

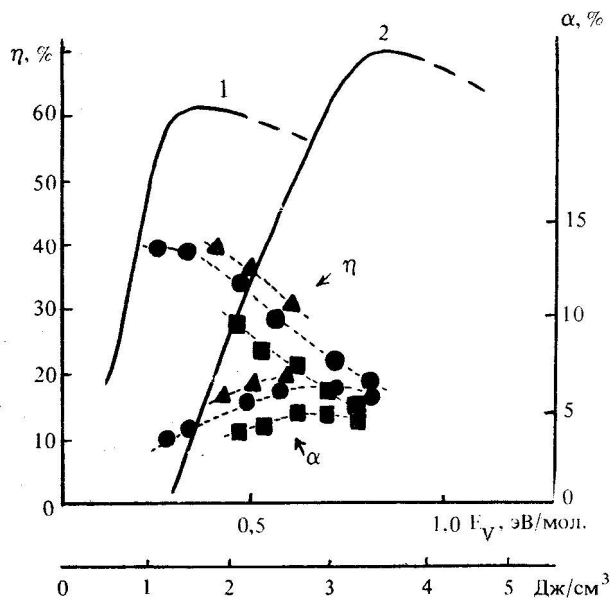


Рис. 2. Зависимости КПД процесса η и коэффициента конверсии α от удельного энерговклада E_v в разряде: 1 – диссоциативное прилипание, 2 – колебательное возбуждение (теория); Δ – 50 гПа, $\bullet$ – 55 гПа, $\blacksquare$ – 80 гПа (эксперимент)

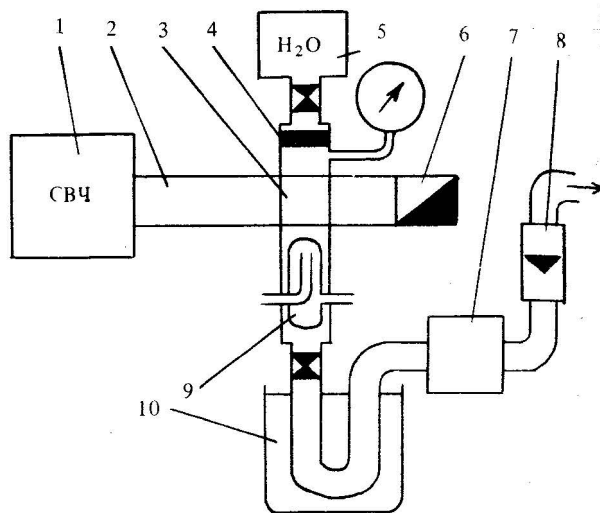


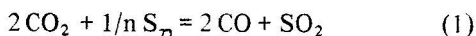
Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 8 (9).

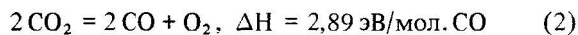
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ В СВЧ-РАЗРЯДЕ

И.М. Жарский, В.К. Животов, В.А. Иванов, А.И. Карпович,
Е.Г. Крашенинников, М.Ф. Кротов, Г.И. Новиков, В.Д. Русанов

Изучение процесса



явилось продолжением исследования диссоциации углекислого газа



в неравновесном СВЧ-разряде [1] *. Процесс (1) отличен от (2) как наличием канала связывания кислорода и серы в сернистый ангидрид, так и энергетическими характеристиками. Экспериментальное исследование процесса проводилось в СВЧ-разряде умеренного давления.

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. СВЧ-излучение, непре-

*Окись углерода может быть использована для получения водорода в процессе $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

рывно генерируемое магнетроном 1 на частоте 2400 МГц, поступало в прямоугольный волновод 3 сечением 72x34 мм. Реактором служила кварцевая трубка 4 внешним диаметром 35 мм, пересекающая волновод перпендикулярно широкой стенке. Двухокись углерода подавалась в реактор из демпферного бака 8 объемом 0,8 м³ через ротаметр 7, с помощью которого измерялся расход углекислого газа. В верхней части реактора устанавливался газораспределитель, позволяющий придавать газу, поступающему в реактор, тангенциальную составляющую скорости относительно продольной оси реактора. Применение газораспределительного устройства позволило стабилизировать разряд на оси реактора и осуществлять теплоизоляцию стенок. Сера подавалась в зону разряда в парообразном состоянии. Испарение серы производилось в отрезке

тонкой нержавеющей трубки, к концам которой подводилось переменное напряжение 0 — 6 В. Электрическая мощность печки могла изменяться от 0 до 2 кВт. Один конец трубки заканчивался устройством для засыпки порошкообразной серы, другой конец соединялся с системой подачи в реактор двуокиси углерода, которая предварительно подогревалась до 450°С. Смешивание паров серы с углекислым газом осуществлялось в вакуумном трубопроводе перед реактором.

Исследования проводились при давлениях смеси газов в реакторе 65 — 130 гПа, расходах двуокиси углерода 0,1 — 0,5 л/с (при нормальных условиях) и расходах серы от 0 до 0,2 г/с.

Перед каждым опытом установка откачивалась до остаточного давления ≤ 13 Па, зажигание разряда осуществлялось при давлении углекислого газа в реакторе ~ 100 Па, после чего устанавливались расход и давление двуокиси углерода, включались системы подогрева углекислого газа и испарения серы, устанавливался расход паров серы.

Анализ газообразных продуктов на выходе из реактора осуществлялся масс-спектрометрами РОМС, СН-6 и хроматографом ЛХМ-8Д. Наличие ловушки 10 (см. рис. 1), охлаждаемой жидким азотом, и расходной шайбы 9 позволяло проводить независимый количественный анализ газовой смеси на выходе из реактора. СВЧ-мощность, поглощаемая плазмой, измерялась двумя направленными ответвителями 2 и согласованной калориметрической нагрузкой 6, помещенной в конце волнового тракта.

Цель работы — исследование состава газа на выходе из реактора, определение степени диссоциации CO_2 , энергозатрат на образование молекулы СО и их зависимостей от давления смеси газов в реакторе, расхода двуокиси углерода и паров серы.

Степень диссоциации (коэффициент конверсии) определялся как

$$\alpha = \frac{[\text{CO}]_к}{[\text{CO}]_к + [\text{CO}_2]_к},$$

где $[\text{CO}]_к$, $[\text{CO}_2]_к$ — концентрации окиси и двуокиси углерода на выходе из реактора. Одновременное измерение α , мощности, поглощаемой плазмой, и расхода двуокиси углерода позволяло определять энергозатраты ϵ на образование единицы массы СО:

$$\epsilon = \frac{W_{\text{п}}}{\alpha Q},$$

где $W_{\text{п}}$ — мощность, поглощаемая плазмой; Q — расход двуокиси углерода.

Исследовали зависимость состава газовой смеси на выходе плазмохимического реактора от расхода серы. В случае диссоциации чистой двуокиси углерода (без серы) отношение концентраций окиси углерода и кислорода оставалось стехиометрическим, согласно реакции (2), во всех режимах горения разряда. При добавлении в разряд паров серы наблюдались уменьшение в продуктах реакции кислорода при сохранении концентрации окиси углерода и появление двуокиси серы. При достижении расхода серы, соответствующего стехиометрии реакции (1), отношение $[\text{SO}_2]/[\text{CO}]$ становилось равным 1/2, а кислород практически исчезал из продуктов реакции. Зарегистрированное количество кислорода $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ об.% может быть объяснено наличием кислорода в исходном углекислом газе (до 0,08 об.%), так как при тангенциальной подаче газа в зону разряда часть углекислого газа проходит мимо разрядной зоны [2]. Представляет интерес также определение количеств сероорганических соединений, возникающих в плазмохимическом разряде. Только при расходах серы, превышающих стехиометрические, в продуктах процесса появлялись следы COS ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ об.%). Других сероорганических соединений зарегистрировано не было.

Масс-спектрограммы продуктов диссоциации углекислого газа представлены на рис. 2. Обработка масс-спектрограмм для определения степени диссоциации углекислого газа проводилась с учетом фона прибора на измеряемых массах, аппаратных искажений прибора (диссоциация углекислого газа электронным пучком), а также с учетом сечения ионизации анализируемых продуктов.

Зависимости степени диссоциации α от удельного энерговклада $E = W_{\text{п}}/Q$ при постоянном давлении газа в реакторе и от давления газа при постоянном удельном энерговкладе представлены соответственно на рис. 3, а и 4, а. Как и в случае диссоциации двуокиси углерода в отсутствие паров серы, α увеличивается при росте удельного энерговклада. Максимальная величина α равна 46% при расходе углекислого газа 0,13 л/с*.

Максимальное значение α достигается при давлениях в реакторе ~ 100 гПа. Энергозатраты на образование молекулы окиси углерода представлены на рис. 3, б и 4, б. Минимальные энергозатраты на образование молекулы окиси углерода, составляющие 4,5 эВ (439 кДж/моль), получены при дав-

* Дальнейшее уменьшение расхода двуокиси углерода невозможно из-за срыва разряда на стенку камеры.

лении 133 гПа, удельном энергокладе 6 Дж/см³; степень диссоциации при этом равна 23 – 24%.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что в условиях эксперимента оптимальными условиями диссоциации углекислого газа в присутствии серы являются удельный энергоклад $E = 5 \div 7$ Дж/см³ CO₂, давление $P \sim 130$ гПа. Достигнутые минимальные энергозатраты ($\epsilon_{\min} = 439$ кДж/моль CO) примерно в 3 раза превышают тепловой эффект реакции (1) при $n = 8$, равный $\epsilon_0 = 1.4$ эВ/мол. CO [3].

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные исследования возможных механизмов реакции (1) в условиях низкотемпературной плазмы. Проведение таких исследований связано с трудностями, обусловленными помимо сложности самой реакции возможным участием в осуществлении ее молекул с возбужденными внутренними степенями свободы. Например, показано, что диссоциация двуокиси углерода в СВЧ- и ВЧ-разрядах [1] умеренного давления осуществляется через колебательное возбуждение молекул углекислого газа. Оптимизация энергетической эффективности процесса (1) достигается при выборе таких параметров разряда, когда сера реагирует непосредственно с колебательно-возбужденными молекулами CO₂^{*}, а не сгорает в кислороде, образующемся при диссоциации углекислого газа (2). Действительно, прямая реакция (1) серы с CO₂^{*}, кинетический расчет которой в настоящее время проводится, характеризуется вдвое более низкими энергозатратами и, кроме того, обеспечивает более низкую поступательную температуру, позволяющую эффективно поддерживать колебательно-поступательную неравновесность разряда.

В свете вышесказанного интересно отметить, что более низкие энергозатраты (~ 330 кДж/моль CO) были получены в других условиях организации разряда: углекислый газ не нагревался, порошкообразная сера подавалась из бункера 5 (см. рис. 1) по фарфоровой трубочке непосредственно в зону разряда ($E = 3,1$ Дж/см³ CO₂, $P = 100$ гПа).

Проведенные исследования показали, что СВЧ-разряд умеренного давления эффективен для получения окиси углерода и сернистого ангидрида из двуокиси углерода и серы. Достигнутые энергозатраты на образование окиси углерода (330 – 440 кДж/моль) примерно равны энергозатратам на получение водорода из воды стандартным электролизером.

Список литературы

1. Легасов В.А., Животов В.К., Крашенинников Е.Г. и др. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO₂ в в.ч. и с.в.ч. разрядах. – ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 66.
2. Гойхман В.Х., Гольфраб В.М. Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1978, с. 232.
3. Рабинович В.А., Харвин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973, т. 1.

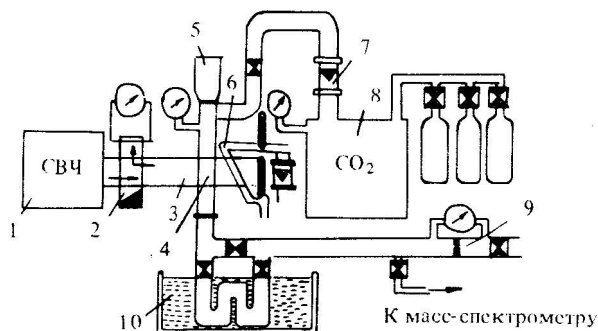


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

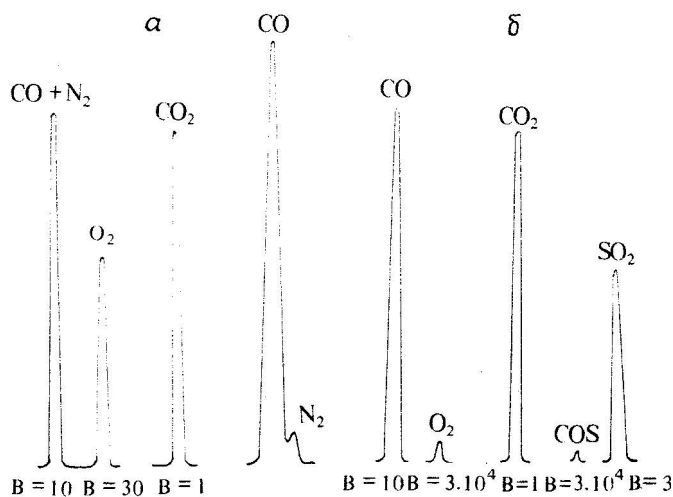


Рис. 2. Масс-спектрограммы ($P = 80$ гПа, $Q_{CO_2} = 300$ см³/с, $Q_{CO} = 60$ см³/с): а – разряд на чистом CO₂ (без серы); б – разряд на CO₂ с серой ($Q_S = 0.08$ г/с). В – коэффициент усиления прибора

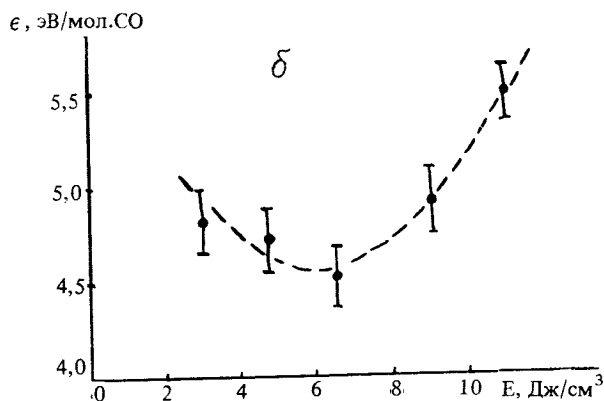
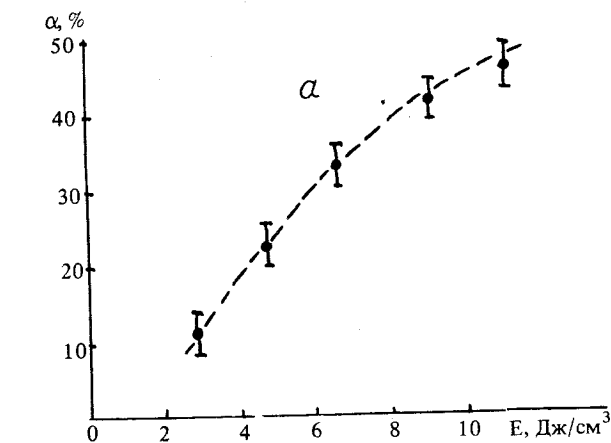


Рис. 3. Зависимость степени конверсии α (а) и энергозатрат ϵ на образование молекулы окиси углерода (б) от удельного энергозатрата. $P = 80$ гПа, $W_{II} = 1,3$ кВт, $Q_{CO_2} = 0,1 \div 0,45$ л/с, $Q_S = 0,2$ г/с

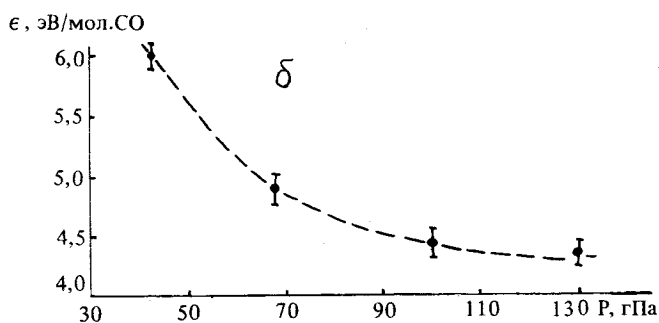
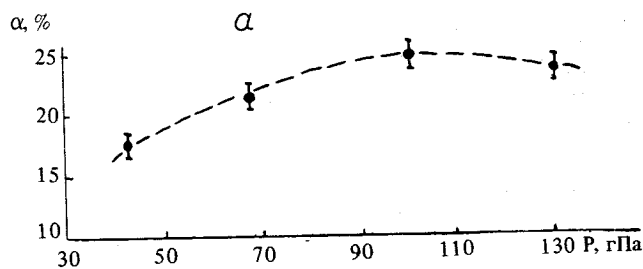


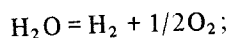
Рис. 4. Зависимость величин α (а) и ϵ (б) от давления: $E = 4,8$ Дж/см³ CO_2 , $Q_S = 0,2$ г/с

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:

