

Литература

1. Новиков Г. И. К вопросу о перспективах водородной энергетики.— В сб.: Химия и химическая технология. Мн., 1980, вып. 15, с. 45—47.
2. Богомолова З. В., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Электрохимическое осаждение серы из полисульфидных растворов.— ЖПХ, 1979, т. 52, вып. 9, с. 2008.
3. Пат. 3266941 (США).
4. Пат. 1924356 (ФРГ).
5. Опаловский А. А., Федоров В. Е. Халькогениды молибдена.— Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 3, с. 427—459.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
08.07.81

УДК 621.352.6

Г. И. НОВИКОВ, А. А. МАЛЫШЕВ, А. Л. КУЗЬМЕНКО

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВИМОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Большой объем информации, относящейся к способам производства водорода из воды в замкнутых ступенчатых циклах, объясняется возросшим интересом к этому новому виду энергоносителя. Однако многообразие различных вариантов циклических процессов, описанных в литературе [1—5], можно связать с отсутствием достаточно четких разработок критериальных условий их осуществимости. Критерии, выполнение которых свидетельствует о реальности каждого из предложенных циклов разложения воды, следующие:

термодинамический; указывает на возможность осуществления процесса с позиций закона сохранения энергии;

технологический; включает энергомассопоточные и кинетические характеристики рассматриваемого процесса;

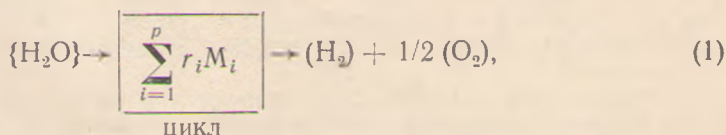
аппаратурный; выполнение его связано с поиском конструкционных материалов, разработкой оптимальных конструкций аппаратов и т. д.;

экономический; завершает стадию исследований и показывает эффективность предлагаемого процесса.

Термодинамический критерий осуществимости различных способов получения водорода из воды был подробно исследован [6—9]. Показано, что применение ступенчатых циклов приводит к значительному снижению максимальной температуры процесса по сравнению с прямым термоллизом водяного пара. Однако вопрос о влиянии числа ступеней на массопоточные и энергетические характеристики в таких циклах не обсуждался.

Данная работа является продолжением исследований в области поиска критериальных условий осуществимости замкнутых процессов разложения воды и посвящена разработке технологического критерия, суть которого заключается в корреляционной взаимосвязи энергозатрат с массовыми потоками в различных циклах получения водорода.

Циклический процесс разложения воды в общем виде может быть представлен следующим образом:



где $\sum_{i=1}^p r_i M_i$ символизирует регенеративную систему химических веществ, участвующих в ступенчатом разложении воды. В этом случае i — число реагентов, составляющих циклический процесс, M_i — молекулярная форма каждого из реагентов, r_i — стехиометрический коэффициент.

По сравнению с одноступенчатым процессом разложения воды (термолиз, электролиз) масса веществ, входящих в состав цикла в уравнении (1), будет определять балластные характеристики рассматриваемой системы. Учитывая, что в процессе регенерации исходных веществ возникают массовые потоки, число которых связано с числом ступеней цикла как нечетный ряд натуральных чисел $(2K-1)$, где K — число ступеней циклического процесса^{*}, балластные характеристики будут определяться из соотношения

$$B = \sum_{j=1}^m r_j M_j (2K_j - 1), \quad (2)$$

где j — число независимых реагентов цикла, M_j — молекулярная масса независимых реагентов, K_j — число ступеней цикла, в которых участвуют независимые реагенты.

Другой важной характеристикой являются энергетические затраты на производство водорода, определяемые как сумма эндотермических эффектов всей совокупности химических реакций в соответствующем термохимическом цикле:

$$W_{т.х} = \sum_{i=1}^k \Delta H_i^0, \quad (3)$$

где ΔH_i^0 — тепловой эффект i -й эндотермической реакции.

Используя соотношения (2) и (3) для анализа регенеративных систем, удовлетворяющих термодинамическому критерию осуществимости, найдена корреляционная взаимосвязь между возрастанием энергозатрат на производство водорода (например, 1 м^3) и величиной балласта химических реагентов в цикле (табл. 1, рисунок).

Термическое разложение воды является процессом с минимальными энергетическими ($W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{т.р.м}} = 3,57 \text{ кВт (тепл.)}/\text{м}^3$) и балластными ($B = 0,8 \text{ кг}/\text{м}^3$) характеристиками (рисунок, точка 1). В этом случае в уравнении (1) $\sum_{i=1}^p r_i M_i = 0$. Однако практическая реализация этого способа

получения водорода невозможна из-за высокой температуры. Для двухступенчатых циклических процессов (точки 2 и 3) при незначительном увеличении энергозатрат балласт химических веществ возрастает в 25—50 раз по сравнению с термолизом водяного пара, а максимальная температура таких процессов, хотя и снижается вдвое, остается достаточно высокой для практической реализации. Дальнейшее увеличение числа ступеней в цикле (точки 4—8) приводит к возрастанию энергозатрат и особенно массопотоков, что снижает эффективность процессов получения водорода предложенными способами. Практическая ценность не только четырех- и пяти-, но даже и трехступенчатых циклов весьма сомнительна из-за наличия большого балласта в таких системах.

Известным и хорошо освоенным одноступенчатым способом получения водорода является электролиз воды (и в этом случае $\sum_{i=1}^p r_i M_i = 0$). Однако энергетическая характеристика, взятая нами в качестве граничной величины (рисунок, точка 1'), достигает $W_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эл}} = 10,2 \text{ кВт (тепл.)}/\text{м}^3$, что связано с низким к. п. д. преобразования тепла в электрическую энергию (коэффициент преобразования $\sim 0,35$). Такие высокие энергозатраты за-

^{*} В каждом процессе $2K$ исходных и конечных продуктов, но при замыкании цикла первый и последний оказываются тождественными.

Энергетические и балластные характеристики термохимических ступенчатых процессов разложения воды

№ п. п.	Реакция	Независимые реагенты цикла	$\Sigma \nu_i \cdot M_i$, кг/м ³	T, К; $K_p=1$	B, кг/м ³	$W_{T.X}$, кВт/м ³
1	$\{H_2O\} \rightarrow (H_2) + 1/2 (O_2)$	H ₂ O	0,8	~5000	0,8	3,57
2	$[SnO] + \{H_2O\} \rightarrow [SnO_2] + (H_2)$ $[SnO_2] \rightarrow [SnO] + 1/2 (O_2)$	SnO, H ₂ O	6,9	~2500	20,7	3,69
3	$2 [Cs] + \{H_2O\} \rightarrow [Cs_2O] + (H_2)$ $[Cs_2O] \rightarrow 2 [Cs] + 1/2 (O_2)$	2 Cs, H ₂ O	12,8	~2100	38,4	4,01
4	$\{H_2SO_4\} \rightarrow (SO_2) + (H_2O) + 1/2(O_2)$ $(SO_2) + (I_2) + 2(H_2O) \rightarrow (H_2SO_4) + 2(HI)$ $2(HI) \rightarrow (H_2) + (I_2)$	SO ₂ , I ₂ , H ₂ O	15,9	~1100	47,8	4,14
5	$[C] + \{H_2O\} \rightarrow (CO) + (H_2)$ $(CO) + 2[Fe_3O_4] \rightarrow [C] + 3[Fe_2O_3]$	C, H ₂ O, 2Fe ₃ O ₄	22,2	~1700	66,7	5,04
6	$3 [Fe_2O_3] \rightarrow 2[Fe_3O_4] + 1/2 (O_2)$ $3 [FeCl_2] + 4 \{H_2O\} \rightarrow [Fe_3O_4] + 6 (HCl) + (H_2)$ $3 \{FeCl_3\} \rightarrow 3 [FeCl_2] + 3/2 (Cl_2)$ $[Fe_3O_4] + 6(HCl) + 3/2 (Cl_2) \rightarrow 3 \{FeCl_3\} + 3\{H_2O\} + 1/2 (O_2)$	3FeCl ₃ , H ₂ O	22,7	~1100	113,5	6,3
7	$\{H_2O\} + (Cl_2) \rightarrow 2(HCl) + 1/2 (O_2)$ $2[VCl_2] + 2(HCl) \rightarrow 2[VCl_3] + (H_2)$ $4 [VCl_3] \rightarrow 2 \{VCl_4\} + 2 [VCl_2]$ $2 \{VCl_4\} \rightarrow 2 [VCl_3] + (Cl_2)$	4VCl ₃ , H ₂ O	29,2	~1000	154,8	6,8
8	$3 \{H_2O\} + 3(Cl_2) \rightarrow 6(HCl) + 1,5 (O_2)$ $18(HCl) + 3[Fe_2O_3] \rightarrow 6(FeCl_3) + 9 (H_2O)$ $6 (FeCl_3) \rightarrow 6[FeCl_2] + 3(Cl_2)$ $6 [FeCl_2] + 8(H_2O) \rightarrow 2[Fe_3O_4] + 12 (HCl) + 2(H_2)$ $2 [Fe_3O_4] + 1/2(O_2) \rightarrow 3[Fe_2O_3]$	3/2 Fe ₂ O ₃ , 9 HCl, H ₂ O	26,4	~1000	195,0	8,1

трудняют промышленное получение водорода и поэтому электролиз воды пока не находит широкого применения.

По мнению многих исследователей, более перспективным способом получения водорода мог бы стать высокотемпературный электролиз водяного пара, характеристики которого будут определяться положением точки на линии $I-I'$, причем при приближении к точке I доля электрической энергии в общем балансе энергозатрат уменьшается.

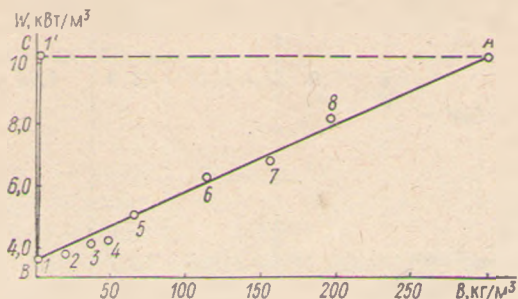
В рамках рассматриваемой модели определенный интерес представляет точка A , соответствующая условию

$$W_{T.X} = W_{H_2O}^n \quad (4)$$

и являющаяся по своему физическому смыслу пределом, за которым термохимические циклы становятся энергетически невыгодными по сравне-

нию с прямым электролизом воды. С точки зрения балластных характеристик очевидно, что с увеличением числа ступеней в цикле $\sum_{i=1}^p r_i M_i$ будет возрастать и для четырех- и пятизвенных процессов она достигнет 25—30 кг/м³ (табл. 1). Тогда, учитывая соотношение (2) и условие (4), граничное число ступеней для циклических процессов разложения воды не может превышать 6.

Таким образом, анализ диаграммы позволяет сделать следующие заключения. При уменьшении числа ступеней в термохимических циклах энергетические и балластные характеристики приближаются к соответ-

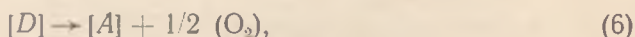
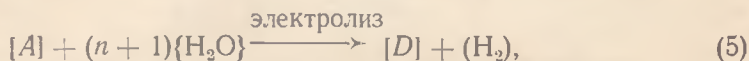


Корреляционная зависимость между энергетическими и балластными характеристиками при различных способах разложения воды: *BA* — термохимические циклы, *BC* — высокотемпературный электролиз, *CA* — низкотемпературный

ствующим характеристикам, отвечающим прямому термолу водяного пара. С этой точки зрения наиболее выгодными являются двухступенчатые процессы, однако максимальная температура остается достаточно высокой для практической реализации. Увеличение числа ступеней в термохимических циклах соответствует возрастанию как энергетических затрат на производство водорода, так и массопотоков, возникающих при регенерации исходных химических веществ, в результате чего такие процессы становятся технологически и экономически невыгодными.

Основной недостаток, присущий двухступенчатым термохимическим циклам, может быть устранен путем замены одной термохимической ступени на электрохимическую, что позволяет значительно снизить максимальную температуру процесса разложения воды.

В рамках рассматриваемой модели термоэлектрохимические циклы разложения воды можно представить в следующем виде:



где *A* и *D* — некоторые реагенты, участвующие в процессе, причем электролиз осуществляется в водном растворе вещества *A* до насыщения электролита веществом *D*. В этом случае балластные характеристики цикла (5), (6) будут определяться, согласно (3), соотношением

$$B = 3(M_A + nM_{H_2O}), \quad (7)$$

где *M_A* — молекулярная масса вещества *A*, *n* — число молей воды в электролите.

Полагая *M_A* фиксированной величиной, массопотоки в системе становятся функцией, зависящей от количества воды, присутствующей в электролите. В этой связи важной характеристикой для определения балласта в цикле становится растворимость вещества *D*. Для определенной производительности по водороду из (5) следует, что чем меньше растворимость вещества *D*, тем больше воды содержит электролит, и балласт в системе может быть весьма значительным. В случае образования хорошо растворимых веществ в электролизере балластные характеристики цикла становятся сравнимыми с одноступенчатым процессом разложения воды.

Энергетические и балластные характеристики некоторых термоэлектрохимических циклов разложения воды

№ п. п.	Реакция	$T, K;$ $K_p=1$	$\Delta\varphi^0,$ В	$W_{T,x},$ кВт/м ²	$W_{эл,x},$ кВт/м ²	$W_{T,x}^+$ $+W_{эл,x}$	$C,$ г/100 г H ₂ O	$B,$ кг/м ²
1	$[MgCO_3] \xrightarrow{T} [MgI_2] +$ $+(CO_2) + 1/2 (O_2)$ $[MgI_2] + (CO_2) + (H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow [MgCO_3] + (I_2) + (H_2)$	~2200	0,21	2,96	1,74	4,70	0,014	$8 \cdot 10^4$
2	$[Li_2CO_3] + (I_2) \xrightarrow{T} 2[LiI] + (CO_2) +$ $+ 1/2 (O_2)$ $2[LiI] + (CO_2) + (H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow [LiCO_3] + (I_2) + (H_2)$	~1800	0,24	2,86	1,99	4,85	1,24	$8 \cdot 10^2$
3	$(H_2SO_4) \xrightarrow{T} (SO_2) + (H_2O) +$ $+ 1/2 (O_2)$ $(SO_2) + 2(H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow (H_2SO_4) + (H_2)$	~1000	0,34	2,58	2,82	5,40	150	22
4	$[CaCO_3] + (Br_2) \xrightarrow{T} [CaBr_2] +$ $+(CO_2) + 1/2(O_2)$ $[CaBr_2] + (CO_2) + (H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow [CaCO_3] + (Br_2) + (H_2)$	~900	0,82	1,19	6,78	7,97	0,006	$2 \cdot 10^5$
5	$(NaIO_3) \xrightarrow{T} [NaI] + 3/2 (O_2)$ $[NaI] + 3(H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow [NaIO_3] +$ $+ 3(H_2)$	~760	1,02	0,61	8,46	9,07	9,48	94
6	$(H_2O) \xrightarrow{эл}$ $\rightarrow (H_2) + 1/2 (O_2)$	~300	1,23	0	10,2	10,2	—	0,8

Примечание. т—термолиз, эл—электролиз.

При сравнении энергетических характеристик различных термоэлектрохимических циклов необходимо учитывать термическую и электрическую составляющие в общем энергетическом балансе процесса, которые будут определяться через отношение равновесного потенциала электрохимического звена $\Delta\varphi_{эл,x}^0$ к равновесному потенциалу электролиза воды ($\Delta\varphi_{H_2O}^0 = 1,23$ В):

$$W_{H_2O} = \left(1 - \frac{\Delta\varphi_{эл,x}^0}{\Delta\varphi_{H_2O}^0} \right) W_{H_2O}^{терм} + \frac{\Delta\varphi_{эл,x}^0}{\Delta\varphi_{H_2O}^0} W_{H_2O}^{эл}, \quad (8)$$

где первое слагаемое определяет энергозатраты, идущие на термическую часть цикла, а второе — на электрохимическое звено.

Из уравнения (8) следует, что наиболее выгодными с энергетической точки зрения являются процессы с минимальными значениями $\Delta\varphi_{эл,x}^0$. Однако при этом максимальная температура для осуществления термохимического звена будет достаточно высокой для практической реализа-

ции*). Кроме того, циклические процессы с участием плохо растворимых реагентов не представляют практического интереса из-за большого балласта в системе (табл. 2, №1, 2, 4).

Более перспективными среди известных вариантов являются сернокислотный и иодид-иодатный циклы (№ 3, 5). Равновесный потенциал окисления SO_2 до 60%-ной серной кислоты составляет $\sim 0,34$ В, а балластная характеристика ~ 22 кг/м³ H_2 , что позволяет рекомендовать такой процесс для практической реализации. Недостатком сернокислотного цикла является высокая агрессивная способность двуокиси серы при температуре термоллиза серной кислоты, что затрудняет применение конструкционных материалов.

Преимущество иодид-иодатного процесса по сравнению с сернокислотным выражается в сравнительно низкой температуре термоллиза иодатов, отсутствии агрессивных сред, возможности применения известных конструкционных материалов. Вместе с тем к недостаткам этого процесса можно отнести относительно высокие значения балластных характеристик и разности потенциалов электрохимического окисления иодида кислородом воды, а также наличие твердых фаз в системе.

Выводы

1. Анализ литературы по данному вопросу показал, что вслед за большим количеством различных предложений по ступенчатым способам разложения воды наблюдается тенденция ослабления практического интереса к таким процессам.

2. Эффективность циклических процессов получения водорода определяется энергетическими и балластными характеристиками, причем при наличии потерь в системе они могут изменяться в невыгодном направлении, что приводит к неконкурентоспособности таких циклов с электрохимическим разложением воды.

3. Один из немногих перспективных циклов получения водорода — сернокислотный, энергетические и балластные характеристики которого близки к соответствующим характеристикам высокотемпературного термоллиза водяного пара.

Ступенчатые процессы с участием иодид-иодатных форм химических соединений значительно отличаются в худшую сторону по своим характеристикам от сернокислотного и, по-видимому, не смогут конкурировать с электролизом воды. Однако исследования таких процессов представляют интерес с точки зрения модельного представления о циклических методах разложения воды.

4. С учетом изложенного основные усилия в области поиска путей промышленного получения водорода должны быть направлены на прямое разложение воды (высокотемпературный электролиз, фотокаталитическое разложение воды, плазмохимия и т. д.).

Summary

Consideration is given to different methods of hydrogen production from water with reference to the correlation dependence between energy supply for its production in the cyclic processes and the mass flow characteristics that allows rapid evaluation of thermoelectrochemical cycles of water decomposition.

Литература

1. Chao R. E. Thermochemical Water Decomposition Processes.— Ind. Eng. Chem., Prod., Res. Develop., 1974, vol. 13, N 2, p. 94—101.
2. Soliman M. A., Carty R. H., Canger W. L. and Funk J. E. New Thermochemical Cycles for Hydrogen Production.— The Can. Journ. Chem. Eng., 1975, vol. 53, N 4, p. 164—169.

*) Согласно [8], равновесный потенциал в электрохимическом звене и температура осуществления термохимической стадии одного цикла находятся в линейной зависимости и антибатны.

3. Glandt E. D., Myers A. L. Hydrogen Production from Water by Means of Chemical Cycles.— *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1976, vol 15, N 1, p. 100—108.

4. Багоцкий В. С. и др. О возможных путях получения из воды водорода и кислорода для целей водородной энергетики.— *Электрохимия*, 1977, т. 1, вып. 11, с. 1611—1616.

5. Зелевич Н. Ф., Макович В. Н. Производство и применение водорода/Информационно-справочный указатель литературы.— Мн.: ИТМО АН БССР, 1978, с. 66.

6. Новиков Г. И. О критерии осуществимости термохимических циклов для разложения воды.— *Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук*, 1976, № 3, с. 38—45.

7. Новиков Г. И., Бочин В. П., Романовский М. К. Термодинамические основы процессов ступенчатого разложения воды в регенеративных химических системах.— *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика*, 1977, т. 1, № 2, с. 101—114.

8. Новиков Г. И. Карбонатно-галогенидные циклы ступенчатого разложения воды в термоэлектрохимическом режиме.— *Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук*, 1978, № 4, с. 84—89.

9. Ерошов М. Е. Оценка экономии энергоресурсов при производстве водорода из воды на основе термоэлектрохимических циклов реакций.— *Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук*, 1980, № 4, с. 53—55.

Белорусский технологический институт

им. С. М. Кирова,

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
АН БССР

Поступила в редакцию

08.07.81