

Получение водорода в акустоплазменном разряде в жидкости

Н.А. Булычев^{1,2}, М.Н. Кириченко¹, А.С. Аверюшкин¹, М.А. Казарян^{1*}

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 53

²Московский авиационный институт
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

Поступила в редакцию 12.01.2018 г.

Показано, что инициируемая 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 превышает 90% (по данным газовой хроматографии). Предварительные оценки энергетического КПД с учетом теплоты сгорания водорода и исходных веществ, а также затрат электроэнергии дают значения ~60–70% в зависимости от состава исходной смеси. Проведены теоретические расчеты напряжения и тока разряда при моделировании процесса, которые согласуются с данными эксперимента.

Ключевые слова: плазма, свечение плазмы, ультразвуковая кавитация, водород; plasma, plasma irradiation, ultrasonic cavitation, hydrogen.

Введение

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

В настоящее время для получения водорода чаще всего используются паровая конверсия метана и электролиз. Метод паровой конверсии метана отличается высоким энергетическим КПД (60–80%), но требует громоздкого и дорогого оборудования и потребляет метан, который сам является топливом и ценным сырьем для химической промышленности. Электролиз воды – менее затратный метод с точки зрения капитальных вложений. Однако эффективность промышленного электролиза на сегодня почти достигла теоретической. Кроме того, этот метод значительно уступает паровой конверсии метана в скорости и энергоэффективности, а также 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, обладающая 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, так как развитая поверхность раздела плазма–жидкость приводит к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц из плазмы в жидкость. В таком разряде потенциально возможно большое количество новых химических реакций [3, 4]. Предварительные эксперименты показали, что в результате разложения жидких углеводородов в акустоплазменном разряде 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 большим количеством пузырьков, возникших в результате разрыва жидкости. Внутри этих пузырьков находится пар и газ при высокой температуре и давлении, когда идет процесс ионизации, сопровождающийся возникновением электронов. Исходя из этого можно определить наименьшее значение напряжения, при котором возможен разряд, т.е. выполняются

* Николай Алексеевич Булычев (nbulychev@mail.ru);
Марина Николаевна Кириченко (kirmari@sci.lebedev.ru);
Анатолий Сергеевич Аверюшкин (aversa@sci.lebedev.ru);
Мишик Айразатович Казарян (kazarmishik@yahoo.com).

условия, при которых в электрическом поле за время между столкновениями электрон успевает набрать энергию, превышающую соответствующее значение, необходимое для ионизации атомов, образующих жидкость (в случае воды это энергия ионизации водорода или кислорода).

Анализ газообразных продуктов реакций, происходящих в акустоплазменном разряде в жидких средах, позволил установить, что основной продукт — это водород. Поэтому была исследована возможность направленного получения водорода при разложении различных жидкостей с помощью акустоплазменного разряда. При этом измерялись ток и напряжение разряда, количество выделяющегося газа, анализировался состав газа с помощью метода газовой хроматографии, исследовались спектры свечения плазмы. Значения тока и напряжения разряда необходимы для того, чтобы вычислить количество энергии, расходуемое на разложение единицы массы исходной жидкости и 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 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, поэтому образующаяся газообразная смесь значительно обогащена водородом.

Физико-химический принцип 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 (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 также входят оксиды углерода, но их концентрация не превышает 5–6%, так как основное количество углерода при разложении органических жидкостей выделяется в виде твердого осадка — сажи [5].

Измерение количества газовой смеси, образующейся при разложении органических жидкостей, показывает, что производительность установки сильно зависит от тока разряда, а также от объема разряда, который может меняться с расстоянием между электродами в реакционной камере. В проводимых экспериментах ток разряда равен 4–8 А, напряжение разряда (в зависимости от типа жидкости) — 30–45 В; производительность использованной в экспериментах реакционной установки объемом 100 мл — 2 л водорода в минуту при использовании в качестве

сырья кислородсодержащих органических соединений. Энергетические затраты составляли ~150 Вт, расход исходной жидкости — ~20–30 мл/мин.

Выяснено, что акустоплазменный метод допускает использование исходного сырья самого низкого качества, т.е. нет необходимости проводить дорогостоящую очистку для удаления примесей. Существенными преимуществами метода являются отсутствие токсичных и трудноутилизуемых побочных продуктов синтеза, а также невысокое давление (0,2–0,3 атм), под которым газовая смесь выходит из реактора, что облегчает ее первичную транспортировку. Водородсодержащий газ может быть использован как топливо непосредственно после синтеза без проведения сепарации, поскольку, помимо водорода, содержит лишь CO_2 и пары воды.

Побочный продукт при получении водорода методом акустоплазменного разряда из органических жидкостей — углерод, который образуется в виде агломератов наночастиц различного строения и осаждается в ходе реакции на дне реакционной камеры. Анализ этих наночастиц методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показал, что они могут быть представлены углеродными волокнами, нанотрубками, пластинками и т.д. [4]. Полученные наночастицы и их агломераты можно использовать в качестве наполнителей, красителей, компонентов композиционных материалов и пр.

Заключение

Таким образом, мы показали, что акустоплазменный метод получения водорода имеет ряд преимуществ перед наиболее часто используемыми в настоящее время паровой конверсией метана и электролизом. Образование водорода подтверждено спектроскопическими исследованиями. По предварительным оценкам, энергетический КПД, рассчитанный с учетом теплоты сгорания водорода и исходных веществ, а также затрат электроэнергии, составляет 60–70% в зависимости от состава исходной смеси. Были также проведены теоретические расчеты напряжения и тока разряда при моделировании процесса; результаты согласуются с данными эксперимента. Важным преимуществом предлагаемого метода является возможность использования широкого спектра исходных веществ.

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

1. Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterov E. Laser and electric arc synthesis of nanocrystalline scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010. V. 57, N 3. P. 1377–1381.
2. Бulyчев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Кошелев К.К., Кошелева О.К., Сачков В.И., Чен С.Г. Плазменный разряд с объемным свечением в жидкой фазе под действием ультразвука // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 7. С. 39–49.

3. Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Бурханов И.С., Красовский В.И. Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2014. № 9. С. 33–39.
4. Булычев Н.А., Казарян М.А., Лепнев Л.С., Аверюшкин А.С., Морозова Е.А., Ставцев А.Ю., Чернов А.А. Влияние ультразвуковой кавитации на плазменный разряд в жидкой среде и свойства образующихся при этом наночастиц // Приборы и техн. эксперим. 2016. № 6. С. 71–76.
5. Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Averyushkin A.S., Chernov A.A., Gusev A.L. Hydrogen production by low-temperature plasma decomposition of liquids // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 20934–20938.

N.A. Bulychev, M.N. Kirichenko, A.S. Averyushkin, M.A. Kazaryan. **Production of hydrogen in acoustoplasma discharge in liquids.**

The paper shows that low-temperature plasma initiated in a liquid medium in the interelectrode discharge gap is capable of decomposing hydrogen-containing organic molecules with formation of gaseous products with the volume part of hydrogen higher than 90% (according to gas chromatography data). Tentative assessments of the energy efficiency with regard for hydrogen and feedstock combustion value and energy consumption have shown an efficiency factor of 60–70% depending on the source mixture composition. Theoretical model calculations of discharge current and voltage have been performed; the values are in a good agreement with experimental data.