

ВАДАРОДНАЯ ЭНЕРГЕТЫКА

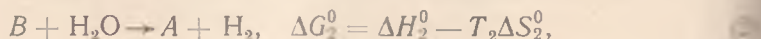
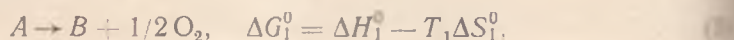
УДК 661.931 : 536.7

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

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТУПЕНЧАТЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Растущая потребность в больших количествах водорода заставляет наряду с совершенствованием известных процессов (электролиз воды, конверсия углеводородов и др.) разрабатывать принципиально новые способы его производства, основанные прежде всего на термическом разложении воды.

К перспективным методам получения водорода многие исследователи относят ступенчатые циклы [1], в которых с помощью замкнутой последовательности нескольких химических реакций возможно разделить высокий энергетический барьер, препятствующий распаду молекул воды, на ряд ступеней, осуществимых при технологически приемлемых температурах (~ 1200 К). Такие процессы, состоящие, например, из двух реакций, можно представить в общем виде:



Здесь A и B — химические соединения, участвующие в замкнутом цикле; ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия, характеризующие соответствующую реакцию.

Как отмечалось ранее [2, 3], конечным этапом термодинамического и физико-химического анализа производства водорода различными методами является определение КПД того или иного процесса. Значение КПД являются основным параметром при выборе наиболее целесообразных энерготехнологических решений для создания крупномасштабного производства водорода. В связи с решением этого важного вопроса следует отметить, что различные ступенчатые процессы разложения воды в литературе обсуждаются уже более 10 лет. Однако до настоящего времени нет единого подхода к установлению критерия, позволяющего сравнивать такие циклы с точки зрения их эффективности.

Настоящая работа завершает серию работ [2, 3] по определению критериев осуществимости регенеративных химических систем получения водорода из воды и посвящена вопросу эффективности таких процессов.

По мнению некоторых авторов, например [4], КПД ступенчатых процессов разложения воды определяется, подобно тепловой машине, отношением Карно

$$\eta_{H_2O} = (T_1 - T_2)/T_1,$$

где T_1 , T_2 — температура осуществимости наиболее высокотемпературного и наиболее низкотемпературного звеньев, К.

Такое определение КПД справедливо, строго говоря, для одноступенчатой схемы разложения воды (например, термолиз), а для процессов с числом ступеней более единицы уравнение (4) некорректно. Действительно, из (4) следует, что КПД многоступенчатого процесса будет определяться лишь максимальной и минимальной температурами цикла, в то время как каждая из его ступеней характеризуется своими параметрами, что должно отражаться в КПД всей системы.

Кроме того, циклические ступенчатые процессы разложения воды не являются тепловой машиной, так как они представляют собой не единую химико-энергетическую систему, а сумму независимых химических процессов, связанных между собой лишь условиями материального баланса.

Из термодинамического критерия [2] следует, что необходимым условием процесса разложения воды является

$$\sum_{i=1}^n \Delta G_i^0 = \Delta G_{H_2O}^0, \quad (5)$$

где ΔG_i^0 — энергия Гиббса i -й ступени; n — число ступеней в цикле.

Как известно, термодинамический КПД любого химического процесса определяется соотношением

$$\eta = \frac{\Delta G_T^0}{\Delta H_T^0}. \quad (6)$$

Отметим, что уравнение (6) не является тождественным для процесса (3), осуществляемого при температуре T_3 , и суммы процессов (1) и (2), протекающих при температурах T_1 и T_2 , отличных от T_3 . Это обусловлено известным фактом слабой зависимости энтальпии химической реакции от температуры, в то время как энергия Гиббса зависит от температуры в значительной степени. В связи с этим КПД процесса разложения воды в ступенчатом цикле будет зависеть от температуры осуществления каждого из звеньев, входящих в цикл.

Разделив обе части уравнения (5) на энтальпию образования воды $\Delta H_{H_2O}^0$, получим, согласно (6), термодинамический КПД процесса разложения воды для n -ступенчатого цикла:

$$\eta_{H_2O} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta G_i^0}{\Delta H_{H_2O}^0}. \quad (7)$$

Выражение (7) можно записать в более удобной для практических расчетов форме:

$$\eta_{H_2O} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \eta_i, \quad (8)$$

где η_i — КПД i -й ступени цикла; $\alpha_i = \Delta H_i^0 / \Delta H_{H_2O}^0$ — удельный вклад i -й ступени в общий энергобаланс цикла, причем, как следует из (5) — (7):

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1. \quad (9)$$

Таким образом, термодинамический КПД ступенчатого процесса разложения воды определяется суммой КПД его отдельных стадий, входящих в цикл со своим удельным энергетическим весом.

При практическом использовании различных видов энергии (тепловой, электрической и др.) в уравнение (8) необходимо ввести фактор β_i ,

учитывающий тепловые и энергетические потери в процессе получения водорода на каждой стадии, причем $\beta_i \leq 1$. В этом случае уравнение (8) запишется в виде

$$\eta_{H_2O} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i \eta_i. \quad (10)$$

Для термохимической стадии ступенчатого разложения воды значение η_i определяется соотношением

$$\eta_{т.х} = (T_1 - T_2)/T_1, \quad (11)$$

где T_1 и T_2 — максимальная и минимальная температуры, реализуемые на i -й термохимической стадии.

Для электрохимического звена термодинамический КПД обычно принято оценивать соотношением

$$\eta_{эл.х} = \frac{\Delta\Phi_{теор}}{\Delta\Phi_{эксп}}, \quad (12)$$

где $\Delta\Phi_{теор}$ — разность стандартных потенциалов, В; $\Delta\Phi_{эксп}$ — рабочее напряжение, В.

Исходя из изложенного, эффективность термоэлектрохимического двухступенчатого цикла разложения воды (1), (2) будем оценивать из соотношения

$$\eta_{H_2O} = \beta_1 \frac{\Delta H_{т.х}^0}{\Delta H_{H_2O}^0} \frac{T_1 - T_2}{T_1} + \beta_2 \frac{\Delta H_{эл.х}^0}{\Delta H_{H_2O}^0} \frac{\Delta\Phi_{теор}}{\Delta\Phi_{эксп}}, \quad (13)$$

где $\beta_1 = 0,7-0,9$ для термохимической стадии, $\beta_2 = 0,3-0,35$ для электрохимической.

С использованием (13) нами были рассчитаны КПД некоторых процессов получения водорода из воды, значения которых представлены в таблице.

Анализ результатов, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы: 1) КПД ступенчатого процесса разложения воды тем выше, чем большая часть всех энергетических затрат используется в цикле непосредственно в виде тепловой энергии; 2) комбинированные, в частности термоэлектрохимические, циклы могут быть конкурентоспособными с прямым электролизом воды.

Таким образом, применение уравнения (10) позволяет сравнивать различные ступенчатые процессы разложения воды с точки зрения их эффективности и может служить критерием отбора перспективных для практической реализации регенеративных систем получения водорода.

Сравнительные характеристики некоторых процессов разложения воды

Способ разложения воды	Параметры процесса								η_{H_2O}
	T_{max}, K	T_{min}, K	$\Delta\Phi_{теор}, В$	$\Delta\Phi_{эксп}, В$	$\alpha_{т.х}$	$\alpha_{эл.х}$	$\eta_{т.х}$	$\eta_{эл.х}$	
Термическое разложение	4000	300	—	—	1	0	0,9	0	0,60—0,80
Серноокислотный термоэлектрохимический процесс (60 % H_2SO_4)	1100	300	0,34	1,0	0,80	0,20	0,73	0,34	0,40—0,45
Иодид-иодатный термоэлектрохимический процесс	830	300	1,07	1,5	0,21	0,79	0,64	0,71	0,025—0,30
Электролиз	—	300	1,23	2,0	0	1	0	0,61	0,18—0,21

Summary

The efficiency evaluation model of water decomposition stage processes has been proposed. The model is determined as the net efficiency of single stages entering a cycle with their energy fractions.

Литература

1. Новиков Г. И., Бочин В. П., Романовский М. К.— Вопросы атомной науки и техники, Сер. Атомно-водородная энергетика, 1977, т. 1, № 2, с. 101—114.
2. Новиков Г. И.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук, 1976, № 3, с. 38—45.
3. Новиков Г. И., Малышев А. А., Кузьменко А. Л.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук, 1982, № 2, с. 87—93.
4. Cha o R. E.— Ind. End. Chem., Prod. Res. Develop., 1974, vol. 13, N 2, p. 94—101.

*Институт ядерной энергетики АН БССР,
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
13.10.83*