \text{const.} \quad (4)$$

Третье равенство в (4), говорящее о постоянстве плотности полного тока, является следствием первых двух. Граничное условие на катоде ($x = 0$) описывает вторичную эмиссию, на аноде ($x = L$) – отсутствие ионной эмиссии

$$J_{eK} = \gamma j_{iK} = [\gamma/(1 + \gamma)]j; \quad j_{iA} = 0; \quad j_{eA} = j, \quad (5)$$

где $\gamma = \mu_e/\mu_i$.

Условие самоподдержания разряда непосредственно вытекает из (4), (5):

$$\int_0^L \alpha[E(x)]dx = \ln(1 + 1/\gamma). \quad (6)$$

В области разряда отток электронов в приложенном электрическом поле осуществляется очень быстро по сравнению с тяжелыми ионами, так что всегда имеют место приближенные соотношения $n_i \gg n_e$ и $j_i \gg j_e$. Поэтому из уравнения Пуассона можно написать следующую оценку:

$$n_i \approx (4\pi e)^{-1} dE/dx \approx E_K/4\pi e d, \quad (7)$$

причем здесь уже принято во внимание, что поле в слое на самом деле не постоянно, а уменьшается от E_K до нуля. Отсюда

$$j = (1 + \gamma)en_i\mu_i E_K \approx (1 + \gamma)\mu_i E_K^2/4\pi d \approx (1 + \gamma)\mu_i V_K^2/4\pi d^3. \quad (8)$$

Из (8) видно, что с ростом напряжения ток растет квадратично, определяя вид той части вольт-амперной характеристики, которая реализуется при больших значениях тока. Форма вольт-амперной характеристики при произвольных величинах тока разряда позволяет заключить, что в условиях разряда в смешанном паро-газо-жидкостном потоке будет происходить ионизация водородсодержащих молекул жидкости, как это имело место в стационарном разряде [6]. В качестве побочных продуктов образуются наночастицы материалов электродов или их оксидов [11, 12].

Для экспериментального опробования этого метода были разработаны методики и оборудование для возбуждения плазменного разряда в потоке жидкой среды [13]. В ходе дальнейших экспериментов конструкция и геометрические характеристики были оптимизированы. Общий вид реакционной камеры приведен на рис. 1 и 2.

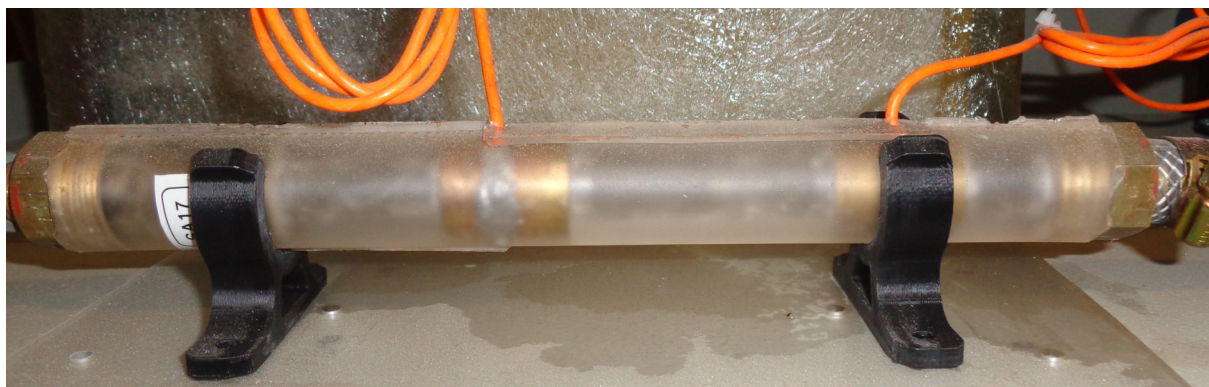


Рис. 1: Камера-реактор. Общий вид.

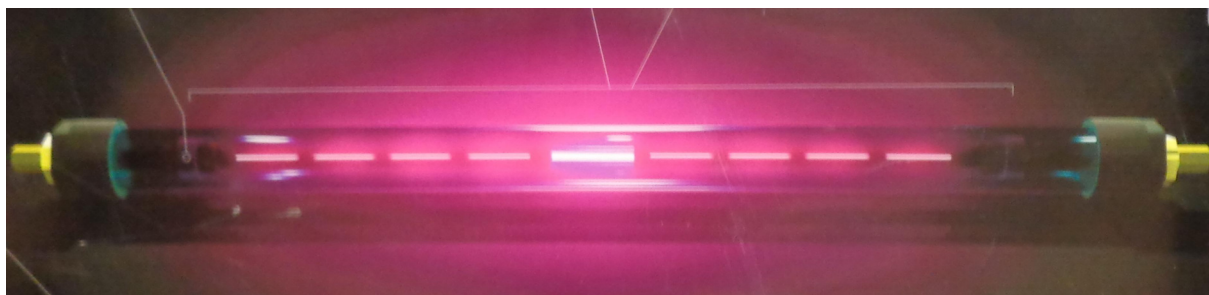


Рис. 2: Работающая экспериментальная установка.

Поток жидкости различного химического состава (вода, спирты, кислородсодержащие органические соединения и их смеси) под избыточным (более 10 атм) давлением направлялся в сопло, расположенное на входе реактора. В реакторе расположены электроды, между которыми с помощью внешнего источника тока создается электрическое

поле, напряженность которого превышает порог пробоя данной двухфазной среды, что приводит к возбуждению низкотемпературного тлеющего квазистационарного плазменного разряда. При разложении жидкофазных соединений образовывалась водородсодержащая газовая смесь со скоростью 0.5–1.5 л/мин, при этом процентное содержание водорода в газовой смеси составляло 80–95% [14].

Выводы. Таким образом, предложен и экспериментально опробован [14] метод получения водорода в плазменном разряде в потоке жидкости. Показано, что жидкость, проходящая через сопло под большим давлением, образует двухфазную парожидкостную смесь, в которой происходит ионизация и разложение молекул под действием электрического разряда. Существенным преимуществом предлагаемого метода является возможность использования широкого спектра исходных веществ.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МД-3964.2018.8.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Е. С. Гриднева и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **39**(7), 39 (2012).
- [2] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science **57**(3), 1377 (2010).
- [3] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Л. Л. Чайков и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **41**(9), 18 (2014).
- [4] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Л. С. Лепнев и др., Приборы и техника эксперимента, № 6, 71 (2016).
- [5] N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, A. S. Averyushkin, et al., International Journal of Hydrogen Energy **42**, 20934 (2017).
- [6] N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, M. N. Kirichenko, et al., Proc. SPIE **10614**, 1061411 (2018).
- [7] N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, A. S. Averyushkin, et al., Proc. SPIE **10614**, 1061414 (2018).
- [8] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, А. Этираи, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **45**(9), 11 (2018).
- [9] N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, L. S. Lepnev, et al., Proc. SPIE **10614**, 1061413 (2018).

- [10] Н. А. Булычев, Э. Н. Муравьев, А. А. Чернов и др., Известия академии инженерных наук им. А. М. Прохорова, № 2, 83 (2013).
- [11] N. A. Buluchev, E. L. Kuznetsova, V. V. Bodryshev, L. N. Rabinskiy, Nanoscience and Technology. An International Journal **9**(2), 91 (2018).
- [12] N. A. Buluchev, M. A. Kazaryan, A. R. Zakharyan, et al., Proc. SPIE **10614**, 1061412 (2018).
- [13] Н. А. Булычев, Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология” (ISJAEE), № 1–3, 42 (2019).
- [14] Н. А. Булычев, Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология” (ISJAEE), № 4–6, 46 (2019).

Поступила в редакцию 13 июня 2019 г.

После доработки 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 25 июня 2019 г.