

УДК 533.9.08:534.8

ПЛАЗМЕННЫЙ РАЗРЯД В ЖИДКОФАЗНЫХ СРЕДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

Н. А. Булычев^{1,2}, М. А. Казарян¹, А. Этираи³, Л. Л. Чайков¹

В настоящей работе было показано, что иницируемая в жидкофазных средах в разрядном промежутке между электродами низкотемпературная плазма способна эффективно разлагать водородсодержащие молекулы органических соединений с образованием газообразных продуктов, в которых доля водорода составляет более 90% (по данным газовой хроматографии). Предварительные оценки энергетического КПД, рассчитанного с учетом теплоты сгорания водорода и исходных веществ, а также затрат электроэнергии, показали уровень КПД порядка 60–70% в зависимости от состава исходной смеси. Были проведены также теоретические расчеты напряжения и тока разряда при моделировании процесса, которые согласуются с данными эксперимента.

Ключевые слова: плазма, свечение плазмы, ультразвуковая кавитация, водород.

Одной из актуальных проблем современной альтернативной энергетики является разработка методов и технологий получения водорода, который может быть использован как топливо.

В настоящее время наиболее часто используемыми технологиями получения водорода являются паровая конверсия метана и электролиз. Преимуществом метода паровой конверсии метана является высокое значение энергетического КПД (60–80%), однако этот процесс требует громоздкого и дорогого оборудования, а также потребляет метан, который сам является топливом и ценным сырьем для химической промышленности.

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.

³ Университет Амаравати, VIT-AP University, Amaravati, Andhra Pradesh 522237, India.

Электролиз воды является менее затратным с точки зрения капитальных вложений, но в настоящее время эффективность промышленного процесса электролиза почти достигла теоретической и значительно уступает паровой конверсии метана по скорости и энергоэффективности, кроме того, электролиз требует предварительной водоподготовки. Поэтому существует необходимость разработки альтернативных методов получения водорода из различного доступного сырья.

Проведенные ранее эксперименты позволили установить, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [1, 2]. Такой разряд с развитой поверхностью микропузырьков может представлять интерес для создания новых акустоплазмохимических процессов, т.к. развитая поверхность раздела плазма–жидкость приводит к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц из плазмы в жидкость. В таком разряде потенциально возможно осуществить большое количество новых химических реакций [3, 4]. Предварительные эксперименты показали, что в результате разложения в акустоплазменном разряде жидких углеводородов образуются твердофазные углеродсодержащие продукты, происходят химические превращения в жидкой фазе и образуется водородосодержащий горючий газ.

Физико-химические процессы в акустоплазменном разряде. Для более полного понимания этого явления необходимо провести элементарный анализ причин возникновения такого разряда. Ультразвуковое поле, генерируемое колеблющимся упругим волноводом в жидкости, приводит к появлению кавитации в этой жидкости. Кавитационная область характеризуется наличием большого количества пузырьков, возникших в результате разрыва жидкости. Внутри этих пузырьков находится пар и газ при высокой температуре и давлении, когда идёт процесс ионизации, сопровождающийся возникновением электронов. Исходя из этого, возможно определить наименьшее значение напряжения, при котором возможно появление разряда, т.е. выполнение условий, когда в электрическом поле за время между столкновениями электрон успевает набрать энергию, превышающую значение, необходимое для ионизации атомов молекулы жидкости (в случае воды – это энергия ионизации водорода или кислорода). На рис. 1 приведены оптические спектры разряда в воде. Полоса на длине волны 655 нм указывает на образование атомарного водорода.

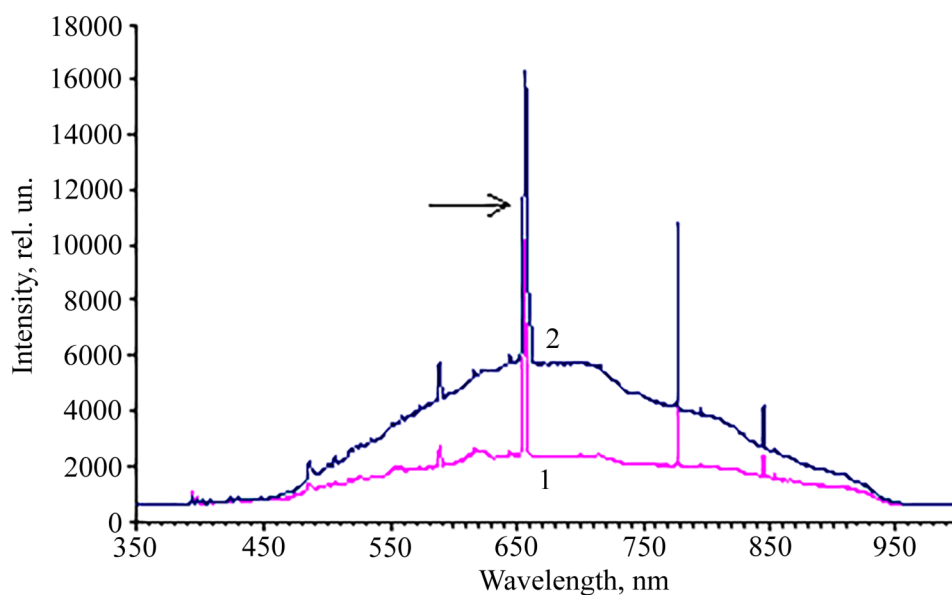


Рис. 1: Спектры свечения разряда в воде при использовании вольфрамовых электродов. 1 – 3 мин после начала эксперимента, 2 – 10 мин после начала эксперимента. Стрелкой показан максимум полосы 655 нм на кривой 1.

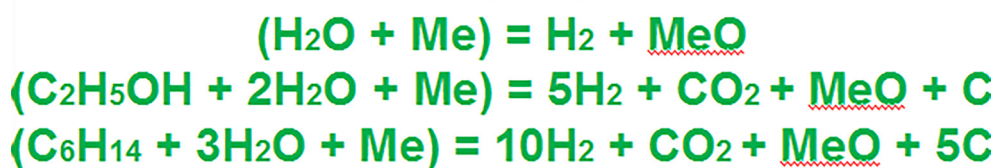
Анализ газообразных продуктов реакций, происходящих в акустоплазменном разряде в жидких средах, позволил установить, что основным газообразным продуктом является водород. Поэтому была исследована возможность направленного получения водорода при разложении различных жидкостей с помощью акустоплазменного разряда. При этом проводились измерения тока и напряжения разряда, количества выделяющегося газа, а также проводился анализ состава газа с помощью метода газовой хроматографии и исследование спектров свечения плазмы. Значения величин тока и напряжения разряда необходимы для того, чтобы вычислить количество энергии, расходуемое на разложение единицы массы исходной жидкости, и для определения количества энергии, расходуемой на производство единицы массы водорода.

В качестве сырья использовались: вода, спирты, углеводороды и их смеси. При их разложении в плазме образуются также твердофазные продукты: наночастицы углерода и наночастицы оксидов материалов разрядных электродов. Как показали результаты анализов и стехиометрических расчетов, на образование этих побочных продуктов расходуется большая часть углерода и кислорода, содержащихся в молекулах исходной жидкости. В результате образующаяся газообразная смесь значительно обогащена водородом.

Основные принципы получения водорода в плазме под действием ультразвука

Плазма	– разложение и ионизация молекул
Ультразвук	– ускорение реакций и диффузии
Исходные вещества:	Вода, углеводороды, спирты, альдегиды, водно-органические эмульсии и смеси и т.д.

Схема реакции:



Образующийся атомарный кислород реагирует с материалом электродов (Металл), углерод образует оксиды и наночастицы
=> газовая смесь обогащена водородом

Рис. 2: Схема процесса получения водорода.

Происходящие процессы можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 2.

Физико-химический принцип действия метода заключается в разложении в плазме сложных водородсодержащих молекул и их ионизации с последующей рекомбинацией с образованием простых молекул: H_2 , H_2O , C , CO_2 , MO_x , где M – материал плазменных электродов. Плазменный разряд, инициируемый в реакторе между металлическими и графитовыми электродами, поддерживается специально сконструированным источником постоянного или переменного напряжения, позволяющим исследовать влияние характеристик плазмы на скорость реакции и химический состав ее продуктов.

Результаты хроматографического анализа газовой смеси показывают, что при акустоплазменном разложении воды происходит образование практически чистого водорода (98%), при разложении органических жидкостей в состав выделяющегося газа входят также оксиды углерода, но их концентрация не превышает 5–6%, т.к. основное количество углерода при разложении органических жидкостей выделяется в виде твердого осадка – сажи [5, 6].

Измерение количества газовой смеси, образующейся при разложении органических жидкостей, показывает, что производительность сильно зависит от тока разряда, а также от объема разряда, который может меняться в зависимости от расстояния между

электродами в реакционной камере. В проводимых экспериментах ток разряда составляет от 4 А до 8 А, напряжение разряда в зависимости от типа жидкости составляет 30–45 В.

Производительность использованной в экспериментах реакционной установки объемом 100 мл составляла 2 л водорода в минуту при использовании в качестве сырья кислородсодержащих органических соединений. Энергетические затраты составляли порядка 150 Вт, расход исходной жидкости – около 20–30 мл/мин. Предварительные оценки энергетического КПД, рассчитанного с учетом теплоты сгорания водорода и исходных веществ, а также затрат электроэнергии, показали уровень КПД порядка 60–70% в зависимости от состава исходной смеси. При разложении воды КПД повышается за счет того, что вода не имеет теплоты сгорания, а при разложении воды с органическими примесями необходимо учитывать лишь теплоту сгорания примесей и их концентрацию.

Существенным преимуществом является также отсутствие токсичных и трудноутилизуемых побочных продуктов данного синтеза, допускается использование исходного сырья самого низкого качества, т.е. нет необходимости проводить дорогостоящую очистку для удаления примесей, а также то, что газовая смесь выходит из реактора под небольшим давлением (0.2–0.3 атм), что облегчает ее первичную транспортировку. Водородсодержащий газ может быть использован как топливо непосредственно после синтеза, т.е. не требует сепарации, поскольку помимо водорода содержит лишь примеси CO_2 и пары воды.

Побочным продуктом при получении водорода методом акустоплазменного разряда при разложении органических жидкостей является углерод, образующийся в виде агломератов наночастиц различного строения и осаждающийся в ходе реакции на дне реакционной камеры. Анализ этих наночастиц методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показал, что в ходе реакции могут быть получены углеродные волокна, нанотрубки, пластинки и т.д. [4]. Полученные наночастицы и их агломераты могут быть также использованы в качестве наполнителей, красителей, компонентов композиционных материалов и пр.

Выводы. Таким образом, показано, что акустоплазменный метод получения водорода имеет ряд преимуществ по сравнению с наиболее часто используемыми в настоящее время паровой конверсией метана и электролизом. Образование водорода подтверждено спектроскопическими исследованиями. Были проведены также теоретические расчеты напряжения и тока разряда при моделировании процесса, которые согласуются с

данными эксперимента. 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] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science **57**(3), 1377 (2010).
- [2] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Е. С. Гриднева и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **39**(7), 39 (2012).
- [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] Н. А. Булычев, М. Н. Кириченко, А. С. Аверюшкин, М. А. Казарян, Оптика атмосферы и океана **31**(3), 226 (2018).

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.