

УДК 661.224,544.4

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ КОНВЕРСИИ СЕРОВОДОРОДА В ВОДОРОД ПРИ ЕГО ПИРОЛИЗЕ И ЧАСТИЧНОМ ОКИСЛЕНИИ

В. А. Савельева, А. М. Старик, Н. С. Титова, О. Н. Фаворский

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, titova@ciam.ru

На основе детальной кинетической модели окисления сероводорода проведен анализ получения водорода при пиролизе и частичном окислении H_2S . Показано, что при пиролизе H_2S в адиабатическом проточном реакторе при времени пребывания ≈ 1 с реализуется весьма небольшой выход H_2 . Даже при начальной температуре смеси $T_0 = 1400$ К молярная доля H_2 хотя и достигает равновесного значения в пределах реактора, но составляет лишь 12 %. При $T_0 < 1200$ К химическое равновесие в проточном реакторе не успевает установиться и концентрация H_2 меньше равновесной, а при $T_0 < 1000$ К пиролиз практически не идет. Небольшая добавка воздуха к H_2S приводит к выделению энергии, повышению температуры и, как следствие, к ускорению конверсии H_2S . При этом относительный выход H_2 может быть увеличен в несколько раз. Установлено, что для каждого значения T_0 существует оптимальное значение коэффициента избытка топлива ϕ , обеспечивающее максимальный выход H_2 в смеси H_2S —воздух. Процесс частичного окисления при больших значениях $\phi > \phi_b$ и низких T_0 существенно неравновесный, в результате чего концентрация H_2 на выходе из реактора конечной длины может быть выше своего равновесного значения, например, при $T_0 = 800$ К и $\phi = 6 \div 10$ на 30 ÷ 40 %. Определены причины достижения «сверхравновесной» концентрации H_2 на выходе из проточного реактора.

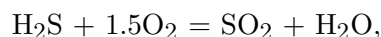
Ключевые слова: получение водорода, сероводород, пиролиз, частичное окисление, кинетический механизм, моделирование.

DOI 10.15372/FGV20180202

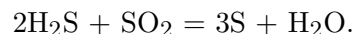
ВВЕДЕНИЕ

Сероводород H_2S является побочным продуктом в различных технологических процессах, прежде всего при переработке нефтепродуктов, угля, биомассы. Большое количество H_2S содержится в попутных нефтяных и так называемых кислых природных газах, где его концентрация может достигать до 30 %. H_2S — взрывоопасное и высокотоксичное вещество, он вызывает сильную коррозию оборудования. Поэтому существуют достаточно строгие ограничения на его выбросы в атмосферу. Хотя H_2S хорошо горит, но продукты его горения экологически опасны. Образующийся при горении H_2S оксид серы SO_2 , попадая во влажную атмосферу, преобразуется в сернистую кислоту H_2SO_3 , которая в конечном итоге вызывает кислотные дожди. Поэтому поиску эффективных методов утилизации сероводорода посвя-

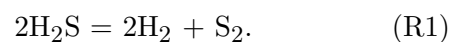
щено множество работ. Среди этих методов в настоящее время наиболее распространенным является так называемый процесс Клаууса [1–3], в котором H_2S подвергается частичному окислению в термическом реакторе с образованием SO_2 и H_2O :



а непрореагировавший H_2S в присутствии катализатора вступает в реакцию с SO_2 с образованием свободной серы и паров H_2O :



С другой стороны, сероводород может служить источником получения водорода, который в последнее время рассматривается в качестве энергетически эффективного и экологически безопасного альтернативного топлива или в качестве добавки к традиционным углеводородным топливам для улучшения их энергетических и экологических характеристик. Водород может быть получен при пиролизе H_2S в соответствии с реакцией



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-00111) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-7018.2016.8).

© Савельева В. А., Старик А. М., Титова Н. С., Фаворский О. Н., 2018.

Исследование этого процесса проводилось как экспериментально [4, 5], так и численно [6–9]. Однако эта реакция эндотермическая и требует больших затрат энергии [10], так как газ должен быть нагрет до достаточно высокой температуры $1400 \div 1600$ К. Для увеличения степени конверсии необходимо использовать дорогостоящие катализаторы [11]. Поэтому весьма перспективным представляется метод получения водорода, основанный на объединении процессов пиролиза и частичного окисления H_2S , поскольку частичное окисление идет с выделением энергии и реализуется при существенно более низкой начальной температуре [9, 12].

Для оценки эффективности и оптимизации параметров такого процесса необходимо выделить важнейшие стадии и элементарные реакции, ответственные как за пиролиз, так и за окисление H_2S . Это требует создания достаточно детальных реакционных механизмов, адекватно описывающих все стадии цепного процесса и образования продуктов, включая и водород. В последние годы были предприняты значительные усилия и построено несколько детальных реакционных механизмов для описания процессов пиролиза и горения H_2S [9, 13–19]. Однако не все они адекватно описывают имеющиеся экспериментальные данные.

Целью данной работы является: (1) проведение численного анализа эффективности получения водорода на основе адекватного детального реакционного механизма пиролиза и окисления H_2S как в процессе пиролиза H_2S , так и при его частичном окислении в обогащенной топливом смеси H_2S —воздух в проточном реакторе, (2) изучение кинетических механизмов образования H_2 , (3) определение условий, при которых достигается наибольший выход водорода при конверсии H_2S .

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для проведения численных исследований выбрана детальная кинетическая модель окисления сероводорода [19], которая, как ранее было показано в [18], с более высокой точностью, чем кинетические механизмы [14, 15], описывает экспериментальные данные для смеси H_2S —воздух по времени задержки воспламенения τ_{ind} , измеренному в широком диапазоне составов смеси (эквивалентное отношение топливо/воздух $\phi = 0.3 \div 2$) при начальных значениях температуры $T_0 = 950 \div 1200$ К и

давления $p_0 = 29 \div 48$ атм [20], а также данные по скорости ламинарного пламени u_n при $\phi = 0.6 \div 1.4$, $T_0 = 298$ К и атмосферном давлении [21–23]. Все расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ CHEMKIN IV [24].

На рис. 1 приведены результаты расчетов τ_{ind} по модели [19] в сравнении с экспериментальными данными [20], полученными за отраженной волной как в чистой смеси H_2S —воздух, так и при добавке паров воды в количестве $9 \div 250$ % (по объему) по отношению к концентрации H_2S . Время воспламенения в этих расчетах определялось как момент времени, при котором градиент температуры $\frac{dT}{dt}$

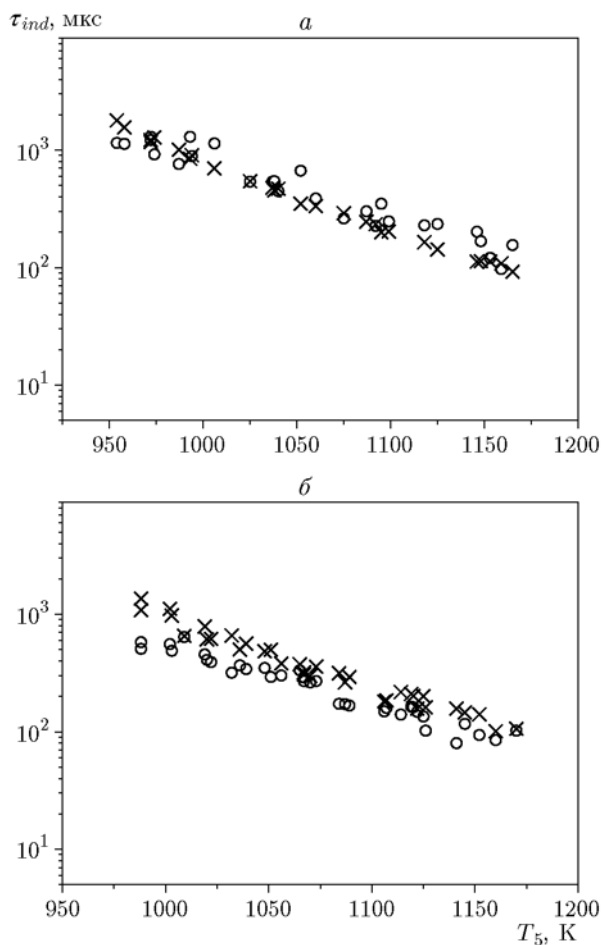


Рис. 1. Время задержки воспламенения в зависимости от температуры за отраженной ударной волной в смесях H_2S —воздух (а) и H_2S — H_2O —воздух (б) при $\phi = 0.3 \div 2$ и $p_0 = 27 \div 48$ атм, измеренное в [20] (кружки) и рассчитанное по модели [19] (крестики)

максимален. Видно, что модель [19] достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные.

Измерение τ_{ind} в смеси H_2S-O_2-Ag в зависимости от температуры за отраженной ударной волной T_5 при атмосферном давлении и значениях $\phi = 0.5, 1$ и 1.5 выполнено в [25]. Время воспламенения в этих экспериментах (и в соответствующих расчетах) определялось как точка пересечения касательной, проведенной из точки с $\left(\frac{d[OH^*]}{dt}\right)_{max}$, с горизонтальной линией, соответствующей нулевому уровню концентраций. Из рис. 2 видно, что расчеты по модели [19] хорошо описывают эксперимент и воспроизводят все наблюдаемые особенности воспламенения H_2S . Прежде всего, это увеличение τ_{ind} с ростом ϕ . Кроме того, с ростом ϕ увеличивается также энергия активации реакции, что приводит к большему увеличению τ_{ind} при низкой температуре, чем при высокой. Наконец, как экспериментальные, так и расчетные зависимости $\lg \tau_{ind}(10^4/T_5)$ имеют небольшую кривизну.

Следует отметить, что кинетический механизм [19] включает в себя блок реакций, описывающих окисление водорода. Этот блок реакций тестировался по результатам многочисленных экспериментов по воспламенению и горению H_2 (см., например, [26, 27]). Поэтому ме-

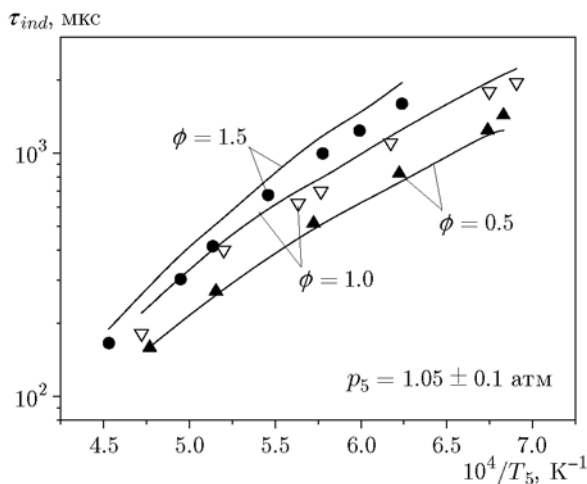


Рис. 2. Время задержки воспламенения в зависимости от температуры за отраженной ударной волной в смеси $H_2S-O_2-98\% Ag$ при $p_5 \approx 1$ атм и $\phi = 0.5, 1, 1.5$:

точки — эксперимент [25], линии — расчет по модели [19]

ханизм [19] с достаточно высокой точностью позволяет описать экспериментальные данные по влиянию добавки H_2S на время задержки воспламенения в смеси H_2-O_2-Ag [16]. На рис. 3 представлено изменение τ_{ind} в смеси $1\% H_2-1\% O_2-H_2S-Ag$ при давлении за отраженной ударной волной $p_5 \approx 1.6$ и 13 атм. Как эксперимент, так и расчет показывают, что добавка H_2S приводит к существенному росту τ_{ind} , до $4 \div 10$ раз в зависимости от температуры, давления и количества H_2S . Обращает на себя внимание тот факт, что добавка небольшого количества H_2S (100 ppm) при низком давлении $p_5 \approx 1.6$ атм практически не влияет на τ_{ind} в высокотемпературной области

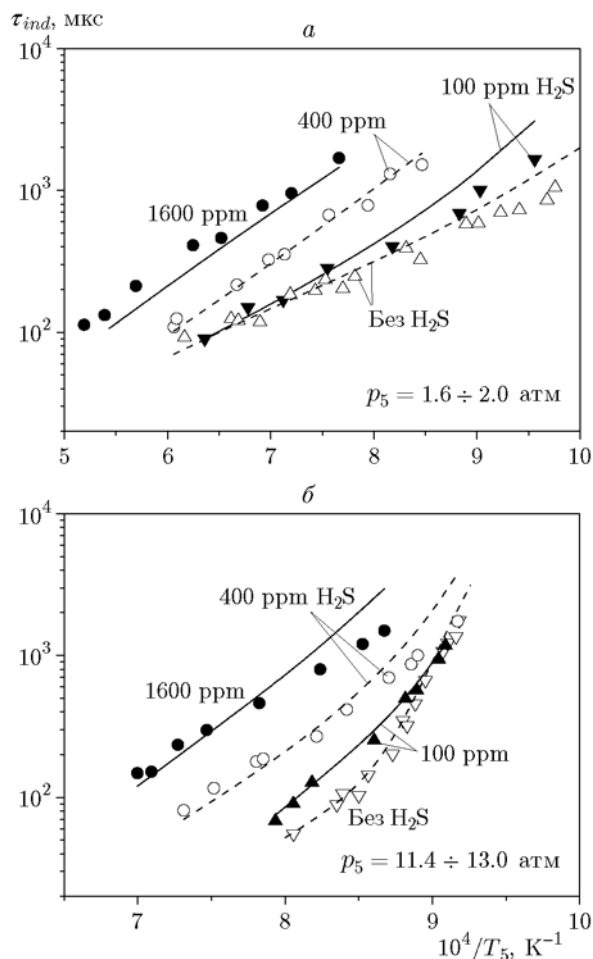


Рис. 3. Время задержки воспламенения в зависимости от температуры за отраженной ударной волной в смеси $1\% H_2-1\% O_2-H_2S-Ag$ с различной концентрацией H_2S при $p_5 \approx 1.6$ и 13 атм:

точки — эксперимент [16], линии — расчет по модели [19]

($T_5 \approx 1350 \div 1700$ K), а при высоком давлении $p_5 \approx 13$ атм — в низкотемпературной области ($T_5 \approx 1050 \div 1150$ K). Все эти тенденции хорошо воспроизводятся механизмом [19].

Кинетическая модель [19] с хорошей точностью описывает экспериментальные данные по скорости ламинарного пламени u_n в смеси H_2S —воздух в диапазоне $\phi = 0.6 \div 1.4$ при $T_0 = 298$ K и атмосферном давлении [21–23], по изменению концентрации компонентов в пламени H_2S —воздух над плоской горелкой [28], а также по степени конверсии H_2S в смесях H_2S — N_2 и H_2S —Ar в изотермическом проточном реакторе при разных температурах и атмосферном давлении [5, 7, 29]. Результаты этих сравнений представлены в [19].

Для дальнейшей верификации модели было проведено сравнение результатов расчета с экспериментами по конверсии H_2S в присутствии кислорода [12, 15]. На рис. 4 представлены результаты измерений из работы [12] и расчетов по модели [19] степени конверсии H_2S в изотермическом проточном реакторе. Степень конверсии H_2S определялась по формуле $X_{H_2S} = (\gamma_{H_2S}^0 - \gamma_{H_2S}^{exit}) / \gamma_{H_2S}^0$, где $\gamma_{H_2S}^0$ — объемная доля H_2S на входе в реактор, $\gamma_{H_2S}^{exit}$ — на выходе из реактора после извлечения из смеси серы и воды. Видно, что увеличение температуры приводит к росту степени конверсии H_2S . При повышении температуры от 973 до 1373 K степень конверсии растет от ≈ 10 до ≈ 55 % при времени пребывания в реакторе $\tau_r = 150$ мс, однако даже при $T = 1373$ K не достигает равновесного значения. К росту степени конверсии H_2S приводит также и увеличение отношения O_2/H_2S (см. рис. 4, б).

На рис. 5 и 6 приведено сравнение расчетов с измерениями концентраций H_2S , SO_2 и H_2 в проточном реакторе внутреннего диаметра 7 мм, имеющем изотермическую и охлаждаемую зоны, время пребывания газа в которых составляло 0.2 и 0.3 с соответственно [15]. Кварцевые стенки реактора были покрыты V_2O_5 для исключения промотирующего влияния стенок на окисление H_2S . Из рис. 5 видно, что модель [19] хорошо воспроизводит динамику изменения компонентов в проточном реакторе, момент резкого изменения концентраций компонентов, максимальную концентрацию H_2 и равновесные концентрации H_2S и SO_2 . Однако рассчитанная концентрация H_2 на выходе из реактора оказалась существенно меньше, чем измеренная. Аналогичное соотно-

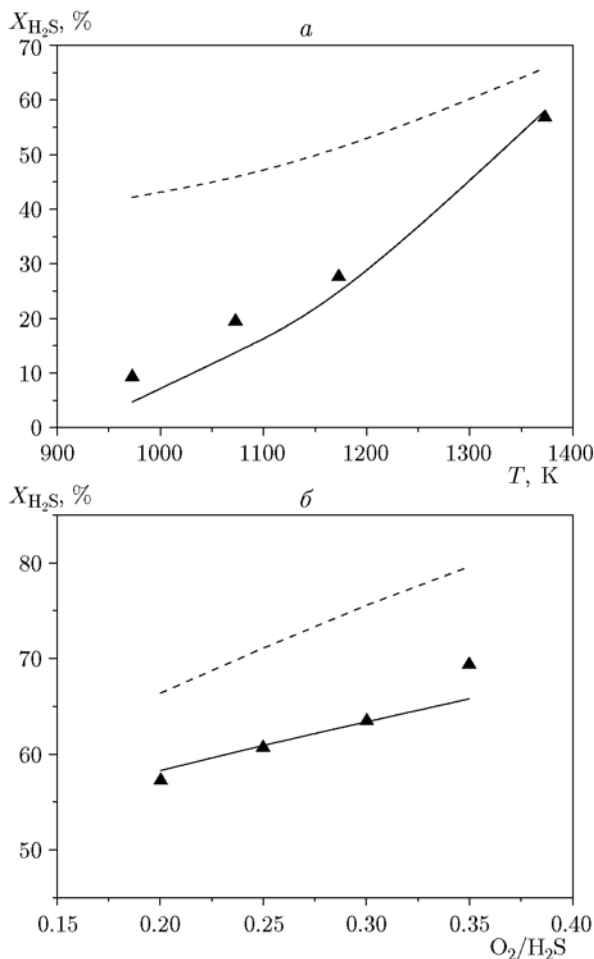


Рис. 4. Степень конверсии H_2S в зависимости от температуры в смеси H_2S — O_2 — N_2 (10 % H_2S , $O_2/N_2 = 0.2$) (а) и от количества кислорода O_2/H_2S в смеси H_2S — O_2 — N_2 (10 % H_2S) (б) при $T = 1373$ K (б), $\tau_r = 150$ мс: точки — эксперимент [12], сплошная линия — расчет по модели [19], штриховая линия — расчет в условиях равновесного состояния

шение между расчетной и экспериментальной концентрациями H_2 получено и в работе [15] на основе разработанной авторами модели. Следует отметить, что концентрация H_2 проходит через максимум, который при рассматриваемых условиях достигается в самом конце изотермической зоны реактора. Поэтому расхождение эксперимента и расчета по концентрации H_2 может быть связано с более резким уменьшением температуры в охлаждаемой зоне реактора, чем доложено в [15], и, как следствие, с «замораживанием» состава продуктов окисления при их быстром охлаждении в этой зоне. Расчет, проведенный при условии более резкого

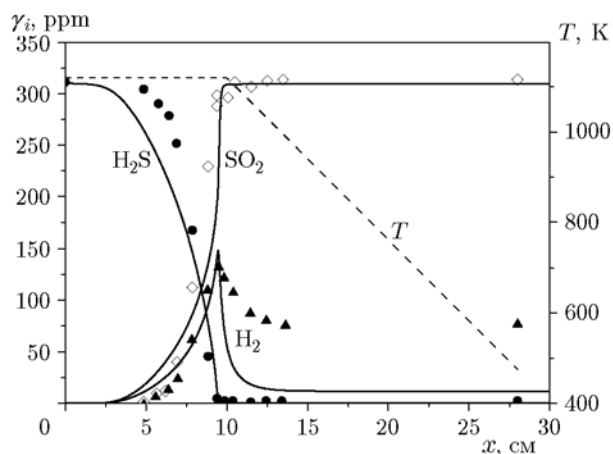


Рис. 5. Изменение концентраций компонентов смеси, содержащей 310 ppm H_2S и 600 ppm O_2 , в среде N_2 вдоль проточного реактора при $T = 1120$ К и $p = 1.05$ бар:

точки — эксперимент [15], сплошные линии — расчет по модели [19], штриховая линия — профиль температуры вдоль реактора, взятый из [15]

уменьшения температуры в охлаждаемой зоне реактора, подтвердил это предположение. Так, при изменении температуры от 1120 до 470 К на длине 1 см концентрация H_2 в продуктах окисления увеличивается в 4.5 раза по сравнению с расчетом, представленным на рис. 5.

Изменение концентраций компонентов смеси H_2S — O_2 — N_2 разного состава на выходе из изотермической зоны проточного реактора ($l = 10$ см) в зависимости от температуры в реакторе представлено на рис. 6. Видно, что расчет хорошо воспроизводит эксперимент [15]. При этом модель [19] правильно описывает не только значение температуры, при которой достигается максимальная концентрация H_2 , но и эту концентрацию для всех рассматриваемых составов. Возможная причина отличия расчета от эксперимента по концентрации H_2 при высоких температурах высказана выше. Расчет также предсказывает немного более высокую степень конверсии H_2S при низкой температуре ($T \approx 1000$ К) и высокой концентрации H_2S (325 и 600 ppm), чем наблюдалось в эксперименте.

Таким образом, как показало проведенное тестирование, механизм [19] может быть использован для анализа конверсии сероводорода в водород при его пиролизе и частичном окислении.

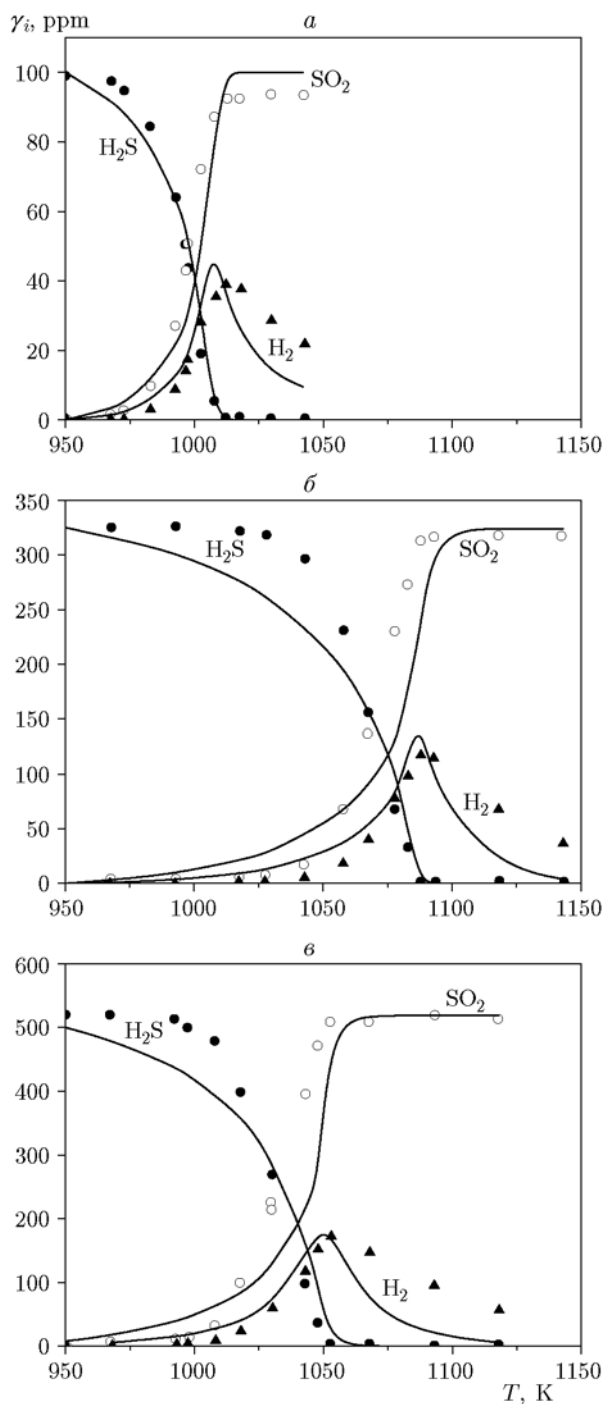


Рис. 6. Концентрации компонентов на выходе из изотермической зоны проточного реактора ($l = 10$ см) при различных температурах и $p = 1.05$ бар:

исходные концентрации компонентов в среде N_2 : а — $[\text{H}_2\text{S}] = 100$ ppm, $[\text{O}_2] = 1000$ ppm; б — $[\text{H}_2\text{S}] = 325$ ppm, $[\text{O}_2] = 600$ ppm; в — $[\text{H}_2\text{S}] = 520$ ppm, $[\text{O}_2] = 1000$ ppm; точки — эксперимент [15], линии — расчет по модели [19]

2. ПИРОЛИЗ H_2S

Численный анализ конверсии сероводорода в водород проведен в адиабатическом проточном реакторе длиной 1 м при $p = 1$ атм и начальной скорости потока $u_0 = 1$ м/с, что соответствует времени пребывания газа в реакторе $\tau_r \approx 1$ с.

На рис. 7 представлены равновесные значения температуры T^e и молярных долей водорода $\gamma_{\text{H}_2}^e$ в продуктах пиролиза H_2S в адиабатическом реакторе с постоянным давлением, а также на выходе из проточного реактора — T^{exit} и $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$. Видно, что рост начальной температуры приводит к увеличению равновесного значения $\gamma_{\text{H}_2}^e$. Однако даже при $T_0 = 1600$ К молярная доля H_2 невелика — лишь 17 %. В проточном реакторе равновесная концентрация H_2 достигается при $T_0 > 1200$ К, а при более низкой начальной температуре значения $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$ оказываются ниже $\gamma_{\text{H}_2}^e$. Поскольку пиролиз H_2S является эндотермическим процессом, температура газа при пиролизе понижается. Это приводит к уменьшению скоростей реакций и замедлению самого процесса пиролиза. В результате при достаточно низкой начальной температуре ($T_0 \leq 1200$ К) химическое равновесие в проточном реакторе длиной 1 м не успевает установиться, а температура на выходе из реактора остается выше равновесного значения.

Рис. 8,а демонстрирует, как крайне медленно развивается процесс при $T_0 = 1000$ К.

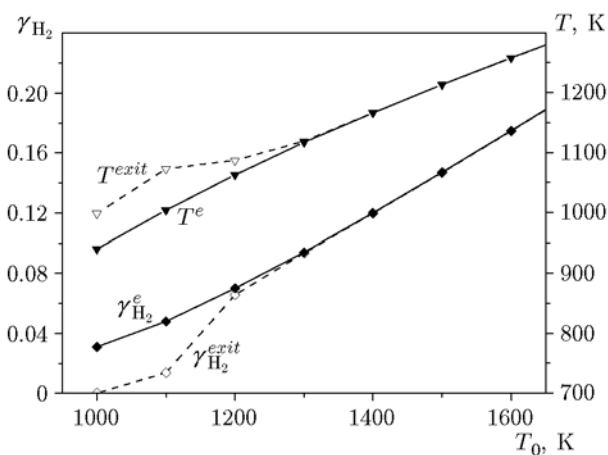


Рис. 7. Молярная доля водорода и температура продуктов пиролиза H_2S , рассчитанные в условиях равновесного состояния (сплошные линии) и на выходе из проточного реактора (штриховые линии), в зависимости от начальной температуры

Молярная доля H_2 на выходе из реактора достигает лишь значения $\approx 10^{-4}$. При $T_0 = 1400$ К (см. рис. 8,б) процесс протекает намного интенсивнее и равновесие успевает установиться в пределах реактора. Однако степень конверсии H_2S остается очень низкой. В составе продуктов пиролиза в основном содержится H_2S (82 %), а также H_2 (12 %) и S_2 (5.7 %). Концентрации остальных компонентов существенно меньше (более чем на порядок). Сера формируется не только в виде компонента S_2 , но и в виде более крупных частиц S_3 , S_4 и т. д., но их концентрации невелики. В рассматриваемом диапазоне температур эти компоненты находятся в газовой фазе. Для выделения серы в жидкой фазе необходимо охлаждение продуктов пиролиза до температуры ≈ 450 К [30].

Низкая степень конверсии H_2S обусловлена понижением температуры смеси при пиро-

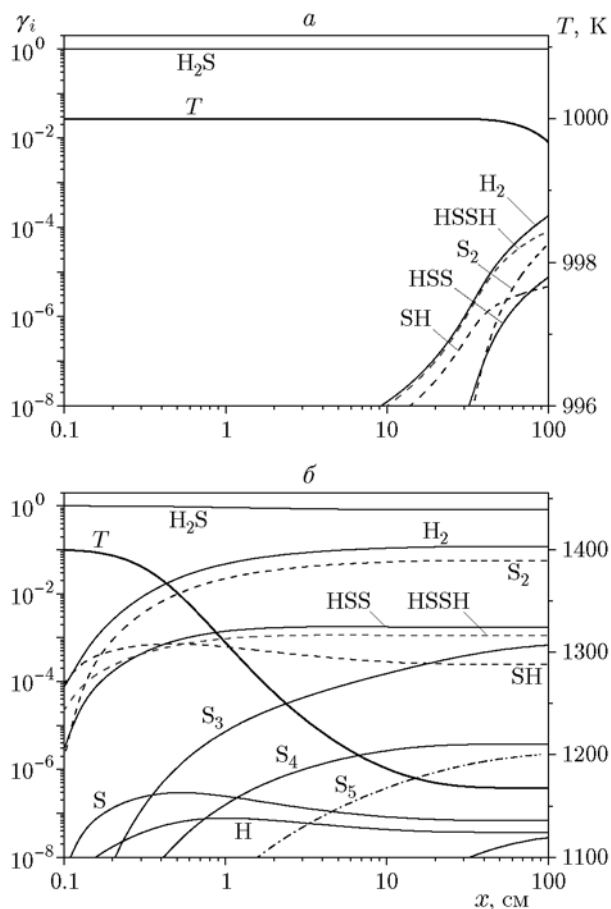
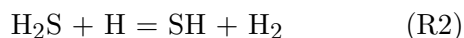


Рис. 8. Изменение температуры и молярных долей основных компонентов вдоль проточного реактора при пиролизе H_2S при $T_0 = 1000$ (а) и 1400 К (б)

лизе H_2S в адиабатических условиях. Например, при $T_0 = 1400$ К температура смеси понижается на 230 К. Для увеличения степени конверсии сероводорода необходимо поддерживать достаточно высокую температуру газа, т. е. постоянно подводить дополнительную энергию. Так, при пиролизе в изотермическом проточном реакторе [5] при $T = 1423$ К и $\tau_r \approx 1$ с экспериментально получена степень конверсии H_2S около 68 %. В то же время при более низкой температуре $T < 1223$ К она не превышала 6 %. Отметим, что модель [19] с хорошей точностью воспроизводит данные [5] (см. сравнение с экспериментом в [19]).

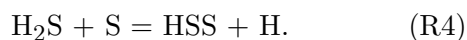
Основным источником H_2 при пиролизе H_2S является реакция



(рис. 9). При этом процесс инициируется медленной реакцией диссоциации



а взаимодействие атомарной серы с H_2S дает атом H непосредственно в реакции



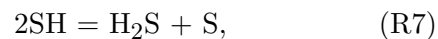
Образовавшийся в реакции (R2) радикал SH , реагируя с H_2S :



также образует атом H и молекулу HSSH , диссоциация которой



формирует уже два радикала SH . Кроме того, взаимодействие двух радикалов SH дополнительно приводит к образованию атомов H и S :



Необходимо отметить, что реакции (R3)–(R6) являются эндотермическими, поэтому система постоянно нуждается в поступлении энергии. Необходимость подвода большого количества энергии для получения высокой степени конверсии H_2S при его пиролизе без использования катализаторов делает этот процесс малоэффективным.

3. ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ H_2S —ВОЗДУХ

Добавка к H_2S небольшого количества воздуха приводит к выделению энергии при окислении H_2S и к увеличению температуры смеси. Это должно ускорить процесс и увеличить степень конверсии H_2S . Термодинамический расчет показывает (рис. 10, а), что добавка кислорода может существенно увеличить выход H_2 по сравнению с пиролизом при одинаковой начальной температуре. Причем при каждом значении T_0 существует оптимальное значение коэффициента избытка топлива ϕ , при котором достигается максимальное значение $\gamma_{\text{H}_2}^e$. Чем больше T_0 , тем при большем значении ϕ реализуется $(\gamma_{\text{H}_2}^e)_{\text{max}}$: при $T_0 = 800, 1000, 1200$ и 1400 К это происходит при $\phi = 6, 7, 9$ и 10 соответственно. Кроме того, с увеличением T_0 растет и абсолютное значение $(\gamma_{\text{H}_2}^e)_{\text{max}}$: при $T_0 = 800, 1000, 1200$ и 1400 К $(\gamma_{\text{H}_2}^e)_{\text{max}} = 0.09, 0.12, 0.15$ и 0.19 , т. е. можно ожидать большего выхода H_2 , чем при пиролизе: $0.01, 0.03, 0.07$ и 0.12 (см. рис. 10, а).

В случае окисления богатой смеси H_2S —воздух в проточном реакторе существует такое значение ϕ_b , что при $\phi \leq \phi_b$ молярная доля H_2 на выходе из реактора равна равновесному значению: $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}} = \gamma_{\text{H}_2}^e$ (см. рис. 10, а), а при $\phi > \phi_b$ равновесие в смеси не достигается в пределах реактора и на выходе из реактора $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}} > \gamma_{\text{H}_2}^e$. Значение ϕ_b тем больше, чем больше T_0 . Значения $(\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}})_{\text{max}}$ при $T_0 = 800$

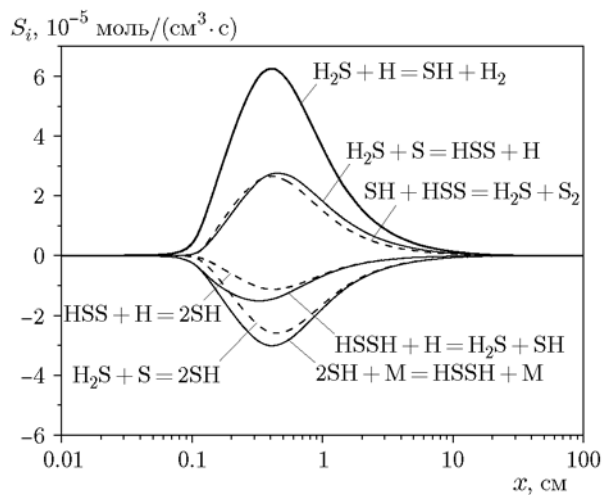


Рис. 9. Изменение скоростей основных реакций при пиролизе H_2S в проточном реакторе при $T_0 = 1400$ К

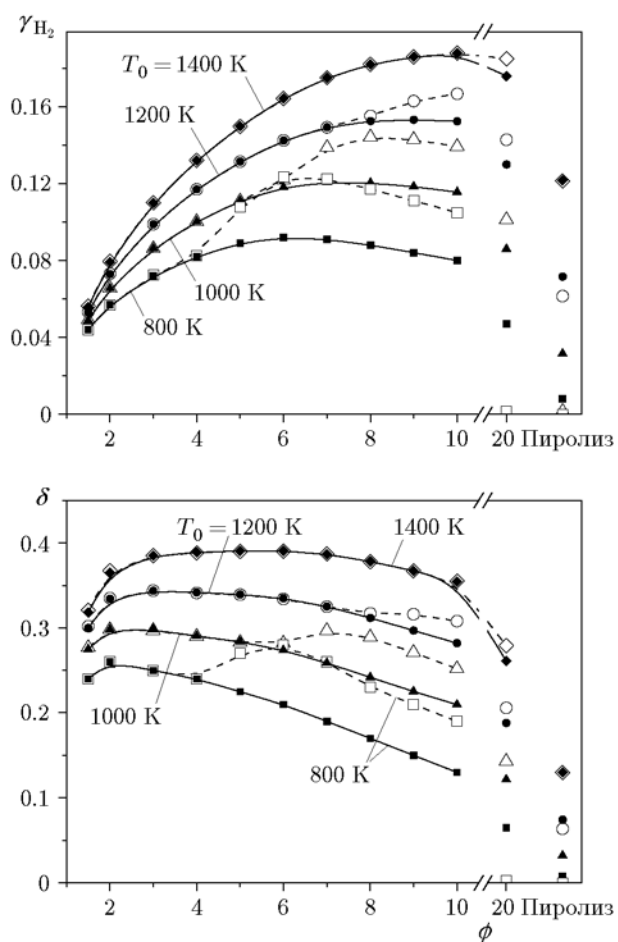


Рис. 10. Молярная доля водорода (а) и его относительный выход (б) в зависимости от коэффициента избытка топлива при окислении богатых смесей H_2S —воздух и пиролизе, рассчитанные в условиях равновесного состояния (темные точки и сплошные линии) и на выходе из проточного реактора длиной $L = 1$ м (светлые точки и штриховые линии), при различных значениях начальной температуры

и 1000 К равны соответственно 0.12 (при $\phi = 6 \div 7$) и 0.14 (при $\phi = 8 \div 9$), что больше соответствующих максимально возможных равновесных значений $(\gamma_{\text{H}_2}^e)_{\text{max}} = 0.09$ и 0.12. Следует отметить, что при пиролизе, наоборот, $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}} < \gamma_{\text{H}_2}^e$ при $T_0 = 800 \div 1200$ К (см. рис. 7 и 10, а).

При анализе эффективности получения H_2 при конверсии H_2S удобно использовать параметр, характеризующий относительное количество H_2 , полученного из H_2S :

$$\delta = n_{\text{H}_2}^{\text{exit}} / n_{\text{H}_2\text{S}}^0,$$

где $n_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$ — число молей H_2 в продуктах кон-

версии, $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ — число молей H_2S в исходной смеси. При расчете в проточном реакторе $n_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$ обозначает молярный расход H_2 через выходное сечение проточного реактора, а $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ — молярный расход H_2S через его входное сечение. Зависимости $\delta(\phi)$, полученные при различных значениях T_0 как в условиях равновесного состояния, так и на выходе из проточного реактора, представлены на рис. 10, б. Видно, что максимальное равновесное значение δ наблюдается при $\phi = 2$ для $T_0 = 800$ и 1000 К, при $\phi = 3$ для $T_0 = 1200$ К и при $\phi = 6$ для $T_0 = 1400$ К. Величина δ на выходе из проточного реактора соответствует равновесному значению лишь при $\phi \leq \phi_b$, а для смеси с $\phi > \phi_b$ она выше равновесного значения, как это наблюдалось и для молярной доли H_2 (см. рис. 10, а). При низкой начальной температуре параметр δ имеет второй максимум, который по сравнению с равновесным расчетом реализуется для более богатой смеси: $\phi = 6$ при $T_0 = 800$ К и $\phi = 7$ при $T_0 = 1000$ К. Значения δ при этих ϕ составляют 0.28 и 0.3 соответственно.

Рассмотрим причины более высокой концентрации H_2 на выходе из проточного реактора $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$ по сравнению с равновесным значением $\gamma_{\text{H}_2}^e$. Анализ проведем для смеси H_2S —воздух с $\phi = 8$ и $T_0 = 1000$ К. При этих значениях ϕ и T_0 реализуется наибольшая концентрация H_2 на выходе из проточного реактора ($(\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}})_{\text{max}}$), а также наблюдается максимальная разница между $\gamma_{\text{H}_2}^{\text{exit}}$ и $\gamma_{\text{H}_2}^e$. На рис. 11, а представлено изменение молярных долей основных компонентов вдоль проточного реактора при этих условиях. Видно, что смесь воспламеняется на расстоянии $x \approx 2$ см. Температура газа повышается до 1530 К. В этот момент кислород полностью расходуется, концентрация H_2S уменьшается и образуются в основном H_2 , S_2 , H_2O и в меньшем количестве SO_2 . Отметим, что в такой обогащенной топливом смеси ($\phi = 8$) при достаточно низкой начальной температуре относительный выход H_2 (δ) не превышает 0.3 (рис. 10, б). Молярная доля H_2 достигает максимального значения вскоре после воспламенения и при $x = 3 \div 10$ см меняется слабо. Далее параметры смеси медленно выходят на равновесные значения, что сопровождается при $x > 10$ см уменьшением молярных долей H_2 , H_2S и SO_2 и ростом концентраций S_2 и H_2O . Кислород из SO_2 через цепочку медленных реакций в итоге связывается с водородом с образованием H_2O , в результате чего молярная доля H_2 уменьшает-

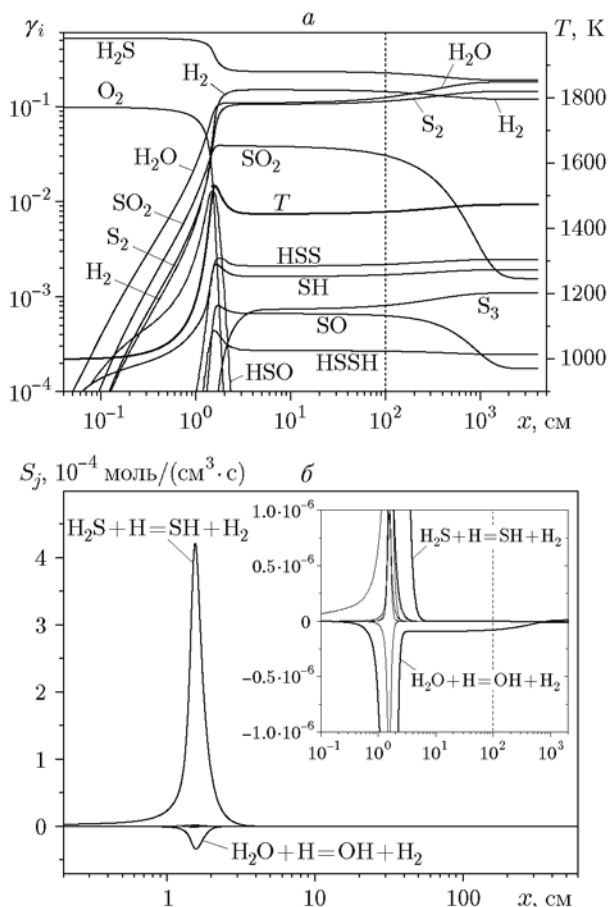


Рис. 11. Изменение молярных долей основных компонентов и температуры (а), а также скоростей основных реакций образования (разрушения) H_2 (б) вдоль реактора в смеси H_2S —воздух при $\phi = 8$ и $T_0 = 1000$ К

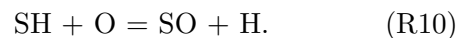
ся. Расчеты показали, что при рассматриваемых условиях равновесие достигается лишь на расстоянии ≈ 30 м от входа в реактор. Поэтому если газ после выхода из реактора быстро охладить, например, при его расширении, то при определенных параметрах смеси можно получить более высокий выход H_2 , чем в случае достижения системой равновесного состояния. Однако при этом в смеси будет присутствовать значительно большее (при рассматриваемых условиях в 30 раз) количество SO_2 , чем в равновесном состоянии. Но даже в этом случае относительный выход SO_2 (отношение массы SO_2 в продуктах к массе израсходованного H_2S) при конверсии сероводорода в случае $\phi = 8$ значительно ниже (в 16 раз), чем при простом сжигании H_2S . В настоящее время разработаны разнообразные методы очистки ды-

мовых газов от оксида серы [31, 32]. Целесообразность применения этих методов для очистки продуктов конверсии от SO_2 в случае превышения допустимых концентраций или проведения более полной конверсии (с меньшим выходом не только SO_2 , но и H_2) должна оцениваться применительно к конкретной установке.

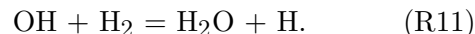
Анализ скоростей реакций образования молекул H_2 в смеси H_2S —воздух показал, что основным каналом образования H_2 является реакция (R2), как это было и при пиролизе. Эта реакция имеет максимальную скорость в момент воспламенения, т. е. при $x \approx 2$ см (см. рис. 11, б). Источником атомов H при воспламенении смеси H_2S —воздух с $\phi = 8$ являются те же реакции (R4), (R5) и (R8), что и при пиролизе H_2S . Следует отметить, что при $\phi = 2 \div 3$ основной вклад в образование атомов H вносит реакция



а при $\phi = 2$ также реакция с участием атомарного кислорода



Уменьшение концентрации H_2 после воспламенения происходит главным образом в реакции



В этой реакции H_2 потребляется вплоть до момента достижения системой равновесия, в то же время его наработка в реакции (R2) прекращается (см. врезку на рис. 11, б). Этим и объясняется то, что величины $\gamma_{H_2}^{exit}$ и δ на выходе из проточного реактора длиной 1 м оказываются выше соответствующих равновесных значений.

Медленный процесс достижения богатой смесью H_2S —воздух равновесия после ее воспламенения является также причиной того, что на выходе из проточного реактора конечной длины зависимость молярной доли H_2 от ϕ имеет точку перегиба при $\phi \sim \phi_b$, а относительный выход водорода δ имеет второй максимум (см. рис. 10). Эти особенности наиболее четко выражены при низкой начальной температуре $T_0 = 800 \div 1000$ К. Концентрация H_2 на выходе из реактора ($x = 1$ м) зависит от двух факторов: концентрации H_2 сразу после воспламенения и скорости уменьшения концентрации H_2 в процессе выхода на равновесие. Из

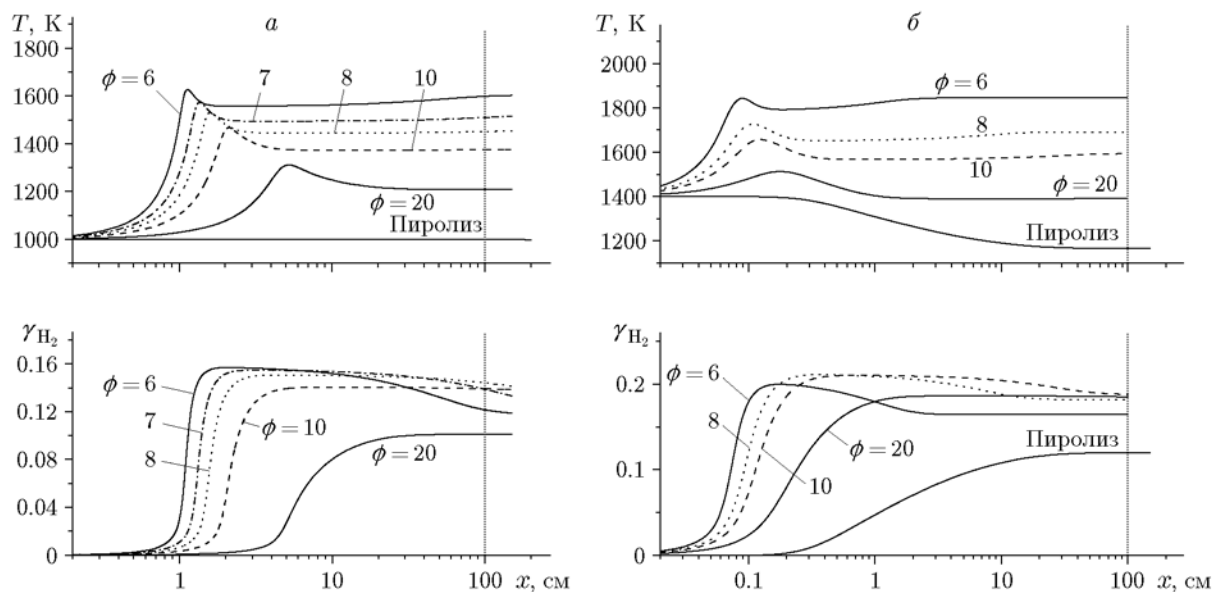


Рис. 12. Изменение температуры и молярной доли H_2 вдоль реактора в смеси H_2S —воздух при $T_0 = 1000$ (а) и 1400 К (б) и различных значениях коэффициента избытка топлива

рис. 12, а видно, что при $T_0 = 1000$ К с увеличением ϕ уменьшается максимальная концентрация H_2 , но одновременно уменьшается и температура газа после воспламенения и, следовательно, скорость реакции (R11), которая приводит к расходованию H_2 . В результате конкуренции этих процессов при изменении ϕ от 6 до 8 наблюдается увеличение $\gamma_{\text{H}_2}^{exit}$, однако с дальнейшим ростом ϕ ($\phi > 8$) уменьшение максимального значения концентрации H_2 является преобладающим фактором, что приводит к уменьшению молярной доли H_2 на выходе из реактора. В случае $\phi \rightarrow \infty$ (пиролиз) скорость реакции при $T_0 = 1000$ К чрезвычайно мала, и в пределах реактора температура не изменяется, а γ_{H_2} на выходе из реактора равна нулю.

При более высокой температуре $T_0 = 1400$ К процесс окисления H_2S протекает значительно быстрее, а температура газа после воспламенения выше (рис. 12, б). Это приводит к тому, что даже при $\phi = 10$ система достигает равновесия в пределах реактора. Лишь при очень больших значениях ϕ величина $\gamma_{\text{H}_2}^{exit}$ может быть немного больше равновесной (см. рис. 10, а).

ВЫВОДЫ

На основе детальной кинетической модели, описывающей с разумной точностью большой набор экспериментальных данных, выпол-

нен численный анализ пиролиза H_2S и его частичного окисления в воздухе. Показано, что при пиролизе H_2S в проточном реакторе конечной длины при разумных температурах на входе в реактор ($T_0 \leq 1400$ К) реализуется весьма небольшой выход H_2 . Например, при $T_0 = 1200$ К и времени пребывания в реакторе ≈ 1 с молярная доля H_2 в продуктах пиролиза не превышает 6.5 %, а при $T_0 = 1000$ К конверсия H_2S практически не происходит. Таким образом, термический пиролиз H_2S (без применения катализаторов) является малоэффективным процессом получения водорода, требующим к тому же больших затрат энергии.

Добавка небольшого количества воздуха к H_2S позволяет существенно увеличить (в несколько раз) как абсолютный, так и относительный выход H_2 . Например, при $T_0 = 1200$ К относительный выход H_2 в реакторе длиной 1 м увеличивается по сравнению с пиролизом в пять раз. И даже при $T_0 = 800$ К можно осуществить конверсию H_2S в H_2 с относительным выходом водорода 0.28 при $\phi = 6$. При этом для каждой начальной температуры смеси H_2S —воздух существует свое оптимальное значение коэффициента избытка топлива ϕ , обеспечивающее максимальный выход H_2 . Увеличение относительного выхода H_2 по сравнению с пиролизом обусловлено выделением энергии и образованием активных атомов и радикалов в процессе частичного окисления

H₂S, ускоряющих его конверсию.

Процесс частичного окисления H₂S, особенно при больших значениях ϕ и не очень высоких температурах $T_0 = 800 \div 1200$ К, имеет существенно неравновесный характер даже после воспламенения смеси. В результате этого при определенных параметрах смеси концентрация H₂ на выходе из реактора конечной длины может быть выше своего равновесного значения. Анализ показал, что это происходит из-за конкуренции двух факторов: концентрации H₂ сразу после воспламенения богатой смеси и скорости преобразования H₂ в H₂O в процессе выхода системы на равновесие. Так, при $T_0 = 800$ К и $\phi = 6 \div 10$ относительный выход H₂ в проточном реакторе может превышать равновесное значение на 30 \div 40 %. Таким образом, если газ после выхода из реактора быстро охладить, т. е. «заморозить» его состав, то можно получить более высокий выход H₂, чем предсказывает равновесный расчет.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Khudenko B. M., Gitman G. M., Wechsler E. P.** Oxygen based Claus process for recovery of sulfur from H₂S gases // *J. Environ. Eng.* — 1993. — V. 119, N 6. — P. 1233–1251.
2. **Sassi M., Gupta A. K.** Sulfur recovery from acid gas using the Claus process and high temperature air combustion (HiTAC) technology // *Am. J. Environ. Sci.* — 2008. — V. 4, N 5. — P. 502–511.
3. **Zhang X., Tang Y., Qu S., Da J., Hao Z.** H₂S-selective catalytic oxidation: catalysts and processes // *ACS Catal.* — 2015. — V. 5, N 2. — P. 1053–1057.
4. **Adesina A. A., Meeyoo V., Foulds G.** Thermolysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 1995. — V. 20. — P. 777–783.
5. **Hawboldt K. A., Monnery W. D., Svrcek W. Y.** New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and reassociation // *Chem. Eng. Sci.* — 2000. — V. 55, N 3. — P. 957–966.
6. **Sendt K., Jazbec M., Haynes B. S.** Chemical kinetic modeling of the H/S system: H₂S thermolysis and H₂ sulfidation // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 2439–2446.
7. **Binoist M., Monnet F., Clark P. D., Dowl- ing N. I., Huang M., et al.** Kinetic study of the pyrolysis of H₂S // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2003. — V. 42. — P. 3943–3951.
8. **Cerru F. G., Kronenburg A., Lindstedt R. P.** Systematically reduced chemical mechanisms for sulfur oxidation and pyrolysis // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 146, N 3. — P. 432–455.
9. **Cong T. Yu., Raj A., Chanaphet J., Mohammed S., Ibrahim S., Shoaibi A. A.** A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H₂S) thermolysis and oxidation // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2016. — V. 41. — P. 6662–6675.
10. **Cox B. G., Clarke P. F., Pruden B. B.** Economics of thermal dissociation of H₂S to produce hydrogen // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 1998. — V. 23, N 7. — P. 531–544.
11. **Guldal N. O., Figen H. E., Baykara S. Z.** New catalysts for hydrogen production from H₂S: Preliminary results // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2015. — V. 40. — P. 7452–7458.
12. **Palma V., Vaiano V., Barba D., Colozzi M., Palo E., Barbato L., et al.** H₂ production by thermal decomposition of H₂S in the presence of oxygen // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2015. — V. 40. — P. 106–113.
13. **Leeds University, Sulphur Mechanism Extension to the Leeds Methane Mechanism, May 2002.** — Available at: <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>.
14. **Cerru F. G., Kronenburg A., Lindstedt R. P.** Systematically reduced chemical mechanisms for sulphur oxidation and pyrolysis // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 146. — P. 437–455.
15. **Zhou C., Sendt K., Haynes B. S.** Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 1. — P. 625–632.
16. **Mathieu O., Deguillaume F., Petersen E. L.** Effects of H₂S addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves: Experiments and modeling // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161. — P. 23–36.
17. **Bongartz D., Ghoniem A. F.** Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162. — P. 544–553.
18. **Starik A. M., Savelieva V. A., Sharipov A. S., Titova N. S.** Enhancement of hydrogen sulfide oxidation via excitation of oxygen molecules to the singlet delta state // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 170. — P. 124–134.
19. **Savelieva V. A., Titova N. S., Starik A. M.** Modeling study of hydrogen production via partial oxidation of H₂S—H₂O blend // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2017. — V. 42, N 16. — P. 10854–10866.
20. **Frenklach M., Lee J. H., White J. N., Gardiner W. C., Jr.** Oxidation of hydrogen sulfide // *Combust. Flame.* — 1981. — V. 41. — P. 1–16.
21. **Chamberlin D. S., Clarke D. R.** Flame speed of hydrogen sulfide // *Ind. Eng. Chem.* — 1928. — V. 20. — P. 1016–1019.
22. **Cohen L.** // *Fuel.* — 1955. — V. 34. — P. S119–S122.

23. **Gibbs G. J., Calcote H. F.** Effect of molecular structure on burning velocity // *J. Chem. Eng. Data.* — 1959. — V. 4, N 3. — P. 226–237.
24. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., et al.** CHEMKIN Release 4.0, Reaction Design. — Inc., San Diego, CA, 2004.
25. **Mathieu O., Mulvihill C., Petersen E. L.** Shock-tube water time-histories and ignition delay time measurements for H₂S near atmospheric pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2016. — V. 36, N 3. — P. 4019–4027.
26. **Безгин Л. В., Копченков В. И., Титова Н. С., Старик А. М.** Численный анализ горения водородно-воздушной смеси в модельной камере сгорания перспективных воздушно-реактивных двигателей при активации молекул O₂ резонансным лазерным излучением // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 3–17.
27. **Kozlov V. E., Chechet I. V., Matveev S. G., Titova N. S., Starik A. M.** Modeling study of combustion and pollutant formation in HCCI engine operating on hydrogen rich fuel blends // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2016. — V. 41, N 5. — P. 3689–3700.
28. **Levy A., Merryman E. L.** The microstructure of hydrogen sulphide flames // *Combust. Flame.* — 1965. — V. 9, N 3. — P. 229–240.
29. **Karan K., Mehrotra A. K., Behie L. A.** On reaction kinetics for the thermal decomposition of hydrogen sulfide // *AIChE J.* — 1999. — V. 45. — P. 383–389.
30. **Gupta A. K., Ibrahim S., Al Shoaibi A.** Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2016. — V. 54. — P. 65–92.
31. **Гладкий А. В.** Современное состояние и перспективы мирового развития методов десульфуризации отходящих промышленных газов // *Промышленная и санитарная очистка газов.* — М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1990. — (Сер. ХМ-14).
32. **Сигал И. Я., Домбровская Э. И., Дупак А. С.** Методы снижения выбросов оксидов азота и серы в атмосферу электростанциями США. — Киев: Науч.-техн. союз энергетиков и электротехников Украины, 1991.

Поступила в редакцию 18/IV 2017 г.
