

УДК 533.924:544.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В ПОТОКЕ ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЫ*

Н.А. Булычев^{1,2}

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
д. 53, Ленинский пр-т, Москва, 119991, Россия
тел.: +7(499)132-62-47; e-mail: nbulychev@mail.ru

²Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)
д. 4, Волоколамское шоссе, Москва, 125993, Россия
тел.: +7(499)135-78-90; e-mail: nbulychev@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050

Заключение совета рецензентов: 15.01.19 Заключение совета экспертов: 24.01.19 Принято к публикации: 30.01.19

В данной работе проведены экспериментальные исследования процесса получения водорода в плазменном разряде, инициируемом в потоке жидкостей различного химического состава. Двухфазный поток создавался при прохождении жидкой среды под высоким давлением через гидродинамический излучатель. В жидкости за счет перепада давления и понижения энтальпии потока формируется сверхзвуковое двухфазное парожидкостное течение при пониженном давлении. Плазменный разряд инициировался с помощью внешнего источника питания, который создает электрическое поле внутри реакционной камеры. Были проведены испытания нескольких форм и размеров реакционных камер с различным расположением электродов.

В качестве исходных жидкостей использовались вода, спирты, сложные эфиры и их смеси с водой. В результате экспериментальных исследований показано, что инициируемая в условиях потока жидкофазной среды в разрядном промежутке между электродами низкотемпературная плазма способна эффективно разлагать водородсодержащие молекулы органических соединений в жидкости с образованием газообразных продуктов со значительной долей водорода. Показано, что процесс наиболее эффективен при использовании в качестве сырья смесей спиртов и воды. Это открывает возможность применения данного процесса при переработке неочищенного этанола и других продуктов брожения дешевого растительного сырья. При разложении органических соединений в плазме образуются также незначительные количества наночастиц углерода и наночастиц оксидов материалов разрядных электродов.

Ключевые слова: плазма; ультразвуковая кавитация; поток жидкости; водород.

EXPERIMENTAL STUDIES OF PROCESS OF HYDROGEN SYNTHESIS IN PLASMA DISCHARGE IN A LIQUID-PHASE STREAM

N.A. Bulychev^{1,2}

¹Lebedev Physical Institute of RAS
53 Leninsky Av., Moscow, 119991, Russia
tel.: +7(499)132-62-47, e-mail: nbulychev@mail.ru

²Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe drive, Moscow, 125993, Russia
tel.: +7(499)135 78 90, e-mail: nbulychev@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050

Referred 15 January 2019 Received in revised form 24 January 2019 Accepted 30 January 2019

*Булычев Н.А. Экспериментальные исследования процесса синтеза водорода в плазменном разряде в потоке жидкофазной среды // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE), 2019;04-06:46-50.

In this work, experimental studies of the process of obtaining hydrogen in a plasma discharge initiated in a liquid stream of different chemical composition were carried out. A two-phase flow was created when a liquid medium under high pressure passed through a hydrodynamic irradiator. A supersonic two-phase vapor-liquid flow under reduced pressure is formed in the fluid due to the pressure drop and decrease in the enthalpy of the flow. The plasma discharge was initiated by an external power source, which creates an electric field inside the reaction chamber. Several shapes and sizes of reaction chambers with different electrode arrangements were tested.

Pure water as well as alcohols, esters, and their mixtures with water were used as starting liquids. As a result of experimental studies, it was shown that a low-temperature plasma initiated under the conditions of a flow of a liquid-phase medium in the discharge gap between the electrodes can effectively decompose hydrogen-containing molecules of organic compounds in a liquid to form gaseous products with a significant proportion of hydrogen. It is shown that the highest efficiency of the process is when using mixtures of alcohols and water as a raw material. This opens the possibility of using this process in the processing of crude ethanol and other products of the fermentation of cheap plant materials. The decomposition of organic compounds in plasma also produces insignificant amounts of carbon nanoparticles and oxide nanoparticles of discharge electrode materials.

Keywords: plasma; ultrasonic cavitation; liquid stream; hydrogen.



Николай Алексеевич
Булычев
Nikolay Bulychev

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН; профессор МАИ.

Образование: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова (2003 г.).

Область научных интересов: наноматериалы; ультразвук; кавитация; плазма; полимеры; дисперсные системы.

Публикации: 220.
h-index 12.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Chief Researcher, P.N. Lebedev Physics Institute; Professor at MAI.

Education: Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, 2003.

Research interests: nanomaterials; ultrasound; cavitation; plasma; polymers; dispersed systems.

Publications: 220.

1. Введение

В предыдущих работах было показано, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать особая форма электрического разряда [1–7], которая может быть эффективно использована для акустоплазмохимических реакций разложения жидкофазных соединений различного химического состава и их смесей на простые молекулы из составляющих их элементов. Важным условием протекания таких процессов являлось наличие в жидкости зоны двухфазной парожидкостной смеси с особыми условиями электрического пробоя. В стационарных условиях такие зоны создавались за счет эффекта развитой кавитации, порождаемой интенсивными ультразвуковыми колебаниями.

В условиях потока жидкости такие условия создаются при прохождении через гидродинамический излучатель. В предыдущей работе было показано, что возможно сконструировать проточный акустоплазмохимический реактор для синтеза водорода в потоке реакционной смеси, проходящей через камеру и зону разряда под высоким давлением [8]. Была теоретически обоснована возможность ионизации молекул жидкости в условиях комбинированного воздействия сверхзвукового течения и электрического разряда. Поэтому задачей настоящей работы являлось экспериментальное исследование процесса по-

лучения водорода в потоке жидкости из жидких сред различного химического состава, определение количества и состава образующейся газовой смеси.

2. Теоретический анализ

Проведенные предварительные эксперименты показали, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации действительно может существовать новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе.

Поскольку было показано, что в проведенных экспериментах существует аномальный тлеющий разряд в пузырьково-жидкостной кавитирующей среде, то весьма вероятен следующий сценарий развития такого разряда. В среде с развитой кавитацией или в гидродинамическом потоке присутствуют множественные неустойчивые пузырьки или капли, у которых на стадии роста многократно увеличивается их радиус, при этом в период отрицательного давления ультразвукового поля давление газа и пара в пузырьках может падать до очень малого значения. Электрическое поле может способствовать выстраиванию таких пузырьков и капель в цепочки с образованием множественных микроканалов в зазоре между электродами, в которых при пониженном давлении

нии выполняются условия пробоя Пашена и поддержания аномального тлеющего разряда в этих микроканалах. Эти микроканалы могут быть динамическими образованиями, которые непрерывно рождаются и гибнут в условиях ультразвуковых акустических колебаний или в условиях двухфазного потока при квазистационарном или стационарном электрическом поле с возникновением термически неравновесной низкотемпературной плазмы. Такой разряд с развитой поверхностью микроканалов может представлять интерес в плазмохимических исследованиях, поскольку развитая поверхность раздела «плазма – гетерогенная система жидкость/газ-пар» приводит к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц в системе и ускорению плазмохимических реакций. В ряде работ проведено матема-

тическое моделирование подобных процессов при решении тепловых задач в соплах и струях [9–13].

3. Результаты экспериментальных исследований

Установка для проведения экспериментов и принцип ее работы были подробно описаны в предыдущей статье [8]. В конструкцию реакционной камеры были внесены некоторые изменения для того, чтобы увеличить длину реакционной зоны для повышения производительности и конверсии жидкофазной среды.

В качестве исходных жидкостей использовалась вода и ее смеси с кислородсодержащими органическими соединениями в различных соотношениях. Результаты экспериментов по получению водорода при разряде в потоке жидкофазной среды представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты экспериментов по получению водорода из различных исходных веществ

Table 1
Experimental results of hydrogen obtaining from various feedstocks

Исходное вещество	Концентрация водорода в газовой смеси, % об.	Скорость синтеза газовой смеси, л/мин/
Вода	95	0,5
Этанол/вода 1:1	85	1,5
Этанол/вода 1:2	90	1,2
Изопропанол/вода 1:1	85	1,3
Изопропанол/вода 1:2	88	1,1
Этилацетат/вода 1:1	80	1,2
Этилацетат/вода 1:2	82	1

Как следует из таблицы, получение водорода из смесей воды с различными кислородсодержащими органическими соединениями уступает получению водорода из воды по чистоте продукта, однако заметно превосходит по производительности и может быть более эффективным с точки зрения стоимости. Это связано с тем, что дешевые и неочищенные спирты, эфиры и т.п. часто являются побочными продуктами различных производств или продуктами утилизации отходов, например, сбраживания различных растительных остатков.

Это энергетически выгодный способ конверсии жидкофазных соединений, который стимулируется термически неравновесной плазмой, производящей активные частицы: возбужденные молекулы и радикалы, – что позволяет инициировать цепные реакции, в частности энергетически разветвленные, и за счет этого существенно ускорить процесс конверсии жидкости и понизить температуру, при которой такая конверсия может происходить.

Главным преимуществом предлагаемого метода является возможность использования широкого спектра доступного сырья при очень низких требованиях к его качеству – исходным сырьем может служить и вода с примесями органических соединений. Другие преимущества заключаются в отсутствии токсичных и трудноутилизуемых побочных продуктов данного синтеза и в выходе газовой смеси из резервуара

под небольшим давлением ($0,2 \div 0,3$ атм), что облегчает ее первичную транспортировку. Водородсодержащий газ может быть использован как топливо непосредственно после синтеза, то есть не требует сепарации, поскольку помимо водорода содержит лишь примеси CO_2 и пары воды.

При разложении кислородсодержащих органических соединений в плазме образуются также в незначительных количествах твердофазные продукты: наночастицы углерода и наночастицы оксидов материалов разрядных электродов, которые впоследствии могут быть использованы как компоненты композиционных материалов [14–22].

4. Заключение

Добавление в воду при синтезе водорода органических соединений способствует увеличению количества синтезированной водородсодержащей газовой смеси, однако снижает процентное содержание водорода. Объяснен механизм физико-химического воздействия плазмы на химические соединения путем образования множества динамических микроканалов из пузырьков и капель двухфазной среды и создания условий для аномального тлеющего разряда. Существенным преимуществом предлагаемого метода является возможность использования широкого спектра исходных веществ.



Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МД-3964.2018.8

Acknowledgments

This work has been partially supported by Research grant of President of Russian Federation, project No. MD-3964.2018.8

Список литературы

[1] Bulychev, N.A. Plasma discharge with surround glow in the liquid phase under the impact of ultrasound / N.A. Bulychev [et al.] // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* – 2012. – Vol. 39. – No. 7. – P. 214–220.

[2] Klassen, N. Laser and electric arc synthesis of nanocrystalline scintillators / N. Klassen [et al.] // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2010. – Vol. 57. – No. 3. – P. 1377–1381.

[3] Bulychev, N.A. Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 1. Method for producing particles / N.A. Bulychev [et al.] // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* – 2014. – Vol. 41. – No. 9. – P. 264–268.

[4] Burkhanov, I.S. Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 2. Sizes and stability. Dynamic light scattering study / I.S. Burkhanov [et al.] // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute.* – 2014. – Vol. 41. – No. 10. – P. 297–304.

[5] Ivanov, A.V. Properties of metal oxide nanoparticles prepared by plasma discharge in water with ultrasonic cavitation / A.V. Ivanov [et al.] // *Int. J. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 14. – No. 7–8. – P. 618–626.

[6] Bulychev, N.A. Hydrogen Production by Low-Temperature Plasma Decomposition of Liquids / N.A. Bulychev [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42. – P. 20934–20938.

[7] Bulychev, N.A. Plasma Discharge in Liquid Phase Media under Ultrasonic Cavitation as a Technique for Synthesizing Gaseous Hydrogen / Bulychev [et al.] // *Bulletin of the Lebedev Physical Institute* – 2018. – Vol. 45 – I. 9 – P. 263–266.

[8] Булычев, Н.А. Получение водорода в акустоплазменном разряде в потоке жидкофазной среды // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE).* – 2019. – № 1–3. – С. 42–48.

[9] Формалев, В.Ф. Методология решения обратных коэффициентных задач по определению нелинейных теплофизических характеристик анизотропных тел / В.Ф. Формалев, С.А. Колесник // *Теплофизика высоких температур.* – 2013. – Т. 51 – № 6. – С. 875–883.

[10] Формалев, В.Ф. Аналитическое исследование теплопереноса при плёночном охлаждении тел / В.Ф. Формалев, С.А. Колесник, А.А. Чипашвили // *Теплофизика высоких температур.* – 2006. – Т. 44. – № 1. – С. 107–112.

[11] Формалев, В.Ф. Аналитическое исследование теплового состояния анизотропной пластины при

наличии теплообмена на свободных границах / В.Ф. Формалев, С.А. Колесник // *Математическое моделирование.* – 2003. – Т. 15. – № 6. – С. 107–110.

[12] Колесник, С.А. Метод идентификации нелинейных компонентов тензора теплопроводности анизотропных материалов / С.А. Колесник // *Математическое моделирование.* – 2014. – Т. 26. – № 2. – С. 119–132.

[13] Формалев, В.Ф. Методика, алгоритм и программный комплекс по определению теплового состояния охлаждаемых микро ракетных двигателей [Электронный ресурс] / В.Ф. Формалев, С.А. Колесник // *Труды МАИ.* – 2014. – № 78.

[14] Ioni, Yu.V. Preparation of Finely Dispersed Nanographite / Yu.V. Ioni [et al.] // *Inorganic Materials* – 2011 – Vol. 47 – No. 6 – pp. 597–602.

[15] Bulychev, N.A. Peculiarities of Metal Oxide Nanoparticles Obtained in Acoustoplasma Discharge / N.A. Bulychev [et al.] // *J. Tech. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 42. – No. 9. – P. 105–110.

[16] Bulychev, N.A. Nanotechnological Aspects of Temperature-Dependent Decomposition of Polymer Solutions / N.A. Bulychev [et al.] // *Nanoscience and Technology. An International Journal.* – 2018. – Vol. 9. – No. 2. – P. 91–97.

[17] Nikiforov, V.N. Elastic properties of HTSC ceramics / V.N. Nikiforov, N.A. Bulychev, V.V. Rzhvskii // *Bulletin of the Lebedev Physical Institute.* – 2016. – Vol. 43. – No. 2. – P. 74–79.

[18] Ganiev, R.F. Effect of mechanical activation on surface modification in aqueous pigment disperse systems / R.F. Ganiev [et al.] // *Doklady Chemistry.* – 2006. – Vol. 407. – P. 54–56.

[19] Bulychev, N.A. Ultrasonic Treatment Assisted Surface Modification of Inorganic and Organic Pigments in Aqueous Dispersions / N.A. Bulychev [et al.] // *Journal of the Balkan Tribological Association.* – 2008. – Vol. 1. – No. 14. – P. 30–39.

[20] Bulychev, N.A. Structure of Adsorption Layers of Amphiphilic Copolymers on Inorganic or Organic Particle Surfaces / N.A. Bulychev [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 9. – No 211. – P. 971–977.

[21] Rudnev, A.V. Study of stability and dispersion composition of calcium hydroxyapatite in aqueous suspensions by capillary zone electrophoresis / A.V. Rudnev [et al.] // *Russian Journal of Analytical Chemistry.* – 2013. – Vol. 68. – No. 8. – P. 700.

[22] Kirilina, Yu.O. Organic-inorganic hybrid hydrogels based on linear poly(N-vinylpyrrolidone) and products of hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane / Yu.O. Kirilina [et al.] // *Polymer Science Series B.* – 2009. – Vol. 51. – No. 3–4. – P. 135.

References

[1] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Gridneva E.S., Murav'ev E.N., Solinov V.F., Koshelev K.K., Kosheleva O.K., Sachkov V.I. Chen S.G. Plasma discharge with surround glow in the liquid phase under the impact of ultrasound. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2012;39(7):214–220.



[2] Klassen N., Krivko O., Kedrov V.V., Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Shmyt'ko I.M., Kudrenko E.A., Shekhtman A.A., Bazhenov A.V., Fursova T.N., Abramov V.O., Bulychev N.A., Kisterev E.V. Laser and electric arc synthesis of nanocrystalline scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010;57(3):1377–1381.

[3] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Chaikov L.L., Burkhanov I.S., Krasovskii V.I. Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 1. Method for producing particles. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2014;41(9):264–268.

[4] Burkhanov I.S., Chaikov L.L., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Krasovskii V.I. Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 2. Sizes and stability. Dynamic light scattering study. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2014; 41(10):297–304.

[5] Ivanov A.V., Nikiforov V.N., Shevchenko S.V., Timoshenko V.Yu., Pryadun V.V., Bulychev N.A., Bychenko A.B., Kazaryan M.A. Properties of metal oxide nanoparticles prepared by plasma discharge in water with ultrasonic cavitation. *Int. J. Nanotechnol.*, 2017;14(7–8):618–626.

[6] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Averyushkin A.S., Chernov A.A., Gusev A.L. Hydrogen Production by Low-Temperature Plasma Decomposition of Liquids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017;42:20934–20938.

[7] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Ethiraj A., Chaikov L.L. Plasma Discharge in Liquid Phase Media under Ultrasonic Cavitation as a Technique for Synthesizing Gaseous Hydrogen. *Bulletin of the Lebedev Physical Institute*, 2018;45(9):263–266.

[8] Bulychev N.A. Obtaining of Hydrogen in Acoustoplasma Discharge in a Liquid-Phase Stream (Polucheniye vodoroda v akustoplazmennom razryade v potoke zhidkofaznoi sredy). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2019;1–3:42–48 (in Russ.).

[9] Formalev V.F., Kolesnik S.A. A methodology for solving inverse coefficient problems of determining non-linear thermophysical characteristics of anisotropic bodies. *High Temperature*, 2013;51(6):795–803.

[10] Formalev V.F., Kolesnik S.A., Chipashvili A.A. An analytical investigation of heat and mass transfer under conditions of film cooling of bodies. *High Temperature*, 2006;44(1):108–114.

[11] Formalev V.F., Kolesnik S.A. Analytical investigation of the heat condition of anisotropic plate in the existence of heat exchange on free borders (Analiticheskoye issledovaniye teplovogo sostoyaniya anizotropnoy plastiny pri nalichii teploobmena na svobodnykh granitsakh). *Matematicheskoye modelirovaniye*, 2003;15(6):107–110 (in Russ.).

[12] Kolesnik S.A. A method for the identification of nonlinear components of the thermal conductivity tensor

for anisotropic materials. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2014;6(5):480–489.

[13] Formalev V.F., Kolesnik S.A. Methods, algorithms and software for determining the thermal state of cooled microrocket engines (Metodika, algoritm i programmnyy kompleks po opredeleniyu teplovogo sostoyaniya okhlazhdayemykh mikroraketnykh dvigateley). *Trudy MAI* 2014; (78) (in Russ.).

[14] Ioni Yu.V., Tkachev S.V., Bulychev N.A., Gubin S.P. Preparation of Finely Dispersed Nanographite. *Inorganic Materials*, 2011;47(6):597–602.

[15] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Nikoforov V.N., Shevchenko S.N., Yakunin V.G., Timoshenko V.Yu., Bychenko A.B., Sredin V.G. Peculiarities of Metal Oxide Nanoparticles Obtained in Acoustoplasma Discharge. *J. Tech. Phys. Lett.*, 2016;42(9):105–110.

[16] Bulychev N.A., Kuznetsova E.L., Bodryshev V.V., Rabinskiy L.N. Nanotechnological Aspects of Temperature-Dependent Decomposition of Polymer Solutions. *Nanoscience and Technology. An International Journal*, 2018;9(2):91–97.

[17] Nikiforov V.N., Bulychev N.A., Rzhetskii V.V. Elastic properties of HTSC ceramics. *Bulletin of the Lebedev Physical Institute*, 2016;43(2):74–79.

[18] Ganiev R.F., Bulychev N.A., Fomin V.N., Arutyunov I.A., Eisenbach C.D., Zubov V.P., Malyukova E.B. Effect of mechanical activation on surface modification in aqueous pigment disperse systems. *Doklady Chemistry*, 2006;407:54–56.

[19] Bulychev N.A., Kisterev E.V., Arutunov I.A., Zubov V.P. Ultrasonic Treatment Assisted Surface Modification of Inorganic and Organic Pigments in Aqueous Dispersions. *Journal of the Balkan Tribological Association*, 2008;1(14):30–39.

[20] Bulychev N., Dervaux B., Dirnberger K., Zubov V., Du Prez F.E., Eisenbach C.D. Structure of Adsorption Layers of Amphiphilic Copolymers on Inorganic or Organic Particle Surfaces. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010;9(211):971–977.

[21] Rudnev A.V., Vanifatova N.G., Dzherayan T.G., Lazareva E.V., Bulychev N.A. Study of stability and dispersion composition of calcium hydroxyapatite in aqueous suspensions by capillary zone electrophoresis. *Russian Journal of Analytical Chemistry*, 2013;68(8):700.

[22] Kirilina Yu.O., Bakeeva I.V., Bulychev N.A., Zubov V.P. Organic-inorganic hybrid hydrogels based on linear poly(N-vinylpyrrolidone) and products of hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane. *Polymer Science Series B*, 2009;51(3–4):135.

[23] Bulychev N.A., Kirichenko M.N. Kazaryan M.A. Obtaining of Hydrogen in Acoustoplasma Discharge from Direct Water-Hydrocarbon Emulsions (Polucheniye vodoroda v akustoplazmennom razryade iz pryamykh vodno-uglevodorodnykh emul'siy). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2018;17(16–18):38–40 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

