

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В АКУСТОПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ИЗ ПРЯМЫХ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ*

Н.А. Булычев^{1,2}, М.Н. Кириченко¹, М.А. Казарян¹

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
д. 53, Ленинский пр-т, Москва, 119991, Россия
тел.: +7(499)135-78-90; kazar@sci.lebedev.ru
e-mail: nbulychev@mail.ru

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

doi: 10.15518/isjaee.2018.16-18.063-069

Заключение совета рецензентов: 27.03.18 Заключение совета экспертов: 12.04.18 Принято к публикации: 15.05.18

Показано, что инициируемая в жидкофазных средах в разрядном промежутке между электродами низкотемпературная плазма способна эффективно разлагать водородсодержащие молекулы органических соединений с образованием газообразных продуктов, в которых доля водорода составляет более 90 % об. В качестве исходных веществ применялись прямые водно-углеводородные эмульсии, полученные под действием ультразвуковой кавитации и при воздействии электрическим полем. Установлено, что производительность по водороду при использовании эмульсий не уступает индивидуальным исходным веществам. Измерение количества газовой смеси, образующейся при разложении органических жидкостей, показало, что производительность сильно зависит от тока разряда, а также от объема разряда, который может меняться в зависимости от расстояния между электродами в реакционной камере. В экспериментах ток разряда составлял от 4 А до 8 А, напряжение разряда в зависимости от типа жидкости – 30–45 В.

Установлено, что с помощью акустоплазменного метода допускается использование исходного сырья самого низкого качества, то есть без необходимости проводить дорогостоящую очистку для удаления примесей. Существенным преимуществом является отсутствие токсичных и трудноутилизуемых побочных продуктов данного синтеза, кроме того, газовая смесь выходит из реактора под небольшим давлением (0,2–0,3 атм), что облегчает ее первичную транспортировку. Водородсодержащий газ может быть использован как горючее непосредственно после синтеза, то есть не требует сепарации, поскольку помимо водорода содержит только примеси CO₂ и пары воды. Побочным продуктом при получении водорода методом акустоплазменного разряда при разложении органических жидкостей является углерод, образующийся в виде агломератов наночастиц различного строения и осаждающийся в ходе реакции на дне реакционной камеры. Как показали результаты анализов и стехиометрических расчетов, на образование этих побочных продуктов расходуется большая часть углерода и кислорода, содержащихся в молекулах исходной жидкости, тем самым образующаяся газобразная смесь значительно обогащена водородом. Полученные наночастицы и их агломераты могут быть также использованы в качестве наполнителей, красителей, компонентов композиционных материалов и пр.

Ключевые слова: плазма; ультразвуковая кавитация; эмульсии; водород; акустоплазменный разряд.

HYDROGEN PRODUCTION IN ACOUSTO-PLASMA DISCHARGE FROM DIRECT WATER-HYDROCARBON EMULSIONS

N.A. Bulychev^{1,2}, M.N. Kirichenko¹, M.A. Kazaryan¹

¹Lebedev Physical Institute of RAS
53 Leninsky Av., Moscow, 119991, Russia
tel.: +7 (499) 135 78 90, e-mail: nbulychev@mail.ru

* Булычев Н.А., Кириченко М.Н., Казарян М.А. Получение водорода в акустоплазменном разряде из прямых водно-углеводородных эмульсий // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;16-18:63-69.

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

doi: 10.15518/isjaee.2018.16-18.063-069

Referred 27 March 2018 Received in revised form 12 April 2018 Accepted 15 May 2018

In this work, a low-temperature plasma initiated in liquid media between electrodes is shown to be able to decompose hydrogen containing organic molecules resulting in obtaining gaseous products with volume part of hydrogen higher than 90%. As feedstocks, the direct water-hydrogen emulsions obtained by ultrasonic treatment and action of electric field are used. Hydrogen productivity from emulsions is shown to be not less than that from individual substances. The measurement of the amount of the gas mixture formed during the decomposition of organic liquids demonstrates that the output is highly dependent on the discharge current, and also on the volume of the discharge which can vary depending on the distance between the electrodes in the reaction chamber. In current experiments, the discharge current is from 4A to 8A, the discharge voltage depending on the type of liquid is 30-45 V.

It has been established that using the acoustoplasmic method allows the use of raw materials of the lowest quality, i.e. there is no need to spend expensive cleaning to remove impurities. A significant advantage is also the absence of toxic and difficult to digestible by-products of this synthesis, as well as the fact that the gas mixture leaves the reactor at a low pressure (0.2-0.3 atm) which facilitates its primary transportation. Hydrogen-containing gas can be used as fuel directly after synthesis, i.e. does not require separation, since in addition to hydrogen contains only impurities of CO₂ and water vapor. A by-product in the production of hydrogen by the acousto-plasma discharge method in the decomposition of organic liquids is carbon formed in the form of agglomerates of nanoparticles of different structures and precipitated during the reaction at the bottom of the reaction chamber.

As the results of analyzes and stoichiometric calculations have shown, most of the carbon and oxygen contained in the molecules of the initial liquid are consumed to form these by-products, so that the gaseous mixture formed is significantly enriched in hydrogen. Nanoparticles obtained and their agglomerates can also be used as fillers, dyes, components of composite materials, etc.

Key words: plasma; ultrasonic cavitation; emulsions; hydrogen; acousto-plasma discharge.



Марина Николаевна Кириченко
Marina Kirichenko

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН.

Образование: НИЯУ МИФИ (2010 г.).

Область научных интересов: динамическое и статическое светорассеяние; биофизика клетки и белков.

Публикации: 30.
h-index 2

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of RAS.

Education: Moscow Engineering Physics Institute, 2010.

Research interests: dynamic and static light scattering; biophysics of cells and proteins.

Publications: 30.



Мишик Айразатович Казарян
Mishik Kazaryan

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН.

Образование: Московский физико-технический институт (1970 г.).

Область научных интересов: физика лазеров и их применение; физическая оптика.

Публикации: 600.
h-index 9; Scopus 9;
РИНЦ 10; WoS 9

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Physical Institute named after P.N. Lebedev RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 1970.

Research interests: laser machining of composite materials; physical optics.

Publications: 600.



Николай Алексеевич Булычев
Nikolay Bulychev

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

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

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

Публикации: 220.
h-index 10

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

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

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

Publications: 220.

1. Введение

Одной из актуальных проблем современной альтернативной энергетики является разработка методов и технологий получения водорода, который представляет собой экологически безопасное топливо.

Наиболее часто используемыми технологиями получения водорода являются паровая конверсия метана и электролиз. Преимущество метода паровой конверсии метана заключается в высоком значении энергетического КПД (60 ÷ 80 %), однако этот метод требует громоздкого и дорогого оборудования, а также потребляет метан, который сам является топ-

ливом и ценным сырьем для химической промышленности. Электролиз воды является менее затратным с точки зрения капитальных вложений, но промышленный электролиз оптимизирован почти до максимально возможной эффективности и значительно уступает паровой конверсии метана по скорости и энергоэффективности, кроме того, требует предварительной водоподготовки. В связи с этим существует необходимость разработки альтернативных экологически безопасных методов получения водорода из различного доступного сырья. В настоящей работе рассматривается акустоплазменный метод получения водорода.

Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
M	Материал плазменных электродов
<i>Аббревиатуры</i>	
КПД	Коэффициент полезного действия

2. Теоретический анализ.

Получение водорода в акустоплазменном разряде

Проведенные ранее эксперименты позволили установить, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать новая форма электрического разряда, которая характеризуется объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [1, 2]. Такой разряд с развитой поверхностью микропузырьков может представлять интерес для создания новых акустоплазмохимических процессов, так как развитая по-

верхность раздела «плазма – жидкость» приводит к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц из плазмы в жидкость. В этом разряде потенциально возможно осуществить большое количество новых химических реакций по получению наноразмерных частиц различного химического состава [3–9]. Предварительные эксперименты показали, что в результате разложения в акустоплазменном разряде жидких углеводородов образуются твердофазные углеродсодержащие продукты, происходят химические превращения в жидкой фазе и образуется водородосодержащий горючий газ [10].

Данные процессы можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 1.

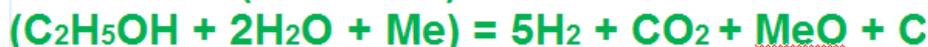
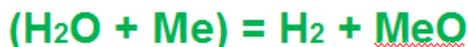
Основные принципы получения водорода в плазме под действием ультразвука

Плазма – разложение и ионизация молекул

Ультразвук – ускорение реакций и диффузии

Исходные вещества: Вода, углеводороды, спирты, альдегиды, водно-органические эмульсии и смеси и т.д.

Схема реакции:



Образующийся атомарный кислород реагирует с материалом электродов (Металл), углерод образует оксиды и наночастицы
=> газовая смесь обогащена водородом

Рис. 1 – Схема процесса получения водорода
Fig. 1 – Scheme of the hydrogen production process

Физико-химический принцип действия метода заключается в разложении в плазме сложных водородсодержащих молекул и их ионизации с последующей рекомбинацией с образованием простых молекул: H_2 , H_2O , C , CO_2 , MO_x , где M – материал плазменных электродов. Плазменный разряд, иницируемый в реакторе между металлическими и графитовыми электродами, поддерживается специально сконструированным источником постоянного или переменного напряжения, позволяющим исследовать влияние характеристик плазмы на скорость реакции и химический состав ее продуктов.

Экспериментальная часть. Синтез водорода из прямых водно-углеводородных эмульсий

В проведённых авторами данной статьи экспериментах использовались прямые эмульсии гексана в воде в качестве модельной системы и эмульсии битума в воде. Получение эмульсий с концентрацией 5 % масс. проводилось под действием ультразвуковой обработки в течение 2 мин с удельной мощностью $1,5 \text{ Вт/см}^3$, а также в проточном режиме электромагнитным СВЧ-полем или постоянным электрическим полем напряжённостью до 6 кВ/см. На выходе из рабочих объёмов размеры капель или коллоидных образований эмульсий контролировались методами динамического рассеяния света. Система оптического контроля позволяет определять как распределение по размерам частиц для прозрачных эмульсий, так и средний радиус капель для мутных (типа молока) эмульсий. Предварительные измерения показали изменение размеров капель эмульсий как при воздействии СВЧ-полем (увеличение размеров капель и последующее разделение эмульсий), так и при воздействии ультразвуком и постоянным электрическим полем высокой напряжённости (уменьшение среднего размера капель или коллоидных образований и стабилизация эмульсии).

Измерение количества газовой смеси, образующейся при разложении органических жидкостей, показало, что производительность сильно зависит от тока разряда, а также от объема разряда, который может меняться в зависимости от расстояния между электродами в реакционной камере. В проведённых экспериментах ток разряда составлял от 4 А до 8 А,

напряжение разряда в зависимости от типа жидкости – $30 \div 45 \text{ В}$. Конструкция экспериментальной установки и схема ее работы подробно изложена в работах [1, 11]. Фотография установки, использовавшейся в данных экспериментах, приведена на рис. 2.



Рис. 2 – Фотография установки для получения водорода
Fig. 2 – Picture of the setup for hydrogen production

Образование водорода в ходе реакции подтверждено данными анализа оптических спектров свечения разряда (рис. 3).

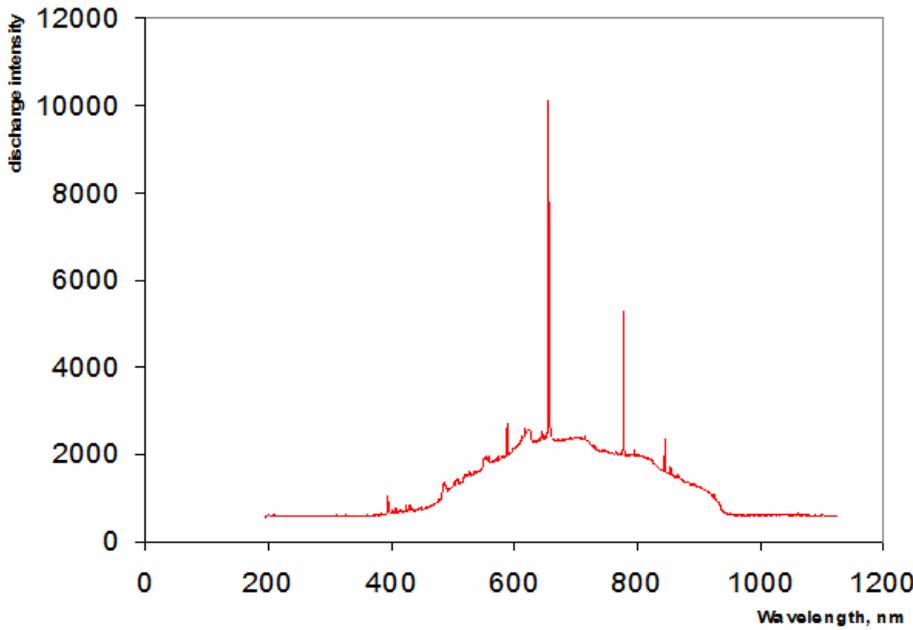


Рис. 3 – Спектр свечения разряда в эмульсии «гексан – вода»; пик при 650 нм соответствует пику атомарного водорода
Fig. 3 – Spectrum of glow discharge in the emulsion of hexane-water; peak at 650 nm corresponds to the peak of atomic hydrogen

В предварительных экспериментах применялась реакционная установка объемом 100 мл, производительность которой равнялась $1,5 \div 2$ л водорода в минуту при использовании в качестве сырья эмульсий и кислородсодержащих органических соединений. Мощность разряда составляла порядка 150 Вт, процентное содержание водорода в образующейся газовой смеси определено при помощи газовой хро-

матографии. Оценки энергетического КПД, рассчитанного как отношение теплоты сгорания полученного количества водорода к сумме теплоты сгорания исходных веществ и затрат электроэнергии в процессе синтеза, показали уровень КПД порядка $60 \div 70$ % в зависимости от состава исходной смеси [12–14]. Сравнительные данные по получению водорода из различного сырья приведены в табл. 1.

Сравнительные результаты получения водорода из различного сырья

Таблица 1

Comparative results of hydrogen production from various feedstocks

Table 1

Исходное вещество	Концентрация водорода в газовой смеси, % об.	Скорость синтеза газовой смеси, л/мин
Вода	98	0,5
Гексан	85	1
Толуол	80	1
Этанол/вода 1:1	95	5
Изопропанол/вода 1:1	93	1,7
Эмульсия битум/вода	80	1,5

На основании таблицы можно сделать вывод о том, что получение водорода из водно-углеводородных эмульсий, хотя и уступает другим исходным соединениям по чистоте продукта, сравнимо по производительности и может быть более эффективным с точки зрения стоимости, поскольку эмульсии дешевых или утилизируемых углеводов являются менее ценными, чем индивидуальные химические соединения.

4. Заключение

Акустоплазменный метод получения водорода из водно-углеводородных эмульсий имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами, особенно с теми, которые в качестве сырья требуют

наличия чистых веществ. При сравнимой производительности и чистоте получаемого водорода такой подход дает возможность использования широкого спектра дешевых исходных веществ, в том числе, трудноутилизируемых водно-органических смесей и эмульсий, то есть промышленных отходов химических производств, что важно с точки зрения экологии. Кроме того, ультразвуковое воздействие в режиме развитой кавитации на реакционную смесь способствует стабилизации эмульсий и стационарных условий синтеза.

Особый интерес метод представляет при синтезе водорода из исходного вещества [Этанол/вода 1:1] с

высокой скоростью генерации. Этот способ может найти применение в целом ряде химико-технологических процессов, где требуется высокая производительность и большие объемы генерации водорода, например, в металлургической, космической и кондитерской отраслях.

Благодарности

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

Acknowledgement

The work was carried out with the partial support of the grant of the President of the Russian Federation 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] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.

[8] Bulychev, N. 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.

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

[10] 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.

[11] Булычев, Н.А. Влияние ультразвуковой кавитации на плазменный разряд в жидкой среде и свойства образующихся при этом наночастиц / Н.А. Булычев [и др.] // *Приборы и техника эксперимента.* – 2016. – № 6. – С. 71–76.

[12] Булычев, Н.А. Плазменный разряд под действием ультразвука и его возможные применения / Н.А. Булычев [и др.] // *Труды Пятой международной конференции по чистым и возобновляемым источникам энергии, Ереван.* – 2014. – С. 180.

[13] Булычев, Н.А. Плазмохимические реакции в жидких средах под действием акустоплазменного разряда / Н.А. Булычев [и др.] // *Известия Академии инженерных наук.* – 2014. – № 1. – С. 14.

[14] Булычев, Н.А. Получение водорода в акустоплазменном разряде в жидкости / Н.А. Булычев [и др.] // *Оптика атмосферы и океана.* – 2018. – Т. 31. – № 3. – С. 226–228.

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] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Ioni Yu.V., Tkachev S.V., Bulychev N.A., Gubin S.P. Preparation of Finely Dispersed Nanographite. *Inorganic Materials*, 2011;47(6):597–602.
- [10] 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.
- [11] Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Lepnev L.S., Averyushkin A.S., Morozova E.A., Stavtsev A.Yu., Chernov A.A. The influence of ultrasonic cavitation on a plasma discharge in a liquid medium and the properties of nanoparticles formed in this process (Vliyanie ultrazvukovoi kavitatsii na plazmennyi razryad v zhidkoi srede i svoystva obrazuyushchihysya pri etom chastits). *Priory I tehnika eksperimenta*, 2016;(6):71–76 (in Russ.).
- [12] Bulychev N.A., Ioni Yu.V., Kazaryan M.A., Muraviev E.N., Dyakov Yu.A., Chen T.N. Plasma discharge under the influence of ultrasound and its possible applications (Plazmennyi razryad pod deistviem ultrazvuka I ego vozmozhnye primeneniya). *Proceedings of the Fifth International Conference on Clean and Renewable Sources of Energy*, Yerevan, 2014, p. 180 (in Russ.).
- [13] Bulychev N.A., Muraviev E.N., Chernov A.A., Kazaryan M.A. Plasma-chemical reactions in liquid media under the action of an acoustoplasmic discharge (Plazmohimicheskie reaktsii v zhidkih sredah pod deistviem akustoplazmennogo razryada). *Proceedings of the Academy of Engineering Sciences*, 2014;(1):14 (in Russ.).
- [14] Bulychev N.A., Kirichenko M.N., Averyushkin A.S., Kazaryan M.A. Hydrogen production in acoustoplasma discharge in a liquid (Poluchenie vodoroda v akustoplazmennom razryade v zhidkosti). *Optika atmosfery I okeana*, 2018;31(3):226–228 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

