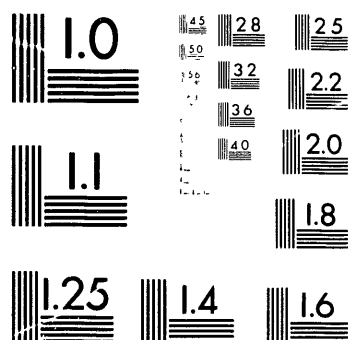






MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a
(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)

24X

G

e

влияния центробежного эффекта на
нации был проведен кинетический
тки продуктов разложения воды.
температуры (удельного энергетического
мались равными соответствующим
значениям, а скорость охлаждения –
той экспериментальному значению
ые в расчете элементарные реакции
значениями коэффициентов скоро-
блице. Численное интегрирование
химической кинетики проводилось
использованием пакета STIFF (програм-
расчет описывает квазиравновесную
химического процесса. Полученная в
ть энергозатрат диссоциации воды

Таким образом, на примере разложения паров воды в
плазме, вращающейся в скрещенных $E \times H$ полях, пока-
зано, что центробежный эффект позволяет в этих систе-
мах добиться эффективного разделения продуктов дис-
социации и снизить энергозатраты по отношению к мини-
мально возможному при квазиравновесном проведении
плазмохимического процесса.

Список литературы

1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически актив-
ной плазмы. – М. Наука, 1984. – 416 с.
2. Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Фридман А.А. – ХВЭ,
1987, т. 51, № 4, с. 352.
3. Korobtsev S.V. et al. Plasma Chemistry and Plasma Pro-

Сумма
ного терм
– взаи
зованием

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ:

Ядерная техника и технология

ВЫПУСК

2

1989

Государственный комитет
по использованию атомной энергии СССР

Центральный научно-исследовательский институт информации
и технико-экономических исследований по атомной науке и технике

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК

СЕРИЯ

ЯДЕРНАЯ ТЕХНИКА
И ТЕХНОЛОГИЯ

ИЗДАЕТСЯ С 1989 Г.

ВЫПУСК 2

АТОМНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА
И ТЕХНОЛОГИЯ

МОСКВА — 1989

УДК 621.039

Выпуски "Атомно-водородная энергетика и технология"
подготавливаются Институтом атомной энергии им. И.В. Курчатова.

Редакционная коллегия серии:

Е.О. Адамов (гл. редактор), С.Н. Андреев, С.Е. Бугаенко, В.И. Будников, Г.И. Гаджиев, А.Д. Жирнов, А.В. Клинов, А.Н. Кондратьев, Т.Ю. Кофанова (отв. секретарь), А.А. Куркумели, В.А. Курносов (зам. гл. редактора), В.В. Морозов, Ю.М. Никитин (зам. гл. редактора), В.В. Орлов, М.А. Панченко, Е.Ф. Поляков, В.В. Постников, А.Н. Проценко (зам. гл. редактора), В.В. Рошин, О.Б. Самойлов, В.П. Спассков, А.Я. Столяревский, П.А. Ушаков

Редакционная коллегия выпуска:

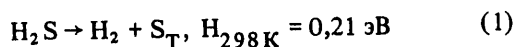
А.Н. Проценко (гл. редактор), В.А. Андреев, И.Г. Белоусов, Б.В. Будылин, Г.М. Еремеева (отв. секретарь), А.Д. Жирнов, А.И. Кирюшин, С.П. Малышенко, Э.К. Назаров, А.Т. Никитин, В.П. Пахомов, Н.Н. Пономарев-Степной, В.Д. Русанов, А.Я. Столяревский (зам. гл. редактора), А.А. Фридман (зам. гл. редактора), А.С. Черников, Ю.Ф. Чернилин, А.В. Чувелев

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

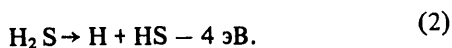
ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК КИСЛОРОДА НА РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ

А.В. Балебанов, В.К. Животов, Е.И. Рязанцев, А.В. Макаров,
М.И. Стрелкова, Б.В. Потапкин, С.А. Нестер, А.А. Фридман, В.Д. Русанов

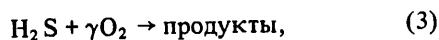
Исследованию диссоциации сероводорода в термической плазме



посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [1–3], в результате которых был определен механизм проведения этого процесса, его выходные и энергетические характеристики. Установлено, что скорость процесса диссоциации (1) определяется лимитирующей стадией, которая является сильно эндозергической реакцией с энергией активации $E_a = 92$ ккал/моль:



Чтобы снизить лимитирующее значение этой реакции, а также улучшить энергетику процесса (1), в работе [4] было высказано предположение о проведении диссоциации сероводорода в присутствии малых добавок кислорода. Данная работа посвящена математическому моделированию кинетики диссоциации H_2S с малыми добавками кислорода в термической плазме



где γ — количество молей O_2 , приходящихся на 1 моль H_2S . Цель работы — определить, во-первых, основной механизм диссоциации H_2S в присутствии кислорода; во-вторых, скорости охлаждения, необходимые для сохранения продуктов реакции; в-третьих, минимальные энергозатраты A на получение серы.

Моделирование кинетики диссоциации сероводорода в данной смеси проводилось в рамках квазиравновесной организации процесса, т.е. предполагался разогрев исходной смеси сероводорода с кислородом до температуры T_n до установления термодинамического равновесия с последующим быстрым охлаждением для стабилизации продуктов реакции (закалка). Предполагалось, что химические реакции протекают в покоящемся газе при постоянном давлении. Перенос вещества отсутствует, температура газа изменяется по линейному закону. С целью вы-

яснения механизма диссоциации $\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$ были подобраны наиболее полные на сегодняшний день кинетические данные по реакциям в смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$, которые приведены в таблице.

Все эти реакции условно можно разбить на три группы:

I — группа реакций (1–9), описывающая диссоциацию чистого H_2S ;

II — группа реакций (1–34), описывающая образование воды;

III — группа реакций (35–45), связывающая первые две группы между собой.

В таблице приведены константы прямых реакций. Константы обратных реакций восстанавливались из констант прямых реакций и констант равновесия. В рамках вышеизложенных предположений был проведен полный расчет кинетики диссоциации сероводорода с различными добавками кислорода по разработанной программе [3], позволяющей численно решать задачи как химической, так и колебательной кинетики в потоках.

Моделировался разогрев смеси до температуры T_n при постоянном давлении 150 Торр, что соответствует характерным условиям экспериментов [2]. Скорость нагрева выбиралась таким образом, чтобы полное время разогрева было заведомо меньше характерного времени диссоциации. На рис. 1 приведены кинетические кривые, описывающие изменение концентраций основных компонент H_2S , O_2 , H_2 , H_2O , SO_2 в процессе разогрева со скоростью $v = 10^5 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$ до $T_n = 1500 \text{ K}$ и установления термодинамического равновесия при начальном содержании кислорода в смеси $\gamma = 0,2$. Полученный конечный состав продуктов разложения с точностью до десятых долей процента совпадает с результатами проведенного нами термодинамического расчета на основе программы АСТРА. Как видно из рис. 1, процесс диссоциации идет в два этапа. На первом этапе сероводород окисляется кислородом до образования наряду с H_2 и S_2 еще диоксида серы SO_2 и воды. Причем $\sim 30\%$ кислорода уходит в воду, а $\sim 70\%$ —

№ п/п	Реакции	Энтальпия реакции ΔH , эВ	Константа прямой реакции к, $\text{см}^3/\text{с}$, $\text{см}^6/\text{с}$	Использо- ванная ли- тература
1	$\text{H}_2\text{S} + \text{M} = \text{H} + \text{HS} + \text{M}$	4	$1,67 \cdot 10^{-19} \cdot \text{T}^{-2} \exp(-46\,000/\text{T})$	3
2	$\text{H} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{HS}$	-0,55	$1,3 \cdot 10^{-11} \exp(-860/\text{T})$	3
3	$\text{HS} + \text{HS} = \text{H}_2\text{S} + \text{S}$	-0,39	$1,2 \cdot 10^{-11}$	3
4	$\text{S} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}_2$	-1,33	$0,1 \cdot 10^{-10} \exp(-2519/\text{T})$	3
5	$\text{S} + \text{HS} = \text{H} + \text{S}_2$	0,45	$4,5 \cdot 10^{-10}$	3
6	$\text{H} + \text{HS} = \text{H}_2 + \text{S}$	-1,12	$2,5 \cdot 10^{-11}$	3
7	$\text{HS} + \text{HS} = \text{H}_2 + \text{S}_2$	-2,9	$2,16 \cdot 10^{-10}$	3
8	$\text{S} + \text{S} + \text{M} = \text{S}_2 + \text{M}$	-4,55	$1,27 \cdot 10^{-30} \cdot \text{T}^{-1} \exp(-171,5/\text{T})$	3
9	$\text{S}_2 + \text{S}_2 + \text{M} = \text{S}_4 + \text{M}$	-1,24	$2,5 \cdot 10^{-31}$	3
10	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$	2,3	$9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-29\,100/\text{T})$	6
11	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	0,81	$1,67 \cdot 10^{-10} \exp(-35\,192/\text{T})$	6
12	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-0,64	$2,13 \cdot 10^{-16} \cdot \text{T}^{1,5} \exp(-1480/\text{T})$	7
13	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	0,72	$6,8 \cdot 10^{-10} \exp(-8414/\text{T})$	7
14	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	0,08	$2,9 \cdot 10^{-11} \exp(-4755/\text{T})$	7
15	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	0,72	$1,1 \cdot 10^{-10} \exp(-9240/\text{T})$	6
16	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	-4,5	$1,8 \cdot 10^{-30} \cdot \text{T}^{-1}$	6
17	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	-5,16	$5,2 \cdot 10^{-35} \exp(900/\text{T})$	6
18	$\text{O} + \text{H} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	-4,4	$5,6 \cdot 10^{-30} \cdot \text{T}^{-1}$	6
19	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	-5,2	$3,9 \cdot 10^{-25} \cdot \text{T}^{-2}$	6
20	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	-2,2	$2,5 \cdot 10^{-33} \exp(2550/\text{T})$	6
21	$\text{OH} + \text{O} + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	-2,98	$1,4 \cdot 10^{-31}$	6
22	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	-2,2	$4,1 \cdot 10^{-33} \exp(500/\text{T})$	6
23	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-8,4	$3,28 \cdot 10^{-12} \exp(-10\,825/\text{T})$	7
24	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-1,46	$6,16 \cdot 10^{-12} \exp(-\text{T}\,577/\text{T})$	7
25	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	-1,45	$2,2 \cdot 10^{-13} \exp(600/\text{T})$	8
26	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	-1,47	$9 \cdot 10^{-10} \exp(-914/\text{T})$	7
27	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	-2,2	$9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-914/\text{T})$	7
28	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{OH}$	-2,18	$2,9 \cdot 10^{-11} \exp(-200/\text{T})$	9
29	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-2,92	$6,6 \cdot 10^{-11}$	6
30	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	-2,96	$6 \cdot 10^{-11} \exp(-2177/\text{T})$	7
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$	-0,74	$2,3 \cdot 10^{-11} \exp(-3220/\text{T})$	7
32	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-3,67	$2,3 \cdot 10^{-11} \exp(-3220/\text{T})$	7
33	$\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{HS} + \text{OH}$	-0,46	$7,2 \cdot 10^{-12} \exp(-1660/\text{T})$	6
34	$\text{H}_2\text{S} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-1,25	$2,3 \cdot 10^{-11} \exp(-450/\text{T})$	6
35	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{O}$	-0,24	$2,24 \cdot 10^{-12}$	6
36	$\text{HS} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{OH}$	-0,995	$2 \cdot 10^{-13} \exp(-1743/\text{T})$	6
37	$\text{HS} + \text{O} = \text{H} + \text{SO}$	-1,72	$4 \cdot 10^{-13} \cdot \text{T}^{0,67} \exp(-960/\text{T})$	6
38	$\text{S}_2 + \text{O} = \text{S} + \text{SO}$	-1	$6,7 \cdot 10^{-12}$	6
39	$\text{SO} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{O}$	-0,56	$7,47 \cdot 10^{-13} \exp(-3250/\text{T})$	6
40	$\text{SO} + \text{O} + \text{M} = \text{SO}_2 + \text{M}$	-5,68	$1,9 \cdot 10^{-31}$	6
41	$\text{SO} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}$	-1,26	$1 \cdot 10^{-10}$	6
42	$\text{SO} + \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{S}$	-0,30	$5,8 \cdot 10^{-12} \exp(-1760/\text{T})$	6
43	$\text{S}_2 + \text{SO} = \text{S}_2\text{O} + \text{S}$	0,43	$6,635 \cdot 10^{-11} \exp(-12\,594/\text{T})$	1
44	$\text{S}_2 + \text{O}_2 = \text{S}_2\text{O} + \text{O}$	0,17	$6,635 \cdot 10^{-11} \exp(-14\,610/\text{T})$	1
45	$\text{S} + \text{SO}_2 = \text{S}_2\text{O} + \text{O}$	1,73	$6,635 \cdot 10^{-11} \exp(-22\,670/\text{T})$	1

в SO_2 . Наличие кислорода на этом этапе ускоряет процесс диссоциации H_2S по сравнению с диссоциацией чистого сероводорода, и чем больше O_2 , тем быстрее идет процесс. Однако на втором этапе после этого, как весь кислород уйдет из реакции, продолжается окисление сероводорода полученным SO_2 , повышая выход водорода, серы и воды. Причем практически весь кислород перейдет в воду. Например, при начальных добавках кислорода

$\gamma = 0,03$ при $T_{\text{н}} = 1500 \text{ K}$ 99,9% кислорода уйдет в воду, а при $\gamma = 0,2$ — 98%. Из-за того, что характерное время второго этапа приблизительно на два порядка больше первого и практически не зависит от начальной концентрации кислорода, в целом наличие кислорода увеличивает время установления химического равновесия смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$. Анализ полученных кинетических кривых с использованием констант скоростей реакций, приведенных в таб-

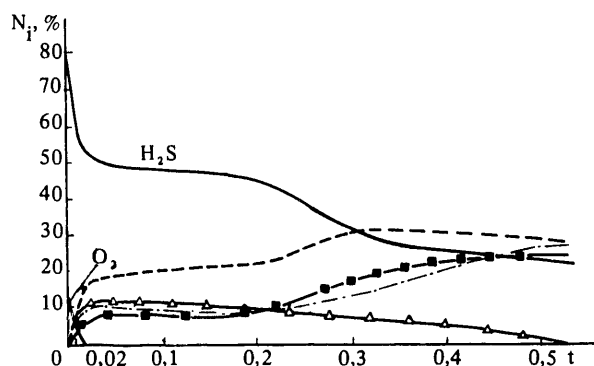
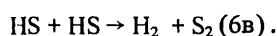
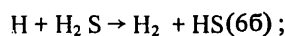
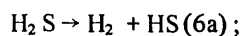
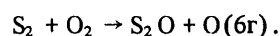


Рис. 1. Изменение концентраций реагентов N_i в процессе диссоциации смеси $H_2S + 0,2 O_2$ при температуре $T_H = 1500 K$:
 --- H_2 ; $\triangle$ — SO_2 ; -.- H_2O ; $\blacksquare$ — S_2

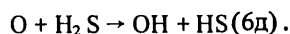
лице, позволил выделить основной механизм диссоциации сероводорода с малыми добавками кислорода, который идет по следующей схеме:



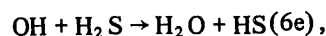
Образующаяся дисера окисляется кислородом до



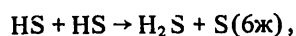
Атомарный кислород вступает в реакцию с



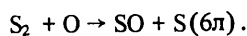
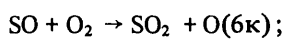
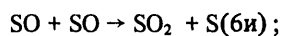
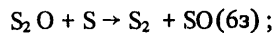
С образованием радикалов OH , которые стимулируют диссоциацию сероводорода в сильно экзоэргическом процессе,



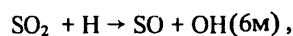
позволяя обойти сильно эндоэргическую реакцию (6а). Параллельно с реакцией (6г) в системе идет реакция



приводящая к образованию SO_2 :



Выделенный кинетический механизм описывает первый этап диссоциации сероводорода. После того как весь кислород уйдет из реакции, практически прекращаются реакции (6д), (6е), (6к), (6л), однако происходит усиление обратной реакции



которая приводит к гибели SO_2 и образованию радикалов OH , стимулируя тем самым дальнейшее разложение

сероводорода в реакции (6е). Расчет кинетических кривых, выполненный на основе выделенного механизма (6) диссоциации сероводорода с небольшими добавками кислорода ($\gamma < 1$), показал хорошее совпадение ($\sim 3 - 9\%$) с кривыми, рассчитанными по полному механизму (см. таблицу). Таким образом, данный выделенный механизм (6) хорошо описывает процесс диссоциации H_2S с небольшими добавками O_2 ($\gamma \ll 1$).

С целью определения влияния скоростей охлаждения на эффективность процессов закалки продуктов, полученных на стадии разогрева, было проведено интегрирование системы, описывающей скорости изменения компонент [3] при различных скоростях охлаждения $v = (10^1 - 10^7) K \cdot c^{-1}$ для сравнительно небольших добавок кислорода $\gamma \leq 0,2$. Анализ результатов расчета позволил выделить основные реакции, определяющие закалку продуктов диссоциации. Как и следовало ожидать, выделенный механизм полностью совпадает с механизмом, описывающим процесс диссоциации сероводорода (6). В связи с тем, что в охлаждаемой смеси практически отсутствует атомарный и молекулярный кислород, реакции (6г), (6д), (6к), (6л) не оказывают заметного влияния на закалку продуктов диссоциации. На рис. 2 приведены

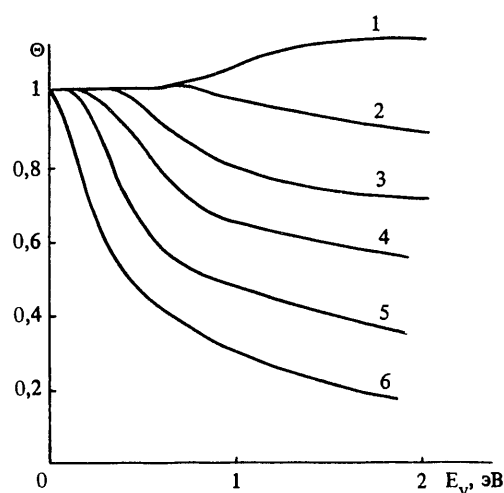
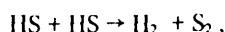
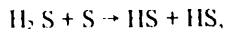


Рис. 2. Зависимость коэффициента эффективности закалки Θ от удельного энерговклада E_v при различных скоростях охлаждения $v = 10^7$ (кривая 1), 10^6 (2), 10^5 (3), 10^4 (4), 10^3 (5), 10^2 (6)

зависимости коэффициента эффективности закалки Θ от удельного энерговклада E_v *) при различных скоростях охлаждения v . Коэффициент эффективности Θ показывает, сколько продукта (серы), полученного при диссоциации, сохранилось после проведения закалки. Видно, что в зависимости от энерговклада E_v и скорости охлаждения продуктов может реализоваться как случай идеальной $\Theta = 1$ (когда сохраняется степень разложения

*) Удельный энерговклад — количество вложенной энергии на одну молекулу смеси.

сероводорода), так и сверхидеальной — $\Theta > 1$ (дополнительная наработка продуктов за счет разложения сероводорода в процессе охлаждения) закалок [1]. При энергозатратах $E_v \leq 0,6$ эВ, начиная с некоторой скорости охлаждения, реализуется режим идеальной закалки, причем с уменьшением энергозатрата закалка достигается на более низких скоростях v (так для $E_v = 0,6$ эВ, $T_n = 1900$ К $v = 10^5$ К.с $^{-1}$, а для $E_v = 0,23$, $T_n = 1500$ К — $v = 10^3$ К.с $^{-1}$). При энергозатратах $E_v > 0,6$ эВ возрастает количество радикалов в смеси, которые при охлаждении с высокими скоростями могут приводить к дополнительному разложению оставшегося сероводорода, повышая выход продукта:



что означает реализацию сверхидеальной закалки.

Зависимость величины энергозатрат A на получение серы от удельного энергозатлада (температуры нагрева T_n) при различных скоростях охлаждения приведена на рис. 3. Количество кислорода в исходной смеси бралось

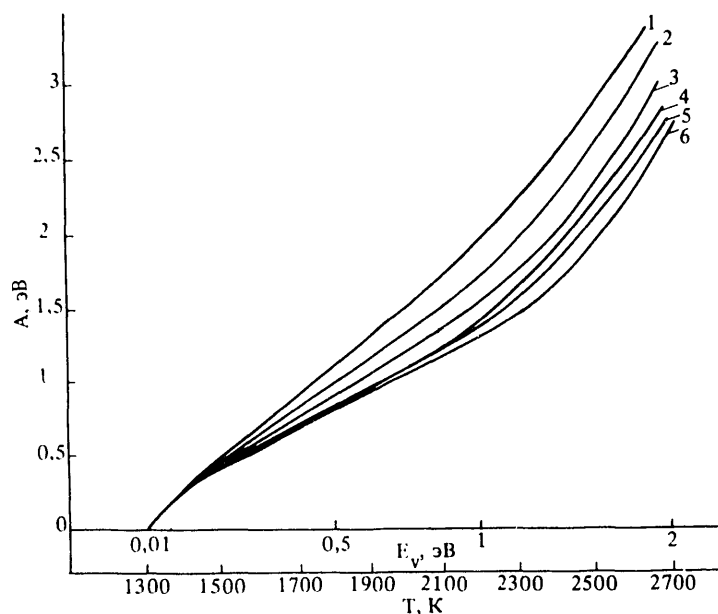


Рис. 3. Зависимость величины удельных энергозатрат A на получение серы от удельного энергозатлада E_v (температуры разогрева T_n) для первоначальной смеси $H_2S + 0,2 O_2$ при различных скоростях охлаждения $v = 10^2$ К.с $^{-1}$ (кривая 1), 10^3 (2), 10^4 (3), 10^5 (4), 10^6 (5), 10^7 (6)

$\gamma = 0,2$. Энергозатраты на одну молекулу исходной смеси рассчитывались по формуле

$$A = \frac{I_{T_n} (I_{H_2S}^0 + I_{O_2}^0)}{c_S + 2c_{S_2} + 4c_{S_4} + \dots},$$

где $(I_{H_2S}^0 + I_{O_2}^0)$; I_{T_n} — энтальпия смеси при $T = 300$ К и температуре нагрева T_n ; C_{Si} — концентрация серы, полученная после проведения охлаждения смеси со скоростью v до $T = 300$ К. Видно, что при скоростях охлаждения 10^5 К.с $^{-1}$ на всем рассматриваемом диапазоне

энергозатлатов E_v наблюдается закалка. Причем с уменьшением E_v , закалка достигается на более низких скоростях охлаждения. Следует заметить, что в области минимальных энергозатлатов охлаждение продиссоциировавшей смеси сравнительно невысокими скоростями $v = 10^3 \div 10^4$ К.с $^{-1}$ достаточно для полной стабилизации продукта.

Расчетная зависимость снижения энергозатлат на получение серы при диссоциации сероводорода при различных степенях добавки кислорода, приведена на рис. 4.

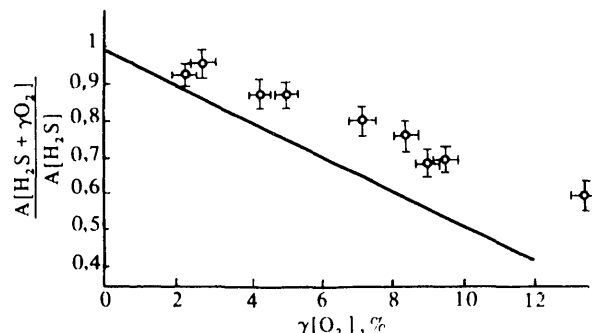


Рис. 4. Зависимость относительного снижения энергозатлат на диссоциацию сероводорода от степени добавления кислорода: — — расчетная кривая; $\pm$ — экспериментальные данные

Здесь же изображены результаты экспериментов, проведенных на СВЧ-установке мощностью до 2 кВт: удельный энергозатлад $E_v = (0,45 \div 0,55)$ эВ с использованием плазмотрона типа "радиальная линия" и давлением в рабочей зоне $p = 0,2$ атм. Добавление кислорода к плазмообразующему газу H_2S производилось двумя способами:

- 1) кислород добавляли непосредственно перед входом в газоизмерительное устройство;
- 2) производилось предварительное перемешивание в специальном объеме.

Полная адекватность этих двух способов подтверждена экспериментально. Качественный состав газовой смеси контролировался в нескольких местах газового тракта с использованием хроматографов типа ЛХМ, масс-спектрометра и химического анализа методом ОРСА. Было установлено отсутствие примеси SO_2 в продуктах реакции даже при максимальных добавках кислорода. Из рис. 4 видно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами.

Таким образом, в результате проведенных расчетов кинетики диссоциации сероводорода с малыми добавками кислорода в термической плазме был установлен основной механизм осуществления этого процесса. Данные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Наличие кислорода в исходной смеси снижает минимальные энергозатраты на получение продуктов;
2. При охлаждении продиссоциированной смеси с целью полного сохранения продуктов реакции в диапазоне минимальных энергозатлат требуются скорости охлаждения $v = (10^3 \div 10^4)$ К.с $^{-1}$.
3. При минимальных энергозатратах практически весь кислород переходит в воду.

Список литературы

1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984.
2. Балебанов А.В., Бутылкин Б.А. и др. Диссоциация сероводорода в плазме. — ДАН СССР, т. 283, с. 657 — 660.
3. Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Стрелкова М.И., Фридман А.А. Кинетика диссоциации сероводорода в термической плазме. — Химия высоких энергий, 1988, т. 21, № 6, с. 350 — 353.
4. Нестер С.А., Русанов В.Д., Фридман А.А. Диссоциация сероводорода в плазме с малыми добавками кислорода: Препринт ИАЭ-4223/6. — М., 1985.
5. Norrish R.G.W., Leelenburg A.P. — Proc. Roy. Soc., A240, 293, 1957.
6. Baulch D.L. et al. — Evaluated Kinetics Data for High Temperature Reactions. Vol. 2 (1972). — Там же, 1976, vol. 3.
7. Baldwin R.R., Walker R.W. — J. Chem. Soc. (Faraday I), 1979, vol. 75, p. 140.
8. Kircher C.C., Sander S.P. — J. Phys. Chem., 1984, vol. 88, p. 2082.
9. Klyser L.F. — J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, p. 8439.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 3 — 7.

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КИСЛЫХ СРЕД

В.Н. Фатеева, Б.Г. Владимиров, М.И. Гусева, Л.Н. Куликова,
В.П. Пахомов, К.О. Рагимов, М.Я. Бакиров

В настоящее время вновь возник большой практический интерес к коррозионно-стойким катодам для кислых сред, что связано с развитием нетрадиционных электрохимических процессов, в частности, электролиза воды с твердыми полимерными электролитами, электролиза с деполяризацией анода SO_2 и других [1, 2].

Как следует из данных работ [3, 4], существенный интерес в этом направлении могут представлять титановые электроды, легированные ионами палладия. Однако работ в этом направлении мало, а влияние параметров процесса легирования на электрохимические характеристики электродов детально не исследовалось.

В данной работе было исследовано влияние режимов легирования (энергии ионов E и дозы D) ионами Pd^+ электродов из титана марки ВТИ-О на их катодные характеристики.

Данные потенциодинамических исследований (рис. 1) показывают, что уже при $D = 10^{15}$ ион/см² потенциал погружения электрода (+0,2 — +0,3 В) соответствует области пассивного состояния титана, а пик, характерный для анодного окисления титана в катодной области, отсутствует. В то же время атомы (ионы) палладия не проявляют себя как самостоятельная фаза, и вольтамперные кривые существенно отличаются от вольтамперных кривых для палладия. Длительное циклирование потенциала электрода в интервале — 0,2 — +0,4 В ведет к уменьшению площади пиков и снижению активности электрода в реакции выделения водорода. Тот факт, что температурная обработка на воздухе при 600° С в течение 10 мин легированных электродов ведет к полному исчезновению всех пиков, позволяет утверждать, что их исчезновение или уменьшение при циклировании потенциала и хранении электродов, в первую очередь, связано с образованием

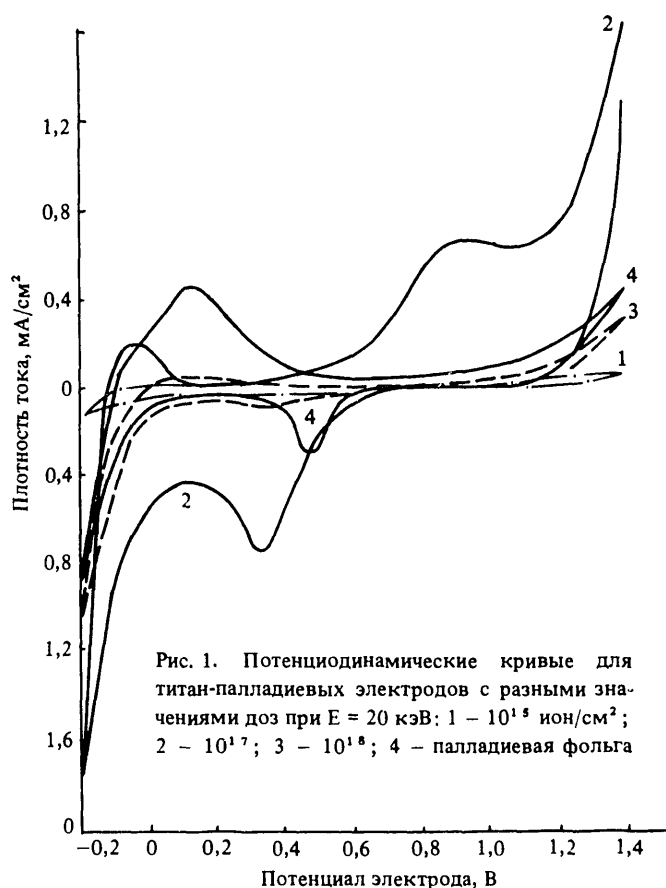


Рис. 1. Потенциодинамические кривые для титан-палладиевых электродов с разными значениями доз при $E = 20$ кэВ: 1 — 10^{15} ион/см²; 2 — 10^{17} ; 3 — 10^{18} ; 4 — палладиевая фольга

поверхностных оксидов. При этом после термообработки активность электродов также снижалась, но по-прежнему превышала активность чистого титана.

Необходимо отметить, что в отличие от данных, полученных на микрочастицах палладия на стеклоглерод-

ной подложке ($10^{15} - 10^{16}$ ат./см²), в сопоставимых условиях [5] на легированных электродах не удастся четко выделить области окисления адсорбированного и газообразного водорода, образованного в катодном цикле.

Внедренные атомы в основном не ассоциированы и можно считать, что на поверхности образован относительно широкий непрерывный спектр энергетических состояний. Существенно большие значения катодных токов по сравнению с данными работы [5] также позволяют полагать, что здесь в процессе восстановления существенную роль играют не только отдельные атомы или ассоциаты палладия. Появление анодного пика при +0,8 – +0,9 В и 1,3 – +1,4 В и смещение катодного пика по сравнению с чистым палладием также указывает на то, что речь здесь идет об образовании химического соединения с высокой каталитической активностью, которая может быть дополнительно обусловлена радиационным модифицированием поверхности. Необходимо подчеркнуть, что после года хранения электродов на воздухе на поляризационных кривых все еще наблюдались эти пики, т.е. речь идет об относительно устойчивых поверхностных соединениях.

Как уже отмечалось, исчезновение пиков окисления-восстановления поверхности электрода не ведет к исчезновению активности электрода в реакции выделения водорода. Очевидно, что в процессе циклирования имеет место как растворение поверхностного слоя с потерей каталитической активности компоненты, так и образование оксидной композиции на основе высоколегированного диоксида титана, отличающегося высокой коррозионной стойкостью. При этом палладий обеспечивает не только высокую электронную проводимость оксидной композиции, но и ее электрокаталитическую активность. Однако при более значительной анодной поляризации (до +1,8 – +1,9 В) величины анодных (а также катодных) токов очень быстро уменьшались, что не позволяет рассматривать легированные электроды в качестве анодного материала, но рассмотренные эффекты не препятствуют использованию легированных материалов в качестве катодов.

Как следует из рис. 2, легирование ионами палладия существенно увеличивает электрокаталитическую активность электродов.

Зависимость тока от E и D (рис. 3) имеет ярко выраженный максимум при $E = 20$ кэВ и $D = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см², причем максимальная активность легированных электродов превышает активность как палладиевой фольги, так и нанесенного катодным распылением палладия.

С увеличением энергии ионов максимум концентрации палладия смещается, согласно [6], в объем электрода и поверхность обедняется атомами палладия, а по мере увеличения дозы концентрация атомов палладия вблизи поверхности растет и достигает практически постоянного значения при $D = 10^{17}$ ион/см². Учитывая, что при увеличении дозы максимальная концентрация

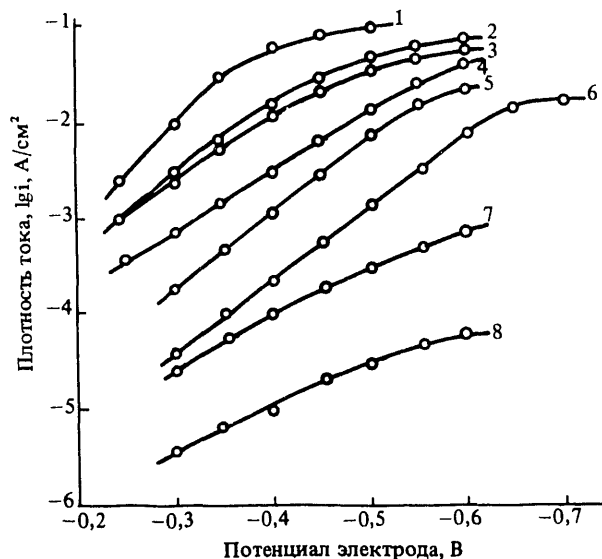


Рис. 2. Поляризационные кривые для титан-палладиевых электродов с различными значениями доз при $E = 20$ кэВ: 1 – $5 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 2 – 10^{17} ; 3 – 10^{16} ; 4 – палладиевая фольга; 5 – 10^{15} ; 6 – 10^{18} ; 7 – то же, что и 5, но после 20-кратного циклирования при потенциалах $-0,2 - +1,4$ В; 8 – титановая фольга

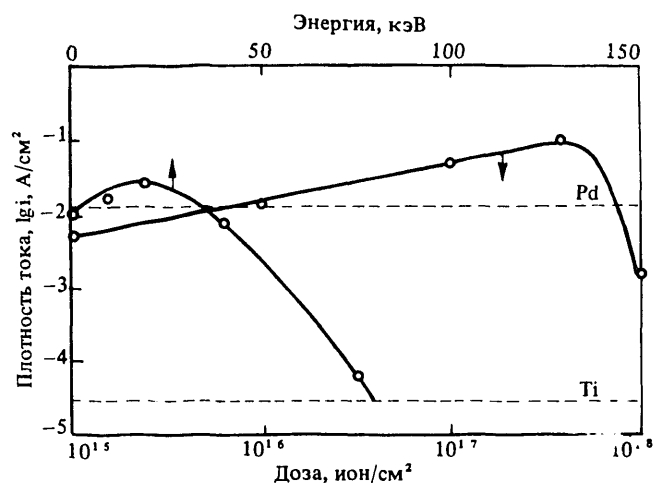


Рис. 3. Зависимость токов на титан-палладиевом электроде при $-0,5$ В от энергии $E = 20$ кэВ и дозы $D = 10^{17}$ ион/см². ---- значения для титановой и палладиевой фольги

внедренных ионов стремится к значению [7]

$$N_{\max} = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc}\left(\frac{-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right),$$

где N – концентрация атомов в материале мишени; S – коэффициент распыления; R_p – средний проективный пробег; ΔR_p – среднеквадратичное отклонение, можно полагать, что величина катодного тока также должна стремиться к постоянному значению с ростом дозы и, следовательно, электроды с $D = 5 \cdot 10^{17}$ и 10^{18} ион/см² практически не отличаются по концентрации палладия на поверхности.

Рост концентрации радиационных дефектов и, следо-

вательно, аморфизация поверхности не должны вести к снижению активности. Возможно, что к снижению последней при $D = 10^{18}$ ион/см² ведет науглероживание поверхности титана, что имеет место в установках типа ИЛУ, в которых используется масляный вакуум. Так, например, титан, легированный углеродом, имеет, как было показано экспериментально, активность, близкую к активности чистого титана, а внедрение ионов углерода в покрытия из палладия снижает их активность. Необходимо также подчеркнуть, что с изменением величины дозы наблюдается изменение угла наклона поляризационных кривых (см. рис. 2). При этом минимальное значение коэффициента $b = 90$ мВ наблюдается у электродов с максимальной активностью в реакции выделения водорода ($E = 20$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²). Такое непрерывное изменение энергетических характеристик поверхности и в первую очередь энергии связи адсорбированных атомов водорода, по-видимому, связано с изменением фазового состава и можно полагать, что скорость процесса в целом при $D = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см² во многом определяется скоростью рекомбинации атомов водорода в отличие от чистого палладия, где лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция [8].

С изменением энергии внедренных ионов качественный вид потенциодинамических кривых изменений не претерпевает. Однако происходят существенные количественные изменения и в первую очередь изменение величины катодных токов как в потенциодинамических условиях, так и в потенциостатических.

Зависимость скорости катодной реакции от энергии ионов проходит через максимум, что является несколько неожиданным, поскольку поверхностная концентрация палладия при этом монотонно убывает. Можно полагать, что наблюдаемый эффект имеет физическую природу и связан с распылением поверхности электрода. Как следует из [9], первоначально коэффициент распыления поверхности быстро растет и при изменениях энергии от 1,5 до 20 кэВ возрастает почти в 4 раза, что ведет к увеличению истинной поверхности электрода. При дальнейшем увеличении E до 75 кэВ максимальное изменение коэффициента распыления не превышает 20% и некоторое увеличение поверхности компенсируется более быстрым увеличением длины пробега ионов и уменьшением поверхностной концентрации палладия. С этим предположением также согласуется постоянство значений величины $b = 125 \pm 20$ мВ для различных значений $E \leq 20$ кэВ и увеличение до 150 ± 10 мВ при увеличении E до 75 кэВ ($D = 10^{17}$ ион/см²).

Как показали ресурсные испытания при плотности тока 0,1 А/см² (рис. 4), легированные электроды характеризуются высокой активностью и стабильностью при работе в растворе серной кислоты. Наряду с монолитными электродами в сернокислых растворах были исследованы также пористые титановые электроды в контакте с твердым полимерным электролитом (мембрана МФ-4СК)

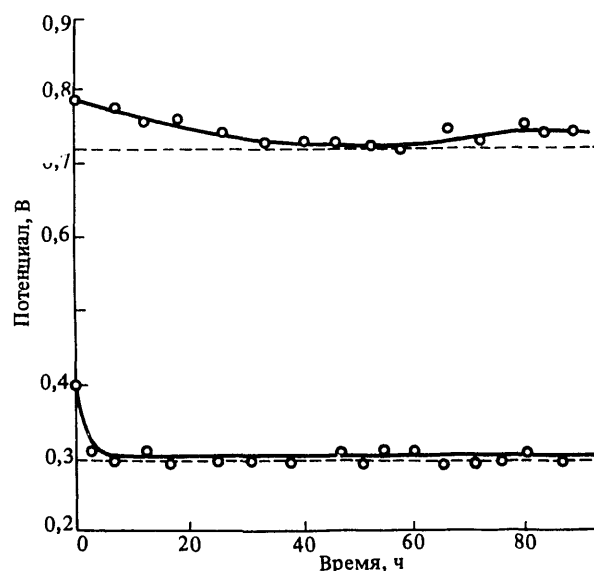


Рис. 4. Ресурсные испытания титан-палладиевых электродов ($E = 20$ кэВ, $D = 10^{18}$ ион/см²) в растворе серной кислоты и в контакте с мембраной МФ-4СК при $i = 0,1$ и 1 А/см². --- — потенциалы палладиевой фольги и напыленной на пористый титан палладиевой пленки (2 мкм) в аналогичных условиях

в ячейках, применяемых для электролиза воды [10]. Результаты испытаний показали, что поведение пористых титан-палладиевых электродов качественно аналогично описанному выше. Активность полученных титан-палладиевых электродов несколько уступает активности комбинированных электродов (пористый платинированный титан—платиновая чернь), однако снижение расхода благородного металла на несколько порядков позволяет рассматривать возможность применения таких электродов в электролизных системах с более низкими плотностями тока, например, в фотоэлектрохимических установках на основе электролизеров с твердым полимерным электролитом.

Список литературы

1. Nuttal L.J., Russel J.H. — Int. J. Hydrogen Energy, 1980, vol. 5, p. 75.
2. Takenaka H., Torihoi E., Kawami J. — Int. J. Hydrogen Energy, 1982, vol. 7, p. 397 — 408.
3. Томашов Н.Д., Гусева М.И., Федосеева Г.А. и др. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1129 — 1133.
4. Томашов Н.Д., Гусева М.И., Чернова Г.Л. и др. — Защита металлов, 1983, т. XIX, № 6, с. 872 — 878.
5. Takasu Y., Enami E., Matsuda J. — Chem. Letters, 1986, p. 1735 — 1738.
6. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. и др. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. — М.: Энергоатомиздат, 1985.

7. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 4, с. 27 — 50.
8. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. — М.: Металлургия, 1972.
9. Matsunam. N., Yamamura Y., Itikawa Y., Energy Dependence of the Yield of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids, IPPS-AM, 1983, № 32.
10. Алимов А.Д., Антонова Л.Л., Арчаков О.В. и др. Перспективы развития крупномасштабных электролизеров для разложения воды с ТПЭ. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, № 3, с. 43 — 46.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 7 — 10.

ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ ЭФФЕКТ В КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЛАЗМЕ

С.В. Коробцев, Т.А. Косинова, Б.В. Потапкин,
Я.Р. Рахимбабаев, В.Д. Русанов, А.А. Фридман, Е.В. Шулакова

Возможность одновременного получения и разделения продуктов плазмохимических реакций вызывает значительный интерес исследователей [1 — 3]. Этот интерес обусловлен, во-первых, тем, что энергозатраты процесса (если получение и разделение продуктов происходит одновременно) могут быть снижены вплоть до термодинамически предельных и, во-вторых, с технологической точки зрения процесс становится одностадийным. Если продукты химической реакции заметно отличаются по молекулярным массам, то возможность одновременного получения и разделения продуктов реакций можно реализовать при использовании плазмохимических систем с быстровращающейся плазмой, в которых разделение продуктов происходит в поле центробежных сил. Эти обстоятельства делают актуальным выполненное в данной работе исследование влияния центробежных сил, возникающих во вращающейся плазме плазменной центрифуги на кинетику и энергетику разложения воды. Разрядная камера представляла собой цилиндр, внутри которого вдоль оси были введены два центральных электрода. Камера помещалась в соленоид, обеспечивающий магнитное поле до 6 кГс. Давление паров воды варьировалось от 0,15 до 0,6 Торр. Радиальное электрическое поле и ток создавались разрядом конденсаторной батареи, при этом длительность разряда составляла 10 — 15 мс, а максимальная амплитуда разрядного тока варьировалась от 0,4 до 2 кА.

Измерения электрическими зондами и СВЧ-интерферометром показали, что концентрация электронов в системе была пропорциональна разрядному току и достигала $(1 \div 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при токе 1 кА. Средняя степень ионизации плазмы составляла $10^{-2} - 10^{-3}$. Скорость вращения плазмы, измеренная по доплеровскому сдвигу спектральной линии H_{α} , достигала $8 \cdot 10^5 \text{ см/с}$.

Расчетная скорость охлаждения плазмы за счет теплопроводности (в условиях эксперимента) после прекращения разряда составляла 10^4 К/с . Именно это охлаждение должно было бы обеспечивать закалку продуктов разложения воды в квазиравновесных условиях. Коэф-

фициент разделения образующихся водорода и кислорода определялся с помощью масс-спектрометра, пробы для которого отбирались быстродействующим пробоотборником. Измерения степени конверсии воды после прекращения разряда тоже проводились с использованием масс-спектрометрической методики.

Полученная в экспериментах зависимость коэффициента разделения продуктов разложения воды (водорода и кислорода) от удельного энерговклада в разряд приведена на рис. 1. Экспериментальные точки на этой кривой

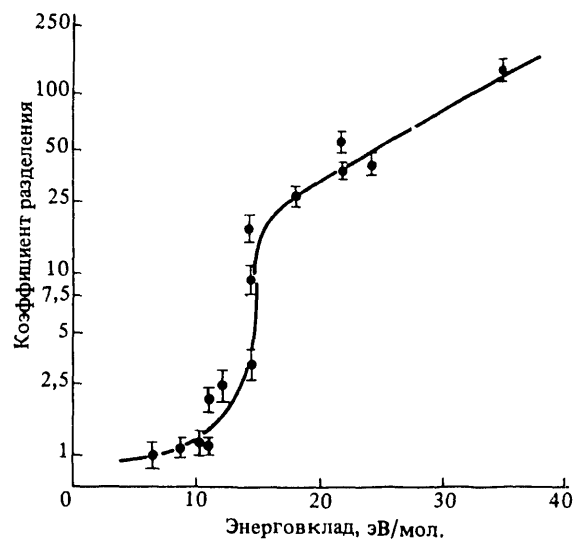


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения от удельного энерговклада

получены изменением начального давления, магнитного поля, разрядного тока. Как видно из рис. 1, эта зависимость имеет ярко выраженный пороговый характер.

Приведенные ранее исследования [4] показали, что в данном диапазоне рабочих параметров температура и скорость вращения плазмы в плазменной центрифуге возрастают практически линейно с ростом удельного энерговклада, следовательно, линейно возрастает и центробежный параметр — отношение кинетической энергии враще-

ния плазмы к тепловой $Mv^2/3T$. Коэффициент разделения во вращающейся плазме растет в свою очередь экспоненциально с увеличением центробежного параметра, что подтверждает зависимость, показанная на рис. 1. Отсутствие разделения продуктов разложения воды при энерговкладах менее 15 эВ/мол. связано, по-видимому, с особенностями организации разряда в парах воды.

Пространственное разделение образующихся водорода и кислорода обеспечивало эффективную закалку этих продуктов диссоциации. Степень конверсии воды возрастала с увеличением коэффициента разделения и достигала 40% при максимальных коэффициентах разделения. На рис. 2 приведена зависимость затрат энергии на получение водорода при разложении воды в рассматриваемой системе от удельного энерговклада. Минимальные затраты энергии составили 40 эВ/мол., что соответствует энергетической эффективности $\sim 7\%$. Дальнейшее снижение энергозатрат и повышения КПД процесса возможно только при уменьшении удельного энерговклада с сохранением высоких значений центробежного параметра $Mv^2/3T$, что практически трудно реализуемо в обычной плазменной центрифуге [5].

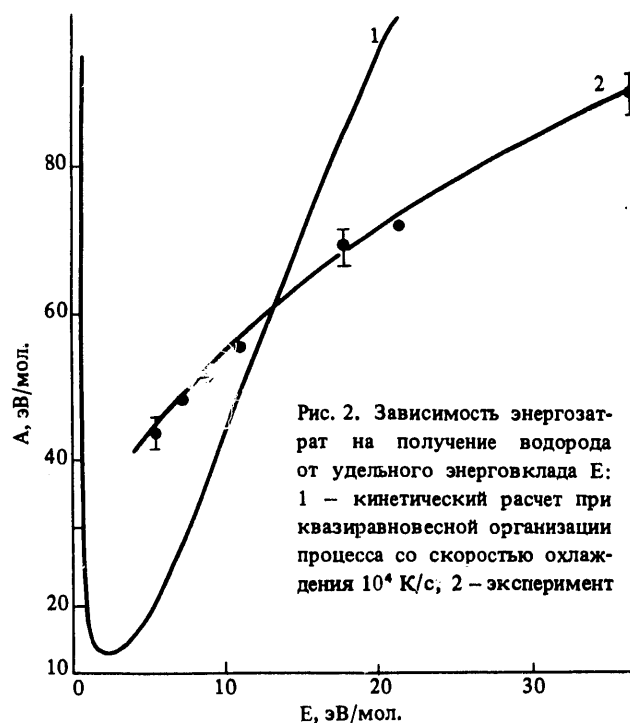


Рис. 2. Зависимость энергозатрат на получение водорода от удельного энерговклада E : 1 — кинетический расчет при квазиравновесной организации процесса со скоростью охлаждения 10^4 К/с; 2 — эксперимент

№ п/п	Реакция	$k^* = AT^B \exp(-C/T)$, см ³ /с					
		$A_{пр}$	$B_{пр}$	$C_{пр}^{2*)}$	$A_{обр}$	$B_{обр}$	$C_{обр}$
1	$H + HO \rightarrow O + H_2$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	1	$3,5 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	1	$4,48 \cdot 10^3$
2	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	0	$3,5 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^{-11}$	0	$2,91 \cdot 10^4$
3	$H + HO_2 \rightarrow HO + HO$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	0	$9,5 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	0	$2,72 \cdot 10^4$
4	$H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	0	$5,0 \cdot 10^2$	$1,75 \cdot 10^{-12}$	0,45	$2,84 \cdot 10^4$
5	$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	0	$1,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0	$9,4 \cdot 10^3$
6	$H + H_2O_2 \rightarrow HO + H_2O$	$5,28 \cdot 10^{-10}$	0	$4,5 \cdot 10^3$	$3,99 \cdot 10^{-10}$	0	$4,05 \cdot 10^4$
7	$H + O_3 \rightarrow HO + O_2$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	0	0	$5,2 \cdot 10^{-15}$	0,69	$3,86 \cdot 10^4$
8	$HO + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$1,83 \cdot 10^{-15}$	1,3	$1,84 \cdot 10^3$	$1,79 \cdot 10^{-14}$	1,2	$9,61 \cdot 10^3$
9	$HO + HO \rightarrow H_2 + O_2$	$1,09 \cdot 10^{-13}$	0,26	$1,47 \cdot 10^4$	$2,82 \cdot 10^{-11}$	0	$2,42 \cdot 10^4$
10	$HO + HO \rightarrow O_2 + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	1,3	0	$3,2 \cdot 10^{-15}$	1,16	$8,77 \cdot 10^3$
11	$HO + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	0	$5,03 \cdot 10^2$	$2,38 \cdot 10^{-10}$	0,17	$3,69 \cdot 10^4$
12	$HO + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	0	$9,1 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	0	$1,65 \cdot 10^4$
13	$HO + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	0	$9,56 \cdot 10^2$	$6,69 \cdot 10^{-14}$	0,33	$2,04 \cdot 10^4$
14	$HO_2 + H_2 \rightarrow HO + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0	$9,4 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^{-14}$	0,43	$3,62 \cdot 10^4$
15	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0	$5,0 \cdot 10^2$	$1,57 \cdot 10^{-9}$	0,38	$2,2 \cdot 10^4$
16	$HO_2 + O_3 \rightarrow HO + HO_2$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	0	$1,41 \cdot 10^3$	$9,94 \cdot 10^{-46}$	0	$1,65 \cdot 10^4$
17	$O + HO \rightarrow H + O_2$	$2,72 \cdot 10^{-12}$	0,28	$-8,1 \cdot 10$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0	$8,45 \cdot 10^3$
18	$O + HO_2 \rightarrow HO + O_2$	$3,32 \cdot 10^{-11}$	0	$5,03 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	0,18	$2,82 \cdot 10^4$
19	$O + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	0	$2,12 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^{-14}$	0,52	$4,48 \cdot 10^4$
20	$O + H_2O_2 \rightarrow HO + HO_2$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	0	$2,13 \cdot 10^3$	$2,07 \cdot 10^{-15}$	0,64	$8,23 \cdot 10^3$
21	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1,89 \cdot 10^{-11}$	0	$2,3 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{-11}$	0	$5,06 \cdot 10^4$
22	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,8 \cdot 10^{-30}$	-1	0	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0	$4,83 \cdot 10^4$
23	$H + HO + M \rightarrow H_2O + M$	$6,2 \cdot 10^{-26}$	-2	0	$5,8 \cdot 10^{-9}$	0	$5,29 \cdot 10^4$
24	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$4,14 \cdot 10^{-33}$	0	$-5,0 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0	$2,3 \cdot 10^4$
25	$HO + HO + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$2,5 \cdot 10^{-33}$	0	$-2,55 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0	$2,29 \cdot 10^4$
26	$O + H + M \rightarrow HO + M$	$8,28 \cdot 10^{-29}$	-1	0	$2,33 \cdot 10^{-10}$	0,21	$5,1 \cdot 10^4$
27	$O + HO + M \rightarrow HO_2 + M$	$2,8 \cdot 10^{-31}$	0	0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-0,43	$3,22 \cdot 10^4$
28	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$5,2 \cdot 10^{-35}$	0	$-9 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-1	$5,94 \cdot 10^4$
29	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$3,31 \cdot 10^{-35}$	0	$-9,8 \cdot 10^2$	$7,16 \cdot 10^{-10}$	0	$1,12 \cdot 10^4$

*) Размерность K для тримолекулярных реакций см⁶/с.

2*) Размерность C — K .

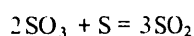
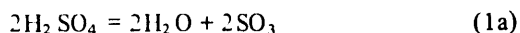
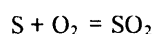
Для выяснения влияния центробежного эффекта на энергозатраты диссоциации был проведен кинетический расчет процесса закатки продуктов разложения воды. Начальные значения температуры (удельного энерговклада) и давления принимались равными соответствующим экспериментальным значениям, а скорость охлаждения — постоянной и равной экспериментальному значению $\sim 10^4$ К/с. Учитываемые в расчете элементарные реакции с соответствующими значениями коэффициентов скорости приведены в таблице. Численное интегрирование системы уравнений химической кинетики проводилось методом Гире с использованием пакета STIFF (программа KINET) [6]. Этот расчет описывает квазиравновесную организацию плазмохимического процесса. Полученная в результате зависимость энергозатрат диссоциации воды от удельного энерговклада приведена на рис. 2. Пересечение расчетной и экспериментальной кривых в точности приходится на пороговое значение удельного энерговклада $E = 15$ эВ/мол. (см. рис. 1), при котором начинается эффективное центробежное разделение продуктов диссоциации. При энерговкладах выше порогового, т.е. при высоких значениях центробежного параметра $Mv_\phi^2/3T$, когда коэффициент разделения ≥ 10 , за счет быстрого селективного выноса из системы одного из продуктов, энергозатраты на получение водорода оказываются ниже квазиравновесных.

АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ, ОПЫТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

А.А. Пантелеймонова, А.А. Новиков, Е.И. Гуцевич, В.В. Букин,
Л.П. Александрова, Е.В. Горбачев, А.П. Шелякин

Получение водорода в комбинированном сернокислотном термоэлектрохимическом цикле разложения воды является предметом активного исследования [1 — 4]. Предложенные нами новые решения термического разложения серной кислоты до SO_2 [4] позволяют упростить существующие технологические схемы получения водорода, решить проблему промышленной реализации, создать гибкую безотходную химическую технологию [5]. Работа продолжена по варьированию продукта, получаемого одновременно с водородом, как с использованием тепла ВТГР, так и без внешнего источника тепла на том же оборудовании. Химизм процессов имеет следующий вид

в а р и а н т 1

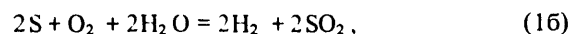
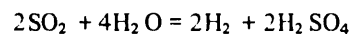
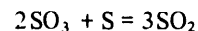
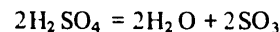
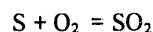
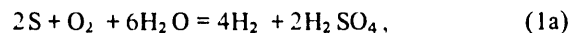
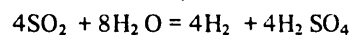


Таким образом, на примере разложения паров воды в плазме, вращающейся в скрещенных $E \times H$ полях, показано, что центробежный эффект позволяет в этих системах добиться эффективного разделения продуктов диссоциации и снизить энергозатраты по отношению к минимально возможным при квазиравновесном проведении плазмохимического процесса.

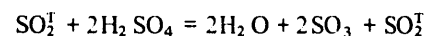
С п и с о к л и т е р а т у р ы

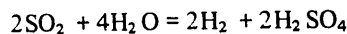
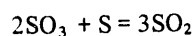
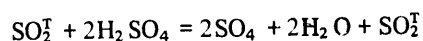
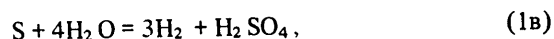
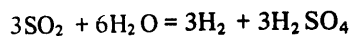
1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 416 с.
2. Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Фридман А.А. — ХВЭ, 1987, т. 51, № 4, с. 352.
3. Korobtsev S.V. et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1986, vol. 6, № 1, p. 97.
4. Коробцев С.В. и др. — ЖТФ, 1984, т. 54, вып. 2, с. 254.
5. Коробцев С.В. и др. — ЖТФ, 1984, т. 54, вып. 6, с. 1090.
6. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1985. — 216 с.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 10 — 12.



в а р и а н т 2





Суммарная реакция комбинированного сернокислотного термоэлектрохимического процесса — следующая:

— взаимодействие воды с серой и кислородом с образованием на 1 моль водорода 1/2 моля серной кислоты или 1 моль диоксида серы (вариант 1);

— взаимодействие серы с водой с образованием на 1 моль водорода 1/3 моля серной кислоты или 1/2 моля диоксида серы (вариант 2).

При электролизе на 1 моль водорода образуется 1 моль серной кислоты, из которых при получении одновременно с водородом товарной серной кислоты рециркулирующим промежуточным соединением является 1/2 моля и 2/3 моля кислоты (1а), (1в), а при получении жидкого диоксида серы вся кислота является рециркулирующим соединением (1б), (1г). Диоксид серы является теплоносителем и может быть использован в реакции электролиза воды с получением водорода и товарной серной кислоты, либо частично использован как конечный продукт, т.е. теплоноситель SO_2 полезен как промежуточный, так и конечный продукт. Эти варианты взаимосвязаны. Начиная процесс по варианту 1, получаем теплоноситель SO_2 за счет сжигания серы в кислороде, что позволяет осуществлять термическое разложение серной кислоты без внешнего источника тепла. Используя часть диоксида серы для подогрева в ВТГР, т.е. термическое разложение кислоты за счет тепла внешнего источника, можно перейти к варианту 2.

Предлагаемые технологические схемы получения водорода в комбинированном сернокислотном термоэлектрохимическом процессе разложения воды позволяют получать водород либо с серной кислотой, либо с диоксидом серы по вариантам 1 и 2 соответственно: на 1 кг/ч водорода 25 и 16 кг/ч кислоты моногидрата или 32 и 16 кг/ч диоксида серы или на 1 нм³/ч водорода — 2,3 и 1,4 кг/ч кислоты моногидрата или 2,9 и 1,4 кг/ч диоксида серы.

В работе даны результаты конструкторской прора-

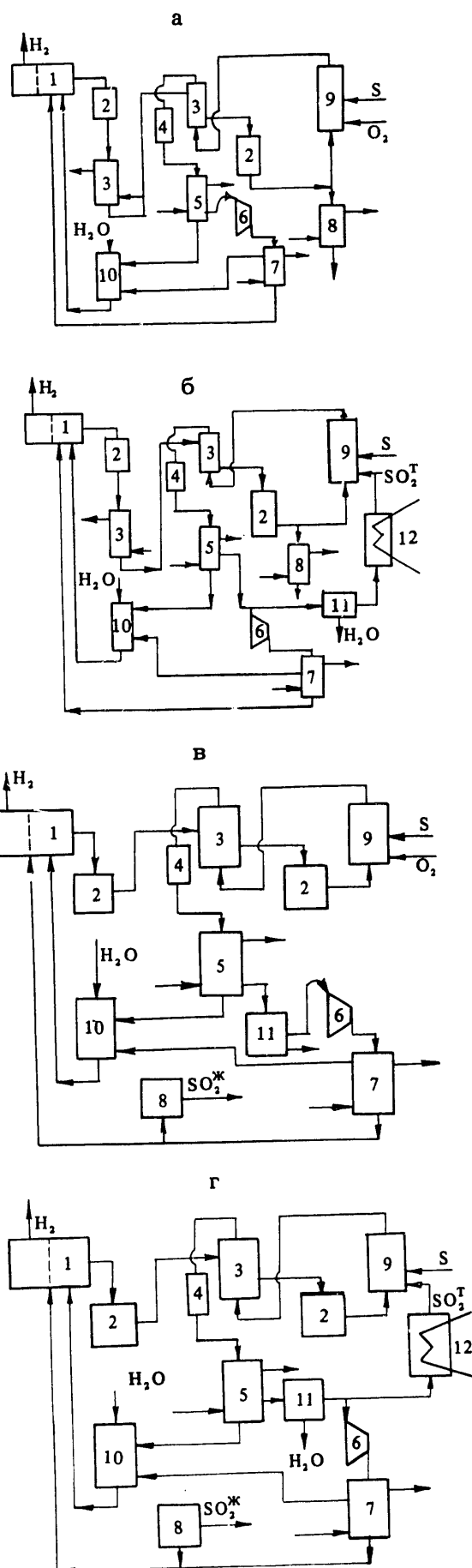


Рис. 1. Варианты технологических схем получения водорода в комбинированном сернокислотном термоэлектрохимическом процессе разложения воды: 1 — электролизер, 2 — сборник кислоты, 3 — концентратор кислоты, 4 — брызготуманоувольнитель, 5 — конденсатор воды, 6 — компрессор, 7 — конденсатор диоксида серы, 8 — холодильник кислоты, 9 — реактор термического разложения, 10 — абсорбер, 11 — осушитель, 12 — ВТГР

ботки аппаратурно-технологического оформления, опытных испытаний установок и технико-экономической оценки способа получения водорода. Различные принципиальные схемы получения водорода, соответствующие формулам (1а) – (1г), в комбинированном сернокислотном термоэлектрохимическом процессе разложения воды приведены на рис. 1 соответственно. Полученная при электролизе 50%-ная серная кислота направляется в сборник 2, затем в концентраторы 3, где концентрируется за счет тепла газов разложения кислоты и тепла внешнего источника (горячего воздуха или дымовых газов). Выходящая из сборника 2 концентрированная кислота разделяется на два потока. Один из них направляется в холодильник 8, где охлаждается проточной водой до 40° С и подается на склад. Другой поток направляется в реактор термического разложения 9, куда одновременно подается жидкая сера и кислород (вариант 1) или диоксид серы с температурой 800 – 950° С (вариант 2). Степень разложения кислоты ~ 1,0. Газовая смесь диоксида серы и паров воды с температурой 600 – 700° С поступает в концентратор 3 и брызготуманоуловитель 4. Затем в конденсатор воды 5, где охлаждается проточной водой до 30° С. Сконденсированная вода подается в абсорбер 10. Газообразный диоксид серы поступает на компримирование, включающее стадию сжатия в компрессоре 9 до 15 атм и охлаждения водой до 30° С в конденсаторе SO₂ 7. В варианте 2 газовая смесь разделяется на два потока. Один направляется в осушитель 11 для удаления влаги. Сухой диоксид серы поступает для подогрева в ВТГР. Другой поток поступает на конденсацию аналогично варианту 1. Полная конденсация газообразного SO₂ обеспечивается его поглощением водой в абсорбере 10. Конденсат, содержащий воду и SO₂, подается в электролизер 1, где образуется водород, направляемый потребителю, и 50%-ная кислота, направляемая на концентрирование. При получении товарного диоксида серы часть жидкого SO₂ поступает на склад, остальное поступает на электролиз. Серная кислота получается в меньшем количестве, поэтому концентрирование кислоты требует меньшего количества тепла.

Конструкции аппаратов. Реактор термического разложения серной кислоты разрабатывался в следующих вариантах: двухкамерная вертикальная и горизонтальная циклонные печи для разложения серной кислоты в присутствии серы. Ранее разложение кислоты исследовалось в присутствии катализатора. Кислотный концентратор серной кислоты разрабатывался в двух вариантах (полочный и газлифтный): конденсаторы воды и диоксида серы, холодильник кислоты – трубчатые теплообменники; осушитель диоксида серы – насадочная сушильная башня, орошаемая концентрированной кислотой, которая изменяется с 95 до 90,5%-ной. Содержание влаги в газе составляет 0,01 об.%. Возможно использование адсорбционной установки с твердым поглотителем, например, силикагелем, цеолитами и др.

Опытные испытания. На Гродненском ПО "Азот" созданы отдельные блоки опытной установки получения водорода производительностью 10 нм³/ч. Проведены испытания аппарата термического разложения серной кислоты в присутствии серы в различных температурных режимах от 500 до 900° С (вертикальная и горизонтальная циклонные печи). Температуру серной кислоты и серы можно регулировать от 300 – 600° С, расход кислоты – от 5 до 25 л/ч, серы – от 0,7 до 25 л/ч. Степень превращения кислоты в диоксид серы составляла 84 – 98,5%. Работа на установках продемонстрировала стабильность всех аппаратов, возможность гибкого регулирования технологических параметров. Проведенные в течение 200 ч испытания показали работоспособность данной установки в исследуемых режимах. Составлена программа проведения исследований для определения оптимальных режимов процесса. Проведены испытания установки получения диоксида серы при взаимодействии кислоты с серой и кислородом, которые прошли успешно и показали ее работоспособность. Продолжается работа по созданию и испытанию опытно-промышленной установки термического разложения серной кислоты до диоксида серы в присутствии кислорода или горячего SO₂.

Технико-экономическая оценка. Проведена предварительная технико-экономическая оценка получения водорода термоэлектрохимическим способом разложения воды. Особенность предлагаемых способов – получение одновременно с водородом товарного продукта – серной кислоты или диоксида серы. Оптовая цена на 1 января 1982 г. составляет за 1 т моногидрата технической кислоты 45 руб., жидкого диоксида серы – 120 руб. Экономически выгоден способ получения диоксида серы, хотя оба способа имеют положительный экономический эффект, который зависит от планируемой производительности. За базовый вариант был принят способ получения водорода из воды при щелочном электролизе. Себестоимость 1 нм³ H₂ принята 0,15 руб. Так как неизвестна стоимость нового электролизера производительностью 500 нм³ H₂/ч, она была принята 0,5 и 1,0 млн руб. Себестоимость 1 нм³ водорода предлагаемых вариантов составляет 0,12 – 0,15 руб. При распределении затрат на попутную продукцию (кислота и диоксид серы) себестоимость 1 нм³ водорода будет значительно ниже.

Таким образом, конструкторская проработка аппаратов, опытные испытания по проверке предлагаемых решений и технико-экономическая оценка показывают техническую и экономическую возможность их реализации. Работа продолжается с целью отработки технологических параметров, усовершенствования аппаратуры по созданию и испытанию опытно-промышленной установки термического разложения серной кислоты до диоксида серы.

Список литературы

1. Schutz G.H. Processes for the combined production of hydrogen and other chemical products: desulphurization processes producing. — Int. J. Hyd. Energy, 1985, vol. 10, № 7/9, p. 439 — 446.
2. Beghi C.E. A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research centre, ISPRA. — Int. J. Hyd. Energy, 1986, vol. 11, № 12, p. 761 — 771.
3. Bilgen E., Bilgen C. A hybrid thermochemical hydrogen producing process based on the CRISTINA-MARK cycle. — Int. J. Hyd. Energy, 1986, vol. 11, № 4, p. 241 — 256.
4. Пантелеймонова А.А., Васильев Б.Т., Новиков А.А. и др. Получение водорода в разомкнутом сернокислотном термоэлектрохимическом процессе разложения воды: варианты термолитиза кислоты до SO_2 . — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, № 2, с. 29 — 32.
5. Легасов В.А., Сафонов М.С. Гибкая химическая технология. — Химическая промышленность, 1985, № 8, с. 22 — 29.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология
1989, вып. 2, с. 12 — 15.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СИЛЬНО ЗАКРУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ С ВЧ-РАЗРЯДОМ

К.Б. Кошелев, М.П. Стронгин

Плазменные потоки с ВЧ-разрядом широко используются в процессах высокотемпературной технологии, в частности в плазмохимии и плазменной металлургии [1]. Практические задачи ставят подчас очень жесткие требования к энергетическим и газодинамическим параметрам течения. Наличие в потоке сильной крутки, ВЧ-разряда, его турбулизация обуславливают сложное взаимодействие различных механизмов, влияющих на параметры процесса. Вследствие этого экспериментальное изучение таких течений и интерпретация полученных результатов весьма затруднительна. Поэтому представляется привлекательным использование методов математического моделирования, позволяющих получить подробную информацию о газо- и электродинамических параметрах и выявить особенности их взаимного влияния.

В работе рассматривается осесимметричная задача течения сильно закрученного газа в канале при наличии высокочастотного разряда индукционного типа. Схема течения приведена на рис. 1.

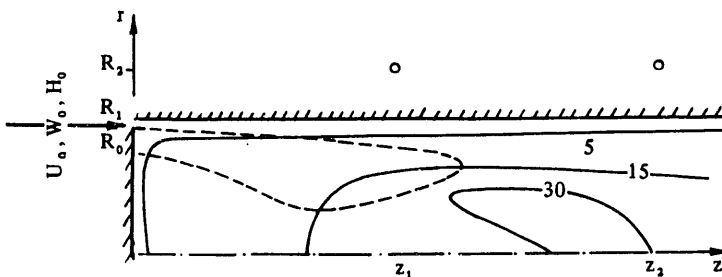


Рис. 1. Схема расчетной области. Положение рециркуляционной зоны (---) и изолинии температуры T/T_0 (—), R_2 — радиус индуктора

Газовая фаза описывается уравнениями типа Навье-Стокса с модифицированной авторами (к-ε)-моделью замыкания турбулентности. Приведем основные используемые уравнения:

— неразрывности

$$\text{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad \vec{v} = (U, V);$$

— движения

$$\begin{aligned} \text{div}(\rho \vec{v} U - \mu_e \text{grad } U) &= -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_e \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \\ &- \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_e \text{div } \vec{v} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu_e \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right], \\ \text{div}(\rho \vec{v} V - \mu_e \text{grad } V) &= -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_e \frac{\partial V}{\partial r} \right) - \\ &- \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_e \text{div } \vec{v} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu_e \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right] - \\ &- \frac{2 \mu_e V}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu_e}{r} \text{div } \vec{v} + \frac{\rho W^2}{r}, \\ \text{div}(\rho \vec{v} W - \mu_e \text{grad } W) &= -\frac{\rho V W}{r} - \frac{W^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \mu_e); \end{aligned}$$

— энергии

$$\text{div}(\rho \vec{v} H - \left(\frac{\lambda}{C_p} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \text{grad } H) = \frac{\sigma |E_\varphi|^2}{2};$$

— уравнение для кинетической энергии турбулентности

$$\text{div}(\rho \vec{v} k - \mu_e \text{grad } k) = \mu_t G - \rho \epsilon;$$

— для скорости диссипации кинетической энергии турбулентности

$$\text{div}(\rho \vec{v} \epsilon - \frac{\mu_e}{Pr_\epsilon} \text{grad } \epsilon) = f_1 (C_1 - R_i) \frac{G \epsilon}{k} - f_2 C_2 \rho \frac{\epsilon^2}{k},$$

$$G = G_{U,V} + G_W + G_\rho \quad R_i = \frac{f_\mu G_W}{G_{U,V} + G_W},$$

$$G_{U,V} = 2\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + 2\left(\frac{V}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial z}\right)^2,$$

$$G_W = \left(\frac{\partial W}{\partial r} - \frac{W}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z}\right)^2, \quad G_p = -\frac{W^2}{\rho r} \frac{\partial \rho}{\partial r},$$

$$\mu_e = \mu + \mu_t, \quad \mu_t = f_\mu C_\mu k^2 / \epsilon.$$

Величины f_μ , f_1 , f_2 берутся из работы [2]:

$$f_\mu = (1 - \exp(-0,0165 Re_k))^2 (1 + 20,5/Re_t),$$

$$f_1 = 1 + \left(\frac{0,05}{f_\mu}\right)^3, \quad f_2 = 1 - [\exp(-Re_t)]^2,$$

$$Re_k = \frac{\rho \sqrt{k} (R_1 - r)}{\mu}, \quad Re_t = \frac{\rho k^2}{\epsilon \mu}.$$

Уравнение для E_φ имеет вид

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} E_\varphi) = \frac{E_\varphi}{r^2} + i\omega\mu_0\sigma E_\varphi.$$

На боковой поверхности ($r = R_1$) используются условия

$$U = V = W = 0, \quad \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial H}{\partial r} = \alpha \frac{(T_0 - T)^{4/3}}{(T + T_0)^{1/3}}, \quad k = 0, \quad \frac{\partial k}{\partial r} = 0,$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_\varphi) = -i\omega\mu_0 \frac{nJ}{2} \left(H_z - \frac{R_1^2}{4} \frac{d^2 H_z}{dz^2} \right),$$

$$H_z = \frac{z_2 - z}{[R_2^2 + (z_2 - z)^2]^{0,5}} - \frac{z - z_1}{[R_2^2 + (z - z_1)^2]^{0,5}}.$$

При $r = 0$ записываются следующие условия симметрии:

$$\frac{\partial k}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial H}{\partial r} = 0, \quad V = W = 0, \quad E_\varphi = 0.$$

На торцевой поверхности ($z = 0$) задаются следующие условия:

при $r \leq R_0$

$$U = V = W = 0, \quad H = H_0, \quad k = 0, \quad \frac{\partial k}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial E_\varphi}{\partial z} = 0;$$

при $R_0 < r < R_1$

$$U = U_0, \quad V = 0, \quad W = W_0, \quad H = H_0, \quad k = k_0, \quad \epsilon = \epsilon_0, \quad \frac{\partial E_\varphi}{\partial z} = 0.$$

На выходе канала ставятся мягкие граничные условия

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{\partial W}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial H}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial k}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial E_\varphi}{\partial z} = 0.$$

При записи уравнений используются общепринятые обозначения.

Газ полагается молекулярным, находящимся в состоянии локально-термодинамического равновесия. Это дает возможность учитывать в процессе расчетов изменение химического состава, коэффициентов переноса и теплофизических свойств.

Резкая зависимость электропроводности σ от температуры обуславливает значительное взаимное влияние электродинамических и газодинамических параметров потока, что делает принципиально необходимым совместное решение уравнений газо- и электродинамики.

Для численного решения задачи используется SIMPLE-процедура [3]. Однако при проведении итерационного процесса используется блочный попеременно-треугольный метод, обеспечивающий хорошую сходимость при расчете течений сложной структуры.

Наличие скин-слоя приводит к эффектам типа внутренних пограничных слоев, что делает необходимым значительное измельчение сетки в этой области. Для корректного учета тепловых потерь вблизи твердой стенки сетка строится также неравномерной.

Использование стандартных моделей турбулентности приводит к невозможности получения реальных параметров разряда. Этот факт, а также однозременное наличие зон с сильной турбулизацией и практически ламинарных, по-видимому, послужило причиной неудачи при попытке моделирования подобных процессов [4]. В работе используется модификация модели турбулентности [5], которая дала весьма хорошее совпадение с экспериментом для изотермических потоков, и физически прозрачная поправка на неізотермичность G_ρ , учитывающая эффекты типа всплывания при наличии крутки.

В результате расчетов получены поля осредненных и пульсационных параметров потока. Сравнение расчетных данных с экспериментом показывает совпадение в пределах точности экспериментальных данных по мощности, вложенной в разряд при известных параметрах индуктора, и по наблюдаемой температуре стенки канала. Наблюдается практически полная ламинаризация потока вблизи места горения разряда (рис. 2). Значительная тур-

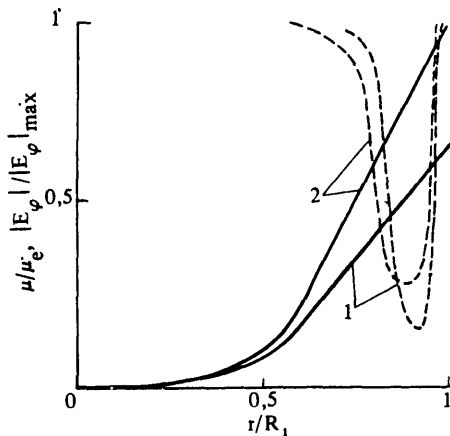


Рис. 2. Распределение доли ламинарной вязкости μ/μ_e (---) и напряженности электрического поля $|E_\varphi|/|E_\varphi|_{\max}$ по сечению канала (—) при $z = z_1$ (кривая 1) и $z = (z_1 + z_2)/2$ (2)

булизация имеет место на входе в месте кольцевого ввода, а также на границе, разделяющей высокотемпературную и холодную части потока.

Наличие крутки приводит к двум важнейшим, с на-

шей точки зрения, эффектам, которые оказывают определяющее влияние на горение разряда: во-первых, к возникновению рециркуляционной зоны вблизи места ввода, частично захватывающей зону энергоснабжения (см. рис. 1). Это приводит к образованию в зоне горения разряда практически застойной зоны, вследствие чего конвективный теплообмен в местоположении разряда резко ограничен. Во-вторых, возникает уже упоминавшийся эффект подавления турбулентности в высокотемпературной зоне, обусловленный резким перепадом температуры (а следовательно, и плотности), что приводит при наличии сильной крутки к появлению сил, стабилизирующих поток. Это довольно естественно, поскольку член, ответственный за подавление турбулентности, в уравнении для k (G_p) в зоне резкого перепада плотностей становится большим и фактически определяет поведение k в этой области.

Очень интересен эффект обрезания вихря в присутствии разряда. Так, при холодной крутке длина рециркуляционной зоны порядка 10 калибров. Однако введение разряда обрезает вихрь, он входит приблизительно на четверть его длины. Это, по-видимому, обусловлено изменением линий тока при нагревании, их отжатии к стенке. Вследствие этого зона разряда может быть интерпретирована как некое тело, препятствующее движению газа, тем самым способствующее перераспределению поля давления и скорости. Это имеет большое значение в технологии переработки дисперсной фазы при плазмохимических процессах, поскольку ввод порошка в пре-

делах рециркуляционной зоны может привести к его отбрасыванию назад и нарушению технологического режима.

Таким образом, полученная модель и метод ее численной реализации позволяют описать сложную картину поведения течения низкотемпературной плазмы при наличии в потоке ВЧ-разряда с выявлением таких тонких параметров течения, как величина рециркуляционной зоны и наличие ламинарной области в месте горения разряда.

Список литературы

1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 415 с.
2. Lam C.K.G., Bremhorst K. ASME Transactions, Journal of Fluids Engineering, 1981, vol. 103, p. 456 — 460.
3. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. — М.: Энергоиздат, 1984. — 150 с.
4. Булос М.И. Высокотемпературные запыленные струи в процессах обработки порошковых материалов. — В кн.: Тез. докл. Международного рабочего совещания. — Новосибирск: Наука, 1988, с. 21 — 24.
5. Новомлинский В.В., Стронгин М.П. — ПМТФ, 1988, № 2, с. 51 — 58.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология.
1989, вып. 2, с. 15 — 17.

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПОГЛОЩЕННЫХ ДОЗ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ГЛУБИНУ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСИ $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$

В.Р. Рустамов, Л.Т. Бугаенко, В.К. Керимов

В работах [1, 2], посвященных радиолизу смесей $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$, было показано, что сопутствующие радиолизу смеси химические реакции активно взаимодействуют с основными продуктами радиолиза. Были установлены:

— реакция окисления сероводорода активными формами кислорода, приводящая к образованию серы и воды;

— реакция атомарной серы, участвующей в реакциях присоединения COS и отрыва S_2 [2].

Полученные данные ($\Sigma G_{\text{пр}} \geq 10,0$) позволяют рассматривать этот процесс в качестве одного из вариантов очистки сероводородсодержащих отходов природного газа с одновременным получением серы и синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Данная работа посвящена исследованию кинетики накопления продуктов радиолиза и их влияния на ход кинетических кривых при больших поглощенных дозах излучения. Это позволяет определить глубину превращения исходной смеси в одну стадию без разделения ис-

ходных компонентов от продуктов радиолиза и проследить за влиянием продуктов радиолиза на кинетику накопления.

Облучение смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ (25 об.%) проводили в статических условиях в ампулах из кварцевого стекла на γ -установке Co^{60} . Мощность поглощенной дозы составила $D = 30$ кГр/ч. Давление смеси $p = 0,1$ МПа. Температура облучения $T = 315$ К. Облучение паров воды и смесей $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ (5,20 об.%) проводили на ускорителе электронов типа ЭЛУ-4 при $E = 4$ МэВ, $I = 1$ мкА. Мощность поглощенной дозы в парах воды составила $D = 6 \cdot 10^{15}$ эВ/см³·с. Методика очистки и заполнения ампул CO_2 , H_2O и H_2S приведена в работе [1].

Зависимость концентрации продуктов (CO , H_2 , S) от поглощенной дозы излучения при радиолизе смесей ($\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$) (25 об.%) представлены на рис. 1. Вплоть до дозы $D = 5$ МГр кривые накопления CO , H_2 и S практически линейны, а их концентрация составляет $[\text{CO}] = 5,5$; $[\text{H}_2] = 4,0$; $[\text{S}] = 9,5$ ($[\text{S}] = [\text{CO}] + [\text{H}_2\text{O} - \text{дан-}$

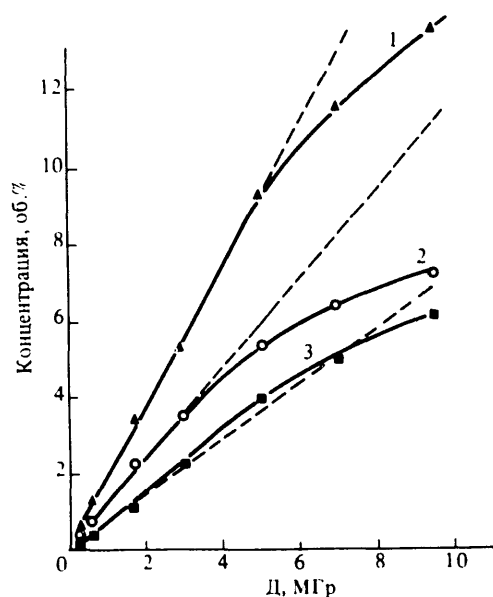
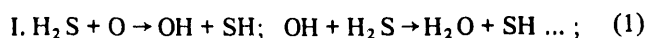
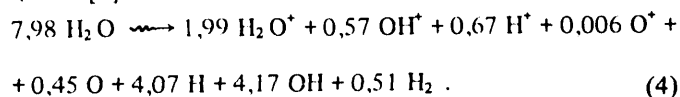


Рис. 1. Зависимость концентраций (об.%) S (кривая 1), CO (2), H₂ (3) от поглощенной дозы излучения при радиоллизе смеси CO₂ - H₂S (25 об.%), $\dot{D} = 30$ кГр/ч: — — — экспериментальные точки; - - - - продолжение начальных участков кинетических кривых

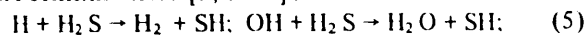
ные расчета). При больших поглощенных дозах ($D = 5$ МГр) концентрация CO начинает плавно снижаться вследствие уменьшения содержания CO₂ в смеси. Аномальным на первый взгляд является тот факт, что такого же или большего снижения не происходит с [H₂]. Ведь в отличие от CO₂, сероводород расходуется сразу по двум параллельным каналам:



Причем доля израсходованного сероводорода, например, при $D = 5$ МГр составляет $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{CO}] + [\text{H}_2\text{O}] = 9,5\%$. Представляется очевидным, что в смеси CO₂ - H₂S при больших поглощенных дозах происходит образование водорода по самостоятельному каналу, отличному от радиолиза H₂S, который компенсирует снижение [H₂] в связи с естественной убылью H₂S. Рассмотрение и анализ полученных данных показывают, что возможным каналом генерации водорода, кроме реакции отрыва атомарной серы, является радиолиз образующейся воды, концентрация которой составляет $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = [\text{O}]$, причем по аналогии с γ -радиоллизом паров воды в присутствии, например, C_6H_{12} или HCl (HBr) [2] выход водорода по этому каналу должен составлять величину $G(\text{H}_2) = G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2}$, т.е. 7 - 8 мол./100 эВ. При облучении паров воды протекают следующие первичные процессы [3]:



Сероводород быстро реагирует как с атомами H, так и с OH-радикалами (OH — главный окислительный продукт радиолиза воды, который в кислой среде является мощным окислителем [3, с. 93].



$$K = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ л/мол.} \cdot \text{с.}$$

Реакция (5) является очень быстрой и предотвращает как реакцию окисления молекулярного водорода ($\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$; $K = 3,7 \cdot 10^7$ л/моль.с), так и способствует эффективному образованию серы. Для доказательства высказанных предположений были проведены исследования по радиолизу чистых паров воды и смесей H₂O - H₂S (5,20 об.%). Как видно из рис. 2 (кривая 1),

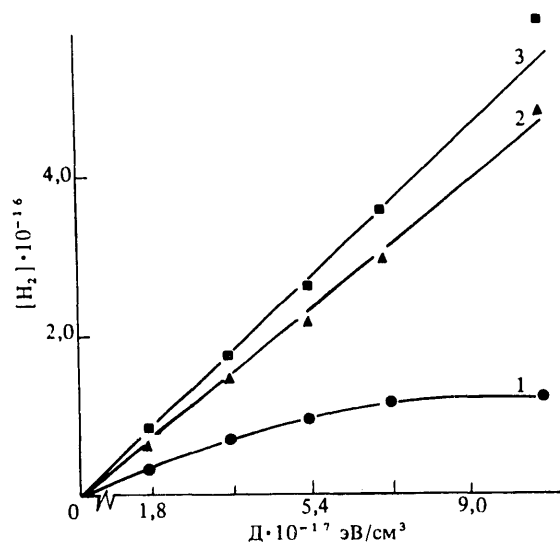
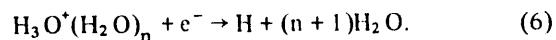


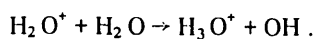
Рис. 2. Кинетические кривые накопления водорода при термо-радиоллизе паров воды (кривая 1) и смесей H₂O - H₂S (5,20 об.%) от поглощенной дозы излучения при $\dot{D} = 6,10^{15}$ эВ/см³.с, $p = 0,1$ МПа: 1 - H₂ (T = 515 K); 2 - H₂O - H₂S (5 об.%) ; 3 - H₂O - H₂S (20 об.%) ; 2, 3 - T = 395 K

выход водорода при радиоллизе паров воды равен $G(\text{H}_2) = 1,8 \pm 0,2$ (T = 515 K), что соответствует данным из работы [4].

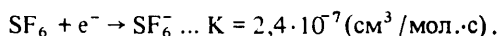
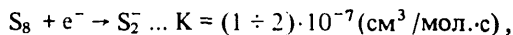
В присутствии малых добавок H₂S (5 об.%) выход водорода составляет $4,4 \pm 0,2$ (см. рис. 2, кривая 2), а при повышении доли H₂S в смеси (20 об.%) он несколько возрастает и равен $G(\text{H}_2) = 4,8 \pm 0,2$ при (T = 395 K). Следует отметить, что выходы водорода при радиоллизе смесей H₂O - H₂S не достигает величины порядка $G_{\text{H}_2} = 7,9 \pm 0,2$, характерных для радиолиза смесей H₂O - HCl (HBr) [9]. В результате ионно-молекулярных реакций все первичные положительные ионы радиолиза воды по схеме (4) трансформируются в ионы H₃O⁺, которые после нейтрализации медленными вторичными электронами превращаются в атомы H:



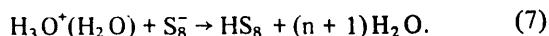
В этом случае должны возрастать значения выходов атомов H (7,37) и радикалов OH (6,22) в результате протекания реакции



На самом деле из полученных данных следует, что в радиолизуемой смеси происходит образование и накопление акцептора электронов — серы реакции (1) — (3), (5), которая по эффективности захвата медленных электронов не уступает гексафториду серы (SF_6) [5]:



Следовательно, при нейтрализации ионов H_3O^+ (H_3S^+) образования водорода не происходит:



Аналогичный эффект от добавок гексафторида серы наблюдался и в работе [3], посвященной радиолизу паров воды в присутствии HCl (HBr). Тем не менее, процесс образования водорода от радиолиза паров воды происходит с большей скоростью ($G_{\text{H}_2} = 4,6$), чем монооксида углерода ($G_{\text{CO}} = 3,5$) при радиолизе CO_2 , а процесс окисления сероводорода по реакции (5) — с еще большей скоростью, так как выход OH -радикалов равен 6,22.

Сера в процессе радиолиза смесей $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ образуется по реакции (3) и (5), а также в результате окисления H_2S атомами кислорода ($G_{\text{O}} = 1,08$) и ее выход составляет

$$G_{\text{S}} = 0,5(G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}) + G_{\text{O}} = 0,5(4,07 + 6,22) + 1,08 = 6,2 \dots \quad (8)$$

Зависимость радиационно-химических выходов G_{H_2} и G_{S} от содержания H_2S (5 об.%) в смеси с водяным паром приведены на рис. 3. Примеси H_2S (5 об.%) значительно повышают выходы водорода и серы (4,5 и 6,0 соответственно), которые незначительно отличаются от выходов продуктов при радиолизе чистого H_2S ($G_{\text{H}_2, \text{S}} = 6,5 \pm 0,5$).

Таким образом, в процессе радиолиза смесей $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ с ростом поглощенной дозы происходит частичная замена одного источника окислительных частиц ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}, \text{O}$) на другой ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}, \text{OH}$) и соответственно перераспределение, как в скоростях образования CO и H_2 , так и окисления сероводорода. Это приводит при боль-

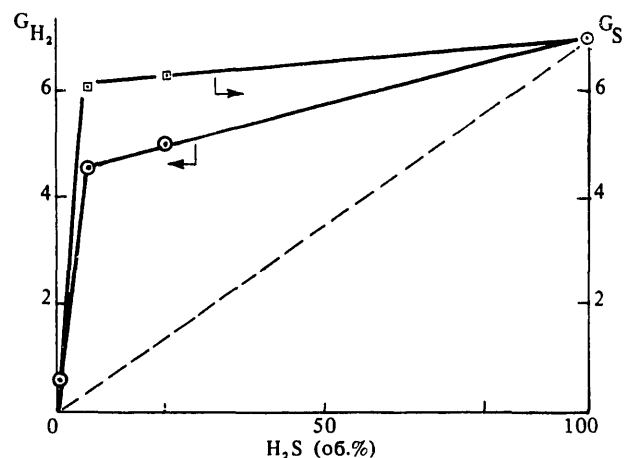


Рис. 3. Зависимость радиационно-химических выходов водорода (○) и серы (■) при радиолизе смесей $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ от содержания смесей при $\dot{D} = 6 \cdot 10^5 \text{ эВ/см}^3 \cdot \text{с}$, $T = 395 \text{ К}$

ших поглощенных дозах излучения (см. рис. 1) к сближению концентраций CO и H_2 . Например, $\dot{D} = 9,5 \text{ МГр}$ концентрации окиси углерода и молекулярного водорода составляют 7,4 и 6,3% соответственно, а суммарная концентрация продуктов с учетом образующейся серы составляет 27,5%. При продолжении кривых 2 и 3 (см. рис. 1) нетрудно убедиться, что при дозе $\dot{D} = 16 \text{ МГр}$ концентрации $[\text{CO}] = [\text{H}_2] = 10\%$, $[\text{S}] = 20\%$, а доля убыли H_2S в смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ (25 об.%) составит более 20 об.%.

Список литературы

1. Рустамов В.Р. и др. — Химия высоких энергий, 1987, т. 21, № 5, с. 435.
2. Boyd A.W. et al. — Can. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 4049.
3. Пикаев А.К. — В кн.: Современная радиационная химия (книга 2). — М.: Наука, 1986, с. 38, 93.
4. Дзантиев Б.Г. и др. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 1, с. 88.
5. Willis C., Boyd A. — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, vol. 8, p. 75.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 17 — 19.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИОЛИЗА ВОДЫ В РЕАКТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Л.Б. Ходулев, Е.А. Шапова

Исследования процесса радиолиза воды в активной зоне (АЗ) реакторов с водяным теплоносителем обусловлена в основном следующими обстоятельствами. Во-первых, в АЗ под действием нестабильных продуктов радиолиза воды (HO_2 , O_2^-) происходит значительное увеличение скорости коррозии цирконийсодержащих конструк-

ционных материалов [1]. Во-вторых, радиолитические водород и кислород выносятся с потоком теплоносителя из АЗ и могут в виде гремучей смеси накапливаться в различных системах реактора. Моделирование процесса радиолиза позволяет определить концентрации радикалов в АЗ и скорость накопления гремучей смеси, а также оце-

нить эффект добавок к теплоносителю различных химических веществ, подавляющих радиолиз (например, H_2 , NH_3) — коррекционный режим — и определить их необходимые концентрации. В данной работе математическая модель радиолиза построена применительно к реактору РБМК-1000, для которого имеются экспериментальные данные по радиолизу теплоносителя [2].

Радиолиз воды в АЗ происходит под воздействием быстрых нейтронов и γ -излучения, величина энерговыделения от которых $E_{n,\gamma}$ для РБМК-1000 оценивалась значением 1 Вт/см^3 . Скорость наработки i -го продукта радиолиза равна

$$S_i = 1,038 \cdot 10^{-4} (G_i^\gamma E_\gamma + G_i^n E_n) [\text{моль / л} \cdot \text{с}], \quad (1)$$

где $G_i^{n,\gamma}$ — радиационный выход i -го продукта под воздействием нейтронного и γ -излучения (мол./100 эВ).

В данной работе учитывалось 12 промежуточных продуктов радиолиза (гидратированный электрон e_{aq}^- , H , OH , H^+ , OH^- , H_2O_2 , H_2 , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^- , O) и 40 химических реакций между ними. Значения радиационных выходов продуктов и констант скоростей реакций взяты из работы [3]. В процессе кипения происходит обмен стабильными продуктами радиолиза (H_2 , O_2) между фазами теплоносителя. Скорость обмена дается выражениями типа

$$S_{L \rightarrow G}^i = \mu_i C_i^L - \mu_i^* C_i^G, \quad (2)$$

где индексы L и G соответствуют жидкости и пару, а C_i — концентрация i -го стабильного продукта. Связь параметров массообмена μ и μ^* между собой в равновесных условиях можно определить из закона Генри

$$\mu^* = \eta \cdot \mu \cdot H \cdot R \cdot T, \quad (3)$$

где H — константа Генри; R — универсальная газовая постоянная, а η — введенный в [1] подгоночный параметр, учитывающий отклонения от равновесности межфазового массообмена. Процесс радиолиза воды в кипящем канале реактора РБМК в стационарном режиме работы описывается следующей системой обыкновенных дифференциальных уравнений в лагранжевой системе координат:

$$\frac{d}{dt} C_i^L = S_i + \sum_{хим} (1 - V_f)^{-1} (\mu^* C_i^G - \mu V_f C_i^L) - (1 - V_f)^{-1} C_i^L \frac{d}{dx} [(1 - V_f) V_L]; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} C_i^G = S_i^* - 1 \left\{ \mu C_i^L V_f - (\mu^* + \frac{d}{dx} V_G) C_i^G \right\}; \quad (5)$$

$$\frac{dx}{dt} = V_L, \quad C_i^G = C_i^L \cdot V_f, \quad (6)$$

где $\sum_{хим} = \sum K_{ik} C_i^\alpha C_j^\beta C_k^\gamma$; индексы L, G относят соответствующую концентрацию C_i к жидкой или паровой фазе; K_{ik} — константы скоростей химических реакций, показатели степени α, β, γ равны 0 или 1 в зависимости от числа частиц, участвующих в реакции; x — координата

вдоль канала; V_L, V_G — скорости жидкости и пара соответственно; $S_i^* = V_G/V_L$. Пренебрегаем процессом радиолиза пара в модели из-за большой разницы в плотностях воды и пара.

Начальные условия для задачи Коши выбирались следующим образом. Поскольку радиолитические водород и кислород не выходят полностью из воды в процессе ее циркуляции по системам реактора и частично попадают на вход в АЗ, их начальные концентрации лежат в пределах 2,5 — 10,3 и 40 — 60 мкг/кг. Начальные концентрации ионов H^+ и OH^- рассчитывались в соответствии с показателем pH чистой воды, который при температуре 280°C равен 5.

Для расчета кинетики процесса радиолиза в канале РБМК-1000 на основе предложенной модели была создана программа VESHALKA, решающая жесткую систему ОДУ методом Гира, реализованная на ЭВМ ЕС-1055.

Результаты моделирования кинетики радиолиза теплоносителя в РБМК представлены на рис. 1 — 4. На рис. 1

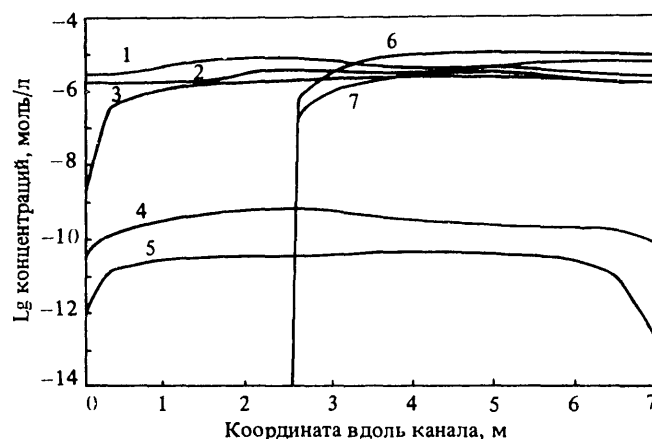


Рис. 1. Зависимость концентраций продуктов радиолиза от координаты вдоль канала в бескоррекционном режиме работы реактора: 1, 6 — H_2 в жидкой и паровой фазах соответственно; 2, 7 — O_2 в жидкой и паровой фазах; 3, 4, 5 — H_2O_2 , HO_2 и e^- в жидкой фазе соответственно

приведены результаты расчетов нормального водно-химического режима (бескоррекционного) работы реактора на номинальной мощности в виде распределения концентраций продуктов вдоль канала, концентрации продуктов радиолиза близки к равновесным на большей части канала. На рис. 2 представлены результаты расчета водородного коррекционного режима двумя величинами добавок водорода (0,5 и 2 нсм²/кг). В первом случае из-за наличия кипения величина добавки H_2 оказывается недостаточной для подавления радиолиза на кипящем участке. Во втором случае концентрации кислорода и кислородосодержащих продуктов резко снижаются на всем протяжении канала. На рис. 3 приведена зависимость концентрации кислорода в обеих фазах на выходе из канала от величины добавки водорода ΔH_2 на входе для трех значений энерговыделения $E_{n,\gamma}$ ионизирующих

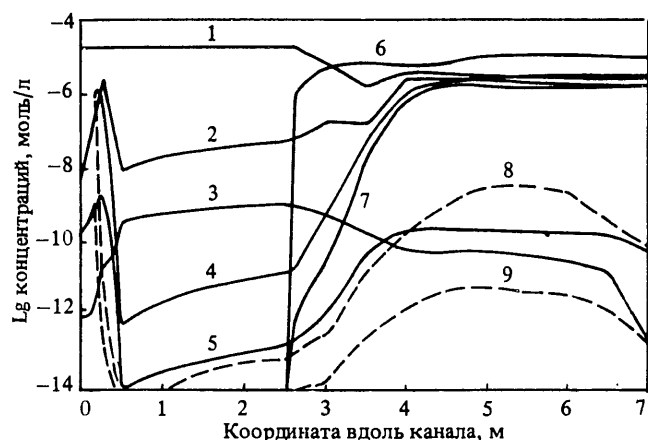


Рис. 2. Зависимость концентраций продуктов радиолитического разложения от координаты вдоль канала в водородном коррекционном режиме работы реактора для случая добавки водорода $\Delta[H_2] = 0,5 \text{ нсм}^3/\text{кг}$ (кривые 1 – 7), $\Delta[H_2] = 2 \text{ нсм}^3/\text{кг}$ (8, 9). Кривые 1 – 9 соответствуют следующим компонентам:

Жидкая фаза					Паровая фаза	
1	2	3	4, 8	5, 9	6	7
H_2	H_2O_2	e^-	O_2	HO_2	H_2	O_2

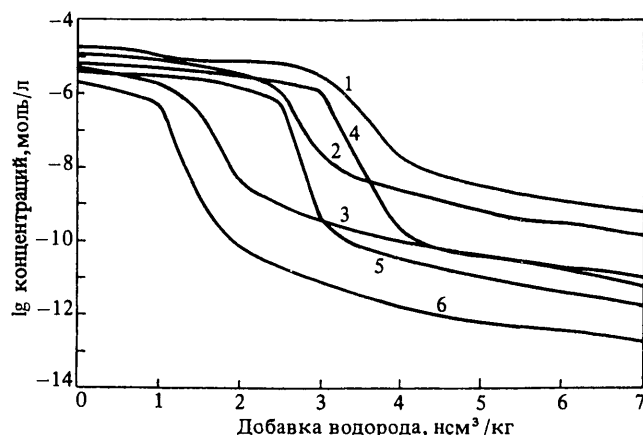


Рис. 3. Зависимость концентраций кислорода в жидкой (L) и паровой (G) фазах на выходе из канала от величины добавки водорода $\Delta[H_2]$ на входе: 1, 4 – концентрации $[O_2^L]$ и $[O_2^G]$ на выходе при $E_{n+\gamma} = 1 \text{ Вт/см}^3$; 2, 5 – $[O_2^L]$ и $[O_2^G]$ при $E_{n+\gamma} = 3$; 3, 6 – $[O_2^L]$ и $[O_2^G]$ при $E_{n+\gamma} = 5$

излучений (1,3 и 5 Вт/см³). Как видно из рис. 3, зависимость носит пороговый характер, по величине пороговой добавки ΔH_2 можно оценить величины $E_{n,\gamma}$. На рис. 4 приведена зависимость концентрации стабильных продуктов радиолитического разложения на выходе из канала от введенного в [1] подгоночного параметра η (3). Там же приведены экспериментальные значения этих же концентраций [2]. В отличие от [1] наилучшее согласие с экспериментом достигается для $\eta = 1$ (т.е. когда массообмен носит равновесный характер и выполняется закон Генри), что, по-видимому, связано с неучетом в [1] последних членов в уравнениях (4), (5).

Вообще говоря, значения констант скоростей химических реакций известны с ошибкой, иногда значительной, поэтому была исследована устойчивость задачи Коши путем одновременного варьирования всех констант скорости K_{ij} случайным образом в некотором интервале

$$K_{ij}^{(0)}/N \leq K_{ij} \leq K_{ij}^{(0)} \cdot N,$$

где $K_{ij}^{(0)}$ – стационарные значения констант [3], а для N выбирались значения 2 и 10. Разброс концентраций продуктов на выходе из канала составляет для $N = 2$ величины $(+90 \div -60)\%$, а для $N = 10$ – $(+140 \div -100)\%$, что свидетельствует о малочувствительности результатов модели к ошибкам в константах скорости реакций.

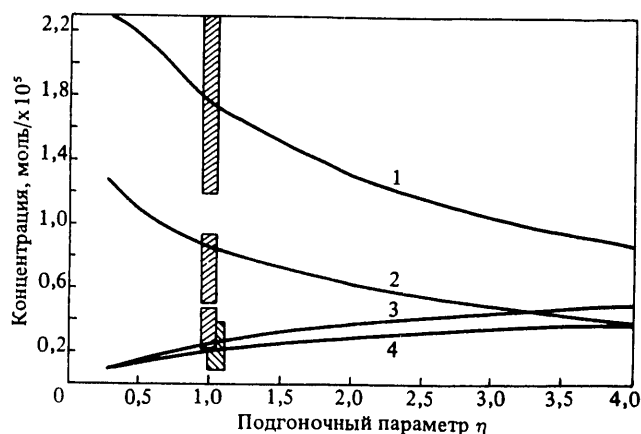


Рис. 4. Зависимость концентрации стабильных продуктов радиолитического разложения на выходе из канала от подгоночного параметра η : 1, 3 – водород; 2, 4 – кислород в паровой и жидкой фазах соответственно. Шaded – разброс экспериментальных значений

Таким образом, можно констатировать хорошее согласие результатов с экспериментом для РБМК, что позволяет надеяться на успех моделирования и других типов реакторов с водяным теплоносителем.

Список литературы

1. Ibe E. and Uchida S. A Water Radiolysis Model in a Circulating Flow System with a Boiling Region and its Application to Hydrogen Alternate Water Chemistry of Boiling Water Reactors. – Nucl. Sci. Eng., 1985, vol. 90, p. 140 – 157.
2. Мамет В.А., Богданов Н.И., Тяпков В.Ф. и др. Поведение газовых и органических примесей в теплоносителе АЭС с РБМК. – Теплоэнергетика, 1982, № 7, с. 14 – 17.
3. Burns W.G., Moore P.B. Radiation Chemistry of High-temperature (300 – 410°C) water. – Radiation effects, 1976, vol. 30, p. 233.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю.Т. Бабко, С.П. Гришин, А.А. Калинин, В.Ф. Красноштанов, В.С. Скобкин

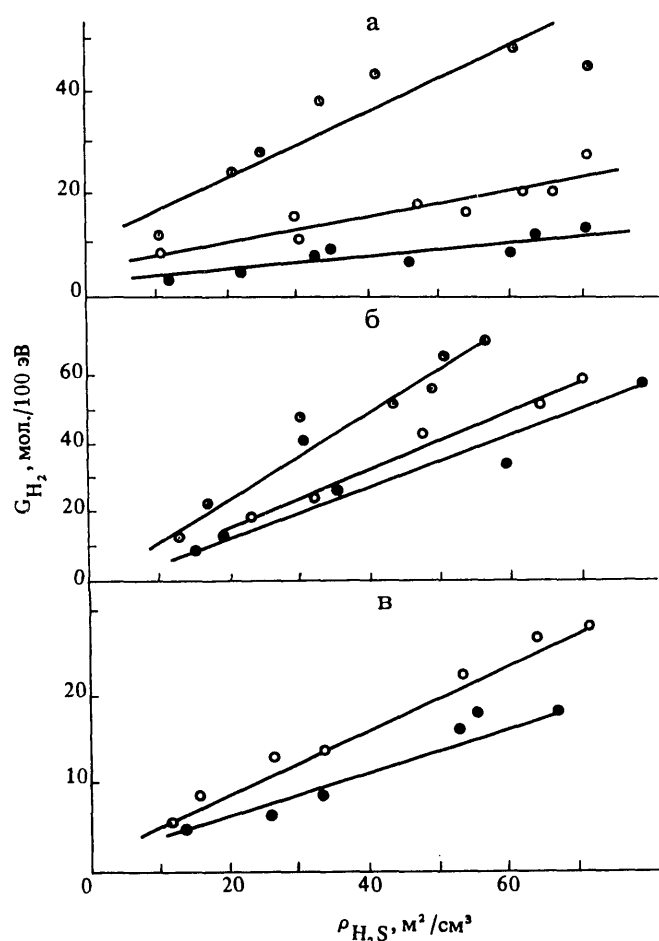
Один из путей решения проблемы утилизации сопутствующего газа (сероводорода) при разработке газовых месторождений с целью получения ценного сырья (серы) — терморadiационно-каталитическое разложение (ТРКР) сероводорода. Использование при этом дешевого низкопотенциального тепла реактора и γ -излучения отработанных твэлов может сделать данный способ конкурентоспособным по сравнению с другими известными способами. Кроме того, особенности метода позволяют проводить тонкую очистку газов от сероводорода, что дает возможность использовать способ в комбинации с уже известными методами утилизации сероводорода.

В данной работе сделана попытка получения систематических данных по эффективности метода ТРКР сероводорода в достаточно широком диапазоне изменения параметров процесса. Полученные ранее значения выхода водорода при радиоллизе сероводорода лежат в области от 7 до 13 мол. H_2 /100 эВ [1, 2]. Вместе с тем, уже в предварительных экспериментах по ТРКР сероводорода при повышенных давлениях было найдено, что выход водорода на порядок превышает эти значения [3]. При проведении экспериментов по ТРКР сероводорода применялась ранее разработанная методика и установка, описанная ранее [3].

Первая серия экспериментов была проведена на чистом сероводороде без катализатора при различных температурах. На рисунке (а) показаны полученные зависимости выхода водорода от плотности сероводорода. При малых плотностях ($\rho_{H_2S} < 10$ мг/см³) и температурах, равных 25°C выходы водорода совпадают с результатами, полученными в работе [1]. Однако при плотностях $\rho_{H_2S} \sim 70$ мг/см³ и $T = 200^\circ C$ выход водорода составляет уже 50 мол./100 эВ. На рисунке (б) показана экспериментальная зависимость выхода водорода при ТРКР сероводорода в присутствии мелкодисперсной окиси алюминия для различных температур от плотности сероводорода H_2S .

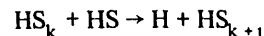
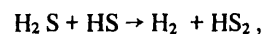
Аналогичные данные получены при использовании в качестве катализатора мелкодисперсного оксида кремния SiO_2 . Соответствующие экспериментальные данные представлены на рисунке (в).

Сопоставление данных на рисунке (б) и (в), полученных для катализаторов с примерно одинаковой удельной поверхностью, но с разной шириной запрещенной зоны, косвенно подтверждает, что первичное разложение молекул сероводорода происходит за счет рекомбинации экситонов и неравновесных носителей заряда на поверхности катализатора. В данном случае ширина запрещенной зоны больше у SiO_2 , а эффективность разложения соответственно меньше.

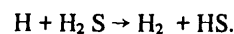


Выход водорода при γ -радиоллизе H_2S без катализатора (а) и в присутствии Al_2O_3 (б) и SiO_2 (в) при дозе облучения 1 Мрад и $t = 25^\circ C$ (•), 100 (○), 200 (◐)

Аномально большие выходы водорода при ТРКР сероводорода указывают на цепной механизм процесса разложения, причем длина цепи увеличивается с повышением плотности сероводорода. Анализ возможных механизмов развития цепи приводит к тому, что началом цепи является взаимодействие радикала HS с молекулой H_2S по схеме



Восстановление радикала



Обрыв цепи наступает в результате взаимодействия радикалов HS_n с H , либо между собой.

Косвенно такая схема подтверждается результатами, полученными в работах [1, 2], в которых среди продуктов γ -радиолиза сероводорода обнаружены соединения H_2S_n . При предельно высоких плотностях (жидкий серо-

водород) выход H_2S_2 уже составляет величину, сравнимую с выходом водорода.

Разложение молекул сероводорода, адсорбированных на поверхности катализатора при ТРКР, позволяет использовать этот процесс для избирательного разложения сероводорода в смеси с газом, который слабо адсорбируется на катализаторе. В частности, адсорбция сероводорода на окиси алюминия Al_2O_3 на много порядков превышает адсорбцию метана, что позволяет рассчитывать на перспективу использования процесса ТРКР для очистки природного газа от сероводорода.

Список литературы

1. Willis C., Boyd A.W. — Intern. J. Radiat Phys. and Chem., 1976, vol. 8, p. 71.
2. Marignier J.L., Delaire J.A., Belloni J. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 59, p. 237.
3. Гришин С.П., Калинин А.А., Красноштанов В.Ф. и др. Экспериментальное исследование радиолитического разложения сероводорода. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 2, с. 43.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 22 — 23.

ТЕРМОРАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО И ЖИДКОГО ТОПЛИВ ИЗ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

И.И. Мустафаев, К.М. Якубов, Ф.А. Мамедов, Н.К. Гулиева, О.М. Махмудов

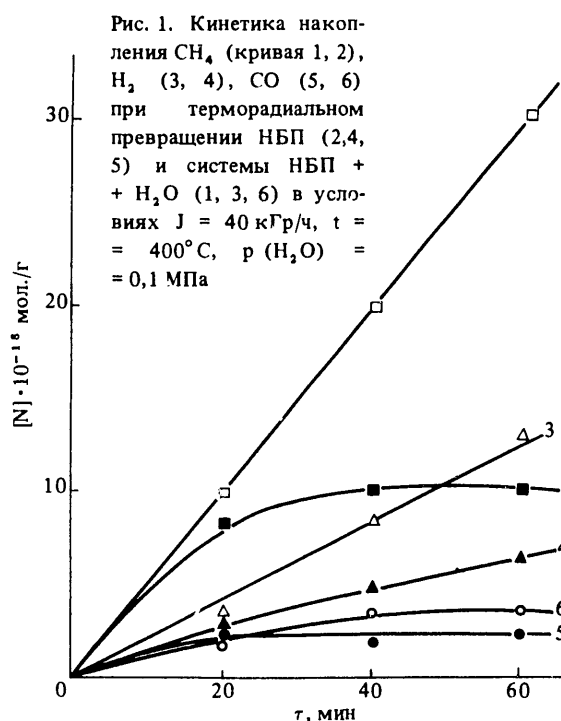
Получение водорода и водородсодержащих газов и жидкого топлива из нефтебитуминозной породы (НБП) с использованием радиационной и тепловой составляющих ядерной энергии представляет интерес для решения проблем атомно-водородной энергетики и эффективного использования ископаемого твердого топлива.

Совместное воздействие температуры и γ -излучения на процесс образования горючих газов и жидких продуктов из сланцев и НБП не исследовано. Имеющиеся в научной литературе данные [1 — 3] относятся к изучению воздействия γ -излучения на парамагнетизм прибалтийского сланца "Кероген-70" [1], газообразования при комнатной температуре из Мичиганского и Колорадского горючих сланцев [2] и НБП месторождения Кирмаку (Азербайджанская ССР) [3].

В данной работе приводятся результаты исследования закономерностей образования газообразного и жидкого топлив при терморadiационном и термическом воздействии на НБП и системы НБП + H_2O .

Терморadiационному превращению подвергалась НБП месторождения Кирмаку насыпной вес 1,50 — 1,56 г/см³, содержание нефти в породе 8,2 — 9,4 мас.%, водонасыщенность 3,14%, содержание глины в породе составляет в среднем 25,7%, соотношение Н/С в органической массе — 0,14. НБП в количестве 0,1 — 1 г перед облучением подвергалась вакуумной сушке при 80°C в течение 0,5 ч. Из вакуумной установки в ампулу с НБП подавалось определенное количество водяного пара, и она отпаивалась. Облучение ампул производилось на источнике γ -излучения ^{60}Co . Газовые продукты анализировались газохроматографически на приборе "Газохром-3101", жидкие продукты — методом ИК-спектроскопии и иодометрии.

Кинетика накопления CH_4 , H_2 , CO показана на рис. 1.



На начальном участке кинетических кривых радиационно-химические выходы газов составляют: $G_1 = 2,7$, $G_2 = 5,3$, $G_3 = 1,1$, $G_4 = 1,6$, $G_5 = 4,1$, $G_6 = 12,5$ (см. рис. 1).

Температурная зависимость выхода газов представлена на рис. 2. Повышение температуры от 20 до 500°C приводит к увеличению радиационного выхода газов от $G(H_2) = 0,054$, $G(CO) = 0,003$, $G(CH_4) = 0,004$ до $G(H_2) = 52,1$; $G(CO) = 3,9$; $G(CH_4) = 62,5$. При этом энергии активации образования газов составляют $E(H_2) = 118,2$; $E(CO) = 32,5$; $E(CH_4) = 76,4$ кДж/моль.

Добавка паров воды ($p(H_2O) = 0,1$ МПа) к НБП в интервале температуры 200 — 300°C не приводит к изме-

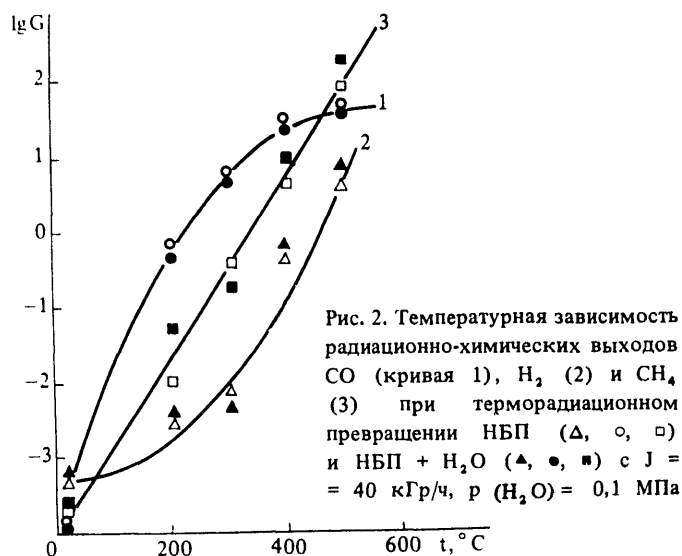
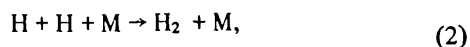


Рис. 2. Температурная зависимость радиационно-химических выходов CO (кривая 1), H_2 (2) и CH_4 (3) при терморadiационном превращении НБП (Δ , $\circ$, $\square$) и НБП + H_2O ($\blacktriangle$, $\bullet$, $\blacksquare$) с $J = 40$ кГр/ч, $p(H_2O) = 0,1$ МПа

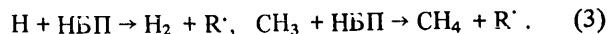
нению выхода газов, а при повышении температуры до $500^\circ C$ выход водорода и метана возрастает до $G(H_2) = 95,1$; $G(CH_4) = 143,6$. При этом $G(CO)$ существенно не меняется.

При воздействии ускоренных электронов мощностью пучка $P = 60 - 300$ Вт температура НБП повышается до $600 - 700^\circ C$. В отличие от γ -радиолиза в случае использования ускоренных электронов состав образующихся газов изменяется в сторону обогащения водородом: $H_2 - 53,1$; $CO - 0,64$; $CH_4 - 0,86$; $C_2H_4 - 9,2$; $C_2H_6 - 11,6$; $C_3H_8 - 24,6$ об. %.

Образование H_2 , CO и CH_4 при радиационном разложении НБП связано с радиационным распадом органической части НБП (1) и реакциями рекомбинации (2) первичных радикалов:



Благодаря высокой радиационной стойкости ароматической части органической массы НБП, радиационно-химический выход газов при комнатной температуре не превышает величину $G^r = G(H_2) + G(CO) + G(CH_4) = 0,06$. Такие же по величине выходы газов наблюдались ранее [3] в случае γ -радиолиза углей и нефтяных остатков. При повышении температуры за счет протекания вторичных процессов (3) отрыва водорода и разложения слабосвязанных кислородсодержащих групп возрастают выходы газов



Значительное возрастание $G(H_2)$ и $G(CH_4)$ в присутствии водяного пара, по-видимому, связано с тем, что в образовании этих газов начинают играть роль активные частицы (H , OH , H_2O), возникающие при радиолизе H_2O : $H_2O \xrightarrow{\gamma} H, OH, H_2O^*$.

При температурах $t > 350^\circ C$ горючие газы образуются также в чисто термическом разложении НБП. Однако во всем исследованном интервале температуры ($t \leq 500^\circ C$) скорость терморadiационного ($W_{тр}$) процесса газообразования выше скорости термического (W_T), т.е. $W_T/W_{тр} < 1$. В случае терморadiационного воздействия лимитирующая стадия термического разложения органической части НБП, т.е. стадия инициирования (1), преодолевается за счет энергии ионизирующего излучения. Это приводит к сохранению неравенства $W_T/W_{тр} < 1$ во всем исследованном интервале температуры, однако с повышением T увеличивается значение этого соотношения.

Представляет интерес изучение терморadiационного превращения органической части НБП в отсутствие его минеральной части, когда процессы взаимной передачи энергии не имеют места. Органическая часть НБП выделена путем его вакуумной перегонки до температуры $500^\circ C$. Поскольку изучение кинетики и механизма терморadiолиза жидких продуктов разложения НБП может сопровождаться трудностями, связанными со сложностью их состава, терморadiолизу подвергались узкие фракции этих продуктов. Путем перегонки жидкие продукты разделены на фракции (I – V) со следующими температурными интервалами кипения, $^\circ C$: $t \leq 150$ (I), $150 \leq t \leq 300$ (II), $300 \leq t \leq 350$ (III), $350 \leq t \leq 400$ (IV), $t > 400$ (V). Процентные содержания и характеристики первых четырех фракций жидких продуктов приведены в таблице. Высокие значения иодных чисел ($n = 82 \div 120$) связаны, во-первых, с ненасыщенностью самой органической части НБП, во-вторых, с протеканием процесса дегидрирования в ходе выделения органической части НБП, разделения жидких продуктов на узкие фракции при температурах $300 - 500^\circ C$.

По ИК-спектрам (рис. 3) качественно изучен структурно-групповой состав жидких продуктов, полученных из НБП их нагреванием. Установлено, что в них присутствуют углеводороды – ароматические (полосы поглощения в областях 1600 см^{-1} и $740 - 900\text{ см}^{-1}$), короткоцепочные парафиновые (слабая полоса поглощения 720 см^{-1} и полосы в области 3000 см^{-1}), непредельные, где преобладают α - и дизамещенные цис- и транс-структуры (полосы поглощения $910, 890, 675 - 730\text{ см}^{-1}$, а также кислородсодержащие структуры $C=O$, OH (полосы поглощения 1700 и 3400 см^{-1}). С повышением температуры кипения во фракциях содержание непредельных углеводородов резко уменьшается, а при $t > 300^\circ C$ становится незаметным. При этом карбонилсодержащие и ароматические соединения имеют тенденцию роста, а гидроксилсодержащие соединения уменьшаются, что заметно по изменению интенсивности полос поглощения при $1700, 1600, 3400\text{ см}^{-1}$.

В качестве примера на рис. 4 показаны кинетические кривые накопления при терморadiационном превращении фракции II под действием ускоренных электронов.

Характеристика жидких продуктов термического разложения НБП

Исходное сырье (фракции)	Пределы температуры кипения, °С	Процентное содержание, вес. %	Молекулярный вес	Удельный вес	Йодное число
I	$t < 150$	8,5	90,2	0,84	120,7
II	$150 \leq t < 300$	20,2	129,2	0,89	90,2
III	$300 \leq t < 350$	18,2	162,8	0,91	84,5
IV	$350 \leq T < 400$	23,3	223,8	0,94	82,5

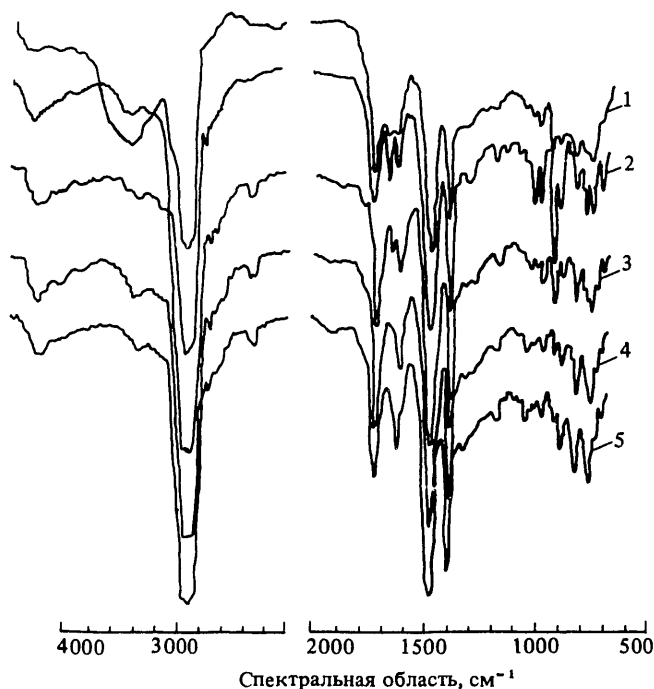


Рис. 3. ИК-спектры исходной (кривая 1) и узких фракций жидких продуктов вакуумной перегонки НБП при $t_{\text{кип}} < 150^\circ\text{C}$ (2), $150 < t_{\text{кип}} < 300$ (3), $300 < t_{\text{кип}} < 350$ (4), $350 < t_{\text{кип}} < 400$ (5)

Из подобных кинетических кривых накопления газовых продуктов из других фракций в интервале температуры $200 - 400^\circ\text{C}$ определены скорости образования и состав этих продуктов.

Из полученных экспериментальных данных следует, что доза и температура облучения существенно влияют на скорость образования и состав газообразных продуктов терморadiационного разложения жидких фракций. При переходе от низкой (200°C) температуры к более высокой (400°C) скорость газообразования растет от $14,9 \cdot 10^{15}$ до $21,2 \cdot 10^{16}$ мол./г.с при разложении фракции I. При этом в газообразных продуктах содержание H_2 уменьшается от 70 – 78 до 40%, а этилена возрастает от 0 до 18,2%.

В условиях проведенных экспериментов ($I =$

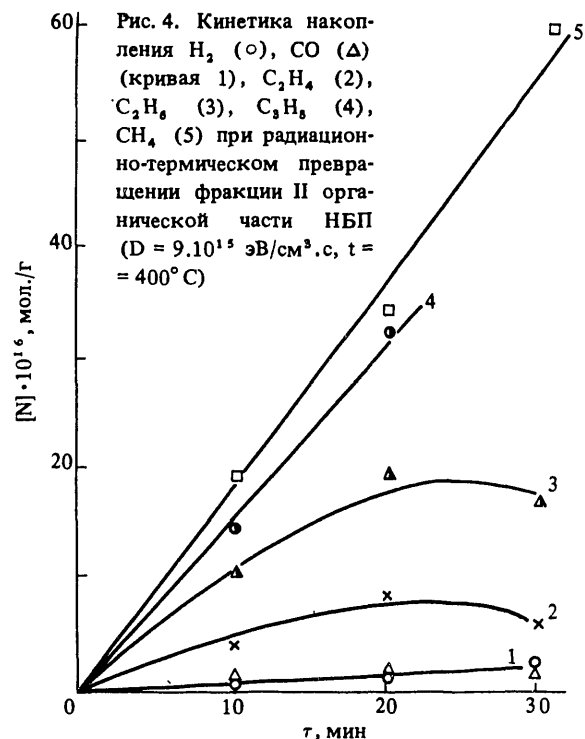


Рис. 4. Кинетика накопления H_2 (○), CO (Δ) (кривая 1), C_2H_4 (2), C_2H_6 (3), C_3H_8 (4), CH_4 (5) при радиационно-термическом превращении фракции II органической части НБП ($D = 9 \cdot 10^{15}$ эВ/см³.с, $t = 400^\circ\text{C}$) с изменением времени облучения жидких фракций ускоренными электронами от 10 до 30 мин йодное число уменьшается в 2 – 3 раза. Это, по-видимому, обусловлено протеканием полимеризационных процессов при терморadiационной обработке.

Список литературы

1. Яковлев В.И., Цинман Р.Е., Шпильфогель П.В., Сендюров М.В. К вопросу о гамма-радиолизе флотоконцентрата сланца. — В кн.: Исследование в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. — М.: Наука, 1974, вып. 1, с. 12.
2. Anjou D., Litman R. Gamma-Ray Induced Decomposition of Oil Spall. — Radiochemical Radioanalytical Lett., 1981, vol. 50, № 1, p. 37 – 44.
3. Mustafaeв J.J., Yakubov K.M., Gadziev Kh.M., Culiєva N.K. Regulatіes in Gas Formation at γ -Radiolysis of Coals and Petroleum Residues. — J. Radioanal Nucl. Chem. Lett., 1985, vol. 94 (1), p. 1 – 8.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 23 – 25.

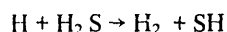
ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО- И ФОТОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ ДОБАВОК

М.А. Курбанов, Х.Ф. Мамедов

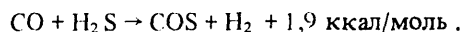
Большие ресурсы сероводорода в природном газе, в газах нефтепереработки и сжигания углей, а также экологическая необходимость связывания серы делают актуальным систематическое исследование радиолиза и УФ-фотолиза сероводорода для разработки оптимального процесса его утилизации. Подобные исследования получили развитие только в последние годы. В ИАЭ им. И.В. Курчатова получен увеличенный радиационный выход водорода при радиолизе гетерогенной системы " $\text{H}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{O}_3$ " [1].

Цель данной работы — установление цепного режима разложения сероводорода и оценка возможности очистки метана от сероводорода. Для этого изучены основные закономерности радиолиза и УФ-фотолиза газовых смесей: окись углерода (1) — сероводород и метан — сероводород.

Цепной механизм разложения сероводорода может происходить за счет конвертирования SH-радикалов в атомы водорода по реакции $\text{CO} + \text{SH} \rightarrow \text{COS} + \text{H}$. Реакция эндотермична на ~ 13 ккал/моль. Вычисленная нами константа скорости с использованием константы скорости обратной реакции и константы равновесия равна $K = 3,2 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-15190/RT}$ см³/с. Реакция может быть стимулирована повышением температуры. В дальнейшем атомы водорода легко захватываются молекулами сероводорода $K = 1,5 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-1700/RT}$ см³/с по схеме:



и при достаточных концентрациях CO в смеси $\text{CO} + \text{H}_2\text{S}$ может быть реализована цепная конверсия H_2S :



Опыты по фотолизу и радиолизу газовых смесей проводили в статических условиях. Методика проведения экспериментов и анализа продуктов приведены в [2, 3].

Радиолиз и УФ-фотолиз смеси $\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$. Изучено влияние температуры 40 — 650°C, содержания сероводорода до 60% и мощности дозы $3,5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$ эВ/см³.с на выходы продуктов водорода и карбонилсульфида (COS).

Кинетические кривые образования водорода до температуры 400°C представляют собой прямые линии, т.е. расход H_2S в смеси происходит прямолинейно до остаточного содержания $\text{H}_2\text{S} \sim 0,1\%$. При температурах 500°C кинетические кривые запределиваются и достигается стационарная концентрация водорода. При дальнейшем увеличении температуры необходимая доза достижения стационарной концентрации водорода уменьшается. Радиационно-химические выходы водорода (средние значения, ошибка $\pm 15\%$) при различных содержаниях и температурах представлены в табл. 1. Поскольку при высоких со-

Т а б л и ц а 1. Радиационно-химические выходы водорода

[H ₂ S], %	G(H ₂)	ΔG(H ₂)	G(H ₂)	G(H ₂)
	Температура, °C			
	40		400	500
1	0,75	0,68	10	20
2,5	1,6	1,4	—	60
5	2,1	1,7	20	—
30	4,5	2,2	34	220
60	6,1	1,6	40	120
100	7,5	0	8	8

держаниях сероводорода замечен вклад прямого радиолиза сероводорода, в табл. 1 приведена также разница для опытов, проведенных при комнатной температуре.

Как видно из таблицы, зависимость G(H₂) или (ΔG(H₂)) от состава смеси носит экстремальный характер при всех температурах. Максимум G(H₂) соответствует содержанию 30 — 60% сероводорода. При температурах $\geq 400^\circ\text{C}$ G(H₂) достигает величины ≥ 20 мол./100 эВ, что указывает на цепной механизм его образования. Характер зависимости G(H₂) от мощности дозы при $t = 500^\circ\text{C}$ определяется соотношением $\text{CO}/\text{H}_2\text{S}$. При малых содержаниях сероводорода, хотя наблюдается уменьшение G(H₂) с ростом мощности поглощенной дозы, зависимость $G(\text{H}_2) = f(D)$ не подчиняется закону квадратичного обрыва цепи. При содержаниях $\text{H}_2\text{S} > 20\%$ происходит квадратичный обрыв цепи.

В табл. 2 приведены скорость образования водорода и карбонилсульфида (COS) при различных температурах

Т а б л и ц а 2. Скорость образования водорода и карбонилсульфида

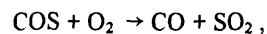
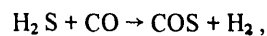
t, °C	W(H ₂), 10 ¹³ мол./см ³ .с	W _T (H ₂) 10 ¹³ мол./см ³ .с	W(COS)	W _T (COS) 10 ¹³ мол./см ³ .с
50	5,5	—	—	—
200	5,5	—	—	—
300	6,7	0,6	4,4	1,7
400	16	2,2	9,4	1,7
500	20	3	15	2,2
600	100	20	30	5

для УФ-фотолиза ($\lambda = 2537 \text{ Å}$) смеси H_2S (40) + CO (230) Торр и значения скорости термического процесса (W_T).

Как видно из табл. 2, повышение температуры приводит к росту скорости образования H_2 и COS. Следует отметить, что при фотолизе сероводорода при том же парциальном давлении скорость образования водорода не зависит от температуры в интервале 50 — 500°C.

С вычетом термического вклада скорость образования водорода в фототермическом процессе при 600°C в 15 раз превышает скорость образования водорода при 50°C.

Следует отметить, что рассмотренный процесс получения водорода из сероводорода может быть представлен в виде цикла с регенерацией оксида углерода:



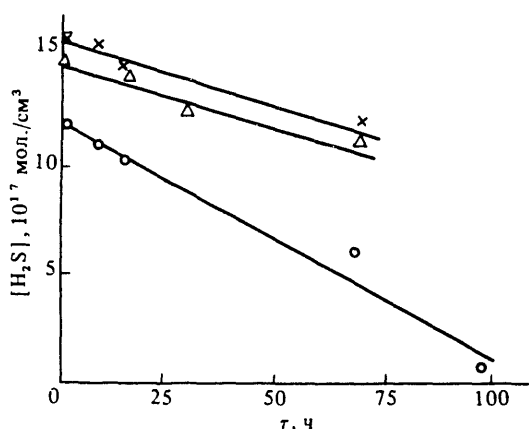
Вторая стадия протекает эффективно: $\alpha(\text{COS}) \geq 80\%$, при $\text{COS}/\text{O}_2 \geq 1,2$ в продуктах соотношение $\text{CO}/\text{CO}_2 \geq 8 - 10$.

Радиолиз и УФ-фотолиз смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$. В табл. 3 приведены радиационно-химические выходы разложения сероводорода при радиолизе смесей $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ и $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$, рассчитанные из кинетических кривых (рисунков) расход сероводорода.

Таблица 3. Радиационно-химические выходы расхода сероводорода при радиолизе смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$

$[\text{H}_2\text{S}]$, %	$G(-\text{H}_2\text{S})$, мол./100 эВ	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$	$G(-\text{H}_2\text{S})$, мол./100 эВ
0,5	$5,0 \pm 0,5$	0,5	$7,0 \pm 0,8$
2	$5,5 \pm 0,5$	1	$7,5 \pm 0,8$
5	$7,0 \pm 1,0$	2,5	$13 \pm 0,3$
10	$9,0 \pm 1,5$		

Примечание. $p_{\text{общ}} = 0,8 \cdot 10^5$ Па, $\dot{D} = 2,10^{15}$ эВ/(см³·с) и $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$ ($p_{\text{CH}_4} = 0,8 \cdot 10^5$ Па, $[\text{H}_2\text{S}]_0 = 5\%$, $\dot{D} = 3,5 \cdot 10^{13}$ эВ/(см³·с)).



Кинетика расхода сероводорода при радиолизе тройной смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$ при $p_{\text{O}_2} = 40$ Торр (x), 20 (Δ), 100 (○)

В изученных условиях $G(\text{H}_2\text{S})$ для бинарной смеси составляет 5 – 9 мол./100 эВ. В присутствии кислорода $G(-\text{H}_2\text{S})$ примерно в 1,5 раза выше, чем для бинарной смеси, что связано с радиационным окислением сероводорода.

Значительное влияние кислорода на расход сероводорода обнаружено при УФ-фотолизе ($\lambda = 2537 \text{ Å}$) смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2$. При соотношении $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 1,5$ ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 40$ Торр) скорость расхода сероводорода увеличивается по сравнению с фотолизом бинарной смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ почти на один порядок. При этом скорость образования SO_2 намного ниже, чем скорость расхода H_2S и основными продуктами процесса очистки являются вода, водород и элементарная сера.

При радиолизе смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ (0,5%) необходимая поглощенная доза излучения ($D_{1/2}$) для уменьшения содержания сероводорода на 50% составляет величину ~ 300 кГр, что примерно в 30 раз выше величины дозы для очистки отходящих газов от сероводорода в аналогичных условиях [4].

Полученные результаты показывают, что радиационно-химический метод очистки природного газа от сероводорода перспективен в случае использования мощных источников излучения и малых содержаниях сероводорода в исходном газе. Процесс может быть интенсифицирован добавкой кислорода.

Список литературы

1. Гришин С.П., Калинин А.А., Красноштанов В.Ф. Экспериментальное исследование радиолиза сероводорода. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 2, с. 43.
2. Kurbanov M.A. et al. The photolysis and radiolysis of $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$ gas phase mixture. — J. Radiol. Nucl. Chemistry, 1987, vol. 119 (2), p. 95 – 100.
3. Курбанов М.А. и др. Цепное образование H_2 при радиолизе смеси $\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$. — Химия высоких энергий, 1988, № 3, т. 21, с. 455.
4. Leonhardt J.W. Radiation induced cleaning of exhaust gases-current status, prospects and tasks for basic research. — Radiation Phys. Chemistry, 1986, vol. 28, № 5/6, p. 559.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 26 – 27.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ

А.А. Гарибов, А.А. Калинин, В.С. Комиссарова, В.Ф. Красноштанов

В последнее время установлено, что радиационно-термокаталитические процессы разложения воды в присутствии оксидных диэлектриков — один из эффективных путей преобразования ядерной энергии [1, 2].

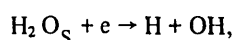
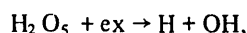
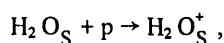
При наличии обширного экспериментального материала практически отсутствуют обоснованные теоретические модели процесса радиационно-термокаталитического процесса разложения воды. В данной работе сделана попытка создания такой модели.

В предложенной модели радиационно-гетерогенные процессы условно разделяются на три стадии.

На первой стадии при прохождении первичных γ -квантов и различных поколений δ -электронов происходит процесс преобразования неравновесных носителей зарядов и экситонов.

На второй стадии происходит перенос поглощенной энергии к поверхности оксидных систем за счет диффузии неравновесных носителей заряда и экситонов.

На третьей стадии неравновесные носители зарядов и экситоны, продиффундировавшие к поверхности катализатора, вступают во взаимодействие с адсорбированными молекулами воды по следующим схемам:



где p — дырки; e — электроны; ex — экситоны.

Процессы разложения адсорбированных молекул воды на поверхности оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , BeO энергетически обеспечены, так как энергия активных частиц $E_{\text{ч}} \geq 7 - 11$ эВ, которая превышает энергию диссоциации воды.

При описании кинетики гетерогенного катализа поверхностный слой катализатора с адсорбированными молекулами воды рассматривается как некоторый объем, в котором происходят химические процессы. При этом поверхностные концентрации используются как объемные. Такое рассмотрение правомерно тогда, когда используемые катализаторы обладают развитой поверхностью $S_{\text{уд}} \sim 10^2 - 10^3$ м²/г. Наиболее вероятные химические реакции приведены в таблице.

Вместе с тем излагаемая модель не учитывает диффузию воды и молекулярных продуктов, адсорбцию и десорбцию молекул.

Уравнения химической кинетики для процессов накопления атомарного водорода $[\text{H}]$ и гидроксила $[\text{OH}]$ имеют вид

$$\frac{d[A]}{d\tau} = W_{\text{н.н}} (1 - \exp[-k_1 [\text{H}_2\text{O}]_S \tau]) + W_{\text{ex}} (1 - \exp[-k_2 [\text{H}_2\text{O}]_S \tau]) + \sum_N k_{ij} \cdot X_i \cdot X_j, \quad (1)$$

где $[A]$ — концентрация водорода или гидроксила; N — число реакций; ij — номер реакции; $W_{\text{н.н}}$, W_{ex} — скорости генерации носителей зарядов и экситонов соответственно; k_1 и k_2 — скорости реакций распада адсорбированной воды за счет неравновесных носителей зарядов и экситонов соответственно.

Элементарные стадии процесса гетерогенного катализа в системе оксидный катализатор + вода

Реакции	Константа скорости, K_{ij} , см ³ /с
$\text{H}_2\text{O}_S + p \rightarrow \text{H}_2\text{O}_S^+$	1.10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_S^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	
$\text{H}_2\text{O}_S + ex \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	1.10^{-7}
$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	1.10^{-9}
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	1.10^{-7}
$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.10^{-8}
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.10^{-7}
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	1.10^{-8}

Для решения уравнений был применен А-устойчивый метод четвертого порядка, предложенный Артемьевым и Демидовым в работе [3].

Из-за отсутствия в научной литературе данных о константах скоростей k_{ij} для расчетной модели были взяты значения $10^{-7} - 10^{-9}$ см³/с, определенные по Лэксу [4]. При расчетах константы скорости менялись в указанных пределах. В результате рассмотрено 32 варианта наборов значений скоростей.

Экспериментальная зависимость выхода водорода от плотности паров воды для SiO_2 [5] приведена на рис. 1. Наиболее подходящие по максимальному значению $G(\text{H}_2) = 4 \div 5$ мол./100 эВ варианты расчета по модели приведены на рис. 2. Типичные значения соответствующих констант скоростей приведены в таблице. Мощность дозы в данных расчетах была принята 10^{16} эВ/г.с.

Зависимость $G(\text{H}_2) = f(Y_{\text{H}_2\text{O}})$ при различных мощностях дозы от концентрации воды приведена на рис. 3. Необходимо отметить смещение максимума в область больших плотностей и его уменьшение с увеличением мощности дозы.

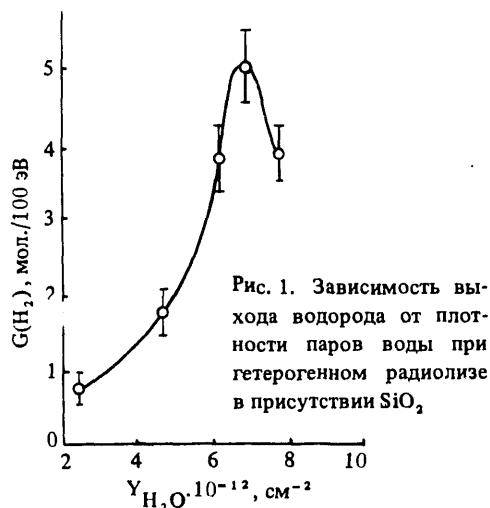


Рис. 1. Зависимость выхода водорода от плотности паров воды при гетерогенном радиоллизе в присутствии SiO_2

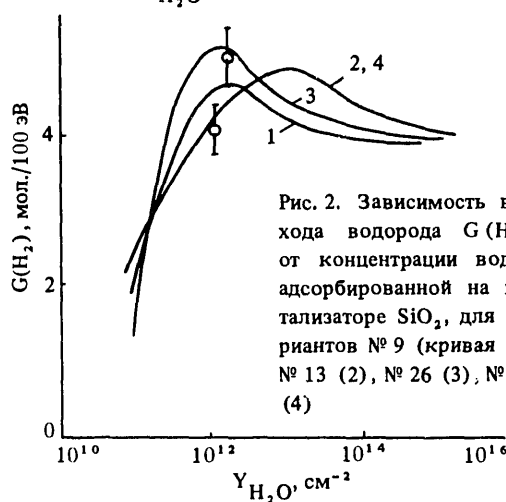


Рис. 2. Зависимость выхода водорода $G(\text{H}_2)$ от концентрации воды, адсорбированной на катализаторе SiO_2 , для вариантов № 9 (кривая 1), № 13 (2), № 26 (3), № 28 (4)

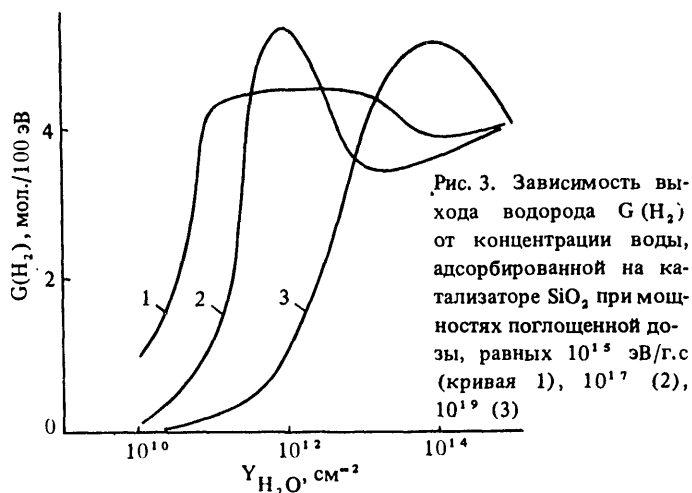


Рис. 3. Зависимость выхода водорода $G(\text{H}_2)$ от концентрации воды, адсорбированной на катализаторе SiO_2 при мощностях поглощенной дозы, равных 10^{15} эВ/г.с (кривая 1), 10^{17} (2), 10^{19} (3)

Расчеты, кроме того, показали, что выход водорода практически не зависит от значения константы K_7 (см. таблицу). Следовательно, соответствующая стадия не влияет на получение молекулярного водорода.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений выходов водорода в гетерогенном радиационно-стимулированном процессе разложения воды на SiO_2 показано на рис. 2. В связи с тем, что изотерма адсорбции быстро достигает насыщения, из всего имеющегося материала удалось получить только две точки. Этого недостаточно для сравнения, хотя согласие в пределах ошибки эксперимента хорошее. С другой стороны, полученные данные при высоких плотностях большое значение имеют реакции типа "частица в объеме" + "частица на поверхности" в отличие от чисто поверхностных реакций.

Список литературы

1. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Велибекова Г.З. и др. Радиационно-каталитические процессы разложения воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, вып. 3, с. 57.
2. Калащников Н.А., Калинин А.А., Красноштанов В.Ф. и др. Экспериментальные исследования процессов радиолиза осколками деления в парах воды и в углекислом газе при высоких давлениях. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1983, вып. 2, с. 12.
3. Левицкий А.А. Программа решения прямой кинетической задачи. — В кн.: Синтез в низкотемпературной плазме. — М.: Наука, 1980, с. 115.
4. Lax M. — Phys. Rev., 1960, vol. 119, p. 1502.
5. Гарибов А.А., Гезалов Х.Б., Велибекова Г.З. и др. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 2, с. 41.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 28 – 29.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СМЕСИ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

А.А. Гарибов, Г.З. Велибекова, Р.М. Руфуллаев, Т.Н. Агаев

В связи с энергетическими и экологическими проблемами разработка новых высокоэффективных конверсионных

процессов получения водорода из природного газа на основе ядерной энергии — одна из актуальных за-

дач в области энергетики и химической технологии. С этой целью в данной работе исследованы закономерности радиационно-термокаталитических процессов получения H_2 из метана и паро-метановой смеси в присутствии промышленного катализатора конверсии ГИАП-4 и алюмосиликатных систем [1 – 3].

Промышленный катализатор конверсии ГИАП-4 предварительно подвергался восстановлению водородом в проточной системе при атмосферном давлении H_2 со скоростью подачи водорода $v_{об} = 5 \text{ ч}^{-1}$ сначала при комнатной температуре, затем при $T = 373$ и 673 К по 2 ч при каждой температуре.

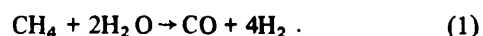
Образцы $Al - Si$ и цеолита $HLaY$ с целью удаления адсорбированных примесей предварительно термообработывались при $T = 773 \text{ К}$ в воздушной среде в течение 24 ч, затем при 773 К – в течение 8 ч выдерживаясь попеременно 1 ч в вакууме при $p = 1,10^3 \text{ мм.рт.ст.}$ и 1 ч в кислороде. Исследования проводились в статических условиях в кварцевых ампулах объемом $0,25 - 0,30 \text{ см}^3$. Адсорбция воды и метана исследовалась на объемно-адсорбционной установке в соответствующем количестве [4]. Облучение проводилось на изотопном источнике ^{60}Co мощностью поглощенной дозы $8,87 \text{ Гр/с}$. Состав газообразных продуктов анализировался хроматографически на "Газохром-3101" и "Цвет-101".

Исследовалась кинетика накопления H_2 при термокаталитическом и радиационно-термокаталитическом превращении CH_4 и смеси $CH_4 + H_2O$ в присутствии исследуемых катализаторов. По наклонам начальных линейных областей кинетических кривых определялись значения скорости процесса и радиационно-химического выхода продуктов на 100 эВ энергии, поглощенной всей системой.

1. Система $Al - Si + CH_4$. Установлено, что при гетерогенном радиолизе метана в присутствии Al при $T = 300 \text{ К}$ радиационно-химический выход водорода в интервале значений давления CH_4 в реакционной среде $p_{CH_4} \sim 0,5 \div 2 \text{ атм}$ не зависит от давления и составляет $G_{обш}(H_2) = 0,6 \div 0,7 \text{ мол./100 эВ}$.

Исследование температурной зависимости выхода H_2 показывает, что значение радиационно-химического выхода водорода в интервале температур $300 - 773 \text{ К}$ изменяется незначительно от $0,66$ до $0,85 \text{ мол./100 эВ}$. В температурной зависимости $G_{обш}(H_2)$ в аррениусовских координатах наблюдаются два участка с энергией активации (E_a) = $0,41$ и $5,35 \text{ кДж/моль}$.

2. Система $Al - Si + (CH_4 + H_2O)$. Паровую конверсию метана схематически можно представить уравнением



Поэтому закономерности радиационно-термокаталитических процессов получения H_2 из смеси $CH_4 + H_2O$ в присутствии аморфного алюмосиликата изучены при стехиометрическом соотношении компонентов ($CH_4 + 2H_2O$) и $p_{обш} = 10 \text{ атм}$.

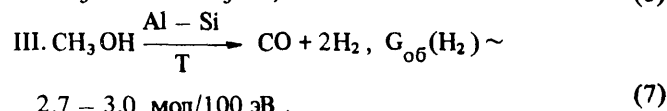
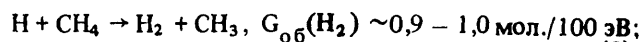
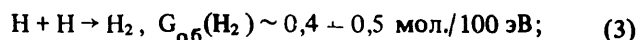
В температурной зависимости $G(H_2)$ при гетерогенном радиолитическом превращении в системе $CH_4 + 2H_2O$ в присутствии $Al - Si$ наблюдаются три области:

- 1) $300 - 373 \text{ К}$;
- 2) $373 - 723$;
- 3) $773 - 873$.

В первой области $G_{обш}(H_2)$ не зависит от температуры, а во второй и третьей областях процессы идут с энергией активации $2,1$ и $46,7 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

В составе газообразных продуктов во всех интервалах температур CO_2 не наблюдается, а CO наблюдается только при $T \geq 773 \text{ К}$. Энергия активации накопления CO в этой области температур ($E_a = 47,1 \text{ кДж/моль}$) в пределах точности эксперимента совпадает со значением E_a накопления H_2 , соотношение $G_{обш}(H_2)/G_{обш}(CO)$ приблизительно равно 3.

На основе полученных экспериментальных результатов по накоплению молекулярных продуктов радиолиза и термордиолиза H_2O , CH_4 и системы $xCH_4 + yH_2O$ в присутствии $Al - Si$, а также кинетики накопления радиационных дефектов в $Al - Si$ предложены механизмы процессов в различных областях температур [5 – 7]:



3. Система $LaY + CH_4$. Исследована кинетика получения H_2 при гетерогенном радиолизе CH_4 в присутствии цеолита $HLaY$ при различных давлениях CH_4 в реакционной среде при $T = 300 \text{ К}$. Наблюдаемая экспериментальная зависимость $G_{обш}(H_2) = f(p_{CH_4})$ описывается уравнением Лэнгмюра

$$G_{обш}(H_2) = \frac{kbp_{CH_4}}{1 + bp_{CH_4}}$$

В стационарной области ($p_{CH_4} \geq 5 \text{ атм}$) значение $G_{обш}(H_2)$ достигает 2 мол./100 эВ .

Влияние температуры на радиационно-химический выход H_2 при гетерогенном радиолизе CH_4 в присутствии цеолита $HLaY$ изучено при фиксированном значении давления CH_4 , $p_{CH_4} = 10 \text{ атм}$, которое находится в стационарной области зависимости $G(H_2) = f(p_{CH_4})$. В температурной зависимости наблюдаются две области:

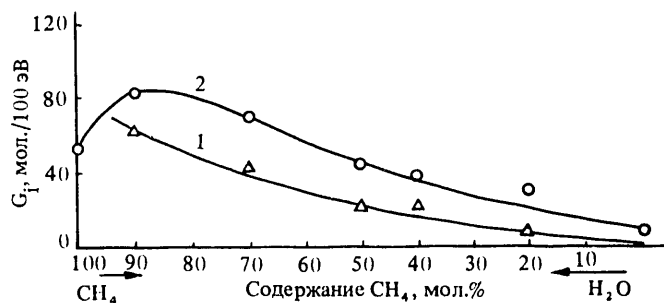
- 1) $T \sim 300 \div 573 \text{ К}$; $E_a = 2,5 \text{ кДж/моль}$; $G_{пр}(H_2) \sim 5 \div 6 \text{ мол./100 эВ}$;

2) $T \sim 573 \div 723 \text{ K}$; $E_a = 40,4 \text{ кДж/моль}$;

$G_{\text{пр}}(\text{H}_2) \sim 40 \div 50 \text{ мол./100 эВ}$.

На основе полученных экспериментальных результатов предложен механизм радиационно-термокаталитических процессов получения H_2 из метана в присутствии алюмосиликата и цеолита HLaY [5 – 10]. Установлено, что структурная упорядоченность и специфическая пористость цеолита HLaY обуславливают эффективность процесса переноса энергии ионизирующего излучения, поглощенного катализатором, к поверхности.

4. **HLaY + (xCH₄ + yH₂O).** Ввиду того, что в области температур 723 К гетерогенный радиолиз CH_4 в присутствии цеолита HLaY происходит с высоким выходом H_2 ($G_{\text{об}}(\text{H}_2) = 40 \div 50 \text{ мол./100 эВ}$) и рабочий режим существующих ядерных реакторов обычно не превышает этой температуры, изучение закономерностей радиационно-термокаталитических процессов превращения смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии цеолита HLaY проведено при 723 К. На рисунке приведена зависимость радиационно-химического выхода H_2 и CO от содержания CH_4 в реак-



Зависимость выхода продуктов гетерогенного радиолиза смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 723 К, $p_{\text{общ}} = 10 \text{ атм}$, $I = 2,76 \text{ Гр/с}$ в присутствии цеолита HLaY от состава смеси CO (кривая 1), H_2 (2) в реакционной среде. Как видно из рисунка, в оптимальном режиме суммарный выход энергоносителей $\Sigma G = G_{\text{об}}(\text{H}_2) + G_{\text{об}}(\text{CO})$ соответствует 130 мол./100 эВ, что свидетельствует о цепном режиме процесса.

5. **Радиационный и радиационно-термокаталитический процессы получения водорода из метана и смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии ГИАП-4.** Исследован гетерогенный радиолиз H_2O , CH_4 и смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии промышленного катализатора ГИАП-4 в интервале температур $T \sim 300 \div 873 \text{ К}$ и $p_{\text{CH}_4} \sim 1 \div 10 \text{ атм}$. Установлено, что повышение температур в интервале $T = 300 \div 873 \text{ К}$ при гетерогенном радиолизе воды обуславливает увеличение выхода H_2 от 0,4 до 8,0 мол./100 эВ, что объяснимо в рамках модели процесса гетерогенного радиолиза воды, предложенного в [4].

Выявлено, что относительно высокий выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе CH_4 в присутствии ГИАП-4 наблюдается в интервале $T \geq 673 \text{ К}$. Радиационно-химический выход H_2 уменьшается с увеличением давления метана в реакционной среде в интервале 1 – 10 атм от 10^2 до 7 – 8 мол./100 эВ.

Наблюдаемый суммарный выход $\Sigma G = G_{\text{об}}(\text{H}_2) + G_{\text{об}}(\text{CO})$ при гетерогенном радиолизе смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии ГИАП-4 при 873 К составляет 150 мол./100 эВ.

Таким образом, при радиационно-термокаталитическом превращении CH_4 и смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии цеолита HLaY и никельсодержащего катализатора ГИАП-4 происходит неразветвленное цепное накопление энергоносителя.

Список литературы

1. Kimberlin Ch.N. Jr. and Cladrow E.M., Ronge E.B. La Hydrocarbon conversion with catalyst mixture of X and Y zeolites. Пат. 3,804,747 (США).
2. Rosinski E.J. and Rubin M.K. A new crystalline aluminosilicate and hydrocarbon conversion therewith. Пат. 1365317 (США).
3. Neel E.E.A. and Joachimsman G.F. Process for the preparation of a catalyst suitable for the conversion of hydrocarbons. Пат. 1363479, Франция.
4. Гарибов А.А., Гезалов Х.Б., Велибекова Г.З., Рамазанова М.Х., Агаев Т.Н., Джафаров Я.Д. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 3, с. 41 – 43.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. — М.: Наука, 1986, с. 48.
6. Дьердь С., Иштван Д., Магда Р., Ласло В. Радиационная химия углеводородов. — М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 28.
7. Okazaki K., Sato Sh. and Ohno Sh. The Estimation of the 6-values for Ionization and Exsitation of ten-Electron molecules: Methane, Ammonia and Water Irradiated by 100 keV Electrons. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1976, vol. 40(1), p. 174 – 181.
8. Топчиева К.В. Каталитические и кислотно-основные свойства цеолитных систем. — В кн.: Применение цеолитов в катализе. — Новосибирск: Наука, 1977, с. 21.
9. Денкс В.П. Электронные и ионные процессы в содали-товых запоминающих материалах. — В кн.: Запоминающие среды на основе широкощелевых диэлектриков. — Тарту: Тр. Института физики (Эст.ССР), 1984, т. 55, с. 14 – 71.
10. Arai H., Nagai S., Matsuda K. and Hatoda M. Effect of irradiation temperature on the radiolysis of methane. — Radiat. Phys. Chem., 1981, vol. 17, p. 151 – 157.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 29 – 31.

МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

А.А. Гарибов

В последнее время выявлено, что оксидные диэлектрики проявляют радиационно-каталитическую активность в процессе разложения различных веществ [1 – 12]. Радиационно-каталитическое действие оксидных соединений в радиолитических процессах разложения молекул вызывает увеличение радиационно-химического выхода и скорости накопления продуктов. Накоплен обширный экспериментальный материал по изучению закономерностей радиационно-гетерогенных процессов. Однако обобщенный анализ всех этих материалов на сей день отсутствует и поэтому общие закономерности и научные основы управления радиационно-гетерогенными процессами не известны.

В данной работе на основе материалов, полученных в научной литературе, и собственных экспериментальных результатов сделаны попытки дать общие закономерности радиационно-гетерогенных процессов получения водорода из воды.

Первая элементарная стадия радиационно-гетерогенных процессов состоит во взаимодействии частиц или квантов высокоэнергетического излучения с отдельными компонентами гетерогенной системы, в накоплении вторичных электронов, их взаимодействии со средой и возникновении каскада электронов. В большинстве изученных радиационно-гетерогенных систем энергия ионизирующего излучения, поглощенная адсорбированной фазой, составляет $D_{\text{адс}} \sim 10\%$ от энергии, поглощенной твердой фазой. Поэтому в радиационно-гетерогенные процессы основной вклад вносят процессы, происходящие в твердой фазе под действием ионизирующего излучения.

Теоретическое изучение закономерностей ослабления энергии электронов в оксидных диэлектриках на основе наиболее достоверной модели процессов их взаимодействия со средой [13 – 15] наряду с экспериментальным [16 – 18] показывает, что длина свободного пробега электронов с энергией $E \geq 10^2 \div 10^4$ эВ обычно составляет ~ 10 нм. Ввиду того, что вероятность неупругого соударения электронов с энергией ~ 10 эВ со связанными электронами среды в оксидных диэлектриках мала, длина свободного пробега их на несколько порядков больше, чем в металлах и составляет $10 - 10^4$ нм [16 – 18].

При взаимодействии δ -электронов с твердым телом в нем помимо неравновесных носителей зарядов накапливаются экситоны. Энергия экситонов в исследованных оксидах меняется в интервале 7 – 10 эВ. Эти уровни в большинстве случаев отнесены к возбуждению кислорода с $2p \rightarrow 3s$. Широкие валентные зоны, малые значения соотношения радиусов катионов и анионов $r^+/r^- \leq 0,51$ в ис-

следованных оксидах обуславливают высокоподвижность экситонов. В оксидных катализаторах, применяемых в радиолитических процессах разложения воды, при воздействии ионизирующего излучения могут создаваться свободные и автолокализованные экситоны. Миграция экситонов в оксидных системах может быть описана уравнением диффузии [18]:

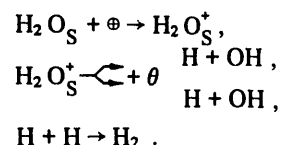
$$\frac{dc}{dt} = D\Delta c - Pc + G_{\text{ex}} \cdot J \cdot 10^{-2},$$

где D – коэффициент диффузии экситонов; c – концентрация экситонов в единице объема оксида; P – вероятность гибели экситонов за единицу времени; G_{ex} – начальный радиационно-химический выход экситонов. Коэффициент диффузии свободных экситонов обратно пропорционален корню квадратному из температуры $D \sim T^{-1/2}$. В оксидных системах, в которых имеются центры локализации экситонов (анионные вакансии, находящиеся в контакте с атомами металлов, обладающих (p, d, f) -электронными состояниями, примеси, фаза без структурной упорядоченности и т.д.) происходит локализация свободных экситонов. Диффузия экситонов в этом случае происходит за счет термически активированных прыжков и коэффициент диффузии их экспоненциально увеличивается с температурой $D = D_0 e^{-E/kT}$.

Неравновесные носители зарядов и экситоны, генерируемые в оксидных катализаторах и диффундирующие на поверхность, захватываются поверхностно-адсорбированными молекулами воды.

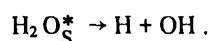
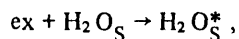
Исследование процессов накопления неравновесных носителей зарядов и экситонов в оксидных катализаторах под действием ионизирующего излучения показывает, что суммарный выход в оксидных катализаторах с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 8 \div 10$ эВ составляет $\Sigma G = G_{\text{ex}} + G_{\text{нн}} \sim 7 \div 8$ част./100 эВ.

В оксидных системах, где имеют место локализация и объемная гибель экситонов, в процессе разложения участвуют только неравновесные носители зарядов [19]:



По предложенной схеме максимальный выход $G(\text{H}_2)$ не должен превышать 2,0 – 2,5 мол./100 эВ, что наблюдается при радиолизе воды в присутствии аморфных оксидных систем и оксидов d - и f -элементов при $T \leq 300$ К [8].

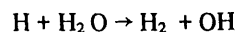
В оксиде бериллия, где отсутствует локализация экситонов, во взаимодействие с поверхностно-адсорбированными молекулами при $T = 300$ К вступают как неравновесные носители зарядов, так и экситоны



При этом максимальный выход $G(H_2)$ достигает 4,0 – 4,5 мол./100 эВ [3, 4].

С повышением температуры в кристаллических оксидных системах, где имеет место локализация экситонов, происходит термоактивированная диффузия их на поверхности оксидов. Поэтому при терморadioлизе воды в присутствии таких оксидов после определенного значения температуры ($T \geq 623 \div 673$ К) в результате распада H_2O с участием экситонов наблюдается прирост выхода H_2 до 3,5 – 4,5 мол./100 эВ.

Как известно из работы [20], при температурах $T \geq 673$ К при терморadioлизе воды имеется более эффективный канал процесса трансформации H в H_2 :



В результате этого процесса максимально возможный выход молекулярного водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды достигает 7 – 8 мол./100 эВ.

Таким образом, при радиационно-термокаталитическом разложении воды в присутствии оксидных катализаторов потенциально возможный выход H_2 лимитируется суммарным выходом ($\Sigma G = G_{ex} + G_{nn}$)-экситонов и неравновесных носителей зарядов в них под действием ионизирующего излучения. Сравнение значений радиационно-химического выхода H_2 , наблюдаемых при радиационно-термокаталитическом разложении воды в присутствии оптимальных образцов катализаторов и в оптимальных режимах гомогенного радиолиза воды, показывает, что они в основном равны между собой и соответствуют 7 – 8 мол./100 эВ. Ввиду того, что при постоянных значениях экспозиционной мощности дозы источника излучения мощность поглощенной дозы в радиационно-термокаталитических процессах примерно на три порядка выше мощности в оптимальных условиях гомогенного терморadioлиза чистой воды, при одинаковых значениях $G(H_2)$ скорость процесса накопления H_2 и коэффициент использования энергии источника ($\alpha = (D_{пот}/D_{экс})$) при радиационно-термокаталитических процессах будут во столько же раз выше, чем в гомогенных процессах. Кроме того, большинство оксидных систем при $T \geq 673$ К обладает термокаталитической активностью в процессе разложения воды. Вклад этих процессов в радиационно-термокаталитические процессы получения H_2 из воды растет с температурой и при $T \geq 773$ К составляет $\sim 50 \div 60\%$ ($W_{рт}(H_2) = W_T(H_2) + W_p(H_2)$) [10]. При одинаковых значениях

$G(H_2)$ соотношение скоростей радиационно-термокаталитических $W_{рт}(H_2)$ и гомогенных процессов составляет $W_{рт}(H_2)/W_{гом}(H_2) \sim 10^3$ и вклад термокаталитических процессов вызывает увеличение этого соотношения в два раза.

Следовательно, гомогенные радиолитические процессы получения энергоносителя из воды могут конкурировать с радиационно-термокаталитическим процессом только в условиях, обеспечивающих протекание процесса в гомогенных системах по разветвленному цепному механизму ($G^{гом}(H_2) \geq 10^3$ мол./100 эВ). Таким образом, как по производительности, так и использованию энергии источника радиационно-термокаталитические процессы являются одним из эффективных путей создания радиационной технологии производства энергоносителя-водорода из воды.

Список литературы

1. Жаброва Г.М., Владимирова В.И. Основные закономерности и роль электронных факторов в каталитических процессах, протекающих при действии ионизирующей радиации. — Успехи химии, 1969, № 4, т. 38, с. 711 – 739.
2. Крылова З.Л. Радиолиз воды, адсорбированной на силикагеле: Автореферат дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. — М.: МГУ, 1970. — 217 с.
3. Гарибов А.А., Меликзاده М.М., Бакиров М.Я., Рамазанова М.Х. Влияние катионов на каталитические свойства силикагеля при радиолизе адсорбированных молекул воды. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 2, с. 130 – 134.
4. Гарибов А.А., Меликзاده М.М., Бакиров М.Я., Рамазанова М.Х. Радиолиз адсорбированных молекул воды на оксидах Al_2O_3 , Ca_2O_3 , Eu_2O_3 , BeO . — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 3, с. 225 – 227.
5. Garibov A.A. — In: Proc. of the 5 th Tihany Symposium on Radiation Chemistry. — Budapest: Academic Klado, 1983, vol. 2, p. 337 – 379.
6. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Джафаров Я.Д. и др. Закономерности радиационно-каталитического действия систем $Me^{2+} - SiO_2$ в процессе радиолиза воды. — Химия высоких энергий, 1984, т. 18, № 6, с. 502 – 505.
7. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Велибекова Г.З. и др. Радиационно-каталитические свойства природного цеолита типа Морденит в процессе радиолиза воды. — Химия высоких энергий, 1984, т. 18, № 6, с. 506 – 509.
8. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Велибекова Г.З. и др. Радиационно-каталитические процессы разложения воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, вып. 2 (15), с. 12 – 15.
9. Рустамов М.И., Гарибов А.А., Велибекова Г.З.,

- Худиев А.Т. Влияние состава матриц на радиационно-каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов при радиоллизе воды. — Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 4, с. 1001 — 1004.
10. Гарибов А.А., Велибекова Г.З., Агаев Т.Н. и др. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 3, с. 41 — 43.
 11. Стрелько В.В., Швеиц Д.И., Картель Н.Т., Супруненко К.А., Дорошенко В.И., Кабакчи А.М. — В кн.: Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. — М.: Энергоиздат, 1981, с. 35.
 12. Кузембаев К.К., Мучка В., Сокольский Д.В. — В кн.: Радиационный катализ. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 153 с.
 13. Гарибов А.А., Джафаров Я.Д., Алиев К.А., Искендеров С.М. Расчет поглощенной энергии гамма-квантов в окисидных диэлектриках: Препринт № 253. — Институт физики АН (Аз.ССР), 1987. — 24 с.
 14. Пикаев А.К. — В кн.: Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. — М.: Наука, 1987. — 448 с.
 15. Аккерман А.Ф., Грудский И.Я., Смирнов В.В. — В кн.: Вторичное электронное излучение из твердых тел под действием квантов. — М.: Энергоиздат, 1986, с. 113.
 16. Алукер Э.Д., Нестерова С.Н., Нечаев А.Ф. Влияние поверхности на объемную радиолуминесценцию щелочно-галлоидных кристаллов. — Физика твердого тела, 1988, т. 30, вып. 4, с. 1028 — 1033.
 17. Ковалев В.П. — В кн.: Вторичные электроны. — М.: Энергоиздат, 1987, с. 82.
 18. Куусман И.Л., Лийдея Г.Г., Лушик Ч.Б. Электронные возбуждения и собственная люминесценция ионных кристаллов. — В кн.: Тр. Института физики АН (Эст.ССР). — Тарту, 1976, с. 5 — 80.
 19. Гарибов А.А., Гезалов Х.Б., Велибекова Г.З. и др. Влияние концентрации воды в адсорбированной фазе на выход водорода при гетерогенном радиоллизе воды. — Химия высоких энергий, 1987, т. 21, № 16, с. 505 — 510.
 20. Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н., Попов В.Н. О возможности комбинированного использования тепловой и радиационной составляющих энергии ядерного реактора для получения водорода из воды. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1979, вып. 1 (5), с. 86 — 96.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 32 — 34.

МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В.П. Пахомов, В.Н. Фатеев, Б.И. Высоков, О.В. Арчаков, М.С. Капица,
Б.А. Климов, В.И. Костин, Л.Н. Куликова, Г.И. Новиков, В.И. Порембский,
В.Н. Сумароков, А.Г. Чистов

В настоящее время все более широкое применение для получения, утилизации, индикации и транспорта водорода, а также для ряда других областей применения (рис. 1) находят электрохимические системы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Основными элементами электрохимических устройств этого типа являются мембранно-электродные блоки (МЭБ), включающие мембрану из ТПЭ, электрокатализатор и в случае необходимости коллектор тока, организация которых определяет как энергетическую эффективность в весогабаритные характеристики системы, так и расход электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы.

С целью оптимизации структуры и технологии изготовления мембранно-электродных блоков в работе были проведены сравнительные исследования МЭБ, полученных с использованием технологии термоконтактного метода, включающего напresseвку электрокатализатора (ЭК) на мембрану при нагревании, вакуумного напыления и технологии химической металлизации

в варианте диффузии восстановителя (гидразинборана) через ТПЭ. Сравнительные исследования МЭБ проводились в лабораторных твердополимерных электролизерах разложения воды с рабочей площадью 7 см². Как следует из данных, представленных на рис. 2, с увеличением массы ЭК, отнесенной к 1 см² поверхности, для всех трех вариантов МЭБ первоначально происходит снижение перенапряжения реакции выделения водорода, но затем поведение МЭБ становится различным, и если для напresseванных и напыленных мембран значение перенапряжения достигает стационарного значения, то в случае химической металлизации наблюдается рост перенапряжения. Следует отметить, что минимальные значения напряжения на электролизной ячейке в случае напыленных электродов были несколько выше.

Рассмотрим основные причины наблюдаемых явлений. Основными параметрами, характеризующими МЭБ, являются перенапряжение реакции на электроде (система ЭК + коллектор), сопротивление МЭБ, расход ЭК и его адгезионные характеристики.

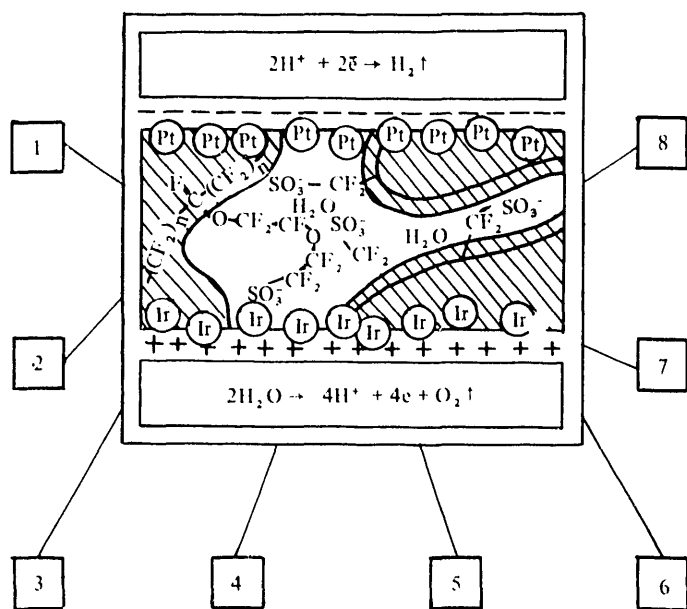
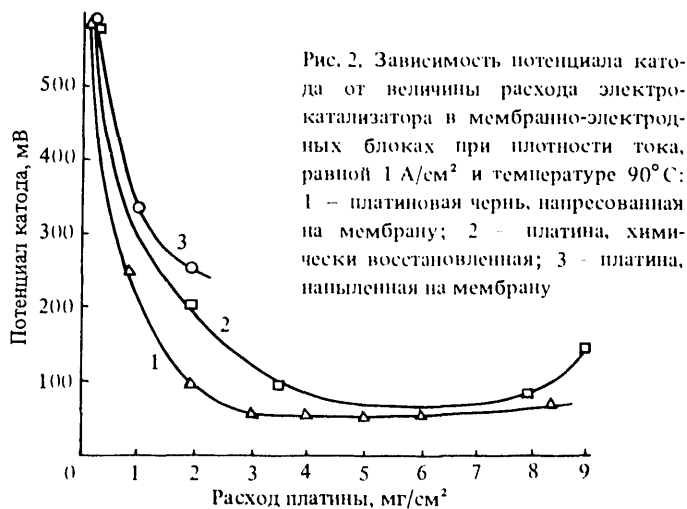


Рис. 1. Области применения мембранно-электродных блоков: 1 – электролиз воды; 2 – топливные элементы; 3 – датчики (H_2 , O_2); 4 – коррекция водно-химического режима реакторов; 5 – разделение изотопов (H_2 , D_2); 6 – водородный насос; 7 – электросинтез; 8 – системы жизнеобеспечения в замкнутых объемах



Как показали исследования, только в случае химической металлизации вопросы адгезии решаются сравнительно легко и ЭК, который формируется непосредственно в поверхностном слое мембраны не отслаивается ни при хранении, ни при эксплуатации. В случае напыленных электродов при набухании мембраны в водной среде происходит растрескивание каталитического слоя. При этом, как следует из данных оптической микроскопии, при малых толщинах напыляемого покрытия ($0,05 \text{ мкм}$) силы когезии сравнительно невелики и при разрушении покрытия происходит образование дисперсной островковой структуры диаметром островков $0,5 \text{ мкм}$. При дальнейшем увеличении толщины покрытия силы когезии начинают конкурировать с силами

адгезии и происходит растрескивание платинового покрытия с образованием островков диаметром 5 мкм (рис. 3), слабо сцепленных с поверхностью мембраны. В резуль-

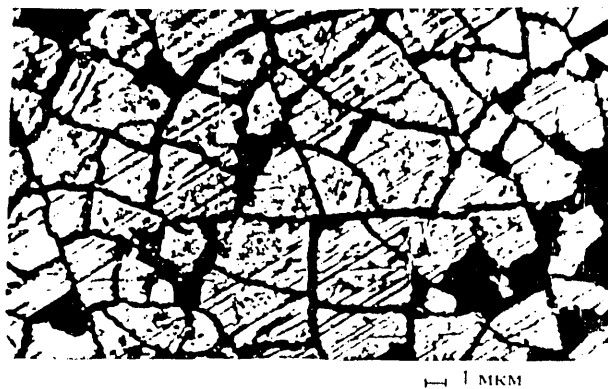


Рис. 3. Платина, напыленная на мембрану. Толщина покрытия – $0,5 \text{ мкм}$

тате чего при расходах ЭК более 1 мг/см^2 происходит его осыпание при хранении МЭБ или его сборке. Весьма остро стоит вопрос адгезии при напрессовке ЭК на мембрану, так как любые флуктуации параметров процесса ведут к "осыпанию" ЭК в процессе хранения и сборки, а также уносу частиц ЭК пузырьками газа в начальный период эксплуатации. Введение в состав композиции ЭК связующего, например фторопласта, позволяет практически полностью решить проблему адгезии, хотя в ряде случаев ведет к увеличению сопротивления системы.

Сопротивление МЭБ в направлении, перпендикулярном плоскости ТПЭ было практически идентично для всех трех типов МЭБ (рис. 4), хотя в случае химической металлизации в ряде случаев значения были выше. Интересно отметить, что сопротивление слоя ЭК вдоль поверхности ТПЭ, характеризующее эффективность контакта частиц ЭК друг с другом и коллектором тока, более существенно зависит от способа получения МЭБ (рис. 5).

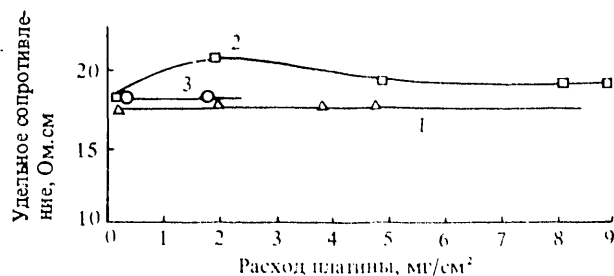


Рис. 4. Сопротивление мембранно-электродного блока с напрессованной платиновой чернью (кривая 1), химически восстановленной платиной (2) и с напыленной платиной (3)

Основной характеристикой МЭБ является потенциал электрода, и в этом отношении напыленные системы явно уступают двум другим. По-видимому, основной причиной здесь является низкая величина удельной

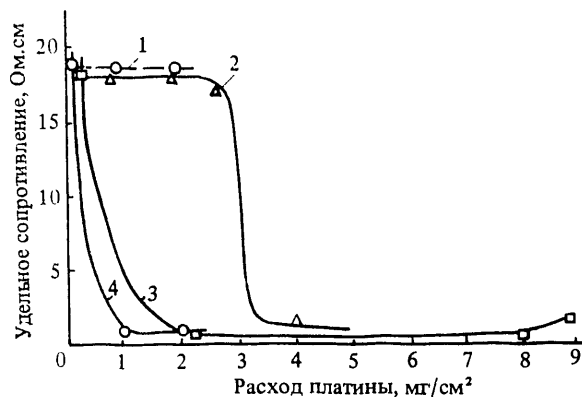


Рис. 5. Поверхностное сопротивление мембранно-электродных блоков с напыленной платиной — в воде (кривая 1), напрессованной платиновой чернью (2), с химически восстановленной платиной (3) и напыленной платиной — сухой МЭБ (4)

поверхности ЭК (фактор шероховатости 2 — 4), а также невозможность использования всей поверхности напыленного электрода из-за отсутствия полной коммутации его островковой структуры с пористым коллектором тока. Однако возможны и эффекты, связанные с диффузионными ограничениями в слое ЭК с низкой пористостью. Можно полагать, что МЭБ с напыленным ЭК представляет интерес в первую очередь для систем, в которых энергозатраты не являются определяющим фактором (например, датчики газов).

Для МЭБ, полученных химической металлизацией (рис. 6) и прессованием, минимальные значения перенапряжения близки, однако удельный расход ЭК в случае химической металлизации оказывается несколько выше. Можно полагать, что образующиеся в процессе химического восстановления частицы ЭК первоначально не имеют электрического контакта друг с другом и с поверхностью (т.е. с коллектором тока). По мере автокаталитического роста образовавшихся частиц и увеличения их концентрации в поверхностном слое мембраны возникает каталитическая структура частиц с достаточно хорошим электрическим контактом. Однако в такую структуру входит лишь часть частиц ЭК, а большая их часть не участвует в процессе и в какой-то мере препятствует ионному переносу, повышая сопротивление

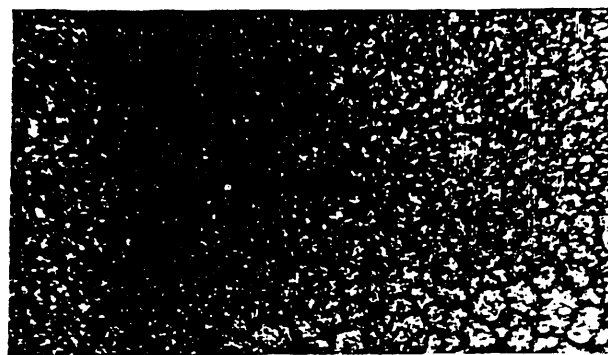


Рис. 6. Поверхность мембраны с химически восстановленной платиной

мембраны. Локализация слоя ЭК на поверхности при химической металлизации оказывается технически весьма сложной задачей, так как флуктуации состава и структуры мембраны, а также концентрации реагентов и локальных значений температуры ведут к изменению положения фронта реакции и наблюдается как выход процесса в раствор H_2PtCl_6 , так и "захоронение" слоя ЭК в объеме ТПЭ. Особенно большую роль эти явления начинают играть в условиях массового производства, когда требуется корректировка состава растворов для химической металлизации, истощающихся по мере получения МЭБ.

Таким образом, метод химической металлизации мембраны целесообразно, на наш взгляд, в первую очередь использовать для решения специальных задач, требующих надежности МЭБ и электролизеров в целом. В то время как термоконтактный метод более соответствует требованиям крупномасштабного производства, так как опасность разрушения мембраны в процессе изготовления МЭБ требует высококачественного аппаратного оснащения метода.

Авторы благодарят Л.А. Кондратьева за помощь в организации работ по химической металлизации.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 34 — 36.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДА

С.Ю. Алексеев, М.Ф. Кротов, А.И. Паровичников, В.Д. Русанов, М.Н. Тульский

Высокоэффективный процесс диссоциации сероводорода в плазмохимических системах в настоящее время реализуется в опытно-промышленных установках на предприятиях нефтехимической и газовой промышленности [1].

Благодаря предельно низкой энтальпии реакции диссоциации (0,21 эВ) стадия разложения H_2S реализуется с высокой энергетической эффективностью и удельной производительностью. При этом существует оптимальный по энергозатратам режим процесса разло-

жения, который соответствует энерговкладу в плазмохимический реактор порядка 0,5 эВ/мол., и характеризуется величиной степени разложения $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} \sim 51\%$. Для получения товарного водорода требуется произвести разделение смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$. Таким образом, возникает задача оптимизации суммарных энергозатрат на разложение H_2S и последующее выделение H_2 в блоке разделения смеси газов $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$.

Наиболее эффективным методом разделения газовых смесей в настоящее время является мембранная технология [2].

При совместной работе плазмохимического реактора (ПХР) и блока мембранного разделения (БМР) суммарные энергозатраты на получение водорода определяются энергозатратами на диссоциацию H_2S в ПХР и энергозатратами на компримирование газовой смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ на входе в БМР.

Зафиксируем одинаковую степень чистоты продукта — получаемого водорода, например, 99 об.%. Тогда при работе одного ПХР степень конверсии $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 99\%$. При работе ПХР совместно с БМР необходимая степень конверсии $\alpha'_{\text{H}_2\text{S}}$ и газоразделительные характеристики, обеспечивающие выделение 99 об.% водорода определяются из условия энергетически оптимального режима:

$$E'_{\text{ПХР}} + E_{\text{к}} \leq E_{\text{ПХР}}, \quad (1)$$

где $E'_{\text{ПХР}}$ и $E_{\text{к}}$ — энергозатраты на диссоциацию H_2S в ПХР при степени конверсии $\alpha'_{\text{H}_2\text{S}}$ и на компримирование смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ на входе в БМР при получении в остаточном потоке 99 об.% H_2 ; $E_{\text{ПХР}}$ — энергозатраты на диссоциацию H_2S при степени конверсии $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 99\%$.

Энергозатраты на диссоциацию H_2S в ПХР определены экспериментально и численно расчетным путем в работе [1]. Все энергозатраты приводятся к удельным значениям — на $1 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 100\% \text{ H}_2$.

Принципиальная схема установки показана на рис. 1. На вход в плазмохимический реактор 1 подается исход-

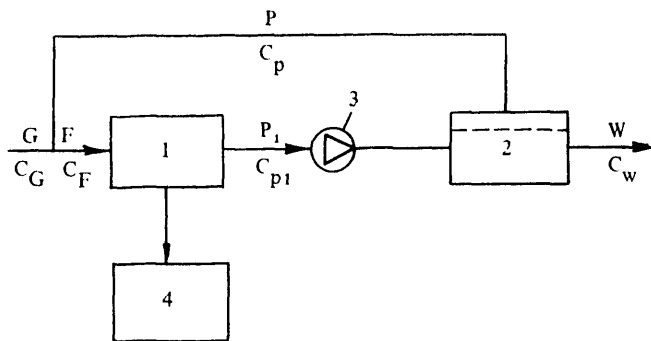


Рис. 1. Схема проведения процесса: 1 — блок плазмохимического разложения сероводорода (ПХР); 2 — блок мембранного разделения $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$; 3 — компрессор; 4 — блок сероконденсации и улавливания

ный поток сероводорода в количестве G с концентрацией $C_G = 1$ (100 об.% H_2S). В ПХР происходит диссоциация сероводорода. Степень конверсии сероводорода — $\alpha'_{\text{H}_2\text{S}}$. Сера выводится системой сероконденсации и улавливания 4. После ПХР газовая смесь $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ с концентрацией сероводорода C_{P1} в количестве P_1 ($P_1 = F$) после компримирования 3 подается на вход БМР 2. В БМР происходит концентрирование водорода в остаточном потоке W , так что остаточная концентрация H_2S составляет C_W . Проникший поток P с концентрацией сероводорода C_P рециркулируется до точки смешения с потоком исходного сероводорода G .

Величина энергозатрат на компримирование $E_{\text{к}}$, входящая в неравенство (1), а также связь между степенью конверсии $\alpha'_{\text{H}_2\text{S}}$ в ПХР, величиной разделительной способности БМР и параметрами соответствующих потоков можно получить, если решить совместно уравнения материального баланса по компонентам и потокам, а также ввести обобщенную разделительную характеристику БМР — q^- — степень разделения $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ по остаточному потоку, которая на практике является функцией многих параметров конкретной мембранной газоразделительной установки (таких, как селективность полимерного материала мембраны по $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$, исходной концентрации компонентов, отношения давления на мембране, коэффициента деления потока, а также ряда конструктивных характеристик конкретных мембранных аппаратов [2]):

$$q^- = \frac{C_{P1}}{1 - C_{P1}} / \frac{C_W}{1 - C_W}; \quad (2)$$

$$E_{\text{к}} = \frac{A_{\text{к}}}{(1 - \theta)(1 - C_W)}; \quad (3)$$

$$C_{P1} = \frac{1}{\alpha'} (1 - \alpha')(1 - \theta)(1 - C_W); \quad (4)$$

$$\theta = 1 - \frac{\kappa \alpha'}{1 - \alpha'}; \quad (5)$$

$$\kappa = C_W q^- / (q^- - 1) C_W + (1 - C_W) - (q^- - 1) C_W^2, \quad (6)$$

где $\theta = p/p_1$ — коэффициент деления потока в БМР; $C_G = 1$ — концентрация H_2S в исходном потоке; $A_{\text{к}}$ — удельные энергозатраты на компримирование 1 м^3 смеси $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$, например, в изотермическом режиме [3].

Проведенные расчеты зависимости $E_{\text{к}}$ от степени разделения q^- при различных степенях конверсии α' в ПХР и обратная зависимость $E_{\text{к}}$ от степени конверсии α' для разных значений q^- показали, что наиболее заметное снижение энергозатрат на компримирование происходит в интервале $5 < q^- \leq 45$, причем численно $E_{\text{к}} < E_{\text{ПХР}}$ в интервале $50\% < \alpha' < 90\%$.

Суммарные энергозатраты по формуле (1) определяются суммированием $E_{\text{к}}$ и $E'_{\text{ПХР}}$ для каждого зна-

чения степени конверсии α' и фиксированной величины q^- .

Зависимости $E_{\text{ПХР}}$ и суммарных энергозатрат $E'_{\text{ПХР}} + E_K$ от α' показаны на рис. 2.

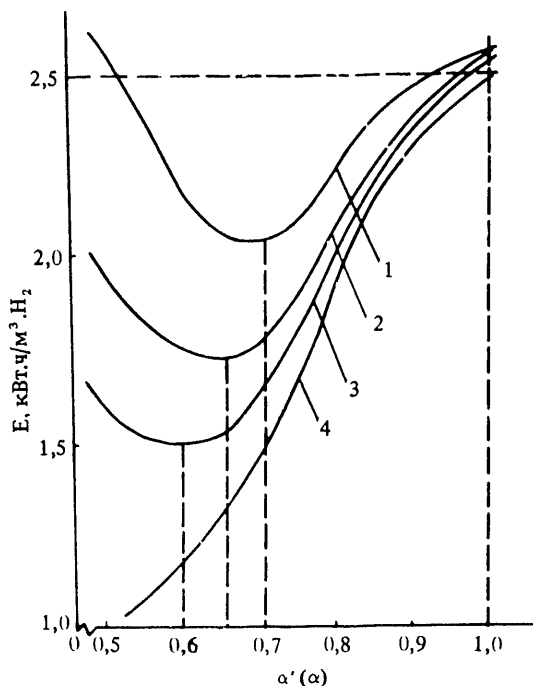


Рис. 2. Зависимости энергозатрат на диссоциацию H_2S и суммарных энергозатрат на диссоциацию и компремирование от степени конверсии сероводорода при $q^- = 5$ (кривая 1), 10 (2), 20 (3), энергозатраты на диссоциацию H_2S (4)

Как видно из рис. 2, существует единственное оптимальное значение степени конверсии $\alpha'_{\text{опт}}$, однозначно определяющее для данной величины степени разделения q^- — минимальные суммарные энергозатраты.

Например, для степени разделения $q^- = 5$, реализующейся в БМР, минимальные суммарные энергозатраты на получение водорода соответствуют степени конверсии $\alpha'_{\text{опт}} = 0,71$; для $q^- = 10$ $\alpha'_{\text{опт}} = 0,66$; для $q^- = 20$ $\alpha'_{\text{опт}} = 0,60$, причем величина оптимальной степени конверсии уменьшается с увеличением q^- .

При этом во всех случаях для получения водорода заданной степени чистоты минимальные суммарные

энергозатраты на разложение и разделение меньше, чем энергозатраты на разложение без газоразделительного блока при работе реактора в перенапряженном режиме, далеко от оптимума.

Для степени разделения $q^- = 20$ энергозатраты на разделение в оптимальном режиме составляют величину $\sim 21\%$ от энергозатрат на разложение H_2S , а отклонение режима работы ПХР от оптимального в этом случае за счет некоторого увеличения энерговклада не превышает 5%.

Величина суммарных энергозатрат на получение водорода в этом режиме составляет $1,51 \text{ кВт.ч/м}^3 \text{ H}_2$, т.е. на 40% ниже энергозатрат на плазмохимическое разложение при степени конверсии $\alpha = 0,99$.

В данной работе рассмотрен упрощенный анализ оптимизации совместной работы ПХР и БМР на примере осуществления реакции диссоциации в плазме СВЧ-разряда. В дальнейшем предполагается включить в рассмотрение оптимизацию энергозатрат на выделение серы, другие типы плазмохимических систем, в том числе при атмосферном давлении, что позволит исключить из технологии энергоемкую стадию вакуумирования, а также рассмотреть конкретные схемы и параметры работы мембранных газоразделительных установок.

Список литературы

1. Балебанов А.В., Животов В.К., Русанов В.Д., Потапкин Б.В., Фридман А.А. и др. Установка мощностью 50 кВт по плазмохимическому пределу сероводородсодержащих газов на Дрогобычском нефтеперерабатывающем заводе. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 2, с. 57 — 58.
2. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. — М.: Химия, 1980.
3. Павлов Н.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — Л.: Химия, 1981.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 36 — 38.

ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ-ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ С ПОМОЩЬЮ АППАРАТОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ ЛЕСТОСИЛ

С.Ю. Алексеев, М.Ф. Кротов, А.И. Паровичников, В.В. Пинчук,
В.Д. Русанов, А.В. Соколов, М.Н. Тульский

Практическое применение в СССР мембранных процессов газоразделения и, в частности, для целей плазмохимической мембранной технологии переработки сероводородсодержащих газов находится в настоящее время на стадии разработки и внедрения опытно-промышленных мембранных установок.

Решение задачи выделения водорода из водородсериистой газовой смеси, образующейся в плазмохимическом процессе диссоциации сероводорода [1], может быть получено методом мембранного разделения пары газов $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$, например, на базе мембраны Лестосил, обладающей на сегодняшний день удовлетворительной селективностью.

Ниже приводятся основные результаты исследования в опытно-промышленных условиях характеристик отдельных аппаратов и элементов технологических схем на основе Лестосила, представляющего собой кремний-органический блок-сополимер лестничного строения на основе полидеметилсилоксана [2].

Разработанный экспериментальный газоразделительный аппарат плоскормального типа имел поверхность от 12 до 14 м², причем поверхность каждого элемента составляла 0,08 м². Газоразделительные элементы собирались в отдельные модули. В аппарате устанавливалось четыре модуля, на которые подавали входной поток с каждой стороны аппарата одновременно. Проникший и остаточные потоки объединялись в коллектор и выводились из корпуса аппарата. Исходный газовый поток делился пополам и последовательно проходил с обеих концов аппарата через два модуля. Изготовленные аппараты предварительно испытывались по разделению воздуха и определению индивидуальной газопроницаемости ряда газов. Коэффициент разделения α_{N_2/O_2} составлял величину 1,4 — 1,6 при коэффициенте деления потока — 0,5 и давлении на входе в аппарат — 6,0 ата.

Поскольку на практике сероводород, поступающий в плазмохимический реактор, содержит примесное количество двуокси углерода, также подвергающейся разложению с образованием в качестве продуктов кислорода и окиси углерода, определялась величина индивидуальной газопроницаемости этих компонентов для аппарата, обладающего наилучшими характеристиками, которая составляла: $P_{CO_2} = 1,1 - 1,16$; $P_{H_2} = 0,34$; $P_{N_2} = 0,09 - 0,11$; $P_{CO} = 0,14$; $P_{H_2O} = 0,27$ (нм³/ч.м².атм).

Работы проводились на реальной газовой смеси на площадке Оренбургского ГПЗ. На рис. 1 показана принципиальная схема блока разделения и его связи

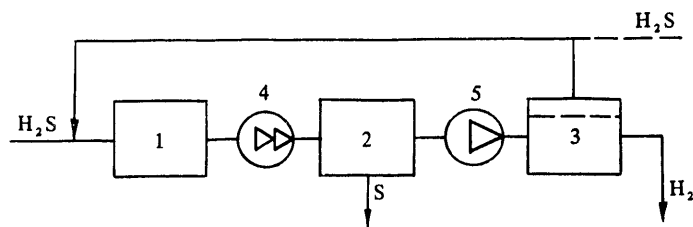


Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимической мембранной установки: 1 – блок разложения сероводорода (плазмохимический реактор); 2 – блок сероконденсации и сероочистки; 3 – блок мембранного разделения; 4 – вакуумный насос; 5 – компрессор

с блоками плазмохимического разложения и блока сероконденсации. На первом этапе экспериментов в качестве исходной газовой смеси, поступающей на плазмотрон, являлся "кислый" газ после аминовой очистки.

Цель эксперимента наряду с исследованием непрерывного режима работы плазмотрона и процесса конденсации серы — определить расходные и газоразделительные характеристики мембранного блока на водородо-

сернистом газе при изменении степени конверсии сероводорода и двуокси углерода.

Предварительно проводилось испытание отдельной ступени блока с дальнейшим переходом на двухступенчатую циркуляционную схему концентрирования слабопроникающих компонентов — водорода, окиси углерода.

Через плазмохимический реактор и вакуумный насос азотом вытеснялся в атмосферу воздух. После заполнения установки азотом включался компрессор и выводился до давления нагнетания 6 ата, при этом поступающий азот через блок разделения сбрасывался в факельную линию. При работающем компрессоре и вакуумнасосе открывалась подача "кислого" газа, затем азот отключался. Регулирующими клапанами дистанционно корректировался заданный по программе эксперимента режим, соответствующий определенному коэффициенту деления потока. В этом режиме с целью проведения пассивации магистралей блоки первоначально работали 3 — 5 ч. Отбор газа на анализ осуществлялся непрерывно — до выхода концентрации сероводорода на стационарное значение.

В стационарном режиме проводили измерение давления, расхода, газового анализа по каждому из технологических потоков.

Состав "кислого" газа на входе в блок разделения следующий:

$$\text{H}_2\text{S} - 50,3; \text{CO}_2 - 44,4; \text{CH}_4 - 0,6; \text{N}_2 - 4,7\%.$$

Концентрация N_2 менялась в ходе эксперимента от 0,4 до 7,6 об.%. Получено обогащение по CO_2 в остаточном потоке до 51,1 об.%, обеднение по H_2S составило до 33,3 об.%. Таким образом, коэффициент разделения $\alpha_{H_2S/CO_2} = 1,72$ при коэффициенте деления потока $\theta = 0,9$. Параметры процесса при этом составляли:

производительность по входному потоку	180 – 200 м ³ /ч
давление в вакуумном тракте	0,45 ата
давление на всасе компрессора	1,0 – 1,2 ата
давление на входе в мембранный блок	6,95 – 7,7 ата
давление проникшего потока	1,5 ата
давление остаточного потока	6,7 ата

Далее поджигался разряд в плазмотроне и осуществлялась реакция разложения H_2S и CO_2 в плазме СВЧ-разряда.

Состав газовой смеси в одном из режимов следующий:

H_2S – 34,9; CO_2 – 36,8; CO – 11,8; CH_4 – 0,2; N_2 – 4,4; H_2 – 11,4%; $p = 7,7$ ara.

В этом режиме после одной ступени мембранного блока получено обогащение по водороду в остаточном потоке до 29,6%. Коэффициент деления потока составлял при этом 0,6 — 0,8. Температура газовой смеси на входе в блок разделения равнялась 25° С.

Результаты одного из экспериментов по исследова-

нию газоразделительных характеристик аппарата показаны на рис. 2. Исходная газовая смесь на плазмотрон: H_2S — 56,2%; CO_2 — 43,0. Газы — продукты плазмохимического разложения H_2S и CO_2 : CH_4 — 0,2%; CO_2 — 36,8; CO — 11,8; H_2 — 11,4; H_2S — 34,9; N_2 — 4,8.

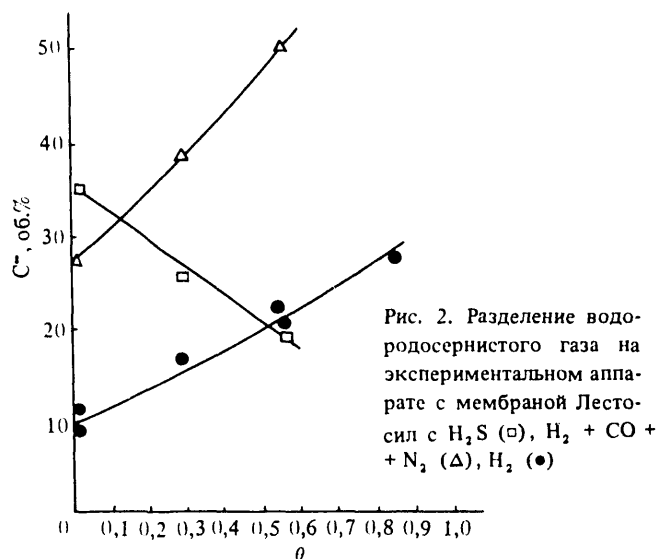


Рис. 2. Разделение водородосернистого газа на экспериментальном аппарате с мембраной Лесто-сил с H_2S (□), $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ (Δ), H_2 (●)

Экспериментальные данные по разделению смеси $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{N}_2$

Параметры разделения	Потоки		
	входной	остаточный	проникший
p, ата	6,0	4,75	1,45
G, $\text{м}^3/\text{ч}$	78,04	62,9	15,14
C_{CH_4} , %	89,9	89,8	90,3
$\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, %	4,1	3,6	5,6
C_{N_2} , %	5,9	6,5	4,6

В качестве дополнительного эксперимента проводилось исследование разделения углеводородных компонентов сероводородсодержащего природного газа. Приведем данные одного из режимов разделения природного газа в таблице.

Таким образом экспериментально показано, что проницаемость индивидуальных газов возрастает в последовательности $\text{N}_2 - \text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$, а коэффициент разделения составил $\alpha_{\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6} = 1,55$.

Следовательно, представленные в данной работе результаты позволяют на их основе выполнить разработку схемных решений блоков разделения для промышленных производств, кроме того, отдельные варианты конструкций экспериментальных газоразделительных аппаратов после доработки могут уже в настоящее время использоваться для оснащения отдельных ступеней, в том числе газоразделительных блоков плазмохимических мембранных установок.

Список литературы

1. Балебанов А.В., Животов В.К., Русанов В.Д., Потапкин Б.В., Фридман А.А. и др. Установка мощностью 50 кВт по плазмохимическому переделу сероводородсодержащих газов на Дрогобычском нефтеперерабатывающем заводе. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 2, с. 57 — 58.
2. Платэ Н.А., Дургарьян С.Г. Селективно-проницаемые полимеры и газоразделительные мембраны. — В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. — М., 1987, т. 2, с. 1 — 13.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 38 — 40.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ H_2 В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ И АТОМНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЦИКЛАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

А.В. Матвеев, М.Н. Тульский

В настоящее время широко развиваются такие перспективные методы получения водорода, как плазмохимическое разложение сероводорода в сероводородсодержащем природном газе на серу и водород и конверсия природного газа. При этом дальнейшее увеличение эффективности этих способов тесно связано с разработкой экономических способов выделения водорода из газовой смеси после плазмохимического реактора, а также совершенствованием процесса мембранного выделения сероводорода из природного газа.

В последнее время наряду с традиционными методами разделения газов (абсорбцией и ректификацией)

широко распространяются мембранные методы разделения [1, 2]. Это обусловлено тем, что газоразделительные мембраны не требуют регенерации, не загрязняют окружающую среду. Процессы разделения с помощью мембран технологически просты и легко автоматизируемы. Наиболее перспективным являются полимерные мембраны, так как они имеют наилучшее сочетание себестоимости и газоразделительных характеристик.

При создании современных полимерных мембран для газоразделения все более актуальным становится прогнозирование разделительных свойств полимера для данной смеси, так как уровень исследований по созда-

нию композиционных полимерных материалов позволяет создавать полимеры с заданными свойствами, что позволяет вести целенаправленный поиск материала для разделения конкретной газовой смеси.

При теоретическом описании проницаемости газа через однородную, бесконечную плоскую полимерную мембрану с помощью решеточной модели можно получить следующие выражения для коэффициента проницаемости и селективности, пользуясь моделью активированных скачков:

$$Q = \beta \cdot R \cdot \exp\left(\frac{2R^3}{KT} \left(\delta_r^2/4 - \left(\delta_{r1} - \frac{\delta_r}{2}\right)^2 - u \cdot \frac{2(V_r + R^3)}{KT}\right)\right); \quad (1)$$

$$\alpha = \exp\left(\frac{2R^3}{KT} \left(\delta_{r1}(\delta_{r1} - \delta_{r2}) - \frac{2u}{KT} (V_{r1} - V_{r2})\right)\right). \quad (2)$$

где β — коэффициент пропорциональности между потоком газа, падающим на внешнюю плоскость мембраны и давлением газа; R — постоянная решетки в модели; $\delta_r = \sqrt{(z_1 E_r / 2R^3)}$; E_r — модель энергии взаимодействия двух газовых молекул без учета химического взаимодействия; z_1 — коэффициент, зависящий от вида потенциала взаимодействия частиц; δ_{r1} — параметр растворимости полимера; u — модуль объемной упругости полимера; V_r — объем газовой молекулы; индексы 1 и 2 относятся к двум разным газам.

Как видно из (1) и (2), данные формулы хорошо коррелируют со следующими известными зависимостями:

— логарифм коэффициента проницаемости прямо пропорционален объему газовой молекулы [3];

— логарифм коэффициента проницаемости прямо пропорционален энергетической постоянной Леннарда — Джонса [4] (так как очень часто $\delta_r \gg \delta_{r1} - \delta_r/2$);

— изменения модуля упругости монотонно изменяют коэффициент проницаемости данного полимера [5];

— коэффициент проницаемости обратно зависит от селективности при $V_{r1} \approx V_{r2}$ или $\delta_{r1} \approx \delta_{r2}$ [6, 7];

— возможно одновременное повышение селективности и проницаемости за счет снижения модуля упругости и увеличения параметра растворимости [8].

На основании выведенных закономерностей для Q и α (1) и (2) проанализируем возможные пути улучшения газоразделительных характеристик полимерных мембран для конкретных газовых смесей.

1. Газовая смесь $H_2S(CO_2, CO, N_2, CH_4) - H_2(He)$.

Данные пары отличаются тем, что они имеют большую разницу в размерах молекул ($V_{кр. CO_2} = 94 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{кр. H_2S} = 98$, $V_{кр. CO} = 93$, $V_{кр. N_2} = 89,5$, $V_{кр. CH_4} = 99$, $V_{кр. H_2} = 65$, $V_{кр. He} = 57,3$ [9]) и большую разницу в энергетических постоянных — $(\epsilon/K)_{CO_2} = 195,2 \text{ К}$, $(\epsilon/K)_{H_2S} = 301,1$, $(\epsilon/K)_{N_2} = 71,4$, $(\epsilon/K)_{CH_4} = 148$, $(\epsilon/K)_{H_2} = 59,7$, $(\epsilon/K)_{He} = 10,22$ [9]. При этом эти разности имеют разный знак и частично компенсируют друг друга, что ухудшает селективность. Поэтому для

создания мембраны с более проникающими газами CO_2 , H_2S , CO , N_2 , CH_4 необходимо использовать высокопроизводительные мембраны с небольшими величинами модуля упругости и большим параметром растворимости полимера. Примером могут служить различные силоксановые полимеры [10]. Для создания мембраны с более проникающими газами H_2 и He необходимо использовать полимеры с большим модулем упругости и малым параметром растворимости. Примером могут служить различные полиимиды жесткого строения, некоторые фторопласты, плазменно полимеризованные покрытия.

2. Газовая смесь $H_2S(CO_2) - CH_4(N_2)$. Данные пары отличаются тем, что имеют почти одинаковые объемы молекул, но сильно отличающиеся энергетические постоянные. Таким образом, для получения селективных материалов с большой производительностью требуются материалы с высокими параметрами растворимости и малыми модулями упругости. К таким полимерам относятся различные модификации целлюлозы, полиимиды, полиамиды, полисульфоны и некоторые другие.

3. Газовая смесь $H_2S - CO_2$. Данная пара уникальна тем, что энергии взаимодействия димеров без учета сил химической природы приблизительно равны (энергия водородной связи образования димера H_2S равна $0,7 \text{ ккал/моль}$ [11]), также приблизительно равны и объемы этих молекул. Поэтому даже при высоких значениях параметра растворимости полимера и при высоких модулях упругости мембраны селективность не достигает больших величин. Выход из данного положения состоит, по-видимому, в том, чтобы использовать в полимере группы, способные обратимо химически взаимодействовать с одним из газов. К таким группам относятся $-OH$, $-S-$, $-O-$, образующие водородную связь с H_2S , и $-NH-$, образующая донорно-акцепторную связь с CO_2 .

Список литературы

- Ежов В.К., Кушнарев С.В. — Теоретические основы химической технологии, 1986, т. 20, № 5, с. 600.
- Belousov I.G., Legasov V.A., Rusanov V.D. — Int. J. Hydrogen Energy, 1980, vol. 5, p. 1.
- Kokes R.J., Long F.A. — J. of Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 24, p. 6142.
- Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. — Высокомолекулярные соединения, 1986, т. 28А, № 3, с. 564.
- Maeda Y., Paul D.R. — J. of Pol. Sci. (Pol. Ph., ed.), 1987, vol. 25, № 5, p. 957.
- Kawakami M. — J. of membrane sci., 1984, vol. 19, № 3, p. 249.
- Muruganandam N., Koros W.J., Paul D.R. — J. of Pol. Sci., 1987, 1987, vol. 25В, № 9, p. 1999.
- Пат. 1705540 (США).
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Мир, 1982, с. 578.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТОДА ДООЧИСТКИ В ПРОЦЕССЕ МЕМБРАННОГО ОТДЕЛЕНИЯ "КИСЛЫХ" КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С.Ю. Алексеев, В.Е. Боровской, В.В. Василевский, Е.И. Гуцевич, А.Н. Декалова,
Ю.В. Карелин, О.Г. Лебедев, А.И. Паровичников, В.В. Пинчук,
В.Д. Русанов, М.Н. Тульский, А.А. Фридман

Возрастающий объем переработки серосодержащего природного газа (например, в Оренбургском и Астраханском месторождениях) обуславливает поиск нетрадиционных физических методов доочистки в мембранных процессах выделения сероводорода и углекислого газа из природного газа [1], так как существующие методы для целей тонкой доочистки становятся экономически невыгодными и нетехнологичными. В качестве одного из таких методов тонкой доочистки природного газа с содержанием сероводорода около 1 об.% рассматривается метод селективной диссоциации сероводорода в газовых смесях с помощью ультрафиолетового излучения [2,3]. Проведенный анализ эффективности поглощения ультрафиолетового излучения сероводородом показал, что из-за большого сечения поглощения сероводородом УФ-излучения в выбранном диапазоне длин волн (рис. 1) возможно создание аппа-

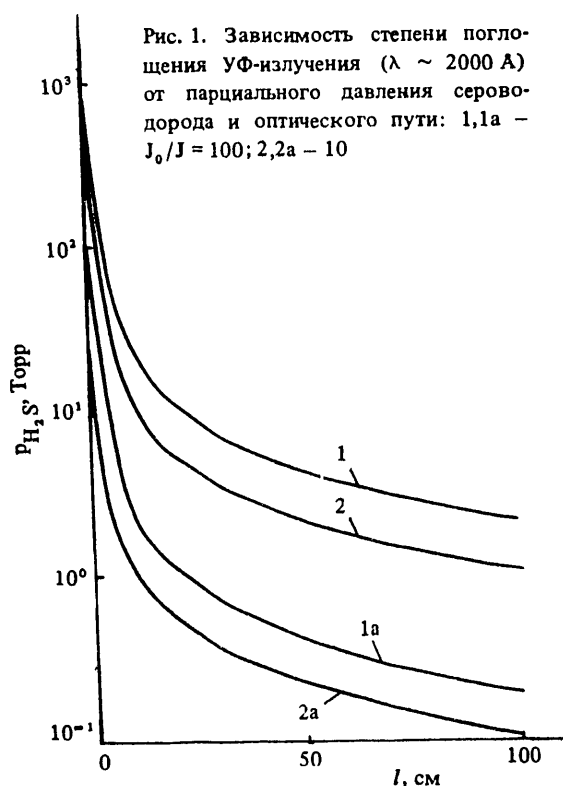


Рис. 1. Зависимость степени поглощения УФ-излучения ($\lambda \sim 2000 \text{ Å}$) от парциального давления сероводорода и оптического пути: 1, 1a — $J_0/J = 100$; 2, 2a — 10

ратов доочистки с приемлемыми габаритными размерами, энергетическими характеристиками и хорошей селективностью. Применительно к мембранно-плазмохимическим установкам в Оренбургском и Астраханском месторождениях степень физической доочистки должна иметь производительность по смеси более $10\,000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при содержании сероводорода $\sim 1\%$. Очевидно, что на такую большую производительность необходимо использовать несколько модулей, каждый из которых будет состоять из многих излучателей, расположенных на таких расстояниях друг от друга, чтобы УФ-излучение поглощалось в объеме, заключенном между ними при конечной плотности сероводорода n_k , т.е. $\Delta L \sim 2/\sigma n_k$. На рис. 2 показана зависимость расстоя-

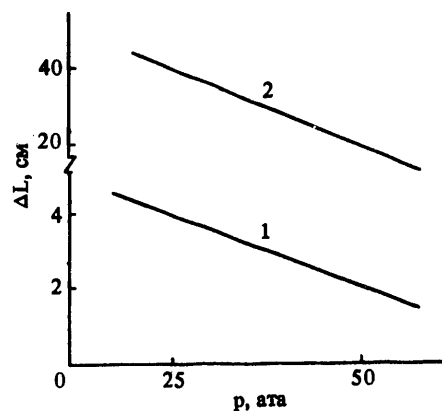


Рис. 2. Зависимость расстояния между УФ-излучателями от давления газовой смеси и степени очистки газа при $n_k/n_\Sigma = 0,01\%$ (кривая 1) и $0,001$ (кривая 2)

ния между УФ-излучателями от давления газовой смеси и степени доочистки.

Основным узлом модуля доочистки по данному методу является УФ-излучатель, которому предъявляются следующие требования:

- интенсивность излучателя в выбранном диапазоне длин волн не менее $10^{17} - 10^{18} \text{ эВ/см}^2$
- коэффициент преобразования энергии в излучение . . . 15 — 20%;
- протяженность источника . . . $l \geq 1 \text{ м}$

Из научной литературы известно, что в настоящее время промышленность выпускает УФ-источники с интенсивностью, превосходящей указанный, и с коэффициентом преобразования, достигающим 30 – 40% (например, ртутные лампы высокого давления, дейтериевые, ксеноновые, криптоновые лампы). Известно также, что выпускаются изделия различных геометрических размеров из оптических материалов с пропусканием до 90% излучения в данном диапазоне спектра (например, искусственный сапфир, кварцевое стекло типа КУ – 1). Следовательно, существующий опыт создания УФ-источников, наличие необходимых оптических материалов, а также наши расчетные оценки источника с рабочим веществом на основе селена, йода и ртути показывают, что УФ-источники с необходимыми характеристиками технически осуществимы.

Следующий важный вопрос при создании модуля – эффективность использования УФ-излучения для диссоциации сероводорода. Нами рассматривались различные конструктивные схемы модуля и рассчитывались на ЭВМ их технические характеристики, которые показывают, что коэффициент использования излучения достигает 100%, т.е. общий КПД процесса переработки сероводорода составляет около 20%. В расчетных оценках рассматривали также конструктивные схемы модуля, совмещенного с устройством сероконденсации и сероудаления из аппарата, которые, на наш взгляд, существенно улучшают технологическую схему доочистки. На рис. 3 схематически показан один из вариантов мо-

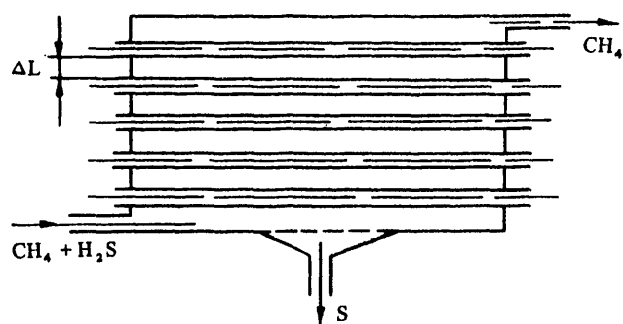


Рис. 3. Принципиальная схема аппарата доочистки природного газа от сероводорода

дуля доочистки природного газа и даны его расчетные характеристики на основании следующих исходных данных:

Длина волны	
УФ-излучения	$\lambda \sim 2000 \text{ \AA}$
КПД излучателя	$\eta \sim 10\%$
Расстояние между излуча-	
телями	$\Delta L = 2 \text{ см}$
Давление в аппарате	50 ата
Удельная энергия разло-	
жения сероводорода	$q_{\text{УФ}} = 4,48 \text{ кВт.ч/м}^3 \text{ при}$ $G = 0,25 \text{ мол./эВ}$
Удельный расход электро-	
энергии для переработки	
1 м ³ газа (кВт.ч/м ³):	
исходная смесь	$\text{CH}_4 + 2\% \text{ H}_2\text{S} (0,9);$ $\text{CH}_4 + 0,5\% \text{ H}_2\text{S} (0,23)$
конечная смесь	$\text{CH}_4 + 0,01\% \text{ H}_2\text{S} (0,9);$ $\text{CH}_4 + 0,01\% \text{ H}_2\text{S} (0,23)$

Расчеты показывают, что при коэффициенте использования электрической энергии, равном 20%, данный модуль по удельному расходу электроэнергии для доочистки газов с содержанием сероводорода около 1% является экономически целесообразным.

Такой модуль производительностью 1000 м³/ч имеет диаметр ~ 1 м, длину ~ 1,5 – 2 м.

Таким образом, метод применим для глубокой доочистки газа. При этом отпадает необходимость применения химических реагентов, существенно упрощается технологическая схема, уменьшается металлоемкость и эксплуатационные расходы.

Список литературы

1. Low-cost membrane process handles EQR associated gas stream. – Oil gas Jour., 1986, vol. 84, № 1, p. 70.
2. Пат. 404886 (США).
3. Пат. 743547 (США).

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 42 – 43.

ВЫДЕЛЕНИЕ "КИСЛЫХ" КОМПОНЕНТОВ ИЗ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ПРИРОДНОГО ГАЗА НА МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ ВОЛОКОННОГО ТИПА

М.Ф. Кротов, А.И. Паровичников, В.В. Пинчук,
В.Д. Русанов, А.В. Соколов

Применение мембранной технологии для покомпонентного разделения природных, в том числе сероводородсодержащих газов, представляется особенно целесообразным из-за высокой энергетической эффективности. В предельном случае при наличии мембранного материа-

ла с селективностями порядка нескольких десятков энергозатраты определяются компримированием рециркуляционных потоков и пренебрежимо малы. В целом процесс газоразделения будет осуществляться за счет срабатывания пластового давления природного газа.

Промежуточным этапом в реализации этого процесса является мембранное выделение группы "кислых" газов из состава природного газа.

По оценкам фирмы Дау Кэмикал (США) [1] по сравнению с традиционной технологией очистки природного газа от "кислых" компонентов (имеется в виду CO_2) потребление энергии снижается на 30%, а капитальные затраты на мембранную газоразделительную установку в два раза меньше, чем для установки МЭА-очистки той же производительности (до $85\,700\text{ м}^3/\text{ч}$ по сырью). Авторы работы [2], сравнив затраты на двухступенчатый мембранный процесс с абсорбционным диэтаноламиновым (ДЭА), получили в результате, что с увеличением концентрации CO_2 в исходном газе соотношение стоимости затрат, особенно эксплуатационных, резко увеличивается в пользу мембранного процесса — при очистке 25%-ного по CO_2 газа соотношение затрат равно 5:1 (абсорбция: мембранное разделение).

Цель данной работы — анализ полученных результатов экспериментальной отработки в опытно-промышленных условиях процесса мембранного выделения H_2S и CO_2 с точки зрения выработки рекомендаций для оформления технологии.

Для большинства газоконденсатных месторождений (ГКМ) СССР характерно отсутствие, либо низкое содержание "кислых" компонентов (CO_2 , как правило, до 1,5 об.%, H_2S — до 2 об.%)^{*}.

Однако сейчас начинается проектирование ГКМ с содержанием CO_2 — 1 об.% и отсутствием следов H_2S .

Проведем расчетный анализ одноступенчатого процесса разделения в квазибинарном приближении для состава исходной газовой смеси CO_2 — CH_4 (10 — 90%) этого ГКМ.

Расчетная зависимость концентрации CO_2 в проникшем потоке от идеального коэффициента разделения $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^*$ при перепаде давления на гипотетической мембране $\Delta p = 1,5\text{ МПа}$ для фиксированных значений концентрации $C_{\text{CO}_2}^- \leq 5\text{ об.}\%$ и степени извлечения $\eta_{\text{CO}_2} = 50\%$ показана на рис. 1.

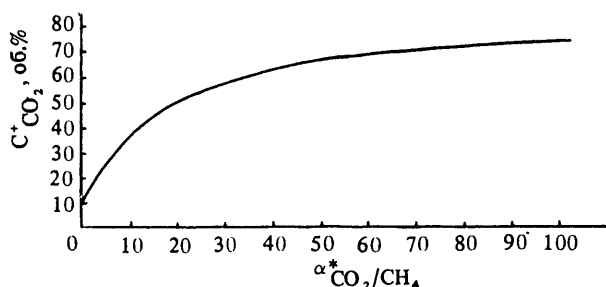


Рис. 1. Зависимость концентрации CO_2 в проникшем потоке от селективности $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^*$. Исходная газовая смесь — CO_2 — CH_4 (10 — 90%), давление питания — 16 атм, $\eta_{\text{CO}_2}^+ = 50\%$; $C_{\text{CH}_4}^- = 95\% = \text{const}$

^{*} Исключение составляет Астраханское КМ- H_2S —21—25%; CO_2 —14—19,1%.

Из хода зависимости видно, что фактор разделения не играет существенной роли в процессе обогащения CO_2 при значении $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* \geq 50 - 60$. Таким образом, этим диапазоном величину эффекта разделения для реально существующих полимерных мембран:

1. Гравитон ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 5$) — хорошо освоенная химической промышленностью полволоконная мембрана [3].

2. Полисульфон ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 15$), на базе которого "Монсанто" реализовала ряд мембранных опытно-промышленных установок [4] (близкую селективность имеет ацетатцеллюлоза, лабораторные испытания которой начаты в СССР [5]).

3. Перспективные мембраны, обладающие $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* \sim 50$ (например, полиэфрсульфон [6], полиимидные композиционные мембраны [7]).

Характерные максимально достижимые концентрации CO_2 в проникшем потоке от степени извлечения для указанных в пункте 1 — 3 мембран показаны на рис. 2.

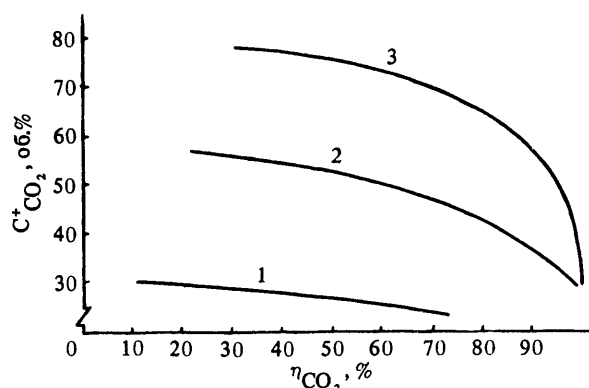


Рис. 2. Зависимость концентрации CO_2 в проникшем потоке от степени извлечения: 1 — гравитон ($p = 16\text{ атм}$, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 5$); 2 — полисульфон ($p = 50\text{ атм}$, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 15$); 3 — полифениленоксиды, обработанные НВг ($p = 50\text{ атм}$, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 50$). Исходная концентрация $C_{\text{CO}_2}^- = 10\%$

Концентрация CO_2 в остаточном потоке ниже 4 об.% (энергетически допустимое содержание CO_2 в товарном газе [1]) реализуется для $\theta_1 \geq 0,3; 0,12; 0,08$ (рис. 3).

При этом степень извлечения метана $\eta_1 \leq 0,75; 0,925; 0,975$ (рис. 4).

Таким образом, процесс очистки природного газа с содержанием CO_2 10 об.% достаточно эффективно реализуется на одноступенчатой схеме без рецикла на уже существующих в настоящее время полимерных мембранах.

Следует отметить, что применение безкомпрессорной схемы простого каскада концентрирования труднопроникающих компонентов позволит заметно улучшить газоразделительные характеристики [8].

Выше уже отмечалось, что в реализованных промышленно процессах рассматривается переработка сырья, не содержащего примеси H_2S . В то же время известно,

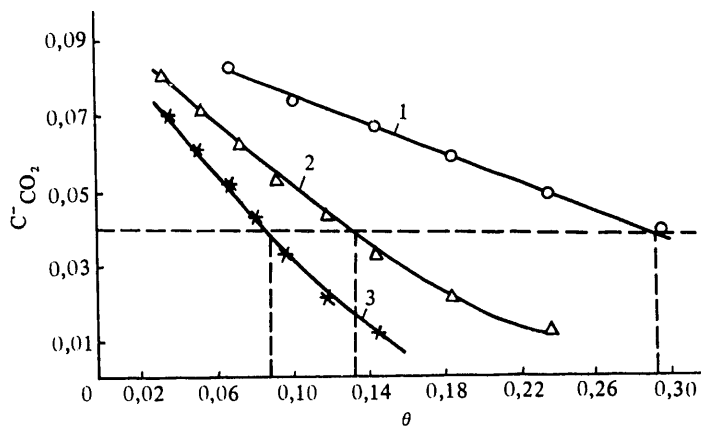


Рис. 3. Зависимость концентрации CO_2 в остаточном потоке от коэффициента деления потока при $p = 16$ атм, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^* = 5$ (кривая 1); 50, 15 (2); 50, 50 (3)

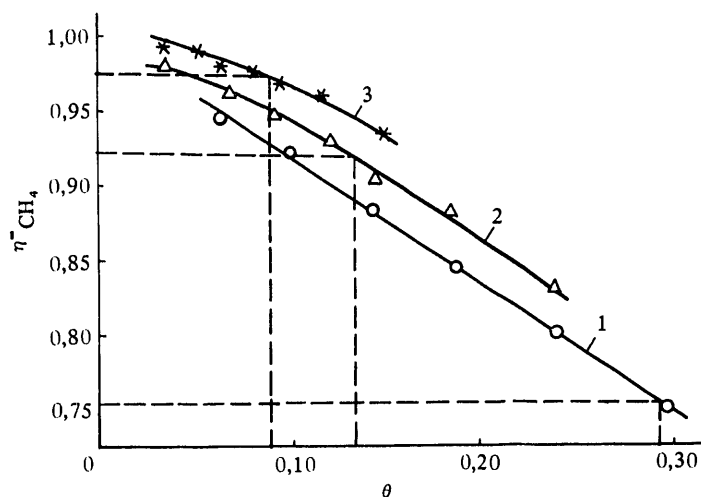


Рис. 4. Зависимость степени извлечения метана от коэффициента деления потока. Обозначения те же, что и на рис. 3

что мембраны позволяют выделять одновременно углекислый газ и сероводород из смеси с углеводородными компонентами. В этом процессе необходима тонкая доочистка углеводородных компонентов от остатков H_2S , которая может осуществляться физическими методами, например, фотохимической диссоциацией H_2S [9].

Первая зарубежная экспериментальная работа по мембранному выделению CO_2 и H_2S из сероводородсодержащего природного газа на полволоконной асимметричной ацетатцеллюлозной мембране опубликована в 1986 г. [10].

В данной работе изложены результаты испытания экспериментальных полволоконных газоразделительных аппаратов на базе волокна "Гравитон", хорошо освоенном отечественной химической промышленностью [11].

Принципиальная схема проведения экспериментов представлена на рис. 5. В качестве исходной служила искусственная газовая смесь, получаемая сжатием и смешением "кислого" газа после аминовой очистки за счет его эжектирования к товарному газу. Поступаю-

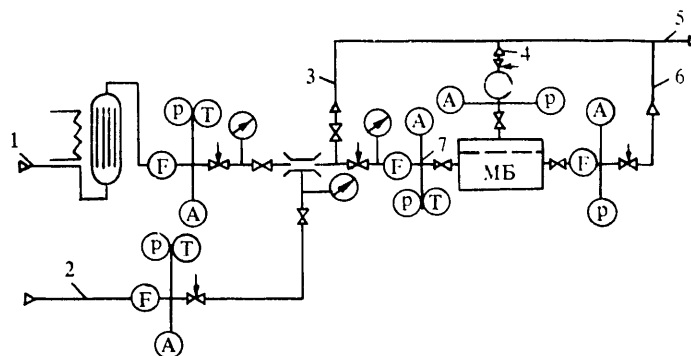


Рис. 5. Принципиальная схема проведения экспериментов: 1 – товарный газ ($p = 4,8 - 5,5$ МПа); 2 – кислый газ ($p = 0,095$ МПа); 3, 4, 5, 6 – сброс на факельную линию; 7 – входной поток газовой смеси; МБ – мембранный блок

щий очищенный товарный газ (1) под избыточным давлением 4,8 – 5,5 МПа, нагреваясь в теплообменнике до температуры 40 – 50° С с целью недопущения образования гидратов [12], редуцировался до давления 3,4 – 4,0 МПа и поступал в эжектор. Далее установка работала в течение 1 – 2 ч с байпасным сбросом товарного газа через вентиль на линии 3 в факельную линию 5 для выявления стабильного температурного режима работы эжектора, при этом давление после эжектора поддерживалось на уровне 0,5 МПа, а давление в камере эжектируемого газа – ниже атмосферного.

После выхода установки на устойчивый режим работы по линии 2 подавался "кислый" газ, давление которого составляло 0,095 МПа. Контроль за выходом установки на устойчивый режим газоразделения осуществлялся путем оперативного проведения анализа газа после смешения в эжекторе. На рис. 6 показаны параметры одного из характерных режимов эжектирования "кислого" газа в товарный.

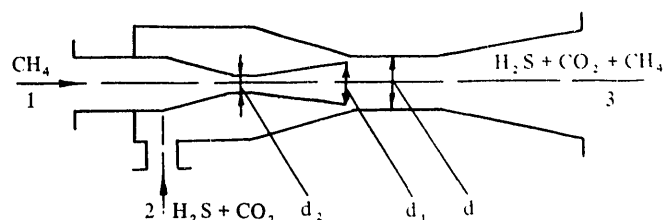


Рис. 6. Параметры режима эжекции "кислого" газа в товарный при $d = 5,6$ мм; $d_1 = 4,3$, $d_2 = 2,0$: 1 – CH_4 (87,0%), N_2 (5,5); 2 – H_2S (60,0%), CO_2 (34,0), H_2O (3,8); 3 – CH_4 (83,5%), H_2S (4,3), CO_2 (3,6), N_2 (4,7), C_2H_6 (3,9)

Предварительно исследовалась газоразделительная характеристика отдельной ступени, состоящей из двух параллельно соединенных мембранных аппаратов. Давление на входе в ступень 7 (см. рис. 5) поддерживалось постоянным – 0,5 МПа, давление проникшего потока 4 соответствовало давлению в факельной линии 5 и составляло 0,015 МПа. Изменение величины коэффициента деления потока (отношение расхода проникшего потока к входному) происходило за счет изменения

давления в остаточном потоке при фиксированных давлении на входе в аппарат и в проникшем потоке. Время выхода концентрационных характеристик на стационарный режим разделения при изменении коэффициента деления потока составляло 0,5 ч.

Зависимость концентрации компонентов газовой смеси остаточного потока от коэффициента деления потока представлена на рис. 7. Видно, что, изменяя соот-

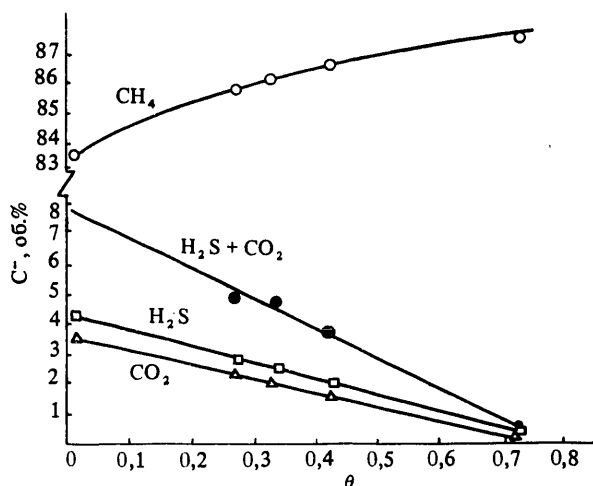


Рис. 7. Зависимость концентрации CH_4 , H_2S и CO_2 в остаточном потоке от коэффициента деления потока

ношение проникшего и входного потоков, удается в определенной степени регулировать концентрацию "кислых" компонентов в очищенном от них газе. Например, увеличивая коэффициент деления потока от $\theta_1 = 0,259$ до $\theta_4 = 0,729$ суммарное содержание $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ снижается с 7,9 до 0,5 об.%, т.е. в 16 раз, этому соответствовало изменение расхода газа по остаточному потоку с 33,4 до 5,96 м³/ч.

Зависимость концентрации H_2S и CO_2 в проникшем потоке от коэффициента деления потока представлена на рис. 8. Видно, что "кислые" компоненты концентрируются в проникшем потоке, причем их суммарное содержание в отдельных режимах (например, при $\theta_1 = 0,269$) достигало 13,4 об.%. Вид концентрационных

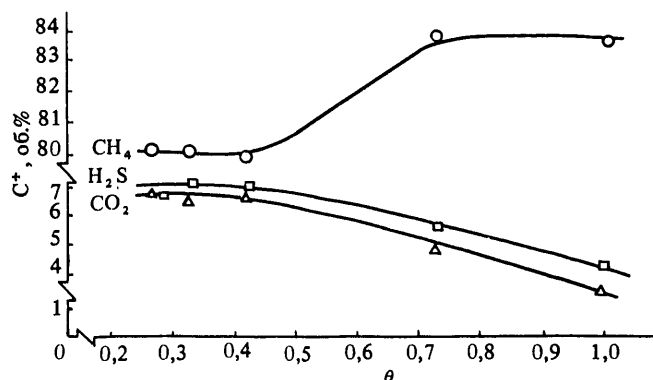


Рис. 8. Зависимость концентрации CH_4 , H_2S и CO_2 в проникшем потоке от коэффициента деления потока

зависимостей для H_2S и CO_2 , представленный на рис. 8, свидетельствует, что проницаемость этих компонентов газа в смеси с углеводородами для полимерного волокна "Гравитон" примерно одинакова, проницаемость остальных компонентов возрастала в последовательности $\text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{CH}_4$. При этом коэффициент разделения $\alpha_{\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6} = 1,1 - 1,3$.

Для опытно-промышленного внедрения мембранной технологии в газовую и нефтехимическую промышленность важное значение имеет исследование устойчивости полимерных и конструкционных материалов на коррозионную и химическую стойкость в среде, содержащей сероводород, двуокись углерода, высокоуглеродистые соединения, пары воды. Авторами проведены предварительные контрольные испытания аппаратов после работы в среде, содержащей до 5 об.% H_2S , 3 об.% C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} и 4 об.% H_2O при давлении 0,5 МПа в проточном режиме в течение 36 ч. Возможное изменение характеристик аппаратов определялось по отклонению от стабильности разделительных характеристик воздуха при фиксированных параметрах разделения и не превышало 3 – 5% относительно контрольных значений (рис. 9). В настоящее время продолжаютс



Рис. 9. Контрольные испытания аппаратов: $\circ$ – 10 аппаратов; $\square$ – два аппарата; $\text{затененная область}$ – область возможных характеристик всех аппаратов

Результаты, полученные на газоразделительных аппаратах с волоконными элементами "Гравитон", позволяют представить основные закономерности процесса выделения H_2S и CO_2 из сероводородсодержащего природного газа – снижение концентрации этих компонентов произошло в 15 – 20 раз. При переходе на более селективные полимерные мембраны этот результат может быть существенно улучшен.

Проведенные исследования позволили отработать методику проведения экспериментов в части вывода установки на заданный режим по составу исходной газовой смеси и регулируемым параметрам процесса разделения: температуре, давлению и расходу газовых потоков, отработать методику количественного хроматографического газового анализа компонентов природного газа (H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8), а также поста-

вить ряд вопросов, требующих дальнейшего изучения, например, влияние влажности газовой смеси на характеристики газоразделения.

Представленные результаты расчетных параметров процесса газоразделения смеси $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ на экспериментальных аппаратах с полым газоразделительным волокном "Гравитон", прошедших отработку в опытно-промышленных условиях, уже сейчас позволяют ставить вопрос об оформлении промышленной технологии мембранного разделения газов указанного состава.

Список литературы

1. Сиротин С.А., Берго Б.Г. Современное состояние мембранной технологии разделения газов: Обзор. Информация. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. — М.: ВНИИЭГазпром, 1987, вып. 3, с. 27.
2. Cooley T.E., Dethloff W.L. — Ibid, 1985, vol. 81(10), p. 45.
3. Костров Ю.А., Мостовая Т.Б., Игнатенко Г.И. и др. Полая газоразделительная нить гравитон. — Химические волокна, 1986, № 6, с. 49 — 51.
4. Monsanto Company. Prizm Separators by Monsanto. — In: Symposium in the USSR, Moscow, 1984. Supplement Information.
5. Леоненкова Е.Г., Смирнов С.И., Шишова Н.И., Тарасов А.В. Ацетатцеллюлозные газоразделительные мембраны, получаемые методом сушки из водонасыщенных обратноосмотических и ультрафильтрационных мембран. — В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. — М., МХТИ, 1987, т. 2, с. 88 — 89.
6. Пат. 4472175 (США).
7. Пат. 0174918 (ЕПВ).
8. Пат. 4597777 (США).
9. Пат. 743547 (США).
10. Pan C.Y. Gas separation by high-flux asymmetric hollow fiber membrane. — AIChE Journal, 1986, vol. 32(12), p. 2020 — 2027.
11. Берестюк Г.И., Литвинов В.Ф., Пух Н.Н., Грищенко В.И. Мембранные волоконные элементы для разделения воздуха. — В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. — М.: МХТИ, 1987, т. 3, с. 61 — 62.
12. Степанов Г.С., Зайцев К.Ю., Бурмистров А.Г. Разработка сероводородсодержащих месторождений углеводородов. — М.: Недра, 1986.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 43 — 47.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА И ДРУГИХ НЕЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ И НА ПРАКТИКЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СГОРАНИЯ ВОДОРОДА В ДИЗЕЛЕ

А.П. Кудряш, В.П. Мараховский, А.А. Кайдалов

При организации рабочего процесса дизельного двигателя, использующего водород в качестве топлива, возникает ряд трудностей, связанных с выбором способа смесеобразования и воспламенения водорода. Сжигание водорода в дизельном двигателе затруднено из-за его высокой температуры самовоспламенения. В связи с этим для обеспечения устойчивого процесса сгорания водорода применяют различные способы зажигания от посторонних источников: от свечи накаливания, свечи зажигания или с помощью запальной дозы углеводородного жидкого топлива.

Подачу водорода в двигатель осуществляют различными способами: при внешнем смесеобразовании — во впускной коллектор в поток воздуха или под впускной клапан и при внутреннем смесеобразовании — непосредственно в цилиндр двигателя в начале или конце такта сжатия. Все способы внешнего смесеобразования не обеспечивают устойчивой работы двигателя в широком диапазоне α без применения таких специальных мероприятий, как рециркуляция отработавших газов, впрыск воды и других.

Исследования выполнялись на одноцилиндровом, четырехтактном вихрекамерном, безнаддувном дизеле с водяным охлаждением.

Для конвертации двигателя на водород, изучения рабочего процесса, определения экономических и токсических показателей была разработана система калильного зажигания и топливная аппаратура для подачи газообразного водорода под давлением до 10,0 МПа в цилиндр двигателя в конце такта сжатия.

По условиям устойчивого воспламенения водорода необходимо обеспечить температуру свечи 900 — 1000°С. Процесс коррозии свечи ускорялся каталитическим воздействием водорода.

Хорошую стабильность в работе и долговечность показала свеча с покрытием из двуокиси циркония. Однако из-за низкой теплопроводности покрытия потребовалось вводить ограничения по скорости ее нагрева при пуске двигателя.

Для стабилизации процесса воспламенения потребовалось оптимизировать соотношения между следующими параметрами: температурой свечи, плотностью заряда в предкамере, направлением распыливающих отверстий форсунки, расположением свечи в камере и частотой вращения двигателя.

На номинальной мощности двигателя через некоторое время после запуска вследствие саморазогрева свечи до 950 — 1000°С электропитания свечи на потребовалось. Этот процесс автоматически регулировался с помощью специального устройства.

Для каждого исследованного режима оптимальный угол опережения подачи водорода находился в довольно узком диапазоне (от 2 до 3° п.к.в) и по мере обеднения смеси увеличивался от 13,5° п.к.в. до ВМТ на номинальной мощности — до 21° п.к.в. и до МВТ на режиме холостого хода, что соответствует началу сгорания в диапазоне 2 — 9° п.к.в до МВТ. Критерием оптимальности угла начала подачи водорода служила стабилизация частоты вращения, отсутствие стуков при минимальном значении температуры отработавших газов.

Необходимо отметить, что во всех пробах отработавших газов на всех режимах водород отсутствовал, что свидетельствует о полном его сгорании.

Результаты исследований приведены на рис. 1 — 3, где сплошной линией показан водород, штриховой — дизельное топливо.

Характерная особенность водородного рабочего процесса — практически неизменная жесткость $dP/d\varphi$ по нагрузочной характеристике (см. рис. 1, 2). В то время как при работе на жидком топливе жесткость процесса с уменьшением нагрузки возрастает.

Следующей особенностью процесса сгорания является значительное отличие в характере кривых тепловыделения, зависящее от цикловой подачи (см. рис. 3).

Анализ характеристик тепловыделения показал, что вследствие высоких температур (800 — 850°К) и давлений (4 МПа) в конце сжатия скорость химических

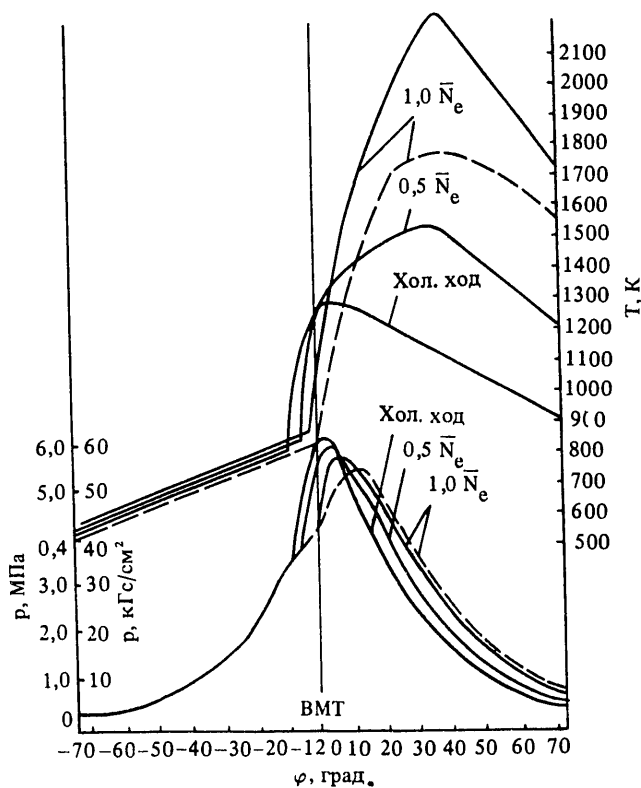


Рис. 1

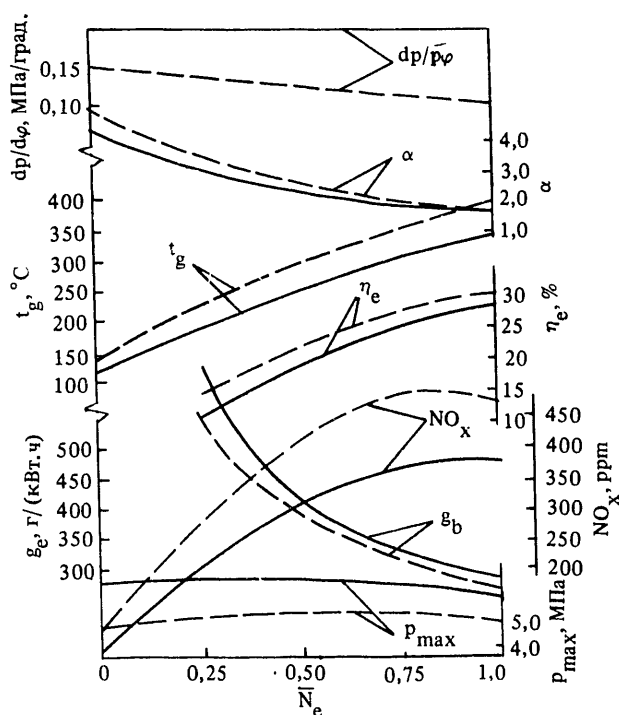


Рис. 2

реакций окисления водорода очень высока. Пламя распространяется от очага воспламенения с высокой скоростью и охватывает зоны, где состав горючей смеси находится в концентрационных пределах, которые для водорода составляют 4 — 75 об.%. Поэтому горение водорода почти одновременно во всем объеме вихре-

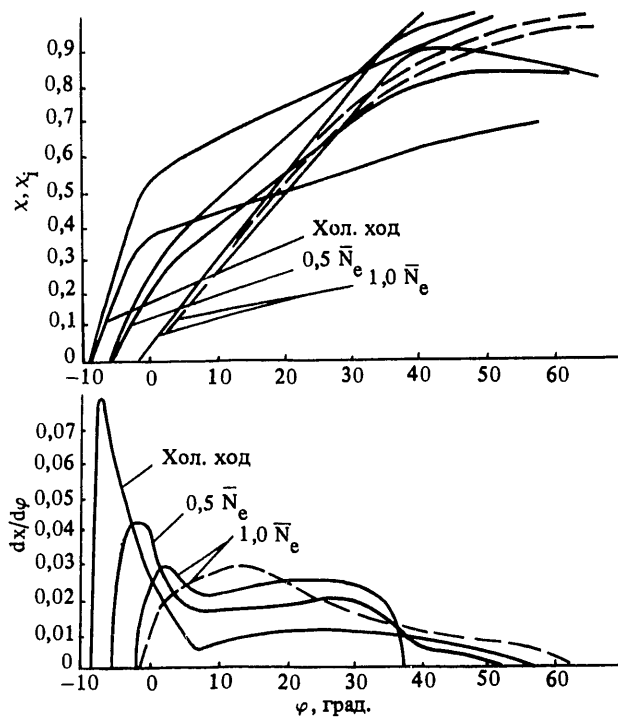


Рис. 3

камеры, скорость тепловыделения в цилиндре $dX/d\varphi$ в зависимости от режима работы достигает максимума уже через 2 — 4° п.к.в. от начала сгорания, хотя доля использованной теплоты X_i к этому моменту невелика и составляет 0,08 — 0,14. Однако несмотря на высокую скорость распространения пламени, при малых цикловых подачах процесс сгорания довольно затянут и составляет 71° п.к.в. на холостом ходу. По мере роста цикловой подачи кривая $dX/d\varphi$ приобретает более пологий характер и на ней появляется второй максимум. Этот факт предположительно объясняется изменением взаимного расположения зон с различными коэффициентами избытка воздуха α .

Второй максимум скорости расположен через 34 — 26° п.к.в. от начала сгорания, а доля использованной теплоты к этому моменту составляет 0,52 — 0,64. Продолжительность сгорания на номинальной мощности уменьшается до 40° п.к.в., доля использованной теплоты увеличивается до 0,9.

Для сравнения заметим, что при работе на дизельном топливе (номинальный режим) период сгорания хотя и растянут по сравнению с водородом (64° п.к.в.), доля использованной теплоты составляет 0,96.

Как показали исследования процесса сгорания водорода на прозрачной камере с помощью высокоскоростной киносъемки, по мере снижения среднего по цилиндру α все большую роль играет появление макротурбулизаций после начала стадии диффузионного сгорания. Закономерность этого процесса в настоящее время изучается.

Расчет процесса смесеобразования, основанный на

теории турбулентных струй, а также исследования на прозрачной камере показали, что характер процесса сгорания определяется скоростью подачи водорода в зону горения, связанной непосредственно с цикловой подачей.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 48 – 50.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМОЙ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

А.Е. Арбатский, А.К. Вакар, М.М. Горелова, Е.Г. Крашенинников,
В.Ю. Левин, В.Д. Русанов

При воздействии на поверхность полимерного материала ионизирующего излучения, потоков возбужденных атомов и молекул, УФ-излучения в структуре и химических свойствах материала поверхности происходят изменения, приводящие, как правило, к уменьшению газопроницаемости и увеличению селективности пленочного материала. Этот эффект может быть использован при создании асимметричных мембран для разделения газов. Одна из основных задач любого типа обработки поверхности – создание тонкого высокоселективного слоя на поверхности мембраны, обладающего высокой проницаемостью по одному из газов-пенетрантов.

В работе экспериментально исследованы структура и химический состав в поверхностном слое блока сополимера (СПЛ) полидиметилсилоксана (200 весовых единиц) и полиметилсилсеквиоксана (5 весовых единиц) при обработке поверхности полимерной пленки кислородсодержащей плазмой послесвечения СВЧ-разряда. Обработка поверхности исходных образцов СПЛ плазмой приводит к существенному уменьшению их газопроницаемости по тяжелым газам-пенетрантам, например: CH_4 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , в то время как проницаемость по легким газам, например H_2 , He изменяется незначительно. Различие скоростей изменения газопроницаемости приводит к значительному повышению селективности образцов при выделении гелия и водорода из газовых смесей.

Поверхность пленок исходных и обработанных плазмой образцов исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе XSAM-800 ("Кратос"). Энергия характеристической линии элемента (MgK_α), используемого в качестве анода рентгеновского излучения, составляла 1253,6 эВ, а ширина линии – 0,7 эВ [1]. Образцы помещались в камеру с остаточным давлением 10 Торр. Коррекция подзарядки образцов проводилась по линии $\text{C1s} = 285,0$ эВ. За время съемки одного спектра изменения в поверхностном слое материала были незначительными, что позволяло первоначальный спектр считать отвечающим исходному состоянию образца.

Спектр необработанного СПЛ соответствует спектру чистого полидиметилсилоксана (ПДМС): $\text{C1s} = 285,0$, $\text{O1s} = 532,6$, $\text{Si2p} = 102,5$ эВ [2], причем содержание элементов хорошо согласуется со стехиометрическим (50 ат.% углерода, 25 ат.% кислорода, 25 ат.% кремния). Это объясняется тем, что в силоксансодержащих блок-сополимерах, у которых поверхностная энергия второго блока меньше, чем у ПДМС, поверхностный слой существенно обогащен силоксановой компонентой.

В образцах, обработанных плазмой, линии C1s , O1s , Si2p состоят из нескольких компонент, отвечающих различным химическим состояниям атомов, кроме того, происходят существенные изменения в составе поверхностных слоев образцов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Номер образца	Время обработки, с	Атомная концентрация, %				C/Si	O/Si
		C	O	Si	N		
1	0	52	23	25	0,0	2,08	0,92
2	5	35	38	26	0,1	1,36	1,48
3	20	36	39	27	0,3	1,33	1,45
4	80	30	42	28	0,4	1,07	1,50
5	320	30	42	29	0,3	1,03	1,43
6	1280	22	47	31	0,4	0,70	1,58

После 5 с обработки плазмой в линии C1s появляются высокоэнергетические компоненты (рис. 1). При дальнейшей обработке профиль линии углерода почти не изменяется. Линия C1s обработанных плазмой образцов (2 – 6) хорошо описывается суперпозицией компонент с энергиями $E = 285,0$, $286,6$, $288,8$, $289,5$ эВ, которые можно отнести к группам – CH_3 , – CO –, – $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ – и – $\text{C}(-\text{O}_3)$ [3].

Надежное разложение линии O1s на компоненты не представляется возможным из-за того, что на линию кислорода, связанного с кремнием, накладывается линия кислорода из окисленной метильной группы с близкой энергией связи. Наблюдаемое смещение линии O1s в большие энергии связи качественно подтверждает

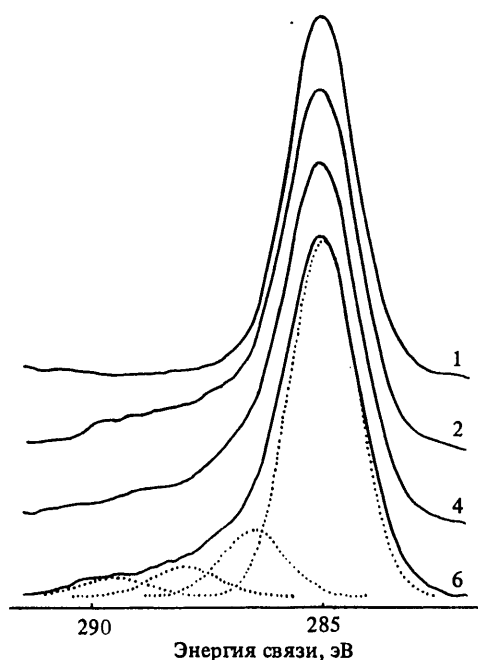


Рис. 1. Линии C1s РФЭ-спектров исходного (кривая 1) и обработанных (кривые 2, 4, 6) образцов с импульсной мощностью 2 кВт, длительностью импульса 2 мс и временем обработки 2-го образца – 5 с, 4-го – 80, 6-го – 1280. ... – разложение линии на компоненты, соответствующие группам $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}(-\text{O})_2$, $-\text{C}(-\text{O})_3$.

вывод о химическом связывании кислорода плазмы с полимером.

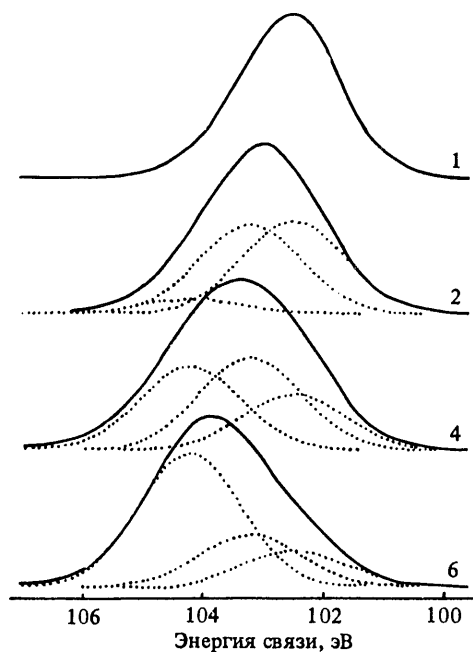


Рис. 2. Линии Si2p РФЭ-спектра исходного (кривая 1) и обработанных образцов (кривая 2, 4, 6). ... – разложение линии на компоненты, отвечающие группам $(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}(-\text{O})_2$, $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(-\text{O})_3$, $\text{Si}(-\text{O})_4$.

Обработка СПЛ плазмой приводит к уширению линии Si2p (рис. 2) и смещению ее максимума в большие энергии связи. Наблюдаемые изменения связаны с появлением в линии Si2p компонент, отвечающих группам $(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}(-\text{O})_3$ и $\text{Si}(-\text{O})_4$. Известно, что замещение одного углеродного радикала на кислород приводит к сдвигу максимума линии на 0,7 эВ и примерно еще на столько же – при замещении второй метильной группы. Как видно из рис. 2, в результате обработки резко уменьшается интенсивность пика группы $(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}(-\text{O})_2$ и появляются компоненты, соответствующие группам $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(-\text{O})_3$ и $\text{Si}(-\text{O})_4$. С увеличением времени обработки происходит рост интенсивности компоненты группы $\text{Si}(-\text{O})_4$ и уменьшение интенсивности компонент $(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}(-\text{O})_3$ и $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(-\text{O})_3$. Покомпонентный анализ линий C1s и Si2p представлен в табл. 2.

Существенно отметить, что появление групп $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(-\text{O})_3$ и $\text{Si}(-\text{O})_4$ в образцах, обработанных плазмой, сопровождается значительным падением числа метильных групп в расчете на один атом кремния (см. табл. 1). Это дает основание полагать, что обработка СПЛ плазмой сопровождается не только окислением метильных групп, но и образованием межцепных силоксановых связей. В этом можно также убедиться, проанализировав покомпонентный состав линий C1s и Si2p (см. табл. 2).

Зависимость плотности сшивок n_c от времени обработки кислородной плазмой можно оценить по соотношению интенсивностей компонент линии кремния:

$$n_c = n_{\text{Si}} \cdot (a_1/2 + a_2),$$

где n_{Si} – плотность атомов кремния (ат./см³); a_1 и a_2 – атомные концентрации кремния в группах $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(-\text{O})_3$ и $\text{Si}(-\text{O})_4$ соответственно. При этом мы исходим из предположения, что каждая такая группа отвечает образованию межцепных силоксановых связей. Поэтому результаты расчетов (табл. 3) дают верхнюю оценку количества сшивок в образцах.

Изменение угла детектирования фотоэлектронов позволяет измерить глубину модифицированного слоя образцов [1]. Анализ РФЭ-спектров, снятых при различных углах детектирования, показал, что во всех образцах, обработанных плазмой, поверхностный слой полимера не является гомогенным по глубине и по мере приближения к поверхности количество сшивок возрастает. Глубина сшитого слоя полимера зависит от времени обработки, но в любом случае не превышает 100 Å.

Отметим, что, как следует из анализа РФЭ-спектров образцов, уменьшение содержания углерода в расчете на один атом кремния происходит монотонно, в то время как отношение кислорода к кремнию практически не меняется после 5 с обработки (см. табл. 1). Это позволяет заключить, что на начальных стадиях обработки

Таблица 2

Тип линий	Группа	Энергия связи, эВ	Атомная концентрация в образцах, %					
			1	2	3	4	5	6
C 1s	-CH ₃	285,0	52	30	28	24	29	16
	-CO-	286,6	0,0	2,8	3,5	3,0	3,0	3,0
	-OCO-	288,0	0,0	1,4	2,0	1,5	1,5	0,5
	-O-CO-	290,5	0,0	0,0	1,5	1,5	1,5	3,0
Si 2p	(CH ₃) ₂ -Si(-O) ₂	102,5	25	12	9	6	6	5
	(CH ₃) ₃ -Si(-O) ₃	103,2	0,0	13	11	11	9	7
	Si(-O) ₄	104,0	0	2	6	10	13	18

происходит как замещение метильных групп на атомы кислорода плазмы, так и их окисление. На последующих стадиях действие кислорода плазмы сводится в основном к отщеплению метильных групп с образованием силоксановых связей. При этом концентрация кислорода в расчете на один атом кремния не изменяется.

Газопроницаемость мембран практически остается постоянной в течение первых 5 с обработки и значительно уменьшается при последующей обработке поверхности материала плазмой разряда. Следовательно изменение газопроницаемости связано не с окислением метильных групп, а с появлением сшивок в линейной структуре полимера.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ КОНТУРОВ АЭС ПО ВОДОРОДУ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

С.Ю. Алексеев, М.Н. Тульский

Развитие и совершенствование атомно-водородной энергетики выдвигает в качестве самостоятельной и актуальной проблемы задачу обеспечения взрывобезопасности промышленных объектов на базе АЭС. Решение этой задачи требует развития и внедрения в практику дешевых технологий, одной из которых является мембранная.

К настоящему времени известны различные примеры применения полупроницаемых полимерных мембран для выведения примесей водорода и радиоактивных изотопов (⁸⁵Kr, ¹³³Xe) из контуров и емкостей АЭС [1 - 3]. В работе [4] экспериментально исследовано снижение содержания H₂ и ¹³³Xe в циркуляционном контуре с газоразделительным аппаратом на основе полимерной мембраны ПВТМС. Результаты исследования

сравниваются с примером обычного вентилирования способом продувки азотом. Решение задачи удаления водорода из контуров можно осуществить, используя мембранный газоразделительный блок, в котором генерируется азот для продувки контура или селективно выводится примесь H₂. Рассмотрим возможные режимы работы такого блока. На рис. 1 представлена принципиальная схема блока. Мембранный аппарат в данном блоке должен иметь одновременно хорошее разделение по смеси H₂ - N₂ и по воздуху, из которого можно генерировать азот чистотой до 99 об.%.

Таким требованиям удовлетворяют многие известные полимерные мембраны, например, отечественная мембрана в виде полого волокна "Гравитон" [5]. Селективность материала этой мембраны по смеси H₂ - N₂ - 11,8 [6], по воздуху - 5,1 [7].

Таблица 3

Номер образца	Плотность сшивок, 10 ¹² см ⁻³
1	0,0
2	0,12
3	0,13
4	0,18
5	0,21
6	0,26

Таким образом, экспериментальные исследования поверхности позволили объяснить механизм изменения газопроницаемости полимерных мембран, обработанных плазмой газового разряда.

Список литературы

1. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. - М.: Мир, 1987.
2. Clark D.T., Peeling J. - J. Pol. Science, 1976, vol. 14, p. 543 - 551.
3. Clark D.T., Dilks A. - J. Pol. Science, 1979, vol. 17, p. 957 - 976.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 50 - 52.

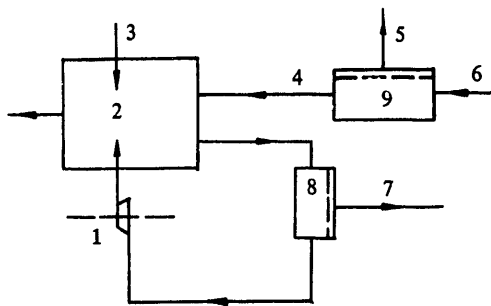


Рис. 1. Схема циркуляционного контура: 1 – возврат в контур инертного газа; 2 – циркуляционный контур; 3 – источник примеси водорода; 4 – вход полученного 99%-ного азота для продувки контура; 5 – сброс обогащенного по O_2 воздуха; 6 – подача воздуха в мембранный аппарат; 7 – селективный вывод примеси через мембранный аппарат; 8 – мембранный аппарат для селективного извлечения примеси водорода из контура; 9 – мембранный аппарат для генерирования азота из воздуха, используемого при продувке контура

Исходя из уравнения материального баланса по выводимому компоненту (водороду), можно получить выражения для количества азота требуемого на продувку контура (резервуара):

$$q_{N_2} = \frac{I(C_0) - I(C_H)}{t} V - q_{H_2} + \Theta q^0, \quad (1)$$

а также выражение для времени достижения требуемой по нормам взрывобезопасности концентрации водорода в контуре

$$t = \frac{V}{q_{N_2} + q_{H_2} - \Theta q^0} [I(C_0) - I(C_H)]. \quad (2)$$

Здесь q_{N_2} – количество азота (100%) для продувки контура, $нм^3/ч$; V – объем контура, $м^3$; q_{H_2} – мощность источника*) поступления примеси водорода в контур, $нм^3/ч$; q^0 – количество смеси из контура, поступающей на очистку от примеси водорода в мембранный блок; Θ – коэффициент деления потока, показывающий, какая доля от входного потока сбрасывается из контура; $I(C_0)$ и $I(C_H)$ – значения интеграла

$$\int_{C_0}^{C_H} \frac{dC}{C + \frac{\Theta q^0}{q_{N_2} + q_{H_2} - \Theta q^0} C^*} = I(C_0) - I(C_H), \quad (3)$$

в котором C_0 – концентрация водорода (примеси), достигнутая в контуре, C_H – концентрация, требуемая по нормам взрывобезопасности, достигаемая при включении мембранного блока в режиме селективного вывода примеси от времени "0" до времени достижения C_H .

*) Источником могут быть химические процессы радиолитического распада воды или процессы, идущие при переработке твэлов [8].

Чтобы определить значения $I(C_0)$ и $I(C_H)$, необходимо знать из эксперимента или задать на основании модели газодинамики мембранного аппарата вид функции

$$C^* = f(c, \theta), \quad (4)$$

где C^* – концентрация примеси водорода в сбросном потоке из мембранного блока.

В частном случае, которым является режим продувки азотом без селективного вывода примеси, концентрация ее в контуре убывает по экспоненциальному закону

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{q}{V} t\right), \quad (5)$$

где C – текущая концентрация. Причем при малых величинах C_0 и C_H верно допущение:

$$q = q_{N_2} + q_{H_2} \approx q_{N_2}, \quad (6)$$

$$q_{N_2} \gg q_{H_2}.$$

На рис. 2 представлены результаты расчета зависимости относительной концентрации (C/C_0) от времени для продувки контура азотом, генерируемым в мембранном блоке или поступающим из независимого источника и при селективном выведении примеси через мембранный аппарат.

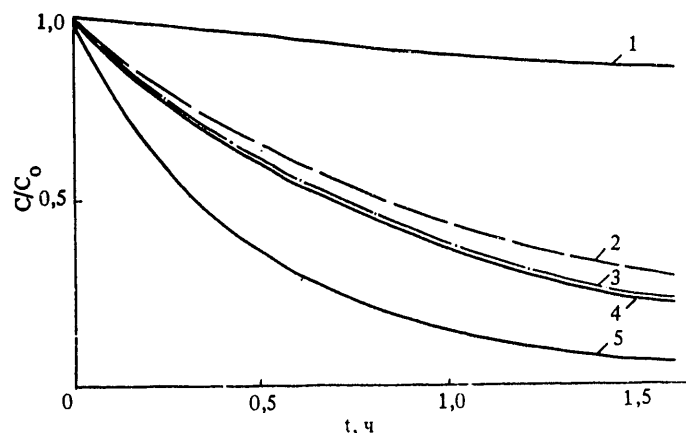


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации примеси водорода (C/C_0) от времени t и соотношения расхода азота на продувку q_{N_2} к объему контура V . 1 – 5 – номера кривых

Режим 1			Режим 2	
q_{N_2}/V			Материал мембраны	
0,1	1	5	Гравитон	ПВТМС
1	4	5	2	3

ный аппарат блока. Применение мембранного блока в режиме селективного вывода примеси выгодно при определенном соотношении q_{N_2}/V , например, при $q_{N_2}/V < 1$ (кривые 1, 2). При $q_{N_2}/V > 1$ (кривые 5, 4) для того чтобы добиться большей скорости достижения задаваемой относительной концентрации (C_H/C_0),

чем при простой продувке азотом, необходимо иметь мембрану со значениями селективности значительно превышающей значения для ПВТМС и "Гравитон" по смеси $N_2 - H_2$. В таком случае более выгоден режим генерирования азота из воздуха и продувка им контура. В блоке возможно наличие двух мембранных аппаратов, действующих независимо в названных выше режимах. Возможен вариант и с одним аппаратом с переключением с одного режима на другой. Сочетание двух способов выведения примеси с использованием одного и того же технологического оборудования обеспечивает гибкий режим его работы, что особенно важно в условиях АЭС.

Список литературы

1. Katcoff S. — Nucl., 1958, vol. 16 (4), p. 78.
2. Blumkin S. — Rev. IPP: К-ОА-1622, 1969, p. 1 — 13.
3. Пат. 3183061 (США).
4. Никонов В.Н., Палладиев А.А., Рытов Я.А. Газоразделение в условиях циркуляционного контура с

мембранным аппаратом. — В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. — МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987, т.3, с. 71 — 73.

5. Бакунов В.А., Ежов В.К., Скорюкина Р.П. Получение азота из воздуха в мембранных аппаратах волоконного типа. — Там же, с. 67.
6. Бондаренко А.Г., Баллонов В.А., Костров Ю.А. Разделение бинарной смеси азот-водород с применением полых волокон из поли-4-метилпентен-1. — Там же, с. 54.
7. Кириченко В.И., Литвинова В.Ф., Кангина И.Б. Применение полимерных мембран в форме полых волокон для регулирования состава газовой среды. — В кн.: Тез. докл. I Республ. конф. "Мембраны и мембранная технология". — Киев: КФ ВНИИВПроект, 1987, т. 4, с. 42 — 44.
8. Химическая технология облученного ядерного горючего/Под ред. В.Б. Шевченко. — М.: Атомиздат, 1971.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 52 — 54.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОАММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ОТ АЭС

А.Я. Столяревский, И.Л. Федотов, Г.П. Верхивкер, М.В. Максимов, В.П. Кравченко,
О. Шернер, В.В. Жижин, Б.И. Псахис, В.М. Турецкий, Ю.М. Цымбал

Увеличивающийся дефицит органического топлива в европейской части СССР предопределяет необходимость использования атомной энергии не только для выработки электроэнергии, но и для теплоснабжения. В настоящее время в европейской части СССР расположено 14 крупных работающих и строящихся АЭС. Большинство из них расположено на расстоянии 150 — 200 км от крупных теплопотребителей. На АЭС имеется большое количество неиспользуемой низкопотенциальной теплоты, которую как раз и можно использовать для отопления.

Предполагая, что АЭС в состоянии покрыть всю базовую часть графика тепловой нагрузки, получим суммарную экономию условного топлива для городов европейской части СССР 37,9 млн т в год. В расчетах использовались сведения о теплопотреблении в этих городах [1, 2] и о возможных теплофикационных мощностях турбин [3]. Базовая часть нагрузки покрывается при $\alpha_{ТЭЦ} = 0,56$.

Существующее оборудование АЭС в ряде случаев не может обеспечить необходимую тепловую нагрузку. Однако эта нагрузка может быть обеспечена при расширении АЭС либо при реконструкции существующих турбин, позволяющих повысить теплофикационные отборы [4]. Так, например, у турбины ПО "Турбоатом"

К-1070-60/1500-3 тепловая нагрузка составляет 1400 МВт против 232 МВт на турбине К-1070-60/1500-2.

Передачу тепловой энергии от АЭС к потребителю можно организовать как традиционным методом (двухтрубная система теплоснабжения), так и с помощью водоаммиачных систем теплоснабжения (ВАТТ).

В установках такого типа у энергоисточника располагается десорбционное оборудование, позволяющее при подводе теплоты выделить аммиак из водоаммиачного раствора. У потребителя устанавливается абсорбционное оборудование, в котором в результате смешения аммиака с водой выделяется теплота, отводимая сетевой водой. Водоаммиачные абсорбционные установки известны с начала 20-го века, однако предложения по использованию их для дальнего теплоснабжения появились сравнительно недавно [5, 6]. Преимущество этого способа заключается в том, что энергоемкость водоаммиачного раствора примерно вдвое выше, чем у воды. Это приводит к удешевлению магистральных трубопроводов, которые в значительной мере определяют затраты на теплоснабжение, и к снижению затрат на прокачку.

Принципиальная схема водоаммиачной установки приводится на рис. 1.

Для повышения коэффициента передачи теплоты

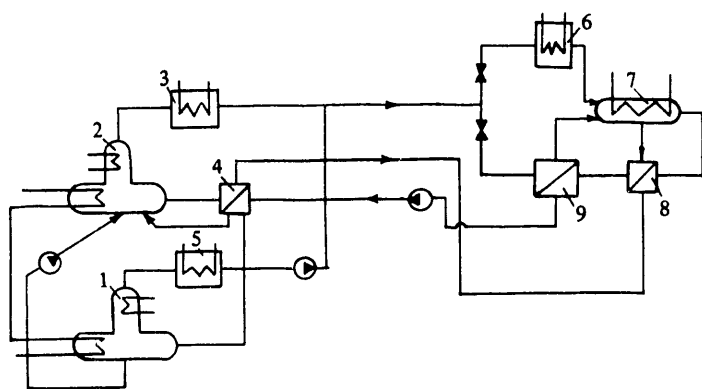


Рис. 1. Принципиальная схема водоаммиачной установки для транспорта теплоты: 1, 2 – кипятильник; 3, 5 – конденсатор; 4, 8 – регенеративный теплообменник; 6 – испаритель аммиака, использующий тепло окружающей среды; 7 – абсорбер; 9 – регенеративный испаритель

от энергоисточника к потребителю целесообразно использовать имеющиеся у потребителя вторичные энергоресурсы. В результате коэффициент передачи теплоты может достигать 90 – 92%.

БАТТ сопоставлялся с альтернативными традиционными вариантами теплоснабжения. Сопоставление проводилось по приведенным затратам. Замыкающие затраты на пиковую, провальную, базовую электроэнергию и топливо, сжигаемое в пиковых котельных, принималось [7] 5 руб./МВт.ч, 15, 50 и 65 руб./тут с учетом перспективного повышения цен соответственно.

В варианте с районными котельными капитальные вложения в сами котельные не учитывались в связи с тем, что система БАТТ покрывает только базовую тепловую нагрузку и, следовательно, котельные должны быть в обеих системах.

Результаты сопоставления зависят от тепловой нагрузки, расстояния между энергоисточником и потребителем и стоимости вытесняемого топлива. На рис. 2 приводятся линии равной экономичности (равных значений переменной части приведенных затрат) в районные котельные на газовом топливе и системы дальнего теплоснабжения при различном расстоянии энергоисточника от потребителя и стоимости вытесняемого топлива. Расчеты приведены для максимальной тепловой нагрузки 4400 МВт.

Из рис. 2 видно, что система БАТТ с использованием промышленных тепловых сбросов более экономически целесообразна, чем использование традиционной двухтрубной системы теплоснабжения. Система БАТТ без использования тепловых сбросов конкурентоспособна при расстояниях до потребителя более 60 км и замыкающих затратах на условное топливо 52 руб./тут.

Углубленная проработка технико-экономических показателей БАТТ проведена для условий г. Одессы. Результаты представлены в табл. 1.

Предварительные проработки показали также, что

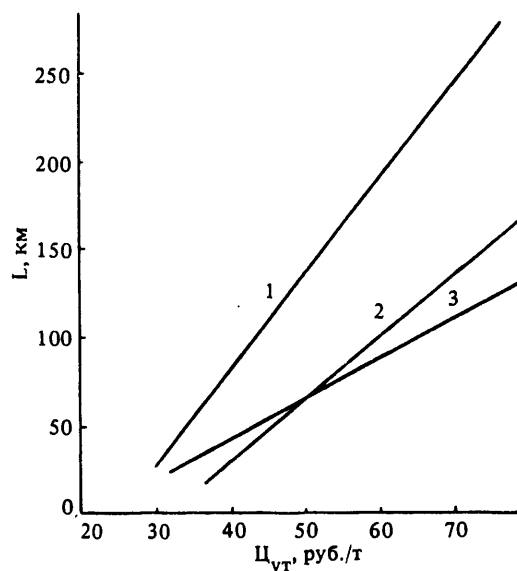


Рис. 2. Изменение обоснованного радиуса теплоснабжения различными системами дальнего транспорта тепловой энергии: 1 – водоаммиачный транспорт теплоты; 2 – традиционный двухтрубный транспорт теплоты; 3 – водоаммиачный транспорт теплоты, не использующий бросовую теплоту у потребителя

Т а б л и ц а 1. Сравнительные показатели систем теплоснабжения БАТТ и традиционной двухтрубной системы на трассе ЮУАЗС

Характеристика системы	БАТТ	Двухтрубная система
Расход энергоносителя, м ³ /ч:		
вода	—	20 000
жидкий аммиак	6060	—
слабый раствор	4300	—
крепкий раствор	9990	—
Затраты металла на загородные магистральные трубопроводы, тыс. т	130,6	222,9
Капитальные вложения в магистральные трубопроводы, млн руб.	130	315
Капитальные вложения во внутригородские теплотрассы, млн руб.	160	90
Капиталовложения в хемотермическое оборудование и перекачивающие подстанции, млн руб.	40	30
Теплофикационная установка, млн руб.	30	30
Суммарные капиталовложения, млн руб.	360	455
Переменная часть годовых приведенных затрат, млн руб.	110	150

система БАТТ целесообразна и для других городов. В табл. 2 показаны приведенные затраты в систему БАТТ. Расчет проводился для полного соответствия графику тепловой нагрузки.

Конкурентоспособность БАТТ можно повысить, используя ее для повышения маневренности АЭС. В этом случае во время полной нагрузки происходит выпарка дополнительного количества аммиака, запасаемого в специальных хранилищах. Во время пика нагрузки теплоснабжение осуществляется за счет запасаемых агентов.

Т а б л и ц а 2. Приведенные затраты в систему БАТТ и в вариант с районными котельными для некоторых городов европейской части СССР

Город	Приведенные затраты в систему БАТТ, млн руб.	Стоимость вытесняемого органического топлива, млн руб.
Ленинград	524	606
Киев	299	331
Курск	46	57
Кривой Рог	92	96
Запорожье	90	118
Воронеж	90	118
Ростов	115	139
Днепропетровск	155	160

Несмотря на затраты на строительство хранилищ, эффективность таких систем повышается на 20%.

Следует отметить, что в СССР накоплен достаточный опыт по транспорту на дальнее расстояние [8], эксплуатации серийно выпускаемых водоаммиачных абсорбционных установок [9, 10], хранению жидкого аммиака, что показывает техническую осуществимость систем БАТТ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Географический словарь/Под ред. А.Ф. Тринникова. — М.: СЭ, 1986. — 527 с.
2. Соколов Е.Я. Теплофикация и тепловые сети. — М.: Энергоиздат, 1978. — 360 с.
3. Отраслевой каталог. Паротурбинные энергетические

установки. — М.: НИИЭнформэнергомаш, 1984. — с. 193.

4. Боровский А.В., Усс А.Н. Турбины ПО Турбоатом с увеличенной теплофикационной нагрузкой для АЭС и АТЭС. — М.: Энергомашиностроение, 1985, № 3, с. 46 — 47.
5. Столяревский А.Я. Аккумулирование вторичной энергии. — В кн.: Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 60 — 125.
6. Buchl H. Fernwärmetransport über grobe Entfernung Brenstof. — Wärme-Kraft, 1976, № 7, р. 282 — 286.
7. Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник/Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. — М.: Энергия, 1980, с. 528.
8. Харламов В.В., Цымбал Ю.М. Магистральные трубопроводы. — В кн.: Труды ВХО им. Менделеева, 1983, т. XXVIII, № 4.
9. Хараз Д.И., Турецкий В.М. Получение холода с помощью абсорбционной холодильной машины на базе использования ВЭР энергетических ресурсов химических производств. — М.: НИИТЭХИМ, 1981.
10. Турецкий В.М. Результаты теплотехнических испытаний абсорбционной водоаммиачной холодильной станции агрегата синтеза аммиака крупной промышленности. — Холодильная техника, 1981, № 1.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 54 — 56.

ПРЕВРАЩЕНИЕ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА НА ЧИСТОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРОЙ

С.Г. Щеглова, В.П. Рождественский, А.Б. Полянский

Данная работа — один из этапов в комплексе исследований по созданию эффективных катализаторов метанирования для хемотермических систем дальнего теплоснабжения.

В основном такие работы ведутся по пути использования никелевых катализаторов на высокотемпературных керамических носителях [1 — 4]. Однако теплопроводность таких катализаторов невелика и поэтому в условиях высокоэкзотермической реакции гидрирования оксидов углерода в высоких концентрациях они подвержены локальным перегревам. В поиске катализаторов с теплопроводностью, близкой к металлической, представляет интерес использование интерметаллических соединений [5 — 7], а также применение в качестве носителя чистометаллической основы, на которую наносится активное покрытие [8].

Ранее [9] нами был предложен высокоактивный чистометаллический катализатор пластинчатого типа для гидрирования индивидуальных оксида и диоксида углерода, представляющий собой пористую металлическую фольгу, основной составляющей которой является железо, с покрытием из оксида алюминия и никеля.

В данной работе представлены результаты испытания такого катализатора при превращении смеси, моделирующей промышленный газ состава $\text{CO}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:1:1:7$, получаемый паровой конверсией метана при соотношении пар:газ = 3,5:4, температурах 800 — 850°C и давлении 30 — 40 атм [10]. Помимо изучения активности данного катализатора, представлялось интересным проследить взаимное влияние оксидов углерода при их совместном присутствии в исходной газовой смеси.

Опыты проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении, в температурном интервале 400 – 600°С. Объемная скорость варьировалась от 2000 до 20 000 ч⁻¹.

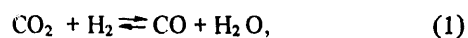
Полученные данные о составе отходящего газа, степенях превращения реагентов в зависимости от времени контакта, о селективности процесса представлены в таблице и на рис. 1. В таблице для сопоставления приведены равновесные значения продуктов реакции и степеней превращения, рассчитанные для конкретных составов исходной газовой смеси.

Как видно из приведенных результатов, во всем изученном температурном интервале катализатор проявил высокую активность: при температурах 450 – 600°С и объемных скоростях 2000 – 5000 ч⁻¹ достигаются практически равновесные степени превращения суммы оксидов углерода в метан. При этом даже для более высоких объемных скоростей (порядка

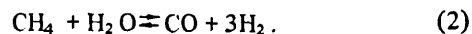
20 000 ч⁻¹) они составляют 65 – 70% от равновесного значения. При температуре 400°С, как и в случае гидрирования индивидуального диоксида углерода [9], равновесная степень превращения суммы оксидов углерода в метан не достигается, однако степень приближения к равновесию достаточно высокая – 83% (см. рис. 1,б). Из рис. 2, на котором показана температурная зависимость доли прореагировавших оксидов углерода (в процентах от исходного содержания), следует, что отмеченное для смеси недостижение равновесия при 400°С обязано диоксиду, а не оксиду углерода. Анализ данных рис. 2 показывает, что изучаемый процесс можно разделить на три температурные области, в которых процесс протекает по-разному. В области низких температур (400°С) оксид углерода расходуется полностью, а диоксид углерода – незначительно: прореагировало 35% CO₂ от термодинамически возможного, тогда как при гидрировании индивидуального диоксида углерода реагирует ~90% от равновесного значения. Таким образом, можно сделать вывод, что оксид углерода затрудняет гидрирование диоксида при низких температурах.

В области температур 450 – 550°С расходуется как оксид, так и диоксид углерода, причем количества прореагировавших оксидов хорошо соответствуют термодинамически рассчитанным.

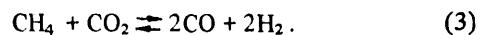
И в области высоких температур (600°С) расходуется только диоксид углерода, тогда как оксид углерода в соответствии с термодинамикой реакции практически не расходуется. Более того, в области высоких температур при малых временах контакта наблюдается увеличение количества СО в отходящем газе по сравнению с исходным содержанием (см. таблицу). Образование оксида углерода может идти как по реакции, обратной реакции водяного газа,



так и по реакции конверсии метана



Кроме того, при 600°С возможно протекание реакции



Еще одна возможная в этих условиях реакция



маловероятна, так как углерод в продуктах реакции не фиксировался.

Поскольку количество CO₂ при изменении времени контакта в отходящем газе меняется незначительно, а количество метана с уменьшением последнего падает существенно (см. таблицу), то наиболее вероятным представляется протекание реакции (2).

Особо следует отметить тот факт, что в процессе всех экспериментов ни разу не наблюдалось отложение углерода на катализаторе ни по привесу, ни визуально.

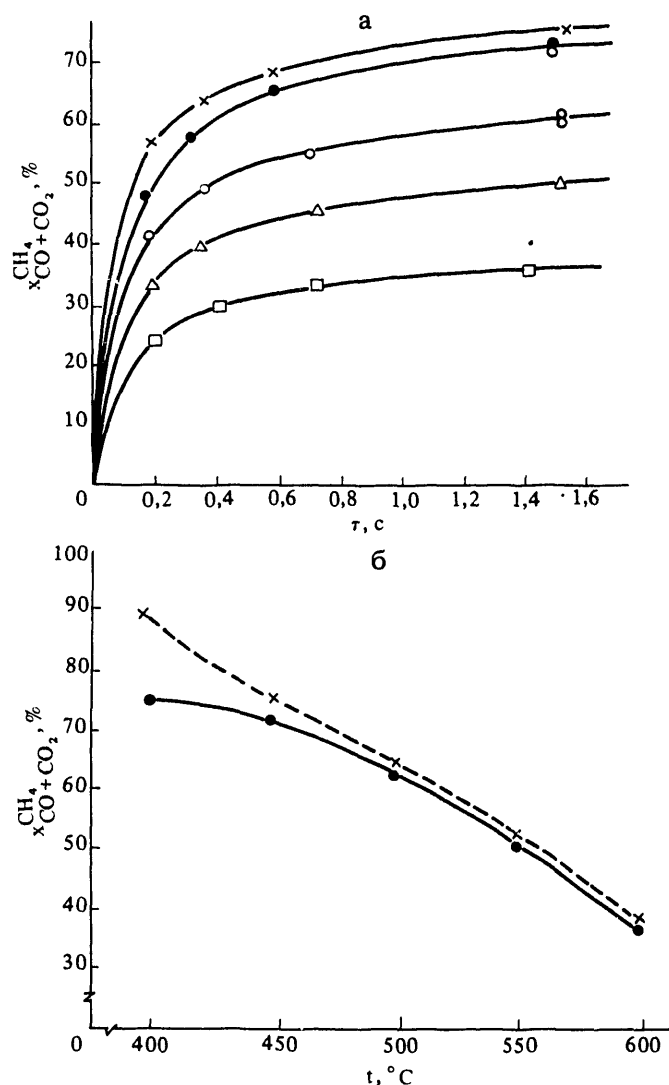


Рис. 1. Зависимость степени превращения суммы оксидов углерода в метан от условного времени контакта (х – 400°С; • – 450, о – 500, Δ – 550, □ – 600) [а] и от температуры для объемной скорости порядка 5000 ч⁻¹). • – эксперимент; х – расчет) [б]

Результаты испытания чистометаллического катализатора пластинчатого типа в условиях превращения модельной смеси $\text{CO}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:1:1:7$

Но- мер стро- ки	Скорость исходно- го газа $V_{\text{исх}}$ л/ч	Скорость отходяще- го газа $V_{\text{отх}}$ л/ч	Условное время контак- та, τ , с	Состав исходного газа, об. %				Состав отходящего газа, об. %				Степень превращения X, %					Селек- тив- ность, %	Материальный баланс	
				H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2	CO	CO_2	CH_4	$X_{\text{CO}_2}^{\text{общ}}$	$X_{\text{CO}_2}^{\text{общ}}$	$X_{\text{H}_2}^{\text{общ}}$	$X_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{CH}_4}$			общий, %	по уг- лероду
$t = 400^\circ\text{C}$																			
1	16,86	10,98	0,194	70,3	11,0	8,1	10,6	55,9	2,5	8,6	33,0	85,2	30,2	48,2	57,0	91,7	9,9	3,3	
2	9,06	5,58	0,365	70,3	11,0	8,1	10,6	33,2	1,4	8,4	37,0	92,1	36,0	53,4	63,8	93,3	6,7	2,9	
3	5,26	3,01	0,624	70,5	11,0	8,0	10,5	49,3	0,9	8,5	41,3	95,3	39,3	60,0	69,1	96,4	3,6	1,6	
4	2,14	1,05	1,534	70,5	11,0	8,0	10,5	42,7	0	6,7	50,6	100	58,9	70,3	75,4	91,2	-0,9	4,7	
5								30,18	1,84	4,15	65,48	99,29	78,06		90,35				
$t = 450^\circ\text{C}$																			
6	17,4	12,09	0,188	68,1	7,1	11,0	13,8	53,4	3,0	10,5	33,1	71,15	34,8	46,48	48,6	99,0	-0,5	0,3	
7	9,4	6,01	0,325	68,1	7,1	11,0	13,8	50,3	2,5	9,2	38,0	77,5	46,5	52,8	58,0	98,8	1,13	0,4	
8	5,2	3,0	0,6	67,9	7,3	10,8	14,0	45,1	1,5	8,4	45,0	88,15	55,1	61,7	66,1	96,5	-2,2	1,3	
9	1,91	0,99	1,62	67,9	7,3	10,8	14,0	39,5	0,7	7,3	52,5	95,3	65,0	70,0	73,3	95,5	-2,0	2,1	
10								36,7	0,875	7,2	55,24	94,3	66,2		77,53				
$t = 500^\circ\text{C}$																			
11	20,01	14,82	0,164	66,4	8,6	11,1	13,9	55,3	5,7	9,2	29,8	50,9	38,6	38,3	41,5	94,3	-1,48	1,47	
12	8,74	5,86	0,375	66,4	8,6	11,1	13,9	52,0	4,4	9,1	34,5	65,7	45,0	47,5	46,8	86,7	-5,6	4,2	
13	4,5	2,9	0,729	66,4	8,6	11,1	13,9	49,8	2,4	9,3	38,5	82,0	46,0	51,66	55,4	89,7	5,7	3,7	
14	2,18	1,28	1,5	67,5	8,1	11,2	13,2	46,8	2,3	8,3	42,6	83,3	56,5	52,3	61,2	90,3	5,7	3,9	
15								43,7	2,66	9,63	43,96	81,02	50,3		63,2				
$t = 550^\circ\text{C}$																			
16	17,16	13,6	0,194	70,0	7,5	10,3	12,2	60,6	7,4	8,5	23,5	21,8	34,6	31,4	36,1	98,0	-0,36	-4,1	
17	9,48	6,9	0,346	70,0	7,5	10,3	12,2	58,8	7,4	7,4	26,4	28,2	47,7	38,9	39,4	99,8	3,7	0,04	
18	4,9	3,32	0,67	70,0	7,5	10,3	12,2	55,8	5,9	8,2	30,1	46,7	46,1	46,0	46,0	99,4	0,2	0,2	
19	2,01	1,32	1,52	70,0	7,5	10,3	12,2	55,0	5,3	7,3	32,4	53,6	53,4	48,4	51,0	95,3	3,0	1,5	
20								54,84	5,1	7,5	32,5	54,6	51,6		52,89				
$t = 600^\circ\text{C}$																			
21	18,72	17,52	0,175	70,4	10,4	9,4	9,8	66,5	13,2	7,4	12,9	26,3	26,3	11,6	24,2	91,8	-1,46	-5,9	
22	9,2	8,88	0,33	70,4	10,4	9,4	9,8	65,8	14,6	6,3	13,3	37,7	37,7	13,2	27,3	72,3	-3,5	-7,4	
23	5,1	3,96	0,643	70,4	10,4	9,4	9,8	63,3	13,0	6,9	16,8	43,0	43,0	30,2	31,8	80,3	9,2	3,7	
24	1,9	1,4	1,45	70,4	10,4	9,4	9,8	60,3	10,1	7,1	22,5	28,4	44,3	36,9	34,2	95,1	8,5	1,17	
25								60,4	10,3	6,85	22,45	25,9	45,5		35,2				

Примечание. В строках 5, 10, 15, 20, 25 указан равновесный состав отходящего газа и равновесные степени превращения при $t = 400^\circ\text{C}$.

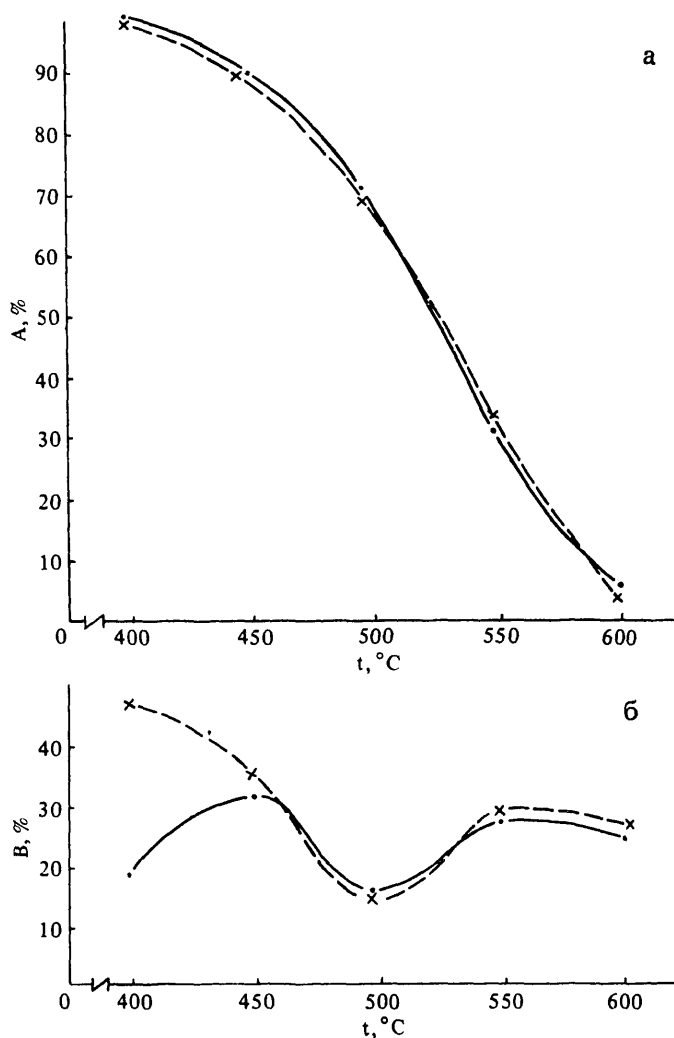


Рис. 2. Температурная зависимость процентного отношения доли прореагировавшего оксида от исходного А – СО (а), В – СО₂ (б). • – эксперимент; х – расчет

Предложенный катализатор показал высокую селективность (~90 – 99%) при температурах 400 – 550°C, а также высокую стабильность действия: в течение 100 ч работы, связанной с охлаждением и нагреванием (без предварительной активации) его активность не менялась.

С учетом высокой теплопроводности разработанного катализатора можно сделать вывод о перспективности его использования в тепловыделяющих матанаторах. Пластинчато-ленточная форма данного катали-

затора дает возможность использования его в качестве каталитических насадок пространственно-регулярной структуры для реакторов-метанаторов. Как отмечается в работе [11], такие насадки обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными гранулированными активными слоями.

Список литературы

1. Пат. 2255877 (ФРГ).
2. Пат. 2624396 (ФРГ).
3. Пат. 3988262 (США).
4. Пат. 2313332 (Франция).
5. Coon V.F., Wallace W.E., Craig R.S. Methanation by rare earth intermetallic catalysts. – *Rare Earth Mod. Sci. Technol.*, New-York-London, 1978, p. 96 – 98.
6. Imamura N., Wallace W. Methanation activity by formed from by theating intermetallic compounds with oxygen. – *J. Phys. Chem.*, 1979, № 25, p. 3261 – 3264.
7. Imamura N., Wallace W. Methanation by catalysts formed from intermetallic compounds. – *J. Phys. Chem.*, 1979, № 15, p. 2009 – 2012.
8. Пат. 1603101 (Великобритания). Improvements in and relating to the catalyst methanation of synthesis gas.
9. Щеглова С.Г., Мухина Л.П., Рождественский В.П., Полянский А.Б. Гидрирование оксидов углерода в высоких концентрациях на чистометаллических катализаторах пластинчатого типа. – В кн.: ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 1, с. 63 – 65.
10. Веселов В.В., Рафал А.Н. Состав газа конверсии углеводородов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1976. – 188 с.
11. Алексеев О.К. и др. Характеристики нанесенного ленточного катализатора с активным слоем никеля Реней. – *Кинетика и катализ*, 1987, т. 28, вып. 1, с. 240 – 243.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 56 – 59.

РАСЧЕТ ЗАТРАТ НА ХРАНЕНИЕ В БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВАХ ГАЗООБРАЗНЫХ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В НАЗЕМНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ

Д.А. Крылов

Для оценки эффективности некоторых научно-технических схем необходимо знать затраты на крупномасштабное хранение под давлением газообразных водорода и кислорода в наземных резервуарах при различ-

ных режимах эксплуатации хранилищ. За рубежом выполнены исследования по оценке затрат на хранение водорода [1, 2]. В СССР такие исследования не проводились. Поэтому в ряде работ, например в [3], исполь-

зовались зарубежные данные с перерасчетом затрат на хранение водорода в рубли по обменному курсу Госбанка СССР. Однако полученные таким образом затраты не могут быть приняты без изменений для условий СССР.

Цель данной работы — оценить удельные годовые приведенные затраты на наземное хранение газообразных водорода и кислорода под давлением с использованием существующего и перспективного отечественного оборудования при различных параметрах и режимах эксплуатации хранилищ.

В работе [2] для хранения водорода под давлением 15 МПа рассматриваются резервуары объемом 10 м^3 с удельными затратами в резервуары $K_{уд} 2500 \text{ дол./м}^3$, а под давлением 4 МПа в сосудах емкостью от 1000 до 5000 м^3 с $K_{уд} 710 \text{ дол./м}^3$.

В СССР для хранения газообразного кислорода до 20 МПа разработаны резервуары объемом от 5 до 16 м^3 с $K_{уд}$ от 3,6 до 6,4 тыс. руб./ м^3 , а при 3,5 МПа — резервуары емкостью до 125 м^3 с $K_{уд} 260 \text{ руб./м}^3$. Хорошо освоено и давно применяется хранение небольших количеств водорода в баллонах под давлением до 20 МПа. Однако для крупномасштабного хранения газов под давлением применение таких баллонов и резервуаров неэкономично в связи с большими затратами и плохими весовыми характеристиками хранилищ.

При необходимости крупномасштабного хранения газов необходимо сконструировать менее дорогие резервуары с использованием современных технологии и материалов. Оценить, какими будут перспективные резервуары, не представляется возможным без проведения специальных исследований. Вероятно, в этом вопросе может быть использован современный отечественный опыт проектирования мощных наземных хранилищ для горячей воды и природного газа, в частности, с использованием многослойных газопроводных труб большого диаметра, рассчитанных на давление до 8 МПа. По оценкам специалистов $K_{уд}$ в такие хранилища составят 700 — 1000 руб./ м^3 .

Оборудование для хранилищ газов можно разделить на две системы: энергетического обеспечения (компрессорный цех для закачки газов) и хранения (резервуары, вспомогательные сооружения и трубопроводы).

Удельные годовые приведенные затраты на хранение газов состоят из суммы годовых удельных приведенных затрат на подсистему энергетического обеспечения — Z_3 и на подсистему хранения — $Z_{хр}$.

Z_3 состоит из удельных затрат на электроэнергию, на привод компрессоров, на капитальные и эксплуатационные вложения в компрессорные станции. Для компрессорных станций, укомплектованных мощными и отечественными водородными и кислородными компрессорами с разницей давлений всасывания и нагнетания газов до 17 МПа были рассчитаны Z_3 . При стоимос-

тях электроэнергии 0,5 и 2 коп/(кВт.ч) для суточного и недельного циклов хранения (закачка газов в хранилища в течение 1900 и 3200 ч/год соответственно) Z_3 изменяются от 2 до 13 и от 1,6 до 9 руб./1000 $\text{нм}^3 \cdot \text{год}$. При использовании водородных компрессоров 4ГМ25-36/16-170, рассчитанных на сжатие от 1,6 до 17 МПа, Z_3 составят 2,4 и 1,7 руб./1000 $\text{нм}^3 \cdot \text{год}$, для суточного и недельного циклов хранения соответственно, рассчитанных в [3] при стоимостях электроэнергии 0,5 к./(кВт.ч).

$Z_{хр}$ можно представить в виде

$$Z_{хр} = \frac{0,2 K_{уд} V_2}{hQ} \left(\frac{\text{руб}}{1000 \text{ нм}^3} \cdot \text{год} \right), \quad (1)$$

где $K_{уд}$ — удельные капитальные затраты на подсистему хранения, включающие затраты в резервуары, на строительно-монтажные работы и на вспомогательное оборудование, руб./ м^3 ; 0,2 — постоянная часть ежегодных расходов, включающая нормативный коэффициент эффективности $E_n = 0,15$ и годовые эксплуатационные расходы равные 0,05; h — время загрузки хранилищ, ч/год; Q — производительность загрузки газов в хранилища, $\text{нм}^3/\text{ч}$; V_2 — емкость хранилищ, определяемая по зависимости

$$V_2 = \frac{Q\tau\rho_n}{1/RT(p_1 - p_2)} (\text{м}^3), \quad (2)$$

где τ — время загрузки хранилищ в течение одного цикла, ч; ρ_n — плотность газа, кг/нм^3 ; R — газовая постоянная, Дж/кг.К; T — средняя температура газа в хранилищах, принятая 300 К; p_1 и p_2 — давление газов в резервуарах после завершения загрузки и после завершения отбора из хранилищ соответственно, н/м^2 .

При подстановке (2) в (1) получаем

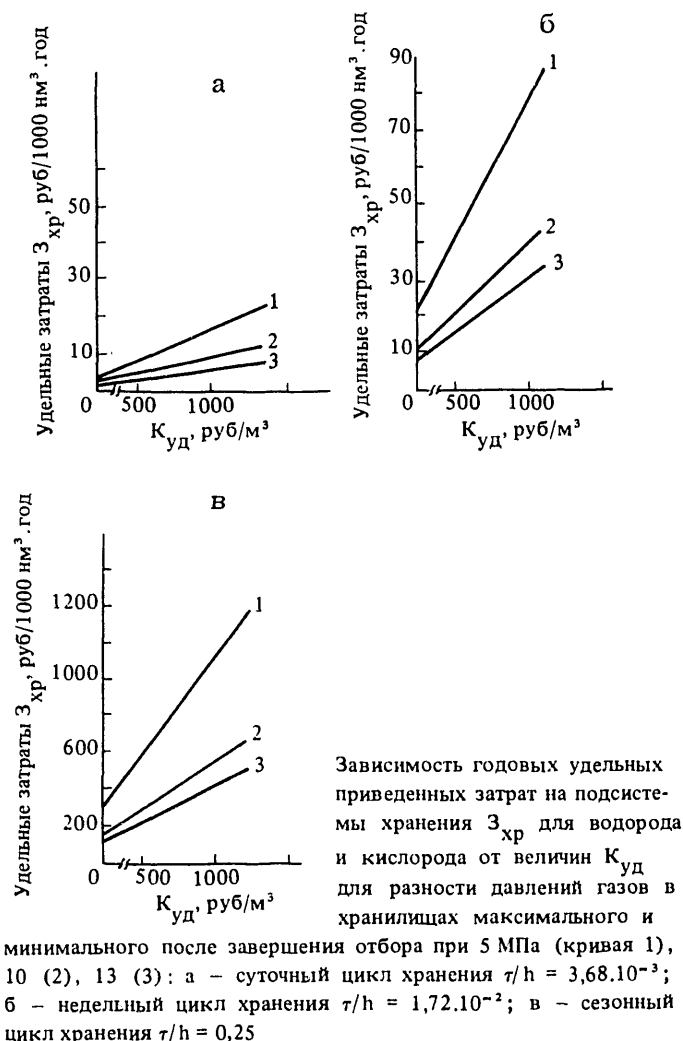
$$Z_{хр} = \frac{0,2 K_{уд} \tau Q \rho_n RT}{hQ(p_1 - p_2)} \left(\frac{\text{руб}}{1000 \text{ нм}^3} \cdot \text{год} \right). \quad (3)$$

Зависимость (3) справедлива для различных газов. Так как произведения $\rho_n RT$ для водорода и кислорода одинаковы и равны $111,4 \cdot 10^3 \text{ н.м/нм}^3$, то для этих газов $Z_{хр}$ составит

$$Z_{хр} = \frac{22280\tau K_{уд}}{h(p_1 - p_2)} \left(\frac{\text{руб}}{1000 \text{ нм}^3} \cdot \text{год} \right). \quad (4)$$

τ/h характеризует отношение емкости хранилищ к годовому количеству хранящегося газа. Для рассматриваемых в [3] вариантов суточного ($\tau = 7 \text{ ч}$, $h = 1900 \text{ ч/год}$) и недельного ($\tau = 55 \text{ ч}$, $h = 3200 \text{ ч/год}$) циклов хранения газов отношения τ/h равны $3,68 \cdot 10^{-3} \cdot \text{год}$ и $1,72 \cdot 10^{-2} \cdot \text{год}$ соответственно.

На рисунке представлены зависимости $Z_{хр}$ от $K_{уд}$ для разных p_1 и p_2 для суточного, недельного и сезонного (взят вариант $\tau/h = 0,25$) циклов хранения. Для каждого из циклов хранения более низкие $Z_{хр}$ имеют место при большей разности давлений p_1 и p_2 . Например,



для $K_{\text{уд}} = 1000 \text{ руб./м}^3$ и $(p_1 - p_2) = 10 \text{ МПа}$ $Z_{\text{хр}}$ равны 8,4; 39 и 570 руб./1000 $\text{нм}^3 \cdot \text{год}$ для суточного, недельного и сезонного циклов хранения соответственно.

ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ЧИСТОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ ТАБЛЕТОЧНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С.Е. Молина, В.П. Рождественский, А.Б. Полянский

В настоящее время все большее значение приобретают исследования каталитических превращений одноуглеродных молекул [1 – 3]. Среди последних особое место занимают процессы гидрирования оксидов углерода в метан, которые могут использоваться в качестве тепловыделяющей стадии хемотермических циклов передачи энергии ядерных реакторов [3] или солнечной энергии [4], где химическим энергоносителем являются продукты эндотермической реакции конверсии метана с водяным паром. В зависимости от давления, температуры и исходных соотношений между водяным паром и метаном содержание оксидов углерода в продуктах конверсии может быть либо равным ($\sim 10\%$), либо

меняться в сторону преобладания одного из них (CO или CO_2). Между тем, большее внимание уделяется гидрированию оксида углерода в метан по сравнению с аналогичным процессом превращения диоксида углерода. В то же время возрастающая роль твердых ископаемых как альтернативного источника газообразного сырья для органического синтеза [5], освоение уникального Астраханского газоконденсатного месторождения, газовая фаза которого отличается высоким содержанием диоксида углерода [6], требует самостоятельного всестороннего изучения реакции гидрирования CO_2 в CH_4 .

В данной работе представлены результаты исследования реакции метанирования в присутствии никелевого чистометаллического таблеточного катализатора.

ВЫВОДЫ

Определена зависимость годовых удельных приведенных затрат на подсистемы хранения газов от удельных затрат в хранилища, от отношений емкостей хранилищ к годовым количествам хранящихся газов, от величины давлений газов в процессе эксплуатации хранилищ.

Определяющее влияние на удельные годовые приведенные затраты на хранение водорода и кислорода, особенно для недельных и сезонных циклов, имеют удельные затраты на подсистемы хранения.

Список литературы

1. Carpetis C. Break-Even and optimization conditions for overall energy system wherein hydrogen storage facilities are used. – In: Hydrogen Energy Progress V. – Pergamon Press, 1984, vol. 2, p. 233 – 247.
2. Carpetis C. A system consideration of alternative hydrogen storage facilities for estimation of storage costs. – J. Hydrogen Energy, 1980, vol. 5, № 4, p. 423 – 437.
3. Крылов Д.А., Попырин Л.С., Старостина Г.Н. Исследование технико-экономических показателей подземного и наземного хранения водорода при суточном и недельном режимах эксплуатации хранилищ. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, вып. 1 (20), с. 65 – 70.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 59 – 61.

Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении, температуре 400 – 600°C, стехиометрическом соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 \approx 4:1$ в диапазоне объемных скоростей 500 – 20 000 ч⁻¹.

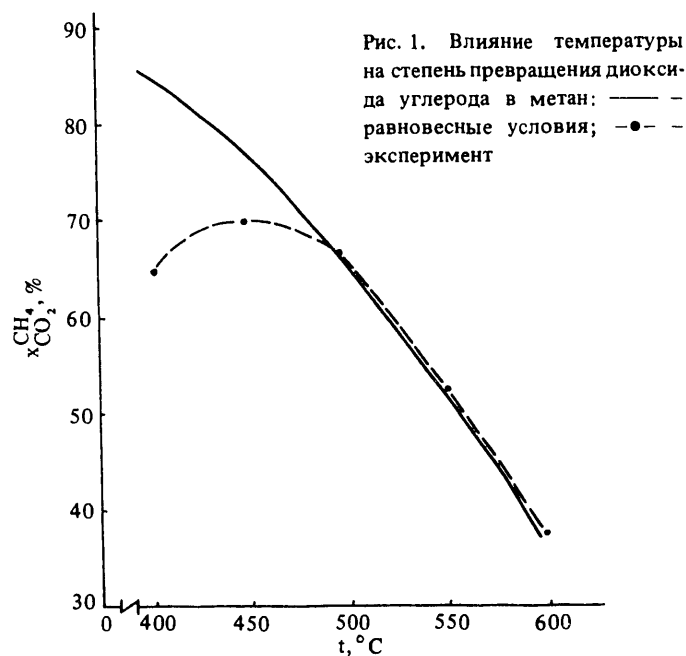
Катализатор, представляющий собой таблетку диаметром 29,2 мм, высотой ~ 6 мм, характеризуется бидисперсной пористой структурой со средними радиусами микро- и макропор 100 и 3100 нм соответственно. Удельная поверхность составляет 3,34 м²/г, общая пористость равна 44%.

Реактор представляет собой трубку из стали Х18Н10Т внутренним диаметром, равным 30 мм, в которой посредством герметизирующего устройства помещался образец катализатора.

Образцы катализатора подвергались первоначальной окислительно-восстановительной обработке, заключающейся в окислении воздухом при 600°C и последующем восстановлении в токе водорода при 400 – 450°C. Разогрев и охлаждение катализатора в каждом опыте осуществлялись в токе водорода.

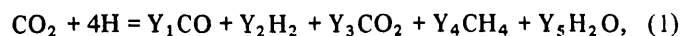
В работе использовались балонные газы CO_2 (96,4 об.% CO_2 и 3,6 N_2) и H_2 (99,9 об.% H_2 и 0,1 N_2), которые осушались в колонке с хлористым кальцием. Регулирование скорости подачи и контроль за расходом газов производился с помощью игольчатых клапанов и калиброванных реометров. Анализ исходной смеси и продуктов реакции осуществлялся хроматографически (газ-носитель – гелий, скорость подачи – 3 л/ч, ток детектора – 120 мА, сорбент – йодированный уголь марки СКТ). Водород определялся из отдельной пробы на колонке с молекулярными ситами NaX (газ-носитель – аргон, скорость подачи – 2 л/ч, ток детектора – 70 мА).

Об активности катализатора судили по глубине превращения диоксида углерода в метан.



После каждого опыта сводился материальный баланс, максимальные расхождения которого не превышали 15%.

Данные, характеризующие температурную зависимость предельно достигнутых глубин превращения CO_2 в CH_4 ($x_{\text{CO}_2}^{\text{CH}_4}$), представлены на рис. 1. Эти результаты получены при объемных скоростях подачи смеси от 500 до 3000 ч⁻¹, что свидетельствует о достаточно высокой активности катализатора. Здесь же представлена равновесная кривая, рассчитанная для исходной смеси, когда стехиометрическое уравнение процесса может быть записано в виде



где в левой части указано начальное состояние системы, а в правой – химический состав при равновесии; $\text{Y}_1 - \text{Y}_5$ – числа молей соответствующих компонентов.

Из рис. 1 видно, что при 450°C экспериментальная кривая проходит через максимум. В области температур, представляющих интерес с точки зрения выделения тепла высокого потенциала (450 – 600°C), катализатор обеспечивает практически равновесные глубины превращения CO_2 в CH_4 при объемной скорости подачи смеси 3000 ч⁻¹.

Анализ продуктов реакции показывает, что в избранных условиях эксперимента в системе, наряду с основной реакцией, идет процесс образования оксида углерода в количествах, близких к равновесным значениям. Углерод в полном согласии с термодинамикой реакции не образовывался.

Перерывы в работе, изменения температурного режима и варьирование скоростей подачи реагентов не влияли на активность катализатора, которая сохранялась постоянной при периодическом возвращении к исходным условиям эксперимента.

Для полноты характеристики катализатора была изучена кинетика процесса. Литературные данные по исследованию кинетики реакции Сабатье весьма немногочисленны и получены, как правило, при соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 \gg 4$ [7], а данных о протекании процесса на таблеточных катализаторах нет вообще. В то же время специфика нашего эксперимента – фильтрация реагентов через пористый цилиндр, которым является исследуемый катализатор, обуславливает необходимость учета макрокинетических факторов.

Экспериментальные данные и рассчитанные нами равновесные значения состава отходящего газа и глубины превращения диоксида углерода в метан представлены в таблице.

Для математической обработки полученных экспериментальных данных нами было взято уравнение, ранее применявшееся для описания кинетики процессов каталитической конверсии метана [8] и гидрирования оксида углерода в метан [9] и дающее в явной форме зависимость глубины превращения от условного времени контакта:

Кинетика гидрирования диоксида углерода в метан
на таблеточном никелевом катализаторе

Но- мер стро- ки	Темпе- ратура, °C	Услов- ное время контак- та, с	Состав отходящего газа, об. %				Глубина превра- щения CO ₂ в CH ₄ , %
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
1	400	0,3	82,6	0,3	9,3	7,8	25,0
2		0,5	73,4	0,5	13,2	12,9	42,5
3		1,3	60,5	0,2	12,4	26,9	64,2
4			37,3	0,3	9,1	53,3	85,0
5	450	0,3	82,6	0,2	3,8	13,5	46,2
6		0,5	64,7	0,3	11,7	23,3	56,9
7		1,3	52,6	0,5	12,7	34,2	70,2
8			47,5	0,9	11,2	40,4	76,9
9	500	0,3	73,6	0,2	7,3	18,9	53,2
10		0,5	60,1	1,6	13,1	25,2	64,5
11		1,3	56,4	2,0	13,2	28,4	66,5
12			56,4	2,4	12,3	28,9	66,4
13	550	0,3	71,3	3,1	8,5	16,7	43,2
14		0,5	66,6	3,2	10,2	20,0	51,8
15		1,3	62,7	5,2	11,5	20,6	53,2
16			63,6	5,1	12,1	19,2	52,7
17	600	0,3	73,5	6,1	9,6	10,8	27,8
18		0,5	71,0	8,1	9,6	11,3	36,6
19		1,3	70,0	8,8	10,0	11,2	36,3
20			69,3	9,1	10,5	11,1	36,2

П р и м е ч а н и е. Строки 4, 8, 12, 16, 20 соответствуют равновесным значениям, рассчитанным С.Г. Былиной.

$$x = \frac{x_p \cdot 1/b \cdot \ln[b \cdot k \cdot (A + 1)\tau + 1]}{1 + 1/b \cdot \ln[b \cdot k \cdot (A + 1)\tau + 1]}, \quad (2)$$

где x — текущая глубина превращения CO₂, доли единицы; τ — условное время контакта, с; x_p — равновесная глубина превращения CO₂, доли единицы; A — мольное отношение H₂/CO₂ в исходной смеси; k — константа скорости реакции; b — постоянный коэффициент, характеризующий адсорбционное взаимодействие в системе.

Неизвестные значения постоянных k и b рассчитывались из дифференциальной формы уравнения (2), которая после логарифмирования спрямляется в координатах

$$\ln\left[\frac{d\left(\frac{x}{x_p - x}\right)}{d\tau}\right], \quad \frac{x}{x_p - x}.$$

Полученные экспериментальные кинетические данные обрабатывали путем полиномиальной аппроксимации с последующим сглаживанием методом четвертых разностей [10].

Как видно из рис. 2, уравнение (2) хорошо описывает полученные результаты при всех исследованных температурах, о чем свидетельствует расположение экспериментальных точек относительно теоретически построенных кривых.

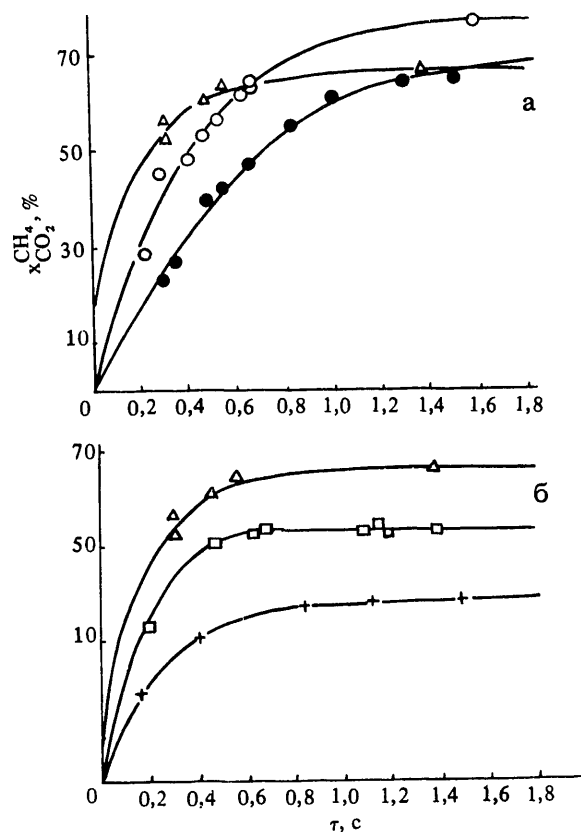


Рис. 2. Зависимость глубины превращения диоксида углерода в метан от условного времени контакта при 400°C (●), 450°C (○), 500°C (Δ) [a] и 500°C (Δ), 550°C (□), 600°C (+) [б]

Вычисленные значения k и b для температур 400, 450, 500, 550 и 600°C составляют 0,0556 и -1,2795; 0,1726 и -0,1470; 0,5212 и 0,9579; 0,6819 и 1,2265; 0,8113 и 1,4172 соответственно.

Рассчитанные из уравнения (2) значения константы скорости реакции позволили в соответствии с уравнением Аррениуса найти значения кажущейся энергии активации (рис. 3).

В интервале температур 400–500°C $E \approx 97$ кДж/моль, что согласуется с данными, полученными в присутствии никелевого катализатора [11], и позволяет сделать предположение о протекании процесса в кинетической области.

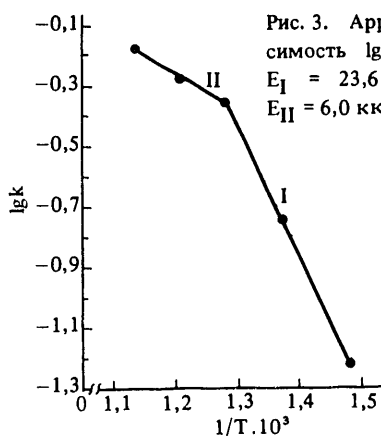


Рис. 3. Аррениусовская зависимость $\lg k = f(1/T)$: I — $E_I = 23,6$ ккал/моль; II — $E_{II} = 6,0$ ккал/моль

ти. С ростом температуры диффузия становится лимитирующей стадией и для интервала 500 – 600°С значение энергии активации составляет 25,4 кДж/моль, что свидетельствует о переходе процесса во внешнепереходную диффузионную область [12].

В заключение, оценивая практическую значимость полученных результатов, следует сказать, что исследуемый катализатор обеспечивает в интервале температур 500 – 600°С практически равновесные глубины превращения CO_2 в CH_4 при объемных скоростях подачи исходной смеси до 8000 ч⁻¹. В этой связи считаем уместным заметить, что в одной из первых отечественных работ, посвященных проблеме передачи энергии в химически связанном виде с помощью хемотермических систем [3] при расчетах параметров системы, исходили из объемных скоростей подачи смеси ($\text{CO} + \text{H}_2$) порядка 5000 ч⁻¹.

Список литературы

1. Катализ в C_1 -химии/Под ред. В. Кайма. — Л.: Наука, 1987. — 296 с.
2. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез — газа. — М.: Химия, 1987. — 248 с.
3. Корякин Ю.И., Пономарев-Степной Н.Н., Проценко А.Н. и др. Возможности и перспективы использования высокотемпературных ядерных реакторов для промышленного и коммунального теплоснабжения. — В кн.: ВАНТ. Сер. АВЭ, 1980, с. 8 — 18.
4. Аристов Ю.И., Пармон В.Н., Аникиев В.И., Кириллов А., Замараев К.И. Термохимическое преобразование солнечной энергии в солнечных каталитических реакторах. — В кн.: Новые горизонты в катализе. — Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1935, с. 16 — 66.
5. Лапидус А.П., Крылова А.Ю. Уголь и природный газ — источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов. — М.: Знание, 1986.
6. Газовая промышленность. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. Реферативный сборник. — М.: ВНИИЭГазпром, 1982, вып. 3, с. 17.
7. Власенко В.М., Юзefович Г.Е. Механизм каталитического гидрирования оксидов углерода в метан. — Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 9, с. 1622 — 1643.
8. Анохин В.Н., Дерюжкина В.И., Перегудов В.А., Меньшов В.Н. Катализаторы и кинетика конверсии метана с водяным паром. — В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1977, с. 63 — 83.
9. Полянский А.Б., Рождественский В.П. Кинетика синтеза метана гидрированием оксида углерода на чистометаллическом катализаторе. — В кн.: ВАНТ. — М., 1984, с. 52 — 53.
10. Ланцош К. Практические методы прикладного анализа. — М.: Физматгиз, 1961. — 524 с.
11. Наумов В.А., Гаврилов Л.И. Определение кинетических параметров реакции Сабатье на никелевом катализаторе по критическим условиям воспламенения. — Кинетика и катализ, 1979, № 6, с. 1581 — 1584.
12. Панченков Г.М., Жоров Ю.М. Метод определения кинетических констант и областей протекания химических реакций, осуществляемых в потоке. — ДАН СССР, 1960, № 6, с. 1280 — 1283.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 61 — 64.

ОСОБЕННОСТИ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА ДВС ПРИ РАБОТЕ НА БЕНЗОВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

А.И. Мищенко, Г.Б. Талда, А.В. Белогуб

Эффективность использования водорода в качестве добавок к бензину определяется степенью совершенства рабочего процесса, что требует детального исследования влияния добавок водорода к бензину на параметры процесса сгорания и индикаторные показатели. Исследования проводили на серийном двигателе ЗМЗ-24Д по методу выделения одного цилиндра при различных значениях коэффициента избытка воздуха ($\alpha = 1,00; 1,05; 1,10; 1,15$) и массовой доли водорода в топливе ($\psi = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,10$).

Одна из причин повышения мощности бензинового двигателя при обогащении смеси — повышение скорости и стабильности процесса сгорания [1]. Добавка водоро-

да к бензину также оказывает существенное влияние на процесс сгорания, так как нормальная скорость пламени водорода в смеси с воздухом на порядок выше, а минимальная энергия воспламенения на порядок ниже, чем бензина. Поэтому увеличение доли газообразного водорода в бензовоздушной смеси значительно сокращает начальный период сгорания ($\varphi_{\text{нач}}$). Продолжительность видимого сгорания также уменьшается, но это практически не сказывается на мощностях и экономичности двигателя при работе на смесях, близких к стехиометрическим, так как влияние $\varphi_{\text{вид}}$ на показатели рабочего процесса заметно сказывается лишь при $\varphi_{\text{вид}}$ больше 45 град. п.к.в [1, 2]. Сокращение длительности

процесса сгорания по мере увеличения содержания водорода приводит к уменьшению оптимального угла опережения зажигания, что способствует более интенсивному протеканию начального периода сгорания, так как давление и температура смеси в момент подачи искры будет выше.

Двухпроцентная добавка водорода приводит и к некоторому увеличению энергоемкости заряда, так как коэффициент наполнения (η_v) при этом практически не изменяется, а теоретически необходимое количество воздуха для сгорания топлива увеличивается в меньшей степени, чем теплота сгорания бензоводородной топливной композиции. Дальнейшее увеличение добавки водорода вызывает уменьшение коэффициента наполнения и, несмотря на увеличение теплоты сгорания бензоводородной смеси, количество тепла, введенного в цикл, уменьшается.

Наибольшее влияние на мощность и экономичность двигателя оказывает динамика тепловыделения, определяемая в основном коэффициентом активного тепловыделения к моменту достижения максимальной температуры цикла (ξ_T) и максимальным коэффициентом активного тепловыделения ($\xi_{\max}$). Увеличение содержания водорода в топливе приводит к росту скорости тепловыделения (W_ξ) и величины активной теплоты, выделившейся к моменту $T_{\max}$. При этом решающее значение имеют не столько абсолютные значения ξ_T и $\xi_{\max}$, сколько относительная доля тепла, выделившегося после $T_{\max}$, т.е.

$$\Delta\xi' = \frac{\xi_{\max} - \xi_T}{\xi_{\max}}.$$

Уменьшение $\Delta\xi'$ с ростом добавки водорода (рис. 1) говорит о сокращении доли топлива, догорающего в пристеночных слоях, а значит, о повышении экономичности и уменьшении выбросов углеводородов с отработавшими газами.

Оказывая значительное влияние на формирование и развитие начального очага сгорания, добавка водорода существенно уменьшает степень неравномерности рабочего процесса (δ), что является важнейшим фактором, определяющим повышение мощности и экономичности [1].

Добавка водорода в бензовоздушную смесь, оказывая сильное влияние на протекание рабочего процесса, не может не сказаться на таких его показателях, как среднее индикаторное давление (p_i) и индикаторный КПД (η_i). Как показали исследования, p_i и η_i имеют максимум при $\psi = 0,02 - 0,04$. При этом с обеднением смеси максимум сдвигается в сторону больших добавок водорода. Анализ результатов исследований дает следующее объяснение зависимости характера изменения p_i и η_i от величины ψ .

1. Увеличение энергоемкости заряда при добавках водорода до 2% приводит к увеличению работы цикла.

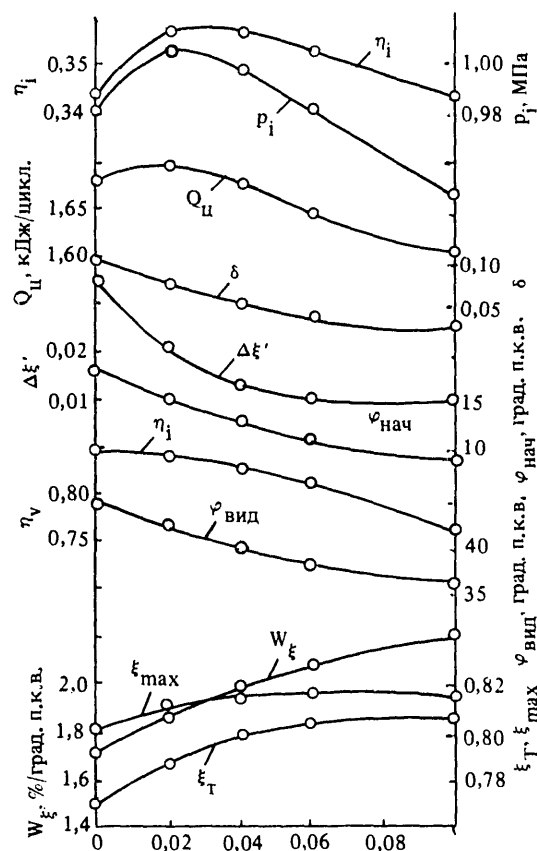


Рис. 1. Влияние величины добавки водорода на параметры рабочего процесса при $n = 41,7 \text{ с}^{-1}$; $d = 1,05$

2. Добавка водорода к бензину повышает идентичность последовательных циклов, что повышает мощность и экономичность двигателя.

3. С увеличением добавки водорода уменьшается догорание в процессе расширения и соответственно растет КПД цикла.

4. При добавках водорода свыше 3% количество тепла, введенного в цикл, заметно уменьшается, что в сочетании с уменьшением коэффициента молекулярного изменения приводит к уменьшению работы цикла. Кроме того, уменьшение энергоемкости заряда увеличивает относительные потери тепла в систему охлаждения и соответственно уменьшает η_i .

5. Резкое уменьшение степени неравномерности рабочего процесса и догорания в процессе расширения происходит при увеличении добавки водорода до 4%. Дальнейшее увеличение добавки водорода в меньшей степени сказывается на δ и $\Delta\xi'$.

6. При добавках водорода 6 – 10% высокая скорость сгорания приводит к увеличению потерь тепла в процессе сгорания вследствие роста максимальных температур цикла [2].

7. Расчет равновесных концентраций продуктов сгорания в действительном цикле показал, что при увеличении ψ от 3 до 10% возрастают относительные потери тепла на диссоциацию продуктов сгорания.

Существенное влияние на эксплуатационную экономичность двигателя оказывает способ регулирования его мощности. Для выбора оптимального способа регулирования проведены исследования при работе двигателя по нагрузочной характеристике с качественным и смешанным регулированием мощности (рис. 2).

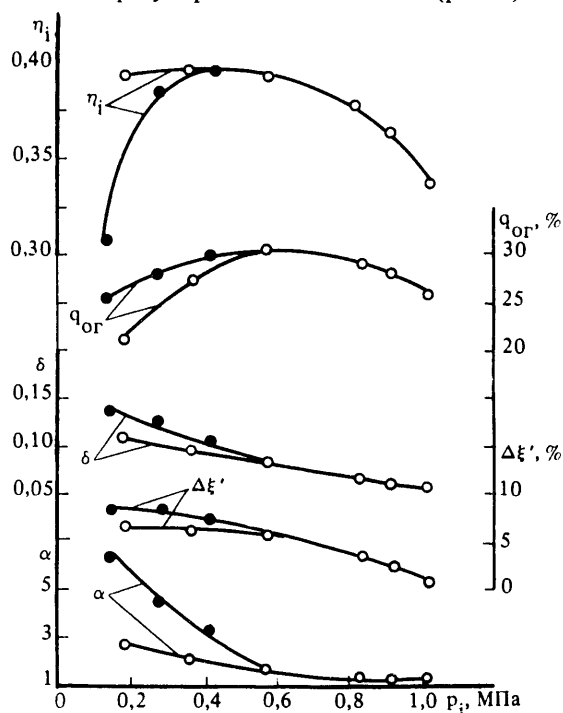


Рис. 2. Влияние способа регулирования мощности двигателя на параметры рабочего процесса при $n = 41,7 \text{ с}^{-1}$. • — качественное регулирование; ○ — смешанное регулирование

При качественном регулировании уменьшение мощности обеспечивали только увеличением коэффициента избытка воздуха. При смешанном регулировании уменьшение нагрузки до 60% от максимальной достигали увеличением коэффициента избытка воздуха до $\alpha = 2$ без дросселирования на впуске. Дальнейшее уменьшение нагрузки осуществляли обеднением смеси до $\alpha = 3$ при одновременном дросселировании.

Хотя $\varphi_{\text{вид}}$ при обоих способах регулирования одинаков, $\varphi_{\text{нач}}$ на малых нагрузках при качественном регулировании больше, что приводит к увеличению потерь

тепла в процессе сжатия и снижению индикаторного КПД. Сильное обеднение смеси приводит и к увеличению догорания в процессе расширения, так как меньшее количество тепла выделяется в период видимого сгорания. Так, на режиме холостого хода доля тепла, выделившегося в процессе расширения, при качественном регулировании составляет 9%, тогда как при смешанном — только 6%. Замедленное сгорание на малых нагрузках в случае качественного регулирования привело к увеличению степени неравномерности рабочего процесса и потерь тепла с отработавшими газами.

С точки зрения токсичности отработавших газов качественное и смешанное регулирование практически равноценны. Содержание окиси углерода в отработавших газах очень мало при обоих способах регулирования мощности и составляет менее 0,1%.

Концентрация окислов азота при обоих способах регулирования мощности на нагрузках, близких к максимальной, на 25 — 50% больше, чем при работе на бензине, что является следствием высоких температур цикла и наличия свободного кислорода. Но с уменьшением нагрузки температура цикла резко уменьшается из-за роста α , и при нагрузках, меньших 60% максимальной, окислы азота практически отсутствуют в отработавших газах, что обеспечивает существенное уменьшение выбросов окислов азота в условиях эксплуатации в сравнении с бензиновым двигателем.

Список литературы

1. Стечкин Б.С., Генкин К.И., Золотаревский В.С., Сквородинский И.В. Индикаторная диаграмма, динамика тепловыделения и рабочий процесс быстроходного поршневого двигателя. — М.: АН СССР, 1960. — 199 с.
2. Воинов А.Н. Сгорание в быстроходных поршневых двигателях (2-е изд., перераб. и доп.). — М.: Машиностроение, 1977. — 277 с.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология.
1989, вып. 2, с. 64 — 66.

КОНВЕРСИОННАЯ ТРУБА ДЛЯ ПАРОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С ОТБОРОМ ВОДОРОДА ИЗ ЗОНЫ РЕАКЦИИ И С ОБОГРЕВОМ ГЕЛИЕВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

В.В. Поздеев, Б.В. Шаньгин, М.Ф. Шопшин, П.М. Парамонов, И.П. Лузин,
В.М. Грязнов, Ю.М. Серов, А.М. Клочков

Проведены расчеты трех режимов рабочего процесса паровой каталитической конверсии метана в конверсионной трубе с отбором водорода из зоны реакции

и обогревом реакционного объема (РО) гелиевым теплоносителем.

Конструкция конверсионной трубы показана на рис. 1.

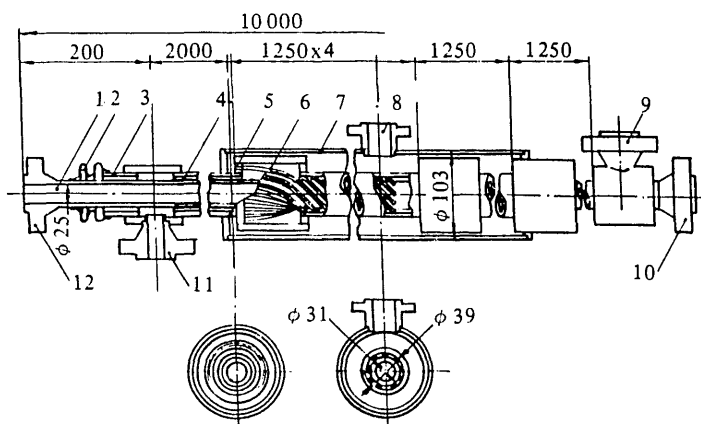


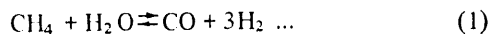
Рис. 1. Конверсионная труба для паровой каталитической конверсии углеводородных газов с отбором водорода из реакционной зоны и с обогревом гелиевым теплоносителем: 1 – труба внутренняя; 2 – сильфон; 3 – труба наружная; 4 – катализатор; 5 – доска трубная; 6 – капилляры; 7 – сборник водорода; 8 – фланец отвода водорода; 9 – фланец отвода конвертированного газа; 10 – фланец ввода гелия; 11 – фланец ввода парогазовой смеси; 12 – фланец вывода гелия

Водородопроницаемые мембраны представляют собой шесть одинаковых блоков, состоящих из капилляров 6, изготовленных из палладиевого сплава и навитых на слой катализатора, нанесенный на наружную поверхность трубы 1, обогреваемой гелием изнутри. Правые концы капилляров заварены, а левые – выведены через трубные доски 5 в сборник водорода 7.

Рабочий процесс в трубе организован следующим образом:

- парогазовая смесь (ПГС) входит в РО через патрубок 11;
- продвигаясь по пазам, образуемым пучками капилляров в кольцевом зазоре между трубами 1 и 3, ПГС нагревается и конвертируется;
- конверсионный газ (КГ) отдает часть водорода через стенки капилляров (за счет разности парциальных давлений) за пределы РО;
- КГ выводится через фланец отвода газа 9;
- гелий проходит по трубе 1 от фланца 10 к фланцу 12, отдавая свое тепло в РО.

В результате отвода водорода из зоны реакции



возрастает скорость конверсии метана. Величина скорости конверсии метана ω_{CH_4} с учетом отвода водорода ΔQ_{H_2} , приводящего к снижению парциального давления последнего p_{H_2} в зоне реакции, подсчитывалась по формулам, приводимым в работах [1 – 6]. Водородопроницаемость палладиевого сплава рассчитывалась в соответствии с рекомендациями работы [7]. Отметим следующие характеристики конверсионной трубы и рабочего процесса (конструкция и геометри-

ческие размеры трубы показаны на рис. 1):

Размеры капилляра	$d/\delta = 1/0,1 \text{ мм};$
	$L = 2 \text{ м}$
Число капилляров	648 шт,
Материал капилляров	Сплав Pd – Ru6 [10, 11]
Каталитическое покрытие	ИП-1 [7]
Давление ПГС в РО	4,0 МПа
Давление водорода в водородосборнике	0,15 МПа

Основные параметры процесса в конверсионной трубе представлены в таблице.

Параметр процесса	Режим		
	1	2	3
Расход метана, $\text{нм}^3/\text{ч}$	10	10	20
Расход водяного пара, кг/ч	24,6	24,6	49,2
Расход гелия, кг/ч	100	100	200
Температура гелия на входе в трубу $t_1, ^\circ\text{C}$	800	900	950
Температура ПГС на входе в трубу $t_2, ^\circ\text{C}$	530	530	530

Из результатов расчетов, представленных на рис. 2 и 3, следует:

– процесс паровой конверсии с отбором водорода из зоны реакции проходит эффективно при входной

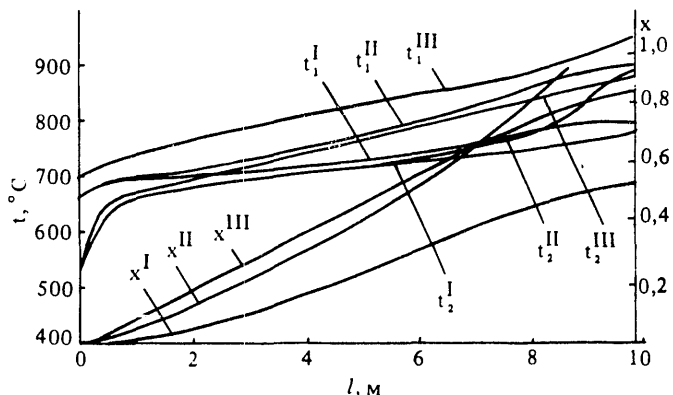


Рис. 2. Распределения температур теплоносителя $t_1^i = \varphi(l)$ и парогазовой смеси $t_2^i = \varphi(l)$, а также степеней конверсии $x^i = \varphi(l)$ по длине реакционного объема l для трех режимов работы конверсионной трубы: $t_1^I = 800^\circ\text{C}$, $t_2^I = 530$; $t_1^{II} = 900$, $t_2^{II} = 530$; $t_1^{III} = 950$, $t_2^{III} = 530$

температуре гелия $t_1 \geq 800^\circ\text{C}$, что гарантирует температуру стенок труб в РО на 100 – 150 К ниже, чем в традиционных трубчатых печах;

– при $t_1 = 950^\circ\text{C}$ конверсионная труба с отбором водорода из зоны реакции обеспечивает производительность по метану $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при степени конверсии 1,0 (одновременно вырабатывается сверхчистый водород в количестве $30 \text{ нм}^3/\text{ч}$).

Таким образом, создание конверсионных труб с

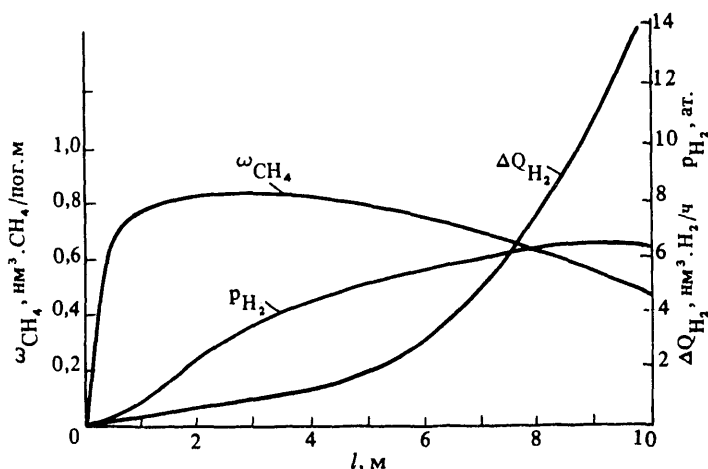


Рис. 3. Распределения скорости конверсии $\omega_{CH_4} = \varphi(l)$, величины потока водорода из зоны реакции $\Delta Q_{H_2} = \varphi(l)$ и парциального давления водорода $p_{H_2} = \varphi(l)$ по длине реакционного объема конверсионной трубы l при $t_1 = 800$ и $t_2 = 530^\circ C$

отбором водорода из зоны реакции открывает возможность использования для процессов паровой конверсии тепла от ВТГР, исключая сжигание органического топлива [8, 9]. Одновременно решается вопрос о производстве сверхчистого водорода в промышленных масштабах. Существенным моментом является также то, что такие трубы могут быть изготовлены из уже освоенных отечественной промышленностью и недефицитных жаростойких сталей, например, ст. ХНЗ2Т (ТУ14-3-489-76).

Список литературы

1. Агранат Б.Д. и др. Кинетика конверсии метана водяным паром на поверхности никелевой фольги при повышенном давлении. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 5, с. 1241.
2. Атрощенко В.И. и др. Изучение кинетики конверсии

метана и окиси углерода под давлением. — В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1977, с. 51 — 63.

3. Хоменко А.А. Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на никеле: Автореферат дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. — М.: МГУ, 1971.
4. Хоменко А.А. и др. Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на поверхности никеля. — Кинетика и катализ, т. 12, вып. 2.
5. Тёмкин Н.А. и др. Кинетика конверсии метана на никелевом катализаторе. — В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1977.
6. Бодров И.М. и др. Кинетика реакции метана с водяным паром, катализируемой никелем на пористом носителе. — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, вып. 4, с. 603.
7. Байчток Ю.К., Айзенбаум М.Б., Курковский В.А. — Хим. пром., 1972, № 9, с. 679 — 681.
8. Грязнов В.М., Мищенко А.П., Полякова В.П., Ротан Н.Р. — В кн.: Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 3, с. 624 — 627.
9. Телегина Н.С., Клочкова А.М., Серов Ю.М., Грязнов В.М. Влияние термообработки сплавов палладия в атмосфере водорода на состав их поверхности. — В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. научно-учебного центра физико-химических методов исследования. — М.: УДН, 1988, с. 19.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 66 — 68.

АТОМНАЯ ВОДОРОДНО-ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТАНЦИЯ С РЕАКТОРОМ ВТГР

В.В. Поздеев, С.П. Добровольский, В.К. Ширяев

Высокая термодинамическая эффективность и безопасность определили перспективность реакторов ВТГР для атомной энергетики [1, 2]. Дальнейшее увеличение роли ВТГР в энергетике связано с освоением производства второго, наряду с электричеством, универсального экологически чистого энергоносителя-водорода. Из процессов получения водорода на современном этапе следует отдать предпочтение паровой конверсии метана (ПКМ). Этот процесс по расходуемой первичной энергии ископаемого топлива примерно в два раза эффективнее электролиза, хорошо сочетается с реакторами ВТГР, требования безопасности могут быть обеспечены инженерными решениями [3].

Кроме того, процесс ПКМ позволяет эффективно аккумулировать энергию в продуктах реакции и осуществлять выравнивание графика энергопотребления. Перспективные автономные хранилища используют жидкий водород и металлгидриды [4, 5]. Анализ энергетических характеристик выявил преимущество криогенного хранения окиси углерода: плотность запасенной энергии за вычетом затрат на аккумулирование (нетто-энергия) у нее выше, чем в других случаях – 6800 МДж/м^3 (против 5600 , 3200 и 2200 МДж/м^3 для жидкого водорода, водорода, сорбированного на угле, и металлгидридов соответственно). Важно и то, что более высокая температура кипения и теплота испарения по сравнению с водородом способствует упрощению и удешевлению криогенного хранилища.

Оксись углерода по экзотермической реакции с водой конвертируется по мере надобности в водород, который после очистки от CO_2 и смешения со стехиометрическим количеством кислорода, получаемого разделением воздуха, используется для генерации "пиковой" электроэнергии по схеме, описанной в [6, 7].

Таким образом, состав атомной водородно-электрической станции (АВЭС) представляется следующим: реактор ВТГР, установка ПКМ, криогенное хранилище жидкой СО, установка для генерации "пиковой" электро-

энергии на водородном топливе. Принципиальная схема такой АВЭС показана на рисунке.

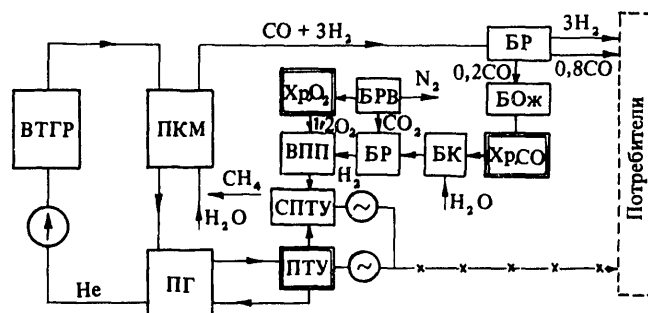


Схема АВЭС с покрытием неравномерности графика энергопотребления: ВТГР – ядерный реактор; ПКМ – узел паровой конверсии метана; ПГ – парогенератор; БР – блок разделения продуктов конверсии; БРВ – блок разделения воздуха; БК – блок конверсии СО в водород; Хр.СО – емкость для хранения жидкой СО; Хр.О₂ – емкость для хранения жидкого кислорода; БОж – блок ожигения СО; ВПП – высокопотенциальный парогенератор-перегреватель; ПТУ – паротурбинная установка (основная); СПТУ – сателлитная ("пиковая") ПТУ

Энергетические и экономические показатели рассмотрены на примере АВЭС с реактором ВТГР тепловой мощностью 3000 МВт (АВЭС-3000). Энергозатраты на ПКМ определялись согласно работе [8], потребность в уране и работа разделения оценены по данным [9].

Приведенные затраты на водород связаны с укрупненными экономическими и энергетическими показателями следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \Pi_3 = & 0,14 \frac{K_1}{\alpha T} + \frac{0,7}{\alpha} [C_T - (1 - \alpha)\eta C_9] + \\ & + 0,15 \frac{K_2}{T} + 3,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ц , } \text{pyó/м}^3, \end{aligned} \quad (1)$$

где K_1, K_2 – удельные капитальные затраты на ядерно-энергетическую часть АЭС и оборудование для произ-

водства водорода, руб./кВт и руб./($\text{м}^3/\text{ч}$) соответственно; α — доля энергии ВТГР, расходуемая на ПКМ; C_T — топливная составляющая АЭС, руб./кВт-ч; C_z — стоимость электроэнергии замещающей станции, руб./кВт-ч; Π — замыкающие затраты на природный газ для ПКМ, руб./тут; η — КПД АЭС (нетто); T — время работы АВЭС, ч.

Для расчета стоимости "пиковой" электроэнергии необходимые показатели компенсации неравномерности энергопотребления определялись для системы, принятой в работе [5], характеристики "пикового" паро- и электрогенерирующего оборудования взяты из [7].

Энергетические и экономические показатели АВЭС-3000, найденные с помощью (1) при значении параметров, взятых из [4, 6, 7, 10, 11] и наших оценок: $\alpha = 0,47$; $\eta = 0,4$; $C_T = 2 \cdot 10^{-3}$; $C_z = 1,8 \cdot 10^{-2}$; $\Pi = 60$; $K_1 = 200$; $K_2 = 100$; $T = 700$ ч, следующие:

Энергетические и экономические показатели АВЭС-3000

Технико-экономический параметр	Значение параметра
Тепловая мощность ВТГР	3000 МВт
Электрическая мощность (нетто)	640 МВт
Продукция АВЭС:	
электроэнергия базовая	$4,1 \cdot 10^6$ МВт-ч
электроэнергия "пиковая"	$1,1 \cdot 10^6$ МВт-ч
товарный водород	$13,5 \cdot 10^9$ нм ³
товарная двуокись углерода	$3,5 \cdot 10^9$ нм ³
Производительность ожижителей	$1,9 \cdot 10^5$ кг/ч
Расход энергии на ожижение	$3,1 \cdot 10^8$ МВт-ч
Емкость хранилища (рабочая)	115 000 м ³
Капитальные затраты (всего),	860 млн руб
в том числе:	
АЭС	600
ПКМ	200
криогенная часть	20
оборудование для генерации	
"пиковой" электроэнергии	40
Приведенные затраты:	
электроэнергия базовая	18 руб./МВт-ч
электроэнергия "пиковая"	29 руб./МВт-ч
товарный водород	71 руб./тут
Потребности АВЭС в природных	
ресурсах:	
природный уран	150 т
природный газ	$3,6 \cdot 10^9$ нм ³

Представленные данные позволяют оценить экономический эффект от производства водорода и "пиковой" электроэнергии на АВЭС-3000. Стоимость водорода, получаемого традиционным способом [4] — 106 руб./тут (при $\Pi = 60$ руб./кВт-ч), а стоимость "пиковой" электроэнергии на ГАЭС — 52 руб./кВт-ч (при удельных капитальных затратах 350 руб./кВт [10]). Тогда удельный экономический эффект составит от производства водорода 35 руб./тут, а от производства "пиковой" электроэнергии — 23 руб./МВт-ч. При этом годовой экономический эффект составит 170 и 24 млн

руб. соответственно*).

Авторы выражают благодарность С.П. Малышенко и Ю.В. Сияяку за полезное обсуждение и ценные замечания.

Список литературы

1. Легасов В.А., Пономарев-Степной Н.Н., Проценко А.Н. и др. Перспективы использования и основные проблемы внедрения ВТГР в технологию и энергетику. — Атомная энергия, 1978, т. 45, вып. 6, с. 7.
2. Гребенник В.Н. Состояние работ в мире по ВТГР. — Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Энергоиздат, 1986, вып. 7, с. 147.
3. Кирюшин А.И., Булыгин В.В., Воронцов В.Е. и др. Особенности обеспечения безопасности опытно-промышленной ядерной энергетической установки ВГ-400. — Атомная энергия, 1988, т. 64, вып. 4, с. 275.
4. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в одородную энергетику. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
5. Столяревский А.Я. Аккумулирование вторичной энергии. — Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 60.
6. Шпильрайн Э.Э., Сарумов Ю.А., Попель С.С. Применение водорода в энергетике и энерготехнологических комплексах. — М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 5.
7. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. Некоторые термодинамические и технико-экономические аспекты применения водорода как энергоносителя в электроэнергетике. — М.: Энергоиздат, 1986, вып. 7, с. 105.
8. Мартюшина Р.И., Михайлова С.А., Назаров Э.К., Пережогина Л.А. Роль водородсодержащих газовых смесей в решении задач коммунально-отопительного и промышленного теплоснабжения. — Там же, с. 197.
9. Камерон И. Ядерные реакторы. Пер. с английского под ред. В.М. Новикова. — М.: Энергоатомиздат, 1987.
10. Александров А.П., Глебов И., Мелентьев Л. Энергомост Сибирь — Центр. — "Правда", 1986, № 36.
11. Синеев Н.М. Экономика ядерной энергетики. — М.: Энергоатомиздат, 1987.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 69 — 70.

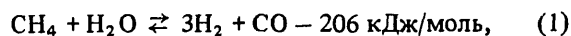
* Экономический эффект от производства базовой электроэнергии принимался нулевым, а от товарной двуокиси углерода не учитывался.

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО ДАЛЬНИМ ПОТРЕБИТЕЛЯМ

В.В. Поздеев, С.П. Добровольский, В.К. Ширяев

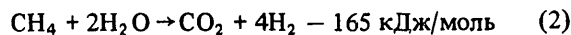
Перевод на ядерную энергию технологических процессов и теплофикации городов [1, 2] требует разработки эффективных способов передачи и распределения энергии. Состояние проблемы проанализировано в [3 – 5], где показаны преимущества хемотермического транспорта энергии "холодным" энергоносителем. Среди рассмотренных систем авторы выделяют как наиболее перспективный процесс паровой конверсии метана (ПКМ), на основе которого можно осуществить по крайней мере три варианта передачи энергии [6]:

- конвертированным газом, как в известном [7] цикле ADAM – EVA, реализованном в опытной установке мощностью 10 МВт и основанном на обратимой реакции



ПКМ хорошо сочетается с реакторами типа ВТГР [8], интерес которым в последние годы увеличивается [9] как к универсальным энергоисточникам с повышенной безопасностью;

- водородом, получаемым по реакции



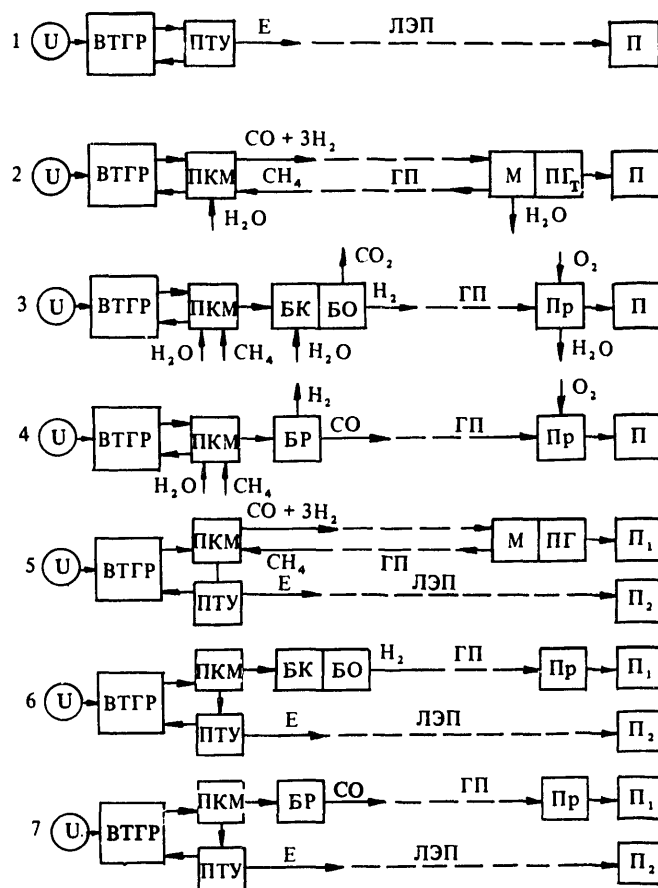
и отделяемым от CO_2 известными методами [10]. Водород, переданный потребителю, может быть с высокой эффективностью превращен в работу или тепло высокого потенциала;

- окисью углерода, получаемой по реакции (1).

Нами проанализирована сравнительная энергетическая и экономическая эффективность этих вариантов передачи энергии ВТГР дальнему потребителю. В качестве базового варианта принята передача с помощью электричества.

Для сопоставления разнородной продукции у потребителя тепла и электроэнергии использован эксергетический метод анализа [11, 12]. Принято, что доли энергии ВТГР на выработку электричества и реакцию ПКМ равны 0,6 и 0,4 соответственно, электроэнергия генерируется с КПД нетто 0,4, эксергия конвертированного газа определяется по максимальной эксергии пара, получаемого в метанаторе [13]; эксергия водорода определяется при значении эксергетической температурной функции $\tau_e \approx 1$ [11]; затраты эксергии на транспорт газообразных энергоносителей определены на расстоянии, соответствующего шагу компрессорных станций, т.е. 100 – 120 км при степени повышения давления на них примерно в полтора раза.

Блок-схемы сравниваемых вариантов даны на рисунке, причем для общности приводятся и комбинированные



Блок-схема сравниваемых вариантов передачи энергии ядерного топлива дальним потребителям: 1 – передача электроэнергии; 2 – передача конвертированным газом; 3 – передача водородом; 4 – передача окисью углерода; 5 – 7 – комбинированная передача. U – ядерное топливо; ПТУ – паротурбинная установка; ЛЭП – линия электропередачи; П, П₁, П₂ – потребители электроэнергии, тепла, работы; ГП – газопроводы; М – узел метанирования; ПГ_Т – парогенератор технологического пара; БК – блок разделения конвертированного газа (выделение CO); Пр – узел преобразования эксергии (например, электрохимический генератор)

варианты передачи энергии. Значения эксергии и энтальпии веществ взяты из [10], реальный состав продуктов реакции в узле конверсии и метанирования – из [13].

При стехиометрическом составе компонентов реакции (1) величина передаваемой эксергии 142 кДж/моль CH_4 . Сопоставление с теплотой реакции дает эксерге-

тический КПД реакции ПКМ $\eta_e = 0,69$. Потери эксергии при осуществлении ПКМ на ВТГР (стадия аккумуляирования энергии) представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Потери эксергии в системе ВТГР–ПКМ на стадии аккумуляирования

Энергоноситель	Эксергия, отн. ед.	Потери эксергии, отн. ед.
Уран	1,00	0,00
Гелий (950°С)	0,76	0,24
Газ ПКМ в зоне реакции (820°С)	0,73	0,27
Продукты ПКМ	0,69	0,31

Анализ баланса эксергии химических стадий процесса передачи энергии способом конверсия – метанирование выполнен для состава продуктов, рассчитанного в [13]. Получено значение эксергии в отделении конверсии 816 кДж/моль, в отделении метанирования – 898 кДж/моль. Отсюда передаваемая эксергия составляет 82 кДж/моль. При этом η_e остается прежним (0,69).

В хемотермической схеме 2 (см. рисунок) значительные потери эксергии происходят в метанаторе из-за ограниченной температурной стойкости катализатора и необратимости теплообмена с ним. При принятых в [13] максимальной температуре газа 600 и пара 355°С величина $\tau_e = 0,533$.

Поскольку рассмотрение реального состава газов не изменяет оценок η_e , схемы 3 и 4 (см. рисунок) проанализированы для стехиометрического состава. Потребителю передается выделяемая из смеси часть водорода или оксида углерода, эквивалентная по эксергии вложенной работе энергоисточника (142 кДж/моль, равная 0,60 или 0,52 моля H_2 или CO соответственно. Затраты работы на выделение CO и очистку H_2 от CO_2 оценены в количестве 24 кДж/моль CO и 10 кДж/моль H_2 . Пропускная способность газопроводов определялась по обычной методике [14]. Затраты на прокачку газообразных энергоносителей от передаваемой эксергии составляют 10% для схемы 2 и 2% для схем 3 и 4 (см. рисунок).

Как показано на рисунке, комбинированные схемы передачи 5 – 7 оценивались по тем же критериям с учетом доли эксергии ядерного горючего, расходуемой на ПКМ и производство электроэнергии. При производстве электроэнергии на АЭС в соответствии с [12] эксергетический КПД принят равным КПД АЭС нетто, а потери электроэнергии при передаче – 10% (консервативная оценка). Результаты сравнительных оценок эксергетической эффективности всех рассмотренных вариантов представлены в табл. 2.

Сравнение экономических показателей выполнено для вариантов 2 – 4 (см. рисунок) при фиксированном для всех энергоносителей перепаде давления и отношении начального давления к конечному 1,5, что представлено в табл. 3.

Как следует из табл. 2, 3, эксергетическая и эконо-

Т а б л и ц а 2. Эксергетическая эффективность передачи энергии ВТГР

Стадии преобразования и транспорта энергии ВТГР	Варианты передачи энергии			
	Конвертированный газ	H_2	CO	Электроэнергия
Реакция ПКМ	0,69	0,69	0,69	0,40
Выделение H_2 (или CO)	–	0,96	0,91	–
Транспорт по газопроводам (или ЛЭП)	0,90	0,98	0,98	0,90
Все стадии процесса	0,33	0,65	0,62	0,36
Комбинированная передача	0,35	0,48	0,46	–

Т а б л и ц а 3. Стоимость передачи энергии ВТГР различными энергоносителями

Энергоносители	Удельные капитальные затраты, руб./МВт.км	Приведенные затраты, руб./км.ГДж	Относительная стоимость передачи
Водород	50	$0,8 \cdot 10^{-3}$	1,0
Оксид углерода	150	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,9
Конвертированный газ	800	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,3
Электроэнергия	2000	$20 \cdot 10^{-3}$	25,0

мическая эффективность транспорта энергии ВТГР водородом оказалась наивысшей. К этим преимуществам добавляется полная экологическая чистота.

Таким образом, практическое использование процесса ПКМ для передачи энергии ВТГР целесообразно ориентировать на вариант, где энергоносителем является водород.

Авторы выражают благодарность С.П. Малышко, А.Я. Столяревскому и Ю.В. Синяку за полезные обсуждения и ценные замечания.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Александров А.П. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1980, вып. 1(6), с. 3 – 7.
2. Легасов В.А. Универсальные возможности водорода. – Коммунист, 1976, № 1, с. 72.
3. Столяревский А.Я. Аккумуляирование вторичной энергии. – Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 60 – 125.
4. Назаров Э.К., Дубяга Н.А., Семенова Л.В., Ивановский А.Ф. Физико-химические основы процессов хемотермического метода передачи энергии на дальние расстояния. – Там же, 1986, вып. 7, с. 3.
5. Dietrich G. Vergleichende Untersuchung zuz Nuklearer

- Ferneenergie. — KFA: Jülich, 1975, № 1191.
6. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. — М.: Энергоиздат, 1984.
7. Singh J., Nissen H.F., Harth R. et al. The nuclearer heated steam reformer-design and semitechnical operating experiences. — Nucl. Engng. and Des., 1984, vol. 78, № 2, p. 179 — 194.
8. Бединг Д. Газоохлаждаемые высокотемпературные реакторы. — М.: Атомиздат, 1975.
9. Гребенник В.Н. Состояние работ в мире по ВТГР. — М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 147.
10. Производство аммиака/Под ред. В.П. Семенова. — М.: Химия, 1985.
11. Бродянский В.М. Эксергетический метод термодинамического анализа. — М.: Энергия, 1973.
12. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. Пер. с польского/Под ред. В.М. Бродянского. — М.: Энергия, 1968.
13. Мартюшина Р.И., Михайлова С.А., Назаров Э.К., Пережогина Л.А. Роль водородсодержащих газовых смесей в решении задач коммунально-отопительного и промышленного теплоснабжения. — М.: Энергоиздат, 1982, вып. 4, с. 197.
14. Кривошеин Б.Л., Тугунов П.И. Магистральный трубопроводный транспорт (Физико-химический и экономический анализ). — М.: Наука, 1985.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 71 — 73.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.М. Дементьев, В.П. Кравченко, Г.П. Верхивкер

Эффективность перевода промышленности на атомную энергию определяется тем, насколько полно будет заменена энергетическая основа переводимой отрасли, насколько полно атомный реактор будет использован как стимул к энергетической модернизации отрасли.

Энергетической основой современной черной металлургии является кокс, обеспечивающий вместе со своими производными (доменным и коксовым газами, коксиком, коксовой мелочью) 62,3% потребности отрасли в котельно-печном топливе. Потребителем кокса является доменное производство, на долю которого приходится 46,9% расхода топлива в отрасли и 70% его стоимости. Судя по темпам создания заводов прямого восстановления железа, возможностям замены основных фондов черной металлургии (работает 136 доменных печей), доменная печь останется базовым агрегатом отрасли еще не менее 50 лет. Обеспечение доменного производства коксом в настоящее время при расходе 54,8 млн т в год вызывает ряд трудностей из-за дефицита коксующихся углей и необходимости обновления коксовых батарей. В дальнейшем из-за истощения запасов коксующихся углей в европейской части СССР трудности возрастут. Поэтому представляется, что значительное сокращение расхода кокса должно быть генеральным направлением использования атомной энергии в черной металлургии.

Однако современное доменное производство не приспособлено к использованию атомной энергии — только 15% общей энергетической нагрузки на производство чугуна (выработка и частичный подогрев дутья) может быть передано атомному реактору.

Для решения поставленной задачи вытеснения кокса

атомной энергией необходима энергетическая модернизация доменной технологии: основные функции кокса — производство газа-восстановителя и выработка высокотемпературного тепла для получения расплава необходимо передать сторонним агрегатам. Такими агрегатами могут быть конвертор или газификатор для производства газа, работающие на тепле атомного реактора, и плазмотрон для перегрева газа-восстановителя.

Соответствующая принципиальная схема установки, использующей ВТГР для доменного производства, приведена на рис. 1. Для получения восстановительного газа предусматривается каталитическая конверсия природного газа. Для исследования этой схемы была разработана математическая модель, позволившая провести оптимизационные расчеты. Выбор оптимальных параметров осуществлялся на основе расчета возможных дополнительных капиталовложений [1]. В соответствии с этим методом один из вариантов выбирается в качестве базового и определяются дополнительные капиталовложения Δ в сопоставляемый вариант, при котором он будет равноэкономичен с базовым. Если величина дополнительных капиталовложений положительна, то этот вариант может иметь капиталовложения на величину Δ больше, чем базовый, и при этом будет равноэкономичен ему.

Исследовались следующие параметры: температура и давление конверсии природного газа, соотношение компонентов в исходной конвертируемой смеси $H_2O:CH_4:CO_2$, степень очистки газа от CO_2 , доля отбора колошникового газа, температура гелия перед парогенератором, температура восстановительного газа перед плазмотроном. Оптимизация параметров по критерию

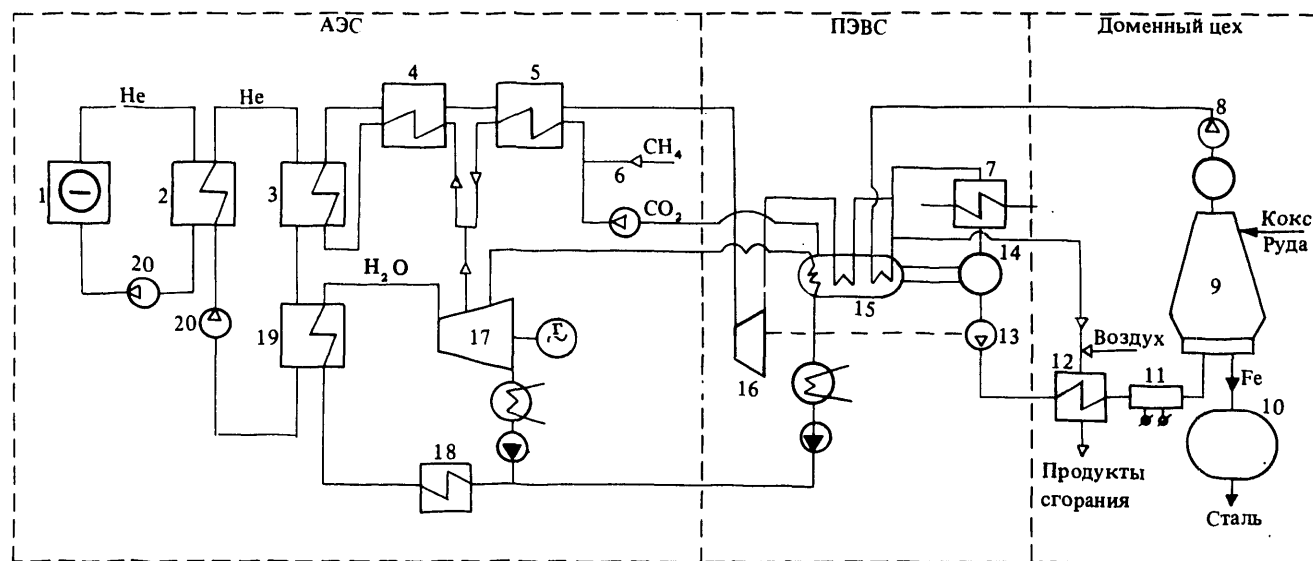


Рис. 1. Принципиальная схема использования высокотемпературного ядерного реактора в качестве источника энергии для доменного производства: 1 – ВТГР, 2 – промтеплообменник, 6, 8, 13, 20 – газодувки, 3 – конвертор метана, 4, 5 – регенеративные подогреватели, 7 – охладитель, 9 – доменная печь, 10 – конвертор чугуна, 11 – плазмотрон, 12 – огневой подогреватель, 14 – адсорбер CO_2 , 15 – регенератор, 16 – газовая турбина, 17 – турбина, 18 – система регенеративного подогрева, 19 – парогенератор

максимума дополнительных капиталовложений показала, что оптимальными являются температура конверсии, близкая к 1123 К, давление конверсии 0,8 МПа (минимальное значение), минимальный отбор колошникового газа из цикла 10%, полная очистка газа от CO_2 , исходный состав конвертируемого газа $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 2,5$, температура гелия перед парогенератором минимальная с точки зрения допустимого положительного температурного напора в парогенераторе 873 К,

что позволяет иметь максимальную производительность установки по технологическому продукту, максимальная температура восстановительного газа перед плазмотроном 1273 К. При этом коэффициент термодинамического совершенства установки [2] достигает значения 41%.

Была рассмотрена также установка, использующая вместо каталитической конверсии природного газа конверсию в кипящем слое поглотителя CO_2 – окись

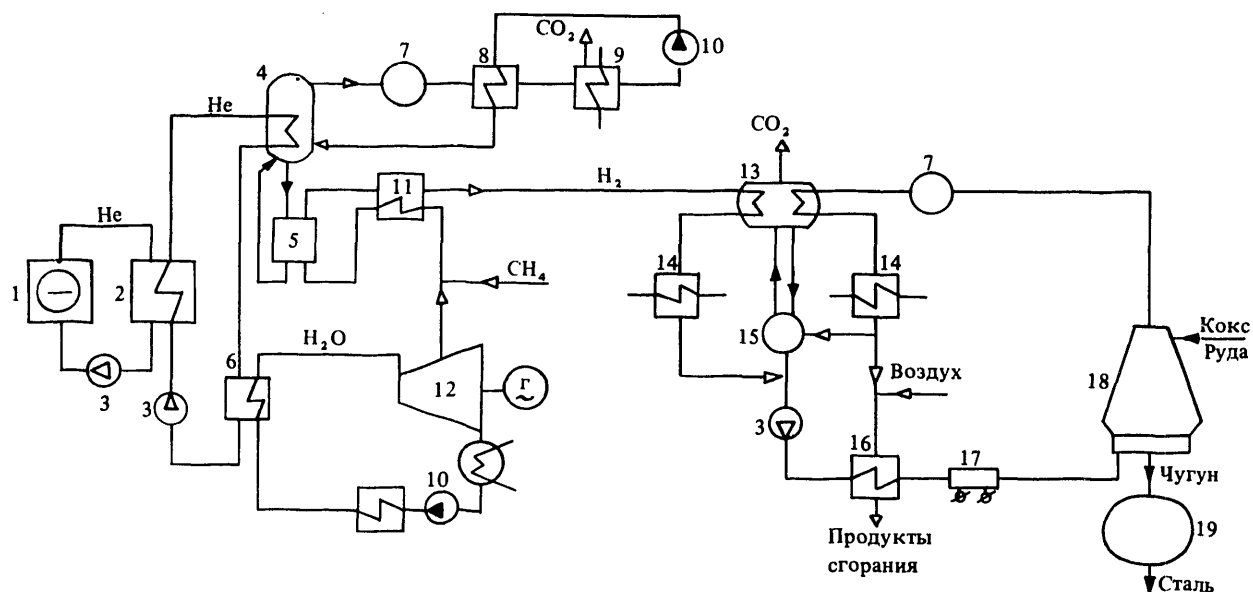


Рис. 2. Принципиальная схема использования метана в кипящем слое CaO -поглотителя CO_2 для получения восстановительного газа в доменном производстве в комплексе с ВТГР: 1 – ВТГР, 2 – промтеплообменник, 3 – газодувка, 4 – обжигочная печь для регенерации CaO , 5 – конвертор метана, 6 – парогенератор, 7 – газоочистка, 8 – регенеративный подогреватель, 9 – охладитель-отделитель CO_2 , 10 – насос, 11 – регенеративный подогреватель, 12 – паровая турбина, 13 – регенератор насыщенного раствора моноэтаноламина, 14 – охладитель, 15 – адсорбер CO_2 , 16 – огневой подогреватель, 17 – плазмотрон, 18 – доменная печь, 19 – конвертор чугуна

кальция. Потребителем высокопотенциальной энергии в этом случае является низкотемпературная диссоциация CaCO_3 , проводимая в среде водяного пара. Этот способ, предложенный во ВНИИ строительных материалов, исследуется также в ИНХС АН СССР.

Принципиальная схема соответствующей установки представлена на рис. 2. Результаты расчета указанных схем приведены в табл. 1. Расчеты проводились при тепловой мощности реактора 3000 МВт и оптимальных параметрах.

Т а б л и ц а 1

Наименование показателей	Расчет схем из рис. 1, 2	
	1	2
Соотношение конвертируемых веществ $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4$	0:2,5:1	4:0:1
Производительность по стали, т/с	1,11	1,4
Расход природного газа, $\text{м}^3/\text{с}$	292	309
Электрическая мощность, потребляемая из системы, МВт	2009	3308

Обе схемы имеют практически одинаковую термодинамическую и технико-экономическую эффективность.

Сопоставим технико-экономические показатели установок, использующих ВТГР, с показателями современного производства стали. Для сравнения возьмем доменную печь № 1 Череповецкого металлургического завода, имеющую лучшие показатели в отрасли, и установку по схеме, показанную на рис. 1. Показатели, характеризующие сравниваемые варианты, приведены в табл. 2. Принималось, что разница в потреблении топлива будет иметь место только в основном технологическом процессе. Во вспомогательных процессах сопоставляемые установки потребляют одинаковое количество энерго-ресурсов.

Принимались следующие значения замыкающих затрат: природный газ — 45 руб./тут, электроэнергия — 14 руб./МВт.ч [3], кокс — 88 руб./т [4], теплота ВТГР — $0,5 \cdot 10^{-3}$ руб./МДж [5].

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что внедрение ВТГР в доменное производство дает значитель-

Т а б л и ц а 2

Показатели	ДП-1 (ЧМЗ)	Расчет схемы из рис. 1
Расход кокса, т/т чугуна	0,4	0,133
Расход природного газа, $\text{м}^3/\text{т}$ стали	118	263
Потребление электроэнергии из энергосистемы, кВт.ч/т стали	30	502,7
Тепловая мощность ядерного реактора, МВт/т стали	—	2703
Топливная составляющая себестоимости, руб./т стали	42,14	34,63

ное снижение топливной составляющей себестоимости стали, несмотря на повышенный расход электроэнергии и природного газа, что приводит к снижению приведенных затрат.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Верховкер Г.П., Кравченко В.П. К методике сопоставления ядерных энерготехнологических установок. — Атомная энергия, 1981, т. 50, с. 391 — 393.
2. Верховкер Г.П., Кравченко В.П. К анализу схем ядерно-металлургического комплекса, использующего природный газ. — В кн.: Техничко-экономическая оптимизация и повышение эффективности атомных электростанций. — Межвуз. научн. сб.: СПИ, 1982, с. 127 — 133.
3. Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник/Под ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. — М.: Энергия, 1980. — 528 с.
4. Прейскурант № 01-06. Оптовые цены на кокс и термoантрацит. — М.: Прейскурантиздат, 1980. — 14 с.
5. Воскобойников В.Г., Перлов Н.И. Применение атомной энергии в черной металлургии, в частности, в термических процессах. — В кн.: Технический прогресс в черной металлургии стран СЭВ и СФРЮ. — М.: Постоянная комиссия по черной металлургии, 1978.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 73 — 75.

О ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТАХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА МЕТАНА ИЗ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

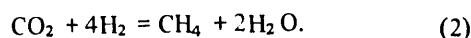
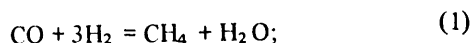
А.В.Полянский, С.Г. Былина, В.П. Рождественский

Один из возможных путей перспективного развития промышленного и коммунального теплоснабжения от ядерных энергоисточников — создание хемотермических систем передачи энергии на дальние расстояния. В основе таких систем лежит последовательное осуществ-

ление эндотермической реакции, например, паровой каталитической конверсии метана и обратной экзотермической реакции каталитического гидрирования содержащихся в сухом конвертированном газе оксидов углерода до метана [1]. Применительно к указанной

проблеме обзор публикаций по инженерным и физико-химическим основам, а также по результатам термодинамических расчетов данных процессов приведены в работе [2].

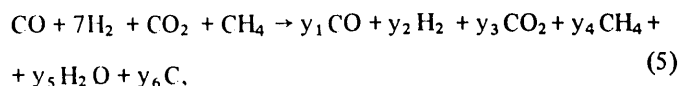
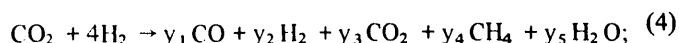
В то же время рассмотрению теплопроизводительности реакций метанирования, зависимости тепловых эффектов этих реакций от температуры, давления и состава исходных смесей реагентов уделяется недостаточно внимания. Большинство публикаций по этому вопросу основаны на результатах работы Россини с сотрудниками [3], исследовавших температурные зависимости тепловых эффектов реакций:



Результаты данной работы получены в предположении, что единственными продуктами реакций являются метан с водой и равновесие полностью сдвинуто в сторону продуктов.

На практике такое предположение не всегда оказывается верным. В составе продуктов кроме метана с водой могут присутствовать также CO, CO₂, H₂ и углерод, что необходимо учитывать при расчетах тепловых эффектов данных процессов.

В данной работе приводятся результаты термодинамических расчетов тепловых эффектов процессов синтеза метана из оксидов углерода с учетом равновесия, отвечающего изучаемым условиям. Расчеты проводились в интервале температур 300 — 750°C и давлений 0,1 — 4 МПа. Нами рассмотрены тепловые эффекты следующих процессов:



где y_{1-6} — равновесные числа молей компонентов. Расчеты термодинамического равновесия процессов (3) — (5) проведены нами ранее для указанных условий [4, 5].

Соотношение компонентов исходной смеси в выражении (5) взято в качестве модельного, отвечающего некоему усредненному составу сухого газа, получаемого при промышленной конверсии метана.

Расчет теплового эффекта реакции основан на использовании уравнения Кирхгофа

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p,$$

которое должно быть проинтегрировано в исследуемом интервале температур. Выражение для теплового эффекта реакции должно учитывать степень завершенности

реакций, которая может быть выражена либо через степень превращения, либо через числа молей веществ в исходной и равновесной смесях.

Тогда выражение для расчета тепловых эффектов процессов может быть записано в виде

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \left(\sum_{i=1}^n y_i C_{p_i} - \sum_{i=1}^N y_i C_{p_i} \right) dT,$$

где y_i , y_j — числа молей исходных веществ и продуктов в равновесной смеси; C_{p_i} , C_{p_j} — теплоемкость исходных веществ и продуктов реакции; ΔH_0 — тепловой эффект процесса при нуле К, определяемый согласно следствию из закона Гесса как

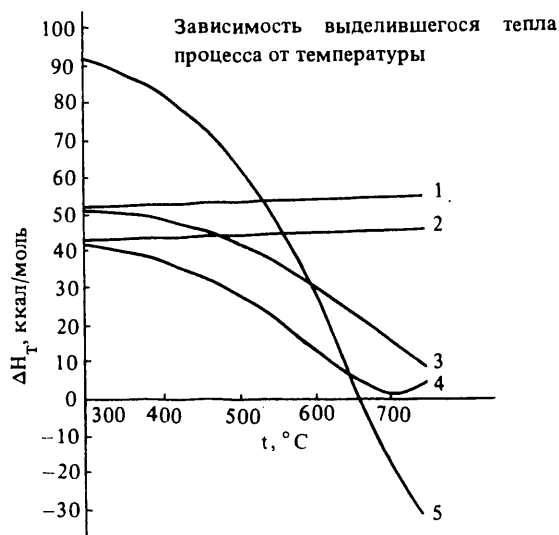
$$\Delta H_0 = \sum_{j=1}^n (y_j \Delta H_{f,0,j}^0) - \sum_{i=1}^N (y_i \Delta H_{f,0,i}^0),$$

где $\Delta H_{f,0,i}^0$, $\Delta H_{f,0,j}^0$ — теплоты образования исходных веществ и продуктов соответственно при 0 К, $p = 0,1$ МПа. Значения теплот образования взяты из работы [6]. Зависимости значений теплоемкостей от температуры рассчитывались по эмпирическим выражениям, коэффициенты которых получены нами методом наименьших квадратов на основе данных [6], кал/град.моль:

для H ₂ :	$C_p = 6,85 + 0,000384T - 0,000000215T^2$,
CO:	$C_p = 6,66 + 0,000186T + 0,0000029T^2$,
H ₂ O (газ):	$C_p = 7,4 + 0,00119T + 0,00000125T^2$,
CO ₂ :	$C_p = 5,6 + 0,0127T - 0,00000535T^2$,
CH ₄ :	$C_p = 4,89 + 0,0129T - 0,000000179T^2$,
C (графит):	$C_p = 1,152 + 0,00683T - 0,00000325T^2 + 0,55010 \cdot 10^{-9}T^3 - 0,776 \cdot 10^5 T^{-2}$.

Результаты расчетов температурных зависимостей тепловых эффектов процессов (3) — (5) для 0,1 МПа представлены на рисунке (кривые 3 — 5). Для сравнения приведены зависимости тепловых эффектов реакций (1), (2) от температуры [3] (кривые 1, 2).

Из приведенных данных следует, во-первых, что во всем изученном интервале температур тепловые эффекты процессов (3) и (4) меньше, чем реакций (1) и (2), рассчитанных в предположении, что равновесие полностью сдвинуто в сторону единственных продуктов CH₄ и H₂O. Во-вторых, наблюдается резкое изменение с ростом температуры ($-\Delta H$) как процессов (3) и (4), так и процесса (5), причем для зависимости ($-\Delta H$) = $f(T)$ процесса (4) характерен минимум вблизи 700°C. В то время как для реакций (1) и (2) наблюдается хотя и незначительное, но вполне определенное увеличение значений тепловых эффектов с ростом температуры.



Проведенные расчеты показывают также, что повышение давления ведет к увеличению тепловых эффектов процессов (3) – (5), представленных в таблице.

Зависимость теплового эффекта процессов (3) – (5) от температуры при различных давлениях

P, МПа	t, °C	H _T , ккал/моль		
		(3)	(4)	(5)
0,1	300	-50,95	-41,02	-91,117
0,5		-51,6	-41,96	-92,377
1		-51,78	-42,24	-93,64
4		-52,12	-42,61	-94,51
0,1	400	-48,76	-37,5	-84,07
0,5		-50,74	-41,49	-89,129
1		-51,29	-41,35	-91,69
4		-52,02	-42,50	-93,91
0,1	500	-42,72	-29,36	-65,87
0,5		-48,12	-36,47	-80,71
1		-49,42	-38,54	-85,76
4		-51,18	-41,17	-91,06
0,1	600	-31,32	-14,04	-31,52
0,5		-42,18	-28,24	-64,04
1		-45,27	-32,437	-73,15
4		-49,09	-38,06	-84,58
0,1	700	-16,21	-1,68	+13,77
0,5		-31,45	-14,23	-31,87
1		-37,11	-31,508	-55,6
4		-44,9	-32,19	-72,06
0,1	750	-9,96	-4,82	+32,47
0,5		-24,71	-6,40	-11,69
1		-31,42	-14,309	-31,79
4		-41,68	-27,85	-62,54

Полученные данные согласуются с известным положением [7] о зависимости выделяющегося тепла от степени завершенности реакции. Применительно к процессам (3) – (5), для которых симбатны температурные зависимости равновесных степеней превращения

и соответствующих тепловых эффектов, это означает, что для достижения наибольшего выхода тепла следует проводить данные процессы в области низких температур и повышенных давлений.

Особо следует отметить, что наряду с указанным выше резким уменьшением значений теплового эффекта процесса (5) с ростом температуры он все же значительно превышает таковые реакции (1) и (2) в области температур 300 – 500°C и процессов (3) и (4) от 300 до 600°C. Однако при 0,2 МПа и температурах выше 670°C процесс (5) начинает идти с поглощением тепла. Это обусловлено, в частности, тем, что при температурах выше 645°C (p = 0,1 МПа) оксид углерода полностью переходит в продукты реакции, в то время как метан остается исходным веществом.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что с целью получения наибольшего количества выделившегося тепла реакции следует проводить процесс синтеза метана из смеси состава CO:CO₂:CH₄:H₂ = 1:1:1:7 при невысоких температурах и повышенных давлениях.

Список литературы

1. Корякин Ю.И., Пономарев-Степной Н.Н., Проценко А.Н. и др. Возможности и перспективы использования высокотемпературных ядерных реакторов для промышленного и коммунального теплоснабжения. – В кн.: ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1980, вып. 1 (6), с. 8 – 18.
2. Назаров Э.К., Дубяга Н.А., Семенова Л.В., Ивановский Л.Ф. Физико-химические основы процессов хемотермического метода передачи энергии на дальние расстояния. – В кн.: ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология (сб. статей). – М.: Энергоиздат, 1986, вып. 7. – 232 с.
3. Wagman D.D., Kilpatrick J.E., Taylor W.J., Pitzer K.S., Rossini F.D. Part of Journal of Research of National Bureau of Standards, 1945, vol. 34, p. 143 – 161.
4. Былина С.Г., Полянский А.Б., Рождественский В.П. – В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. – Куйбышев, 1987. – 196 с.
5. Былина С.Г., Полянский А.Б., Рождественский В.П. – В кн.: Тез. докл. региональной научно-практической конф. "Проблемы комплексного освоения Астраханского гидроконденсатного месторождения. – Астрахань, 1987. – 289 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справизд. в 4-х т./Под ред. В.П. Глушко: Наука, 1978, т. 1, кн. 2. – 327 с.; – Там же, 1979, т. 2, кн. 2. – 341 с.
7. Исаев С.И. Курс химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1986. – 272 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ ПИКОВЫХ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ КАК АККУМУЛЯТОРА ЭНЕРГИИ

Д.А. Крылов

Один из путей, снижающих остроту проблемы неравномерности нагрузок энергосистем — различные схемы сжигания водорода в кислороде с получением высокотемпературного пара, энергия которого преобразуется в электроэнергию в паротурбинных электростанциях, рассматриваемые, например, в [1 – 3].

Цель настоящей работы — проанализировать эффективность использования водорода и кислорода в отдельно расположенных пиковых водородо-кислородных электростанциях (ПВКЭ). Схема ПВКЭ предусматривает производство водорода и кислорода электролизом воды в "провальные" часы работы энергосистем и их хранение. В периоды пиковых потребностей в электроэнергии водород сгорает в кислороде при стехиометрическом отношении в водородо-кислородных парогенераторах с образованием высокотемпературного пара. Температура пара регулируется вбрызгиванием в него воды, использованной ранее для охлаждения стенок парогенераторов. Полученный пар расширяется в паровых турбинах с выработкой электроэнергии, конденсируется и снова возвращается к электролизерам. Хранение газообразных водорода и кислорода при давлениях до 12,5 МПа предусматривается или в наземных резервуарах или в подземных резервуарах в каменной соли. Рассмотрены два цикла производства и хранения водорода и кислорода:

— суточный, т.е. ежесуточная ночная наработка и одновременная загрузка газами хранилищ в течение 7 ч (1900 ч/год) с ежедневным отбором газов из хранилищ в течение 2 или 5 ч/сут ($h = 540$ или 1360 ч/год);

— недельный — ночная наработка газов и загрузка ими хранилищ в рабочие дни в течение 7 ч, а в выходные дни круглосуточно — 48 ч (всего 3200 ч/год). Отбор газов в рабочие дни недели 2; 4 или 5 ч/сут ($h = 390$; 780 или 970 ч/год).

Рассмотрены два случая работы ПВКЭ с температурами пара перед турбинами 650 и 950°C , при которых обеспечиваются КПД ПВКЭ, равные 50 и 55% соответственно [3].

Расчеты выполнены для случаев использования электролизного оборудования мощностью 1200 МВт разных типов: с КПД = 62,5% при $K_{уд} = 180$ руб./кВт; с КПД = 75 и 85 при $K_{уд}$ в каждый тип 100 и 150 руб./кВт соответственно. $K_{уд}$ в ПВКЭ приняты равными 70 и 90 руб./кВт. Экономическая эффективность производства электроэнергии на ПВКЭ сопоставлена с производством электроэнергии на ГТУ с турбинами ГТ-100 и ГТ-150 ($K_{уд}$ в ГТУ приняты равными 115 и 130 руб./кВт соответственно), использующими

в качестве топлива природный газ. Замыкающие затраты на природный газ приняты равными 70 руб./тут. В качестве критерия при сопоставлении принят минимум удельных приведенных затрат на производство пиковой электроэнергии.

Удельные приведенные затраты на производство электроэнергии на ГТУ, на производство водорода и кислорода рассчитаны по методике, изложенной в [4], а на хранение водорода и кислорода — в [5, 6]. Расчет затрат на наземное хранение выполнен для условий $K_{уд}$ в резервуарах, равных 300 и 260 руб./м³ для водорода и кислорода соответственно. Стоимость электроэнергии, подводимой к электролизерам и к двигателям привода компрессоров в системах хранения, принята равной 0,5 коп./кВт.ч по льготному тарифу. Суммарные удельные приведенные затраты на производство и хранение водорода и кислорода изменяются от 135 до 410 руб./тут в зависимости от параметров оборудования, типов хранилищ, циклов производства и хранения газов.

Удельные приведенные затраты на производство электроэнергии составляют $Z_{пик}$ на ПВКЭ с КПД = 55% для всех рассматриваемых режимов, что примерно на 5 – 8% меньше, чем $Z_{пик}$ на ПВКЭ с КПД = 50%. При $K_{уд}$ в ПВКЭ, равных 90 руб./кВт, $Z_{пик}$ примерно в 1,05 – 1,1 раза больше, чем $Z_{пик}$ при $K_{уд}$ в ПВКЭ, равных 70 руб./кВт.

В качестве примера в таблице представлены $Z_{пик}$, рассчитанные для ГТУ и для ПВКЭ с КПД = 55% и $K_{уд} = 90$ руб./кВт.

Наиболее эффективные режимы производства электроэнергии на ПВКЭ по сравнению и ее производством на ГТУ обеспечиваются при $h = 390 \div 780$ ч/год и недельном цикле аккумулирования энергии в подземных хранилищах. При $h = 390$ ч/год даже при использовании электролизеров с КПД = 62,5% $Z_{пик}$ на ПВКЭ равны или более низкие, чем $Z_{пик}$ на ГТУ. А при использовании электролизеров с КПД = 75 и 85% $Z_{пик}$ на ПВКЭ в 1,1 – 1,6 раза меньше, чем $Z_{пик}$ на ГТУ.

При $h = 780$ ч/год и использовании электролизеров с КПД = 75 и 85% $Z_{пик}$ на ПВКЭ также меньше, чем $Z_{пик}$ на ГТУ, кроме вариантов с использованием схем с электролизным оборудованием с $K_{уд} = 150$ руб./кВт, КПД = 75% и ПВКЭ с КПД = 50% и $K_{уд} = 90$ руб./кВт.

При наземном хранении водорода и кислорода и работе ПВКЭ с $h = 390$ ч/год (недельный цикл) $Z_{пик}$ на ПВКЭ меньше, чем $Z_{пик}$ на ГТУ. А при $h = 540$ ч/год (суточный цикл) $Z_{пик}$ на ПВКЭ меньше или равны $Z_{пик}$ на ГТУ лишь при небольших $K_{уд}$ в ПВКЭ и в элек-

Удельные приведенные затраты по производству электроэнергии $\bar{z}_{\text{пик}}$ на ПВКЭ с КПД = 55%, $K_{\text{уд}} = 90$ руб./кВт и на ГТУ, к./ (кВт.ч)

Циклы работы	Использование ПВКЭ или ГТУ (h, ч/год)	$\bar{z}_{\text{пик}}$ на ПВКЭ при использовании электролизеров с КПД, %					$\bar{z}_{\text{пик}}$ на ГТУ с ГТ = 100 – 150 МВт
		62,5	75	85	85	75	
		Подземное хранение			Наземное хранение		
Суточный цикл (1900 ч/год)	540	12	8,1/9,7	7,5/8,9	8,2/9,6	8,7/10,3	8,1 – 8,5
	1360	10	6,1/7,7	5,5/6,9	6,2/7,6	6,7/8,3	5,1 – 5,1
Недельный цикл (3200 ч/год)	390	10,4	8,0/8,9	7,6/8,5	10,5/11,3	10,9/11,8	10 – 10,5
	780	8,1	5,7/6,6	5,3/6,2	8,2/9,1	8,5/9,5	6,6 – 6,7
	970	7,7	5,3/6,2	4,9/5,7	7,7/8,6	8,1/9,1	5,8 – 5,9

Примечание. В числителе представлены $\bar{z}_{\text{пик}}$ при $K_{\text{уд}}$, введенные в электролизное оборудование, равные 100 руб./кВт, а в знаменателе – при 150 руб./кВт.

тролизное оборудование с КПД 75 и 85%, равных 70 и 100 руб./кВт соответственно.

КПД преобразования провальной электроэнергии в электроэнергию, производимую на ПВКЭ, следующие:

- при КПД ПВКЭ – 50 – 30%, 36, 41;
- при КПД электролизеров – 62,5%, 75, 85;
- при КПД ПВКЭ – 55 – 33%, 40, 45,4.

Такие КПД-преобразования энергии на ПВКЭ превосходят КПД преобразования энергии на воздухоаккумулирующих газотурбинных электростанциях – ВАГТЭ, незначительно уступают КПД-преобразования энергии с использованием тепловых аккумуляторов питательной воды на АЭС – АПВ.

Удельные капитальные затраты на оборудование по производству электроэнергии на кВт мощности ПВКЭ с недельным циклом аккумулярования энергии (в электролизных станциях, подземных хранилищах и непосредственно в ПВКЭ) при использовании электролизеров с КПД 75 и 85% составляют:

– для ПВКЭ с КПД = 55 – 50% при $h = 390$ ч/год – $100 \div 145$ руб./кВт, а при $h = 970$ ч/год – $145 \div 220$ руб./кВт. Такие величины значительно меньше, чем $K_{\text{уд}}$ в аккумуляторах с суточными циклами регулирования нагрузки: в ГАЭС, в ВАГТЭ и АПВ (необходимо отметить, что на эти типы аккумуляторов отсутствуют технико-экономические показатели при недельных циклах аккумулярования энергии).

При недельных циклах аккумулярования энергии и малом времени работы ПВКЭ обеспечиваются и максимальные мощности ПВКЭ, которые могут в несколько раз превышать мощности, используемые на электролиз воды в периоды провалов графика электрической нагрузки.

Полученные результаты позволяют считать, что в перспективе ПВКЭ могут претендовать на особое место в выравнивании недельной неравномерности электрических нагрузок энергосистем.

Список литературы

1. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. Некоторые термодинамические и технико-экономические аспекты применения водорода как энергоносителя в электроэнергетике. – Атомно-водородная энергетика и технология, 1986, вып. 7, с. 105 – 126.
2. Sternfeld H.J., Wolfmüller K. Spinning reserve for power plants from stored hydrogen. – Hydrogen Energy Progress-VI, 1986, vol. 3, p. 1145 – 1160.
3. Sternfeld H.J. A HYDROGEN/OXYGEN Steam generator for the peak-load management of steam power plants. – Hydrogen Energy Progress-V, 1984, vol. 2, p. 1595 – 1606.
4. Крылов Д.А., Кретинина Ю.С., Некрасов А.С. и др. Исследование целесообразности производства водорода на АЭС в периоды снижения нагрузки и использования его в пиковых ГТУ. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1984, вып. 3 (19), с. 3 – 6.
5. Крылов Д.А., Попырин Л.С., Старостина Г.Н. Исследование технико-экономических показателей подземного и наземного хранения водорода при суточном и недельном режимах эксплуатации хранилищ. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1985, вып. 1 (20), с. 65 – 70.
6. Крылов Д.А. Определение затрат на хранение газообразного электролитического кислорода в стационарных резервуарах при суточном и недельном режимах эксплуатации хранилищ. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 1, с. 10 – 11.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 78 – 79.

О ВЛИЯНИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБОЛОЧКИ ШАРОВОГО ТВЭЛА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

С.С. Титарь, А.А. Шульга, А.В. Николаев,
О.К. Рогальская, О.И. Любомудрова

Имеющиеся данные о влиянии неизотермичности теплоотдающей поверхности на интенсивность теплообмена для различных условий [1 -- 4] не согласуются между собой и требуют для конкретных условий экспериментальной проверки.

Цель работы — исследование интенсивности теплообмена на поверхности сферического элемента при центрально-симметричном струйном обдуве воздухом из сопел в начальном участке струи и различной степени неизотермичности теплоотдающей поверхности при граничных условиях, близких к предельным случаям $t = \text{const}$ и $q = \text{const}$.

Проведение экспериментов в указанных условиях обусловлено рядом причин: в рамках "струйной теории" движения теплоносителя в слое сферических элементов рассматриваемая система является упрощенной моделью теплообмена шарового ТВЭЛ, возможностью создания различной степени неизотермичности теплоотдающей поверхности за счет изменения диаметра сопла и расстояния от его среза до передней критической точки, отсутствием краевого эффекта для полусферы, малой изученности закономерностей теплообмена в этих условиях.

Шаровой элемент диаметром 50 мм состоял из оболочки с толщиной стенки 5 мм и тепловыделяющего сердечника. В экспериментах использовались оболочки из алюминия ($\lambda = 190 \text{ В/мК}$) и фторопласта ($\lambda = 0,3 \text{ В/мК}$). На поверхности оболочек устанавливались датчики локального теплового потока Гардона диаметром 2 мм и термопары.

Для оценки гидродинамической картины обтекания определялось поле давлений с помощью напорной микроструктуры, выведенной на поверхность оболочки.

Эксперименты проводились при стационарных условиях теплообмена в диапазоне чисел Рейнольдса $10^4 - 2 \cdot 10^5$ и соотношениях диаметров сопла D_c и шарового элемента D , равных 1,0; 0,8; 0,5 и 0,3. Отношение расстояния L от среза сопла до передней критической точки калориметра к его диаметру составляло 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0.

Координатное устройство обеспечивало определение локальных характеристик теплообмена на всей поверхности оболочки. Числа Рейнольдса рассчитывались по средней скорости воздуха на выходе из сопла и диаметру калориметра. Теплофизические свойства воздуха находились по температуре набегающего потока.

Средние коэффициенты теплоотдачи определялись

как среднеинтегральные по локальным значениям и по среднеинтегральной температуре поверхности. Средняя плотность теплового потока q с учетом центросимметричности обтекания вычислялась по мощности тепловыделения в сердечнике и по ее локальным значениям $q(\varphi)$:

$$q = \frac{1}{2} \int_0^\pi q(\varphi) \sin \varphi d\varphi,$$

где $q(\varphi) = E \cdot e(\varphi)$, φ — угол, отсчитываемый от передней критической точки калориметра; E — чувствительность датчика; $e(\varphi)$ — сигнал датчика. Тогда

$$E = \frac{\bar{q}}{\frac{1}{2} \int_0^\pi e(\varphi) \sin \varphi d\varphi}.$$

Построение тарировочной зависимости для датчика указанным способом является наиболее достоверным, что подтверждается результатами [5]. Чувствительность датчиков, использованных в экспериментах, составляла 35 — 45 В/мкВ.

Для фторопластовой оболочки локальная плотность теплового потока определялась также по температурному перепаду в ней решением уравнения теплопроводности. Локальные тепловые потоки, определенные указанными способами, отличались не более чем на 10%.

В экспериментах температурные напоры составляли 5 — 50 К.

Коэффициент давления оценивался комплексом

$$\frac{p - p_\infty}{p_0 - p_\infty},$$

где p , p_0 , p_∞ — давления, соответственно текущие на поверхности калориметра и в передней критической точке, на достаточном удалении от калориметра.

Характер распределения по поверхностям оболочек локального коэффициента теплоотдачи и коэффициента давления зависит от соотношения D_c/D (рис. 1) и не зависит от теплопроводности материала оболочки.

При фиксированных геометрических параметрах положение экстремумов на кривых изменения локальных коэффициентов теплоотдачи неизменно в исследованном диапазоне чисел Рейнольдса. Изменение расстояния L вызывает незначительное изменение положения экстремумов.

На поверхности алюминиевой оболочки реализует-

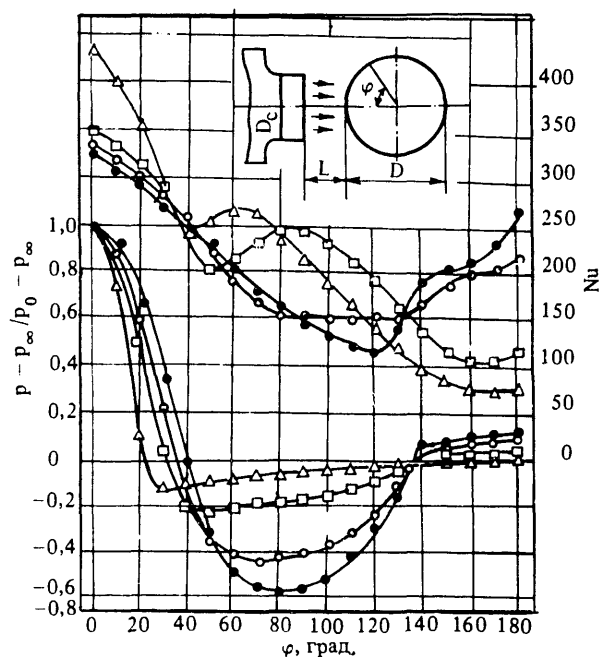


Рис. 1. Распределение интенсивности теплообмена и коэффициента давления по поверхности алюминиевой оболочки при $Re = 4,5 \cdot 10^4$, $L/D_c = 1,0$: $\bullet$ — $D_c/D = 1,0$; $\circ$ — $0,8$, $\square$ — $0,5$, Δ — $0,3$. Вставка — схема оболочки

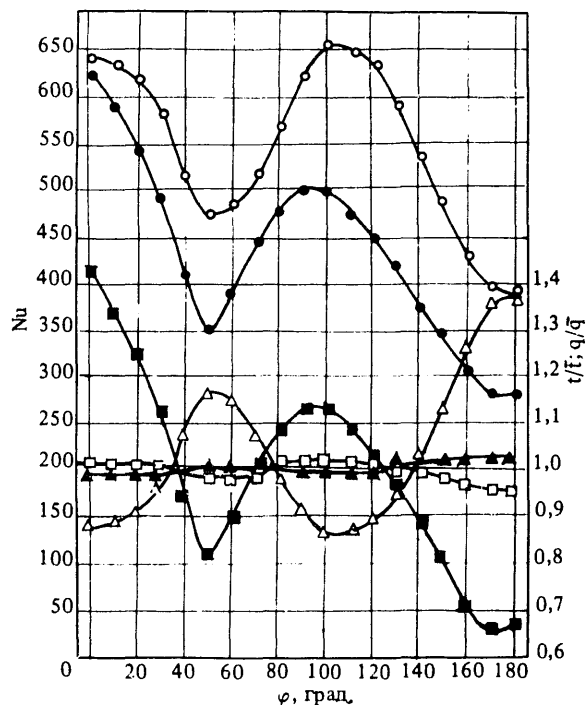


Рис. 2. Распределение интенсивности теплообмена по поверхностям оболочек алюминия ($\bullet$ — Nu ; $\blacktriangle$ — $t/\bar{t}$; $\blacksquare$ — $q/\bar{q}$) и фторопласта ($\circ$ — Nu , $\triangle$ — $t/\bar{t}$, $\square$ — $q/\bar{q}$) при $Re = 1,5 \cdot 10^5$, $D_c/D = 0,5$; $L/D_c = 1,0$

ся граничное условие, близкое к $t = \text{const}$, а на поверхности фторопластовой — $q = \text{const}$ (рис. 2), что соответствует предельным граничным условиям. Характер распределения температур и тепловых потоков для обеих оболочек одинаков. Для каждой оболочки максимум температуры соответствует минимуму теплового потока и наоборот. Интенсивность локального и среднего теплообмена на поверхности фторопластовой оболочки выше, чем на алюминиевой (рис. 3). Это качествен-

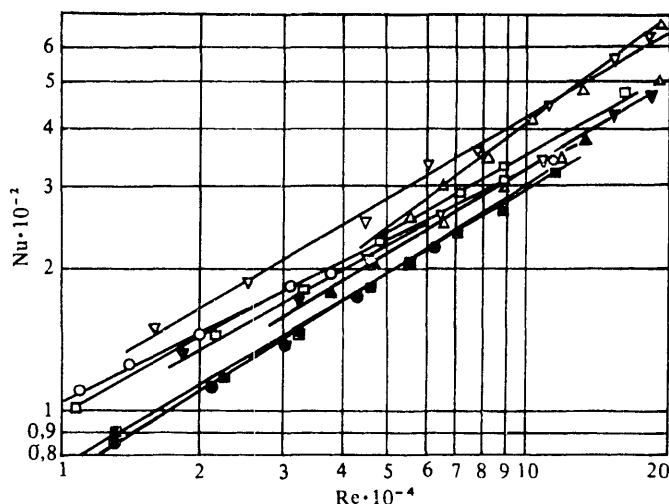


Рис. 3. Теплоотдача оболочек алюминия ($\bullet$ — $D_c/D = 1,0$; $\blacksquare$ — $0,8$; $\blacktriangledown$ — $0,5$; $\blacktriangle$ — $0,3$) и фторопласта ($\circ$ — $D_c/D = 1,0$; $\square$ — $0,8$; ∇ — $0,5$; $\triangle$ — $0,3$) при различных диаметрах сопел

но согласуется с данными [3, 4]. Аналогичная картина наблюдается для других чисел Рейнольдса, соотношений D_c/D и L/D_c .

Интенсивность теплообмена на поверхности оболочки зависит от соотношений D_c/D и L/D_c . Причем от D_c/D в большей степени, чем от L/D_c . Экспериментальные данные по интенсивности среднего теплообмена обрабатывались в виде зависимости

$$\bar{Nu} = AR_c^n.$$

Значения коэффициента A и показателя степени n в этом уравнении для обеих оболочек и различных соотношений D_c/D приведены в таблице.

Значения A и n в уравнении

D_c/D	Алюминий		Фторопласт	
	A	n	A	n
1,0	0,230	0,62	0,856	0,52
0,8	0,235	0,60	0,638	0,55
0,5	0,380	0,57	0,474	0,59
0,3	0,252	0,62	0,083	0,75

Итак, степень влияния неизотермичности поверхности на интенсивность среднего теплообмена зависит

от соотношения геометрических параметров системы и числа Рейнольдса, т.е. от характера обтекания и закона изменения температурного напора по поверхности, что согласуется с выводами [1].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Дорфман А.Ш. Теплообмен при обтекании неизотермических тел. — М.: Машиностроение, 1982. — 192 с.
2. Гидродинамика и теплообмен в атомных энергетических установках/Под ред. В.И. Субботина. — М.: Атомиздат, 1975. — 408 с.
3. Петухов Б.С., Генин Л.Г., Ковалев С.А. Теплообмен в ядерных энергетических установках. — М.: Энергоиздат, 1986. — 472 с.
4. Кириллов П.Л. О влиянии теплофизических свойств поверхности на теплоотдачу при турбулентном течении. — ИФЖ, 1986, т. 50, № 3, с. 501 — 512.
5. Борелл, Диллер. Метод калибровки датчиков местной плотности теплового потока в условиях конвективного нагрева. — В кн.: Тр. американского общества инженеров-механиков. Сер. Теплопередача, 1987, № 1, с. 82 — 89.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Ядерная техника и технология,
1989, вып. 2, с. 80 — 82.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

<i>Балебанов А.В., Животов В.К., Рязанцев Е.И., Макаров А.В., Стрелкова М.И., Потапкин Б.В., Нестер С.А., Фридман А.А., Русанов В.Д.</i> Влияние малых добавок кислорода на разложение сероводорода в плазме	3
<i>Фатеева В.Н., Владимиров Б.Г., Гусева М.И., Куликова Л.Н., Пахомов В.П., Рагимов К.О., Бакиров М.Я.</i> Электроды для кислых сред	7
<i>Коробцев С.В., Косинова Т.А., Потапкин Б.В., Рахимбабаев Я.Р., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шулакова Е.В.</i> Центробежный эффект в кинетике процесса разложения паров воды во вращающейся плазме	10
<i>Пантелеймонова А.А., Новиков А.А., Гуцевич Е.И., Букин В.В., Александрова Л.П., Горбачев Е.В., Шелякин А.П.</i> Аппаратурно-технологическое оформление, опытные испытания и технико-экономическая оценка термоэлектрохимического получения водорода из воды ..	12
<i>Кошелев К.Б., Стронгин М.П.</i> Особенности поведения сильно закрученных плазменных потоков с ВЧ-разрядом	15
<i>Рустамов В.Р., Бугаенко Л.Т., Керимов В.К.</i> Влияние больших поглощенных доз излучения на глубину превращения смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$	17
<i>Ходулев Л.Б., Шапова Е.А.</i> Математическое моделирование кинетики радиолиза воды в реакторных условиях	19
<i>Бабко Ю.Т., Гришин С.П., Калинин А.А., Красноштанов В.Ф., Скобкин В.С.</i> Термокаталитическая диссоциация сероводорода под действием γ -излучения	22
<i>Мустафаев И.И., Якубов К.М., Мамедов Ф.А., Гулиева Н.К., Махмудов О.М.</i> Терморadiационные процессы получения газообразного и жидкого топлив из нефтебитуминозной породы	23
<i>Курбанов М.А., Мамедов Х.Ф.</i> Исследование радиационно- и фототермических процессов разложения сероводорода в присутствии гомогенных добавок	26
<i>Гарибов А.А., Калинин А.А., Комиссарова В.С., Красноштанов В.Ф.</i> Математическое моделирование процесса получения водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды	28
<i>Гарибов А.А., Велибекова Г.З., Руфуллаев Р.М., Агаев Т.Н.</i> Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29
<i>Гарибов А.А.</i> Механизмы радиационно-термокаталитического действия оксидных катализаторов в процессе получения водорода из воды	32
<i>Пахомов В.П., Фатеев В.Н., Высоков Б.И., Арчаков О.В., Капица М.С., Климов Б.А., Костин В.И., Куликова Л.Н., Новиков Г.И., Порембский В.И., Сумароков В.Н., Чистов А.Г.</i> Мембранно-электродные блоки для электролизеров с твердым полимерным электролитом	34

<i>Алексеев С.Ю., Кротов М.Ф., Паровичников А.И., Русанов В.Д., Тульский М.Н.</i> Повышение энергетической эффективности получения водорода в плазмохимической мембранной технологии переработки сероводорода	36
<i>Алексеев С.Ю., Кротов М.Ф., Паровичников А.И., Пинчук В.В., Русанов В.Д., Соколов А.В., Тульский М.Н.</i> Выделение газов-энергоносителей в плазмохимическом цикле с помощью аппаратов на основе мембраны лестосил	38
<i>Матвеев А.В., Тульский М.Н.</i> Выбор материала для извлечения H_2 в плазмохимическом и атомно-энергетическом циклах получения энергоносителей	40
<i>Алексеев С.Ю., Боровский В.Е., Василевский В.В., Гуцевич Е.И., Декалова А.Н., Карелин Ю.В., Лебедев О.Г., Паровичников А.И., Пинчук В.В., Русанов В.Д., Тульский М.Н., Фридман А.А.</i> Технико-экономические оценки применения физического метода доочистки в процессе мембранного отделения "кислых" компонентов природного газа	42
<i>Кротов М.Ф., Паровичников А.И., Пинчук В.В., Русанов В.Д., Соколов А.В.</i> Выделение "кислых" компонентов из сероводородсодержащего природного газа на мембранных аппаратах волоконного типа	43

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА И ДРУГИХ НЕЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ И НА ПРАКТИКЕ

<i>Кудряш А.П., Мараховский В.П., Кайдалов А.А.</i> Теоретические и экспериментальные исследования сгорания водорода в дизеле	48
<i>Арбатский А.Е., Вакар А.К., Горелова М.М., Крашенинников Е.Г., Левин Р.Ю., Русанов В.Д.</i> Экспериментальные исследования структурных и химических изменений в поверхностных слоях при обработке пленочных полимерных материалов плазмой газового разряда	50
<i>Алексеев С.Ю., Тульский М.Н.</i> Обеспечение взрывобезопасности контуров АЭС по водороду с помощью мембранной технологии	52
<i>Столяревский А.Я., Федотов И.Л., Верхивкер Г.П., Максимов М.В., Кравченко В.П., Шернер О., Жижин В.В., Псахис Б.И., Турецкий В.М., Цымбал Ю.М.</i> Использование водод-аммиачных растворов для дальнего теплоснабжения от АЭС	54
<i>Щеглова С.Г., Рождественский В.П., Полянский А.Б.</i> Превращение конвертированного газа на чистометаллическом катализаторе с активной поверхностной структурой	56
<i>Крылов Д.А.</i> Расчет затрат на хранение в больших количествах газообразных водорода и кислорода в наземных резервуарах	59
<i>Молина С.Е., Рождественский В.П., Полянский А.Б.</i> Гидрирование диоксида углерода на чистометаллическом таблеточном катализаторе	61
Мищенко А.И., <i>Талда Г.Б., Белогуб А.В.</i> Особенности рабочего процесса ДВС при работе на бензоводородных топливных композициях	64
<i>Поздеев В.В., Шаньгин Б.В., Шопшин М.Ф., Парамонов П.М., Лузин И.П., Грязнов В.М., Серов Ю.М., Клочков А.М.</i> Конверсионная труба для паровой каталитической конверсии углеводородных газов с отбором водорода из зоны реакции и с обогревом гелиевым теплоносителем	66

ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕПЛОФИЗИКА ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

<i>Поздеев В.В., Добровольский С.П., Ширяев В.К.</i> Атомная водородно-электрическая станция с реактором ВТГР	69
<i>Поздеев В.В., Добровольский С.П., Ширяев В.К.</i> Эксергетический и технико-экономический анализ передачи энергии ядерного горючего дальним потребителям	71
<i>Дементьев В.М., Кравченко В.П., Верхивкер Г.П.</i> Использование высокотемпературных реакторов для доменного производства	73
<i>Полянский А.В., Былина С.Г., Рождественский В.П.</i> О тепловых эффектах процессов синтеза метана из оксидов углерода	75
<i>Крылов Д.А.</i> Исследование технико-экономических показателей работы пиковых водородо-кислородных электростанций как аккумулятора энергии	78
<i>Титарь С.С., Шульга А.А., Николаев А.В., Рогальская О.К., Любомудрова О.И.</i> О влиянии теплофизических свойств оболочки шарового твэла на интенсивность конвективного теплообмена	80

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

С е р и я: Ядерная техника и технология
Выпуск 2

Ответственный за выпуск А.А. Фридман
Редактор Г.Я. Кармадонова
Технический редактор Н.А. Малькова
Корректоры В.П. Горячева, Г.А. Матвеева

Подписано в печать 15.08.89. Т-11084. Формат 60х90/8
Офсетная печать. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 11,0. Зак. 194.
Тираж 340 экз. Индекс 3644. 34 статьи

Отпечатано в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова
123182, Москва, пл. Академика Курчатова

Вопросы атомной науки и техники
Сер. Ядерная энергетика и технология, 1989. вып. 2, с. 1-84