

Г. И. НОВИКОВ

## О КРИТЕРИИ ОСУЩЕСТВИМОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Процесс разложения водяного пара на молекулярные водород и кислород по схеме



хорошо изучен и для него получены следующие термодинамические характеристики [1]:

$$\Delta H_{298}^0 = 57,796 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 10,592 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta C_{p,298} = 2,374 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Исходя из этих значений, энергия Гиббса процесса (1) с определенным приближением может быть вычислена по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \left[ T - 298 - 2,301 \cdot T \lg \frac{T}{298} \right]. \quad (2)$$

В табл. 1 приведены значения степени термической диссоциации водяного пара при некоторых температурах и давлениях.

Из таблицы видно, что лишь с 4000 °К, т. е. в условиях низкотемпературной плазмы, степень диссоциации воды становится приемлемой для практики. Как известно, высокая энергоемкость плазмохимического метода и трудности с закалкой равновесия ограничивают его широкое использование.

Известно, что наряду с высокотемпературным возможен и отчасти используется низкотемпературный, электрохимический путь разложения воды, характеризующийся стандартной разностью потенциалов 1,229 в.

С учетом перенапряжения водорода и кислорода при промышленных плотностях тока электрохимическое разложение воды оказывается мало экономичным по сравнению с традиционными методами промышленного получения водорода и кислорода.

Именно поэтому и возникла идея с помощью замкнутой в цикл последовательности нескольких химических реакций разделить высокий энергетический барьер, препятствующий распаду молекул воды, на ряд таких ступеней, каждая из которых была бы преодолимой при сравнительно невысоких температурах, порядка 1000 °К.

Эта идея оказалась столь заманчивой, что ее постигла судьба большинства других увлекательных идей. Еще не получив теоретического описания и экспериментальной проверки, она стала объектом популяризации.

Лишь в последнее время, главным образом в материалах 1-й Международной конференции по водородной энергетике [2—5], стали по-

для работы, посвященные поискам критерия осуществимости подобных термодинамических циклов.

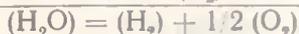
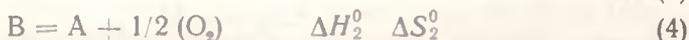
Прежде всего следует отметить, что такой критерий в своей основе должен быть термодинамическим, т. е. подобные циклы должны отвечать условию осуществимости с точки зрения первого и второго начал термодинамики, а также характеризоваться большим значением к. п. д. как энергетически и экономически целесообразные.

Таблица 1

Степень термической диссоциации  $\alpha$  водяного пара

Т, °К	$\alpha$ при общем давлении, атм			
	1	10	50	100
2000	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
3000	0,145	$7,30 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$
4000	0,543	0,318	0,204	0,164
5000	0,821	0,630	0,462	0,383
6000	0,923	0,800	0,655	0,583

В этой связи в качестве первого шага решим задачу термодинамической осуществимости цикла, состоящего из двух химических реакций:



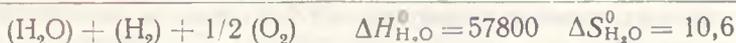
Если в уравнении (3) формы А и В представляют собой вещества конденсированные, то при условии, что  $H_2O$  и  $H_2$  газообразны, эта реакция изомолярна и должна характеризоваться близким к нулю значением  $\Delta S_1^0$ , т. е.

$$K_p = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \approx \exp_{10} \left[ -\frac{\Delta H_1^0}{4,575 \cdot T} \right].$$

Следовательно, прохождение реакции (3) на 50% (т. е.  $P_{H_2} = P_{H_2O}$ ) станет возможным при условии  $\Delta H_1^0 = 0$ , а более глубоко идущий процесс — при условии экзотермичности, т. е. при  $\Delta H_1^0 < 0$ . И в том и в другом случаях процесс (3) не может служить для получения водорода из воды за счет энергии внешнего теплового источника.

При указанных условиях процесс (4) приведенной схемы должен характеризоваться такими же или еще более «жесткими» значениями  $\Delta H_2^0$  и  $\Delta S_2^0$ , что и реакция (1), т. е. использование такого цикла никакой выгоды при разложении воды не даст.

Рассмотрим другой случай, когда вещество А в уравнении (3) остается твердым, а вещество В получается в газообразном состоянии. Этому условию должна отвечать схема



и указанные в ней приближенные значения  $\Delta S^0$ :

$$\Delta S_3^0 \approx 25 \text{ э. е.} \quad \Delta S_4^0 \approx 10,6 - 25 \approx -14 \text{ э. е.}$$

Положим, что требования практики минимально удовлетворяются при выполнении условия

$$K_3 = \frac{P_B \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \exp_{10} \left[ -\frac{\Delta H_3^0}{4,575 \cdot T} + \frac{25}{4,575} \right] = 1. \quad (7)$$

Это означает, что, например при общем давлении в 7 атм, парциальное давление водорода будет составлять около 0,4 атм. Из условия (7) следует, что

$$\Delta H_3^0 = 25 \cdot T_3. \quad (8)$$

Рассмотрим уравнение (6). Здесь фазовый состав системы определен, поскольку уже известно, что В газообразно и А — конденсированное вещество. Определено также значение  $\Delta S_4^0$ , равное — 14 э.е., что соответствует процессу, идущему с уменьшением числа газовых частиц. Такое превращение, если оно обратимо, может быть только экзотермическим и осуществимость его тем вероятнее, чем ниже температура  $T_4$ .

Положим и в этом случае, что требования практики удовлетворяются при выполнении условия

$$K_p = \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_B} = \exp_{10} \left[ \frac{\Delta H_4^0}{4,575 \cdot T} - \frac{14}{4,575} \right] = 1, \quad (9)$$

откуда

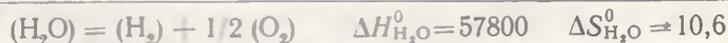
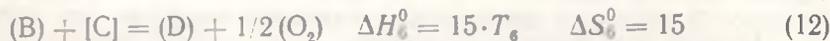
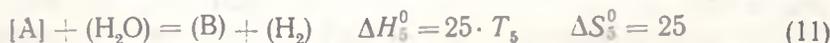
$$\Delta H_4^0 = -14 \cdot T_4.$$

Из общего баланса энергии следует, что

$$25 \cdot T_3 - 14 \cdot T_4 = 57800. \quad (10)$$

Полагая  $T_4 \approx 300$  °К (экзотермический процесс), находим  $T_3$  — температуру осуществимости реакции (5), которая получается близкой к 2500 °К.

Эта температура существенно меньше требуемой для прямой термической диссоциации воды, но еще практически нереальна. Поэтому усложним цикл, введя третье звено:



Рассуждая уже рассмотренным выше способом, получаем уравнение баланса энергии

$$57800 = 25 \cdot T_5 + 15 \cdot T_6 - 29 \cdot T_7,$$

или

$$1990 + T_7 = 0,86 \cdot T_5 + 0,52 \cdot T_6. \quad (14)$$

В этой трехступенчатой схеме процесс (13) характеризуется уменьшением числа газовых молей и потому может быть только экзотермическим, т.е. осуществимым при низких температурах. Положим, как и в первом примере, что  $T_7 \approx 300$  °К, тогда уравнение (14) примет вид

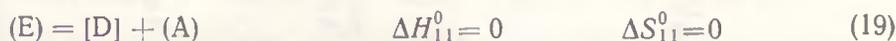
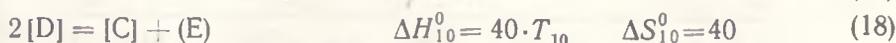
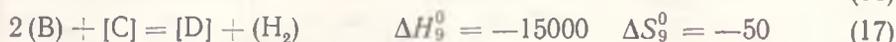
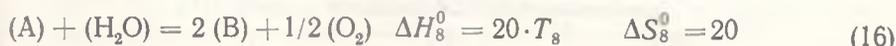
$$T_5 + 0,6 \cdot T_6 = 2660. \quad (15)$$

Из этого соотношения находим численные значения  $T_5$  и  $T_6$ , °К:

$$T_5 \quad 1200 \quad 1660 \quad 1940 \quad 2060$$

$$T_6 \quad 2400 \quad 1660 \quad 1200 \quad 1000$$

Из приведенных данных следует, что введение третьей ступени несколько снижает среднюю температуру осуществимости цикла (минимально на 500—600 °С), однако и она еще слишком высока для того, чтобы быть практически осуществимой. В этой связи рассмотрим четырехзвенный цикл



Дадим пояснение каждому звену цикла. Звено (16) представляет собой газовую систему, в которой за счет повышения температуры осуществляется термодимическое разложение 1 моля воды с выделением полумоля кислорода. Процесс идет с увеличением числа газовых частиц на полмоля, поэтому соответствует условное возрастание энтропии  $\Delta S_8^0$  на 20 э.е. При температуре  $T_8$  константа равновесия становится равной единице, откуда  $\Delta H_8^0 = 20 T_8$ .

Звено (17) представляет собой процесс, идущий с уменьшением числа частиц на 1 моль. Этому соответствует уменьшение энтропии на величину, близкую к -50 э.е. Если эта реакция химически обратима, то она должна быть экзотермичной, т.е. тем более выгодной, чем ниже температура. Допустим, что константа, равная единице, достигается при стандартной температуре 298 °К. Этому соответствует значение  $\Delta H_9^0$ , равное -15 ккал.

Третье звено (18) характеризует процесс, идущий с увеличением числа газовых частиц на 1 моль, поэтому условимся, что  $\Delta S_{10}^0 = 40$  э.е. и  $\Delta H_{10}^0 = 40 \cdot T_{10}$  кал.

И, наконец, звено (19) представляет собой реакцию, проходящую без изменения числа газовых молей. Из баланса энтропий находим

$$\Delta S_8^0 + \Delta S_9^0 + \Delta S_{10}^0 + \Delta S_{11}^0 = 10,6 \text{ э. е.}$$

Исходя из принятых значений  $\Delta H^0$  отдельных звеньев, составим уравнение теплового баланса цикла:

$$57800 = 20 \cdot T_8 - 15000 + 40 \cdot T_{10},$$

$$3640 = T_8 + 2 \cdot T_{10},$$

т.е. уравнение баланса температур первого и третьего процессов. При простейшем из условий  $T_8 = T_{10}$  получаем температуру осуществимости цикла, равную 1200 °К.

Приведенный результат показывает, что увеличение числа звеньев цикла до четырех приводит к заметному снижению температуры с 1660 °К до 1200 °К, т.е. более чем на 400 °С. Это заманчивый вывод, поскольку

1200 °К близки к условиям практической осуществимости. Однако введение четвертого звена в цикле и по крайней мере еще одного вещества должно существенно усложнить технологию.

Подобные затруднения в реализации термохимических циклов могут быть преодолены введением электрохимической ступени, т. е. путем замены термохимического цикла на термоэлектрохимический. Так, если воспользоваться уже рассмотренной выше трехступенчатой схемой (уравне-

Таблица 2

Энергия Гиббса и минимальная разность потенциалов электрохимического проведения реакции (11)

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta G_T^0, \text{ккал}$	$\Delta E, \text{в}$	$\alpha$
298	43,6	0,94	0,77
400	41,0	0,89	0,73
500	38,5	0,83	0,68
600	36,0	0,78	0,63

ния (11)—(13)) и процесс (12) провести при  $T_6 = 1000$  °К, то сопряженная с ним реакция (11) станет возможной лишь при 2000 °К. Ее тепловой эффект  $\Delta H_3^0$  можно оценить из соотношения

$$\Delta H_3^0 \approx 25 \cdot T_5 \approx 51 \text{ ккал,}$$

откуда уравнение для энергии Гиббса примет вид

$$\Delta G_3^0 = 51000 - T_5 \cdot 25.$$

С использованием последнего вычислены и приведены в табл. 2 значения разности потенциалов  $\Delta E$ , минимально необходимой для электрохимического проведения реакции (11).

Из табл. 2 видно, что электрохимическое осуществление процесса (11) даже при температуре 298 °К требует разности потенциалов на 0,29 в меньше, чем это необходимо для прямого электрохимического разложения воды.

Наряду с отмеченным достоинством, термоэлектрохимические циклы имеют один серьезный недостаток: они требуют внешнего источника электроэнергии. Одним из возможных вариантов такого источника является топливный элемент, работающий на водороде и кислороде, продуктах работы термоэлектрохимического цикла. При этом важно знать, какая часть энергии, запасенная в водороде и кислороде, должна быть возвращена на его внутренние потребности. Введем величину  $\alpha$ , представляющую собой отношение

$$\alpha = \frac{\Delta G_{T_3}^0}{\Delta G_{H_2O}^0}$$

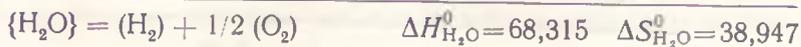
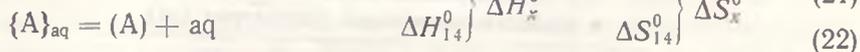
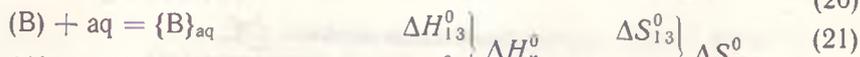
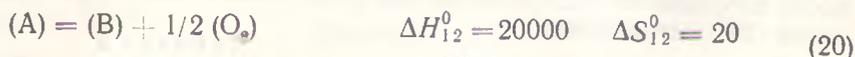
Здесь  $\Delta G_{T_3}^0$  — работа, которую может произвести водородно-кислородный топливный элемент,  $\Delta G_{H_2O}^0$  — работа разложения 1 моля воды на водород и кислород.

Значения  $\Delta G_{T_3}^0$  при условии к. п. д., равном 1, приведены в табл. 2. Значение  $\Delta G_{H_2O}^0$  при низкой температурной границе работы цикла (условно при 298 °К) равно 56,703 ккал/моль. Вычисленные при этом данные значения  $\alpha$  приведены в последнем столбце табл. 2. Из приведенных данных видно, что даже минимальная доля возврата энергии в цикл велика и приближается к 70—80%.

Это означает, что возврат энергии в цикл с помощью водородно-кислородного топливного элемента невыгоден, и необходим поиск иных путей для питания электрохимического звена.

Остановимся на характеристике циклов с электрохимическим звеном, которые частично осуществляются в водно-солевых средах.

В качестве примера рассмотрим в общем виде следующий формально двухступенчатый цикл:



Здесь эндотермическая реакция (20) идет в газовой фазе (условие, выгодное в практическом плане) с увеличением числа газовых молей. Ориентировочное значение  $\Delta S_{12}^0 \approx 20$  э.е., поскольку процесс сопровождается увеличением числа газовых частиц на полмоля.

Значение  $\Delta H_{12}^0$  выбрано равным приблизительно 20 ккал, что обеспечивает  $K_p = 1$  при 1000 °К. Эта реакция является основным преобразователем тепла в химическую энергию свободного кислорода.

Процесс (21) характеризует гидратацию продукта диссоциации В при переходе в водный раствор. Для успешного осуществления последующего электролиза раствора (23) желательна хорошая растворимость В и, следовательно, экзотермичность процесса (21), т.е. выполнение условия  $\Delta H_{13}^0 \leq 0$ .

Реакция (22) представляет собой дегидратацию исходного вещества А, которая по тем же причинам должна быть эндотермичной ( $\Delta H_{14}^0 \geq 0$ ).

Электрохимическое восстановление воды (23) должно быть эндотермическим процессом ( $\Delta H_{15}^0 \geq 0$ ), который идет с увеличением числа газовых молей, и, следовательно, с увеличением энтропии ( $\Delta S_{15}^0 \approx 25$  э.е.).

Уравнения баланса цикла

$$68,315 = 20 + \Delta H_x^0 + \Delta H_{15}^0; \quad (24)$$

$$38,947 = 45 + \Delta S_x^0, \quad (25)$$

$$48,3 - \Delta H_x^0 = \Delta H_{15}^0; \quad (26)$$

$$\Delta S_x^0 \approx -6. \quad (27)$$

Поскольку  $\Delta H_{15}^0$  по условию должна быть больше 0, то значение  $\Delta H_x^0$  (равное  $\Delta H_{13}^0 + \Delta H_{14}^0$ ) может изменяться от отрицательных значений, проходить через нуль и принимать положительные значения, но не выше 48 ккал.

Ранее отмечалось, что характеру химизма должны выполняться условия  $\Delta H_{13}^0 \leq 0$ , а  $\Delta H_{14}^0 \geq 0$ , т.е. в сумме эти величины в какой-то степени должны компенсировать друг друга. Поэтому возможна такая практическая комбинация их, когда  $\Delta H_x^0 = 0$ . В этом случае  $\Delta H_{15}^0$  равно 48,3 ккал,  $\Delta E_{298}^0$  равно  $48300 + T \cdot 6$  и  $\Delta E_{298}^0 = 1,08$  в, т.е. по величине потенциала окислительной рассматриваемый цикл не должен быть выгодным. Следовательно, если значение энергии гидратации компонентов А и В близки между собой, т.е.  $\Delta H_x^0 \approx 0$ , то цикл будет мало перспективным. При условии

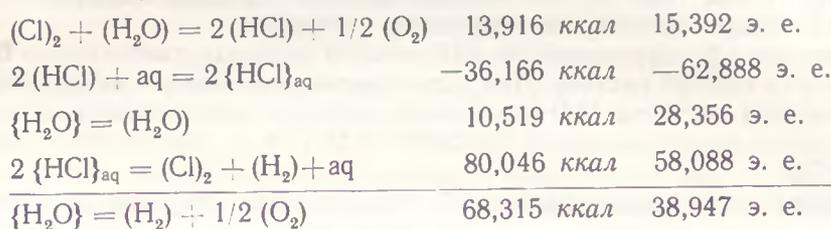
$\Delta H_x^0 < 0$ , бесперспективность цикла увеличивается. Напротив, при  $\Delta H_x^0 > 0$  это приведет к уменьшению величины  $\Delta H_{15}^0$  и тем самым к снижению значения  $\Delta E$ . В табл. 3 приведены некоторые произвольные положительные значения  $\Delta H_x^0$  и отвечающие им значения  $\Delta H_{15}^0$  и  $\Delta E$ .

Из таблицы видно, что с ростом энергии гидратации исходного вещества А и уменьшением энергии гидратации продукта диссоциации В, разность потенциалов поляризации при электрохимическом проведении процесса (23) уменьшается.

Таблица 3  
Взаимосвязь значений  $\Delta H_x^0$   
и разности потенциалов разложения (23)

$\Delta H_x^0$ , ккал	$\Delta H_{15}^0$ , ккал	$\Delta E_{23}$ , в
10	38	0,86
20	28	0,65
30	18	0,43
40	8	0,21

Рассмотрим некоторые конкретные примеры. Одним из возможных циклов такого рода мог бы быть следующий:

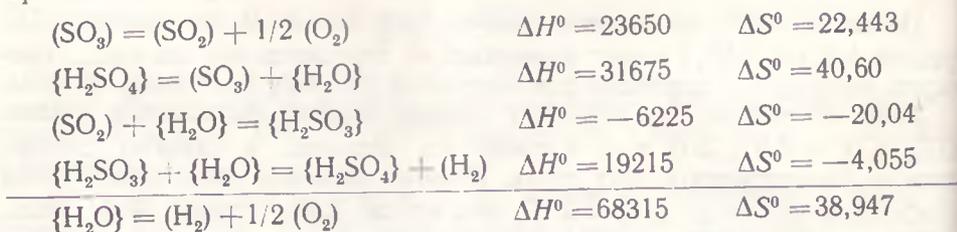


В этой схеме первая реакция эндотермична и выполняет роль преобразователя тепла.

Сумма второго и третьего процессов есть не что иное как  $\Delta H_x^0 = -25,647$  ккал и  $\Delta S_x^0 = -34,532$  э.е., т. е. отвечают самому невыгодному условию, когда энергия гидратации исходного вещества (конденсация водяного пара) существенно меньше энергии гидратации продукта реакции — хлористого водорода.

В результате потенциал поляризации электрохимического разложения соляной кислоты получается равным 1,36 в, т. е. больше аналогичной величины для воды.

В качестве другого примера рассмотрим сернокислотный термоэлектрохимический цикл



Как и в ранее рассмотренном примере, первый эндотермический процесс этого цикла служит для преобразования тепла источника. Сумма второго и третьего дает  $\Delta H_x^0 = 25,45$  ккал и  $\Delta S_x^0 = 20,56$  э.е., т. е. больше

... что отвечает условию сравнительной легкости протекания последующего процесса окисления кислородом воды сернистой кислоты до серной с выделением газообразного водорода. Именно поэтому последний процесс для электрохимического проведения требует минимальной разности потенциалов  $\Delta E_{298} = 0,44$  в, что почти в три раза меньше разности потенциалов электрохимического разложения воды.

### Выводы

1. Прямое разложение воды требует температуры 3000—4000 °С, в двухзвенном термохимическом цикле максимальная температура разложения снижается примерно до 2000 °С, в трехзвенном — до 1400 °С, в четырехзвенном — до 950 °С. Эти оценочные границы в конкретных циклах могут быть существенно иными, но общая тенденция должна сохраняться.

2. Оптимальными следует считать двух- или трехзвенные варианты. Снижение максимальной температуры этих циклов можно достичь введением электрохимического звена.

3. Лучшим для осуществления электрохимического звена с водносолевым электролитом является условие, при котором исходное вещество — окислитель характеризуется большой энергией гидратации, а продукт термической диссоциации (восстановитель) — малой энергией гидратации.

### Summary

The article deals with boundary conditions allowing the decomposition of water into hydrogen and oxygen under practically available parameters. The conditions under which the choice of the composition method and employed chemical reactions is optimal are described here.

### Литература

1. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. I. М., 1965.
2. Esteve B., Lecoanet A., Roncato J. 1-st World Hydrogen Energy Conference, 1—3 March 1976. Miami Beach, Florida Conference Proceeding, v. 1, 1976.
3. Soliman M. A., Carty R. H., Couger W. L., Funk I. E. Canad. J. of Chem. Eng., 53, 164, 1975.
4. Abraham B. M., Schreiner F. Ind. Eng. Chem., Fundam., 13, 4, 305, 1974.
5. Debeni G. Energia nucleare, 22, 3, 141, 1975.

Химический технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
29.III 1976