

Рис. 3. Зависимость степени конверсии α (а) и энергозатрат ε на образование молекулы окиси углерода (б) от удельного энерговклада. P = 80 ГПа, W<sub>п</sub> = 1,3 кВт, Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 ÷ 0,45 л/с, Q<sub>S</sub> = 0,2 г/с

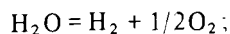
Рис. 4. Зависимость величин α (а) и ε (б) от давления: E = 4,8 Дж/см³ CO<sub>2</sub>, Q<sub>S</sub> = 0,2 г/с

Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 2 (9).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В СВЧ-РАЗРЯДЕ

А. К. Вакар, В. К. Животов, И. М. Жарский, Е. Г. Крашенинников, Г. И. Новиков, В. Д. Русанов, В. Т. Яворский

Проблемы водородной энергетики в последние годы находятся в центре внимания широкого круга специалистов. Первоочередной признается задача получения водорода из воды. Однако утвердившееся мнение о воде как единственном перспективном источнике водорода нельзя считать абсолютно правильным, так как, прежде всего, вода — это одно из самых прочных соединений, разложение ее на водород и кислород требует больших затрат энергии:



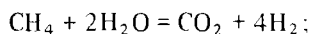
$$\Delta G_T^\circ = 241\,827 - T \cdot 44,4 \quad (T_{K=1} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = 5453\text{K})$$

и по ступеням:



Результатом этого является очень высокая температура диссоциации водяного пара. Расчет показывает, что при атмосферном давлении степень диссоциации, равная 50%, достигается лишь около 4000 К. Именно поэтому водород, получаемый из воды, принципиально не может быть дешевым.

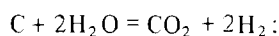
В настоящее время наиболее целесообразным считается комбинированное получение водорода из природного газа и воды путем паровой конверсии:



$$\Delta G_T^\circ = 165\,017 - T \cdot 172,17 \quad (T_{K=1} = 958 \text{ К})$$

Этот процесс осуществляется при сравнительно невысоких температурах и с хорошим выходом по водороду.

Перспективным, как известно, является паровой реформинг каменных и бурых углей:



$$\Delta G_T^\circ = 90\,165 - T \cdot 91,59 \quad (T_{K=1} = 984 \text{ К}),$$

широкомасштабное использование которого предполагается в ближайшем будущем.

Термическая диссоциация метана идет при существенно более мягких условиях, чем разложение водяного пара:



и для своего осуществления требует значительно более низкой температуры  $T_{K=1} = 1500 \text{ К}$

Ступени этого процесса характеризуются следующими энергетическими эффектами (энергия разрыва связей) в кДж:

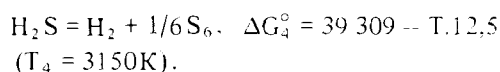
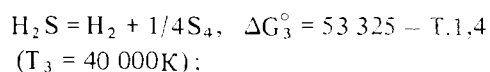
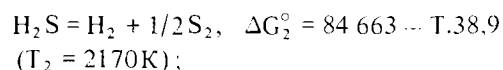


Однако природный газ для целей получения водорода сегодня и в будущем уже не может считаться экономически оправданным сырьем в связи с истощением его природных источников и связанным с этим увеличением цен. Кроме того, конверсия метана и реформинг углей связаны с образованием большого количества углекислого газа, часть которого попадает в воздушный бассейн, что само по себе нежелательно. И, наконец, запасы угля, как и других ископаемых энергоресурсов,

также истощены и нужно думать об их экономии.

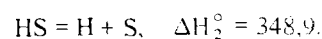
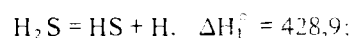
В этой связи интерес приобретает проблема разложения сероводорода, поскольку сероводород, как и природный газ, содержит слабосвязанный водород, а также серу, которая является важным сырьевым продуктом химической промышленности.

Термическая диссоциация сероводорода термодинамически характеризуется следующим образом:



Приведенные данные показывают, что, несмотря на сравнительно низкий энергетический барьер (на форму  $\text{S}_4$  – 53,1 кДж, на форму  $\text{S}_2$  – 84,5 кДж), прямое термическое разложение сероводорода затруднено из-за низких значений энтропии. По известным экспериментальным данным, термическая диссоциация сероводорода становится заметной начиная с  $400^\circ \text{ С}$  и идет практически до конца при  $1690^\circ \text{ С}$ .

Значения энергии разрыва связей в молекуле сероводорода (в кДж) следующие:

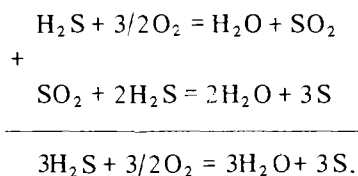


Это показывает, что энергия разрыва связей в молекуле сероводорода ниже, чем в молекуле воды, и сравнима с данными для молекулы метана. Так, в молекуле воды, средняя энергия связи равна 463,6 кДж, в молекуле метана – 414,6 кДж, в молекуле сероводорода – 389,1 кДж.

Таким образом, по всей совокупности свойств водород в сероводороде связан так же, как и в метане, т.е. слабо, и может получаться из сероводорода с теми же энергозатратами, что и из природного газа, а экономически это даже выгоднее, так как второй продукт реакции – сера дороже углерода.

К сожалению, сегодня весь сероводород, который проходит промышленную переработку, является сырьем только в отношении серы, а слабосвязанный водород при этом соединяется с кислородом, т.е. становится связанным прочно. Примером схемы передела является метод Клаусса, осно-

ванные на окислении сероводорода кислородом воздуха:



Хотя в настоящее время имеется много публикаций по осуществлению химических реакций в условиях низкотемпературной плазмы, например, [1, 2], процесс диссоциации сероводорода в электрическом разряде никем не рассматривался. Проблема разложения сероводорода важна в первую очередь в связи с возможностью получения водорода с малыми энергозатратами.

В данной работе исследование процесса диссоциации сероводорода проводилось в СВЧ-разряде умеренного давления. Экспериментальная установка выполнена на основе стандартного СВЧ-генератора "Парус". Мощность СВЧ-излучения  $\sim 2$  кВт, частота излучения 2400 МГц. Разряд зажигался в кварцевой трубе, расположенной перпендикулярно широкой стенке волновода. Использовалась основная мода излучения  $\text{H}_{01}$ .

Сероводород подавался в реактор через ротаметр РС-5, позволяющий измерять его расход. В верхней части реактора устанавливался газораспределитель, придающий тангенциальную составляющую скорости газу, поступающему в разрядную зону. Применение газораспределительного устройства позволяло стабилизировать разряд на оси реактора и осуществлять теплоизоляцию стенок трубки.

Волноводный тракт установки включал два направленных ответвителя и оканчивался водяной калориметрической нагрузкой, с помощью которых определялась мощность излучения, поглощаемая плазмой. За разрядной зоной устанавливался теплообменник с водяным охлаждением, в котором происходила конденсация серы. Газообразные продукты реакции пропускались через систему ловушек, охлаждаемых жидким азотом, в которых происходило вымораживание непродиссоциированного сероводорода. Состав газа после азотных ловушек контролировался масс-спектрометром РОМС-2, а расход водорода измерялся расходной шайбой.

Исследование диссоциации сероводорода проводилось при давлении в реакторе 100 ГПа. Средняя мощность, поглощаемая плазмой,  $W_{\text{п}} = 1,2$  кВт. Зависимости энергозатрат  $\epsilon$  на образование молекулы водорода и степени диссоциации сероводорода  $\alpha$  от удельного энерговыклада  $E = W_{\text{п}}/Q$  (здесь  $Q$  — расход сероводорода) представлены на рисунке.

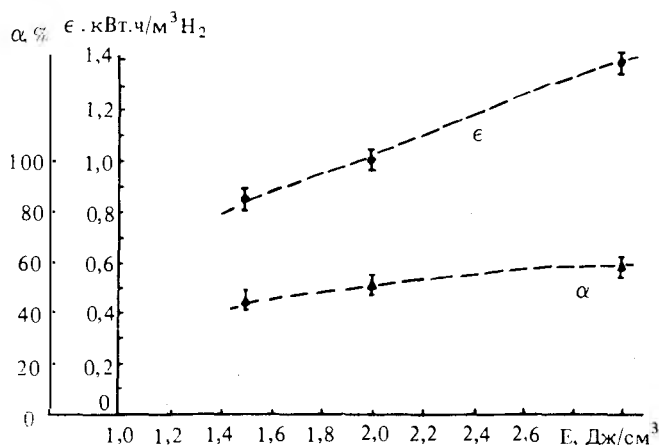
Видно, что минимальные энергозатраты на образование молекулы водорода составляют  $0,85$  кВт.ч/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  при степени диссоциации  $\alpha = 0,45$ .

Полученные значения степени диссоциации сероводорода объясняются в первую очередь способом организации разряда. Известно, что при тангенциальной подаче газа часть плазмообразующего газа проходит мимо разрядной зоны и не участвует в процессе диссоциации [3]. Это снижает степень конверсии сероводорода на выходе из реактора. Повышение степени конверсии возможно, например, при переходе к СВЧ-реакторам с бегущим разрядом [4].

В заключение отметим, что полученные энергозатраты на образование водорода значительно ниже энергозатрат при электролизе воды или при получении водорода в двухстадийном углекислотном цикле [5].

### Список литературы

1. Мак-Таггерт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. М.: Атомиздат, 1972.
2. Полак Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
3. Гойхман В.Х., Гольфраб В.М. Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1978, с. 232.
4. Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974.
5. Легасов В.А., Животов В.К., Крашенинников Е.Г. и др. Неравновесный плазмохимический процесс разложения  $\text{CO}_2$  в в.ч. и с.в.ч. разрядах. — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 66.



Зависимости энергозатрат на молекулу водорода и степени конверсии сероводорода от удельного энерговыклада