УДК 533.9.07

ПЛАЗМЕННОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПАРАХ ВОДЫ

Битюрин В.А., Ефимов А.В., ГригоренкоА.В., Горячев С.В., Климов А.И., Чиннов В.Ф.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

Работа выполняется при поддержке РФФИ по гранту №10-08-00566.

АННОТАЦИЯ

Выполнены исследования характера и интенсивности протекания реакции окисления частиц алюминия микронного размера в парах воды при различных способах возбуждения гетерогенной среды в плазмохимических реакторах. Методами количественной спектроскопии, скоростной визуализации и масс-спектрометрии определены параметры гетерогенной плазмы, состав среды на выходе из реактора и оценена эффективность получения водорода при стационарном, импульсно-периодическом и комбинированном возбуждении среды.

ВВЕДЕНИЕ

Среди высокоэффективных и низкозатратных методов и технологий получения водорода из воды и водяного пара [1,2] заслуженное место завоевывает плазмохимическое окисление алюминия в водяных парах [3-5]. Привлекательность его состоит в значительном, на многие порядки величин, сокращении времени протекания реакций окисления металла, конечным итогом которых является образование двуокиси алюминия

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 + 2Q_R \qquad (1).$$

Представляется, что наряду с ускорением газофазных реакций происходит эффективное гетерофазное взаимодействие паров воды с развитой поверхностью разогретых частиц алюминия (в наших экспериментах – микронного размера).

При стехиометрическом количестве реагентов экзотермической реакции (1) при окислении 2 г-молей (54 г) алюминия образуется 3 г-моля (6 г) молекулярного водорода и, что самое существенное, выделяется около 830 кДж тепловой энергии, которая затрачивается на нагрев среды.

Оценка показывает, что при адиабатическом протекании процесса (1) и полном использовании испаренного алюминия цена получения одной молекулы водорода составляет около 1.5 эВ/молекулу. В работе [4] установлено, что скорость реакций окисления алюминия может быть увеличена в $10^3 - 10^6$ раз с помощью неравновесной плазмы оптимального состава, обеспечивающего энергетически наименее затратный разрыв химических связей. Целью проводимого исследования является создание и испытание импульсных и импульсно-периодических источников питания реактора, получение пространственно-временных характеристик плазмы и экспериментальная оценка энергетической цены получения водорода в каждом из исследованных методов возбуждения среды.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И СИСТЕМЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Общий вид лабораторного плазмохимического реактора (ПХР) представлен на рис.1. Поток рабочего газа поступает из баллона (9) через регулирующий клапан (10), расходомер (12) и завихрители в корпусе реактора (5) поступает в рабочую зону, заключенную в кварцевую трубку (3). Также часть газа из баллона (9) отбирается в смеситель (14), че-

© Битюрин В.А., Ефимов А.В., ГригоренкоА.В., Горячев С.В., Климов А.И., Чиннов В.Ф.

рез клапан (11) и расходомер (13) для распыления алюминиевого порошка. Водяной пар поступает в реактор из парогенератора (16). Выхлоп осуществляется через кварцевую трубку (4), расположенную в верхней части реактора.

Обзорные спектры регистрируются с помощью спектрометра AvaSpec 2048. Спектрометр MS 257 с матрицей на выходе обеспечивает регистрацию спектра излучения в выбранном интервале длин волн ($\Delta\lambda \approx 50$нм ; 300-400 нм - OH* и AlI; 650-750-H_α и ArI) с разрешением около 0.05 нм:

а) по высоте реактора (на входной щели проектируется вертикальное уменьшенное изображение ПО);

б) по радиусу плазменного образования на выбранной высоте (при использовании призмы Дове для поворота изображения на 90°);

Одновременно с этим высокоскоростная CCD-камера с подобранными узкополосными фильтрами на входе регистрирует свечение плазменного реактора в выделенном спектральном диапазоне, - и мы можем получить картину пространственного распределения основных излучателей исследуемой плазмы (после абелевского преобразования хордовых распределений). В опытах измерялась температура выхлопа реактора при помощи термопар с чувствительностью 4 мВ/К, подключаемых к термометру Center 306. Расход водорода измерялся датчиками расхода фирмы Honeywell AWM720P1.

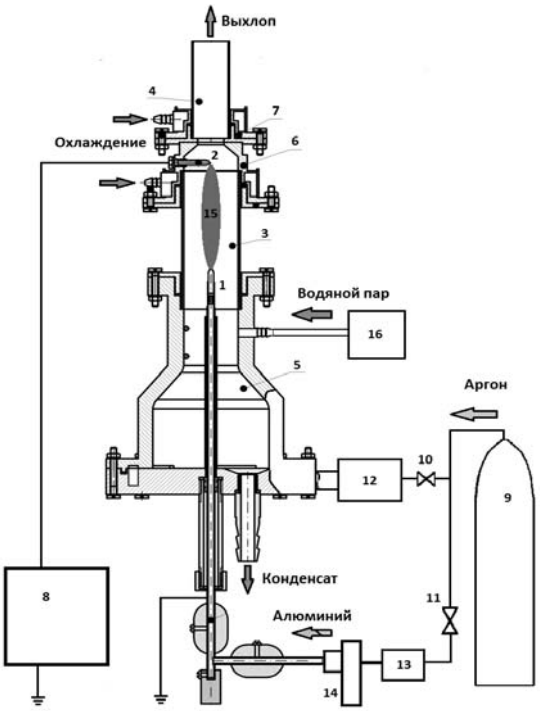

Рис.1 Принципиальная схема ПХР. 1,2 - электроды; 3,4-кварцевая трубка; 5-корпус реактора; 6,7-фланцы с охлаждением; 8-источник питания; 9-балон с аргоном, 10,11-регулирующие клапаны; 12, 13-расходомеры; 14 - смеситель для порошка алюминия; 15-плазменное образование; 16-парогенератор.

СПОСОБЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Исследуются свойства электрических разрядов и параметры плазмы атмосферного давления, исходный состав которой [Ar]:[H_2O]:[Al] варьируется в широких пределах

Режим № 1.

Стационарный разряд постоянного тока, $I_D \approx 2$ А, $U_D \approx 800$ В, $L_D \approx 100$ мм.

Вид плазменного образования в реакторе (рис.2) указывает на то, что в установившемся режиме горения дуги наблюдается яркое проводящее ядро электрического разряда с эффективным диаметром $d_0 \approx 0.6$ см, удельным электрическим энерговкладом $jE \approx 300-800$ Вт/см^3, и диффузная зона протекания плазмохимических реакций с участием алюминия и паров воды диаметром около 2.5 см. В этой зоне, по-

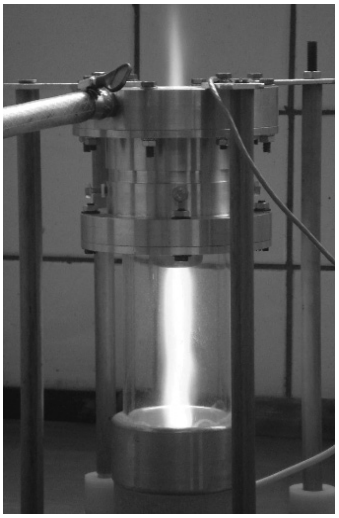

Рис.2 Разряд постоянного тока

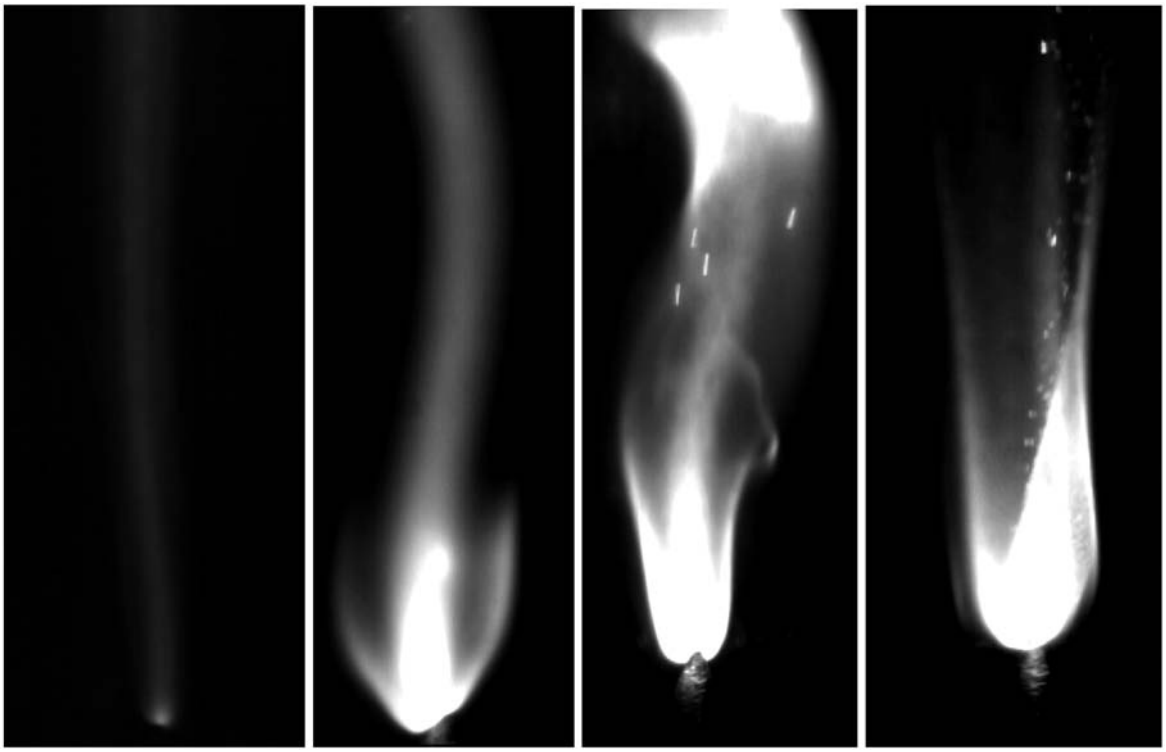

Рис.3 Эволюция разряда во время импульса

видимому, выделяется основная доля тепла в экзотермических реакциях горения (15 МДж/кГ Al)·M_{Al}≈300Вт.

Расшифровка регистрируемого обзорного спектра в широком диапазоне длин волн указывает на наличие следующих излучающих компонент:

Полоса (O-O) радикала OH* (переход $A^2\sum^+ \rightarrow X^2\Pi_i$) в области 306-320 нм;

Резонансный дублет Al I 3944, 3961 Å; Возбужденные атомы ArI, с энергией возбуждения от 13.1 до 14.8 эВ; Линии атомарного водорода H_α , H_β и H_γ;

Излучение окисла AlO (полоса $B^2\sum^+ \rightarrow X^2\sum^+$, переходы 1-0, 0-0 и 0-1) ;

Слабое непрерывное излучение (континуум), с возрастающей с длиной волны интенсивностью и простирающееся от 300 до 800 нм.

Температура приосевой области разряда устанавливалась из картины распределения возбужденных атомов ArI, HI и MoI по энергиям возбуждения верхних уровней наблюдаемых оптических переходов результат определения: T_e = 6500±500 К. Наблюдаемые молекулярные спектры радикала OH и оксида алюминия AlO позволяют определить вращательную и колебательную температуру плазмы. Экспериментальные спектры сравнивались с модельным программно рассчитанным спектром; определенное в результате значение температур составило $T_r = T_v$ = 3200±200 К.

При этом способе возбуждения выход водорода достигал 10 объемных процентов от суммарного объема газовой смеси.

Режим № 2.

Источник питания позволял создавать импульсы тока до 50 А и напряжения до 5 кВ. В данном режиме наблюдалось такое развитие плазмохимических процессов:

- на первом этапе реакции происходит диссоциация молекул воды и частичное ее испарение; затем возбужденные атомы водорода разрушают оксидную пленку на поверхности частиц алюминия размером 50-100 мкм; во время интенсивного импульсного разряда происходит испарение частиц;
- на очищенной поверхности алюминиевых частиц и в плазменном объеме реактора протекают процессы оксидирования алюминия в парах воды.

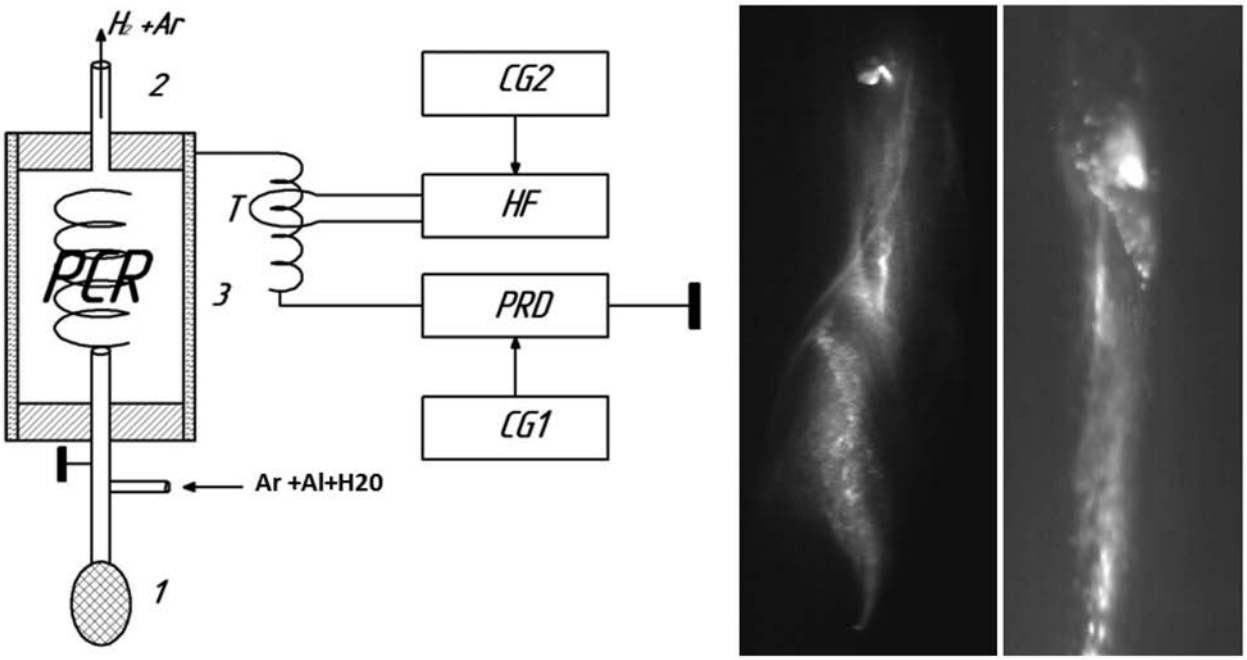

Рис.4 Схема комбинированного питания ПХР и вид структуры разряда

Значительный перегрев электронов при наложении сильноточного импульса вызывает затраты на диссоциацию водорода и других молекулярных составляющих (AlO, OH, O_2 и др.), и с точки зрения образования молекулярного водорода метод оказался не очень эффективным.

Режим № 3.

С помощью импульсно-периодического источника питания в реакторе создавался комбинированный разряд, который представлял собой суперпозицию высоковольтного ВЧ разряда и токовых импульсов заданной частоты следования и скважности.

На рис.4 приведена принципиальная электрическая схема устройства источника питания реактора. В серии экспериментов подбирался наиболее стабильный и энергетически эффективный режим работы источника питания. Особое внимание было уделено протеканию процесса окисления на поверхности частиц, еще не нагретых до температуры кипения алюминия. Как показывают оценки, в этом случае энергетические затраты на нагрев алюминия и водяного пара могут быть полностью скомпенсированы тепловым эффектом реакции (2).

На приводимых кадрах отчетливо видна зона диффузного зелено-голубого свечения AlO, которая окружена потоком пылевых частиц, скорость движения которых выше скорости движения плазмы. Особенно интересным было наблюдаемое на верхнем электроде осаждение частиц окисляемого алюминия. Частицы имеют развитую, «чешуйчатую» поверхность и, по-видимому, несут в себе большой положительный заряд (левый кадр на рис.4).

В квазистационарных условиях, когда частота электромагнитного поля и частота следования возбуждающих импульсов много меньше частоты неупругих взаимодействий: например, $\nu_2 = k_2[H_2O] \approx 10^{-10}\cdot 10^{18}$ $c^{-1} = 10^8$ c^{-1}) равновесие в реакции

Al + H2O ⇔ Al O + H2 (2).

смещается влево при повышении температуры (замедление «наработки» радикалов (AlO)*), и наоборот.

При переходе на большую частоту следования импульсов и сохранении уровня средней вкладываемой в плазму мощности наблюдается уменьшение отношения I_{AlI}/I_{AlO} . Спектры излучения на рис.5 иллюстрируют эти изменения.

Определенная по относительной интенсивности электронно-колебательных полос молекулы AlO колебательная температура составляет около 3000 К, что является оптимальным для протекания реакций типа (2). Характерно, что интенсивность континуума, который мы интерпретируем как результат свечения нагретых разрядом частиц алюминия, возраста-

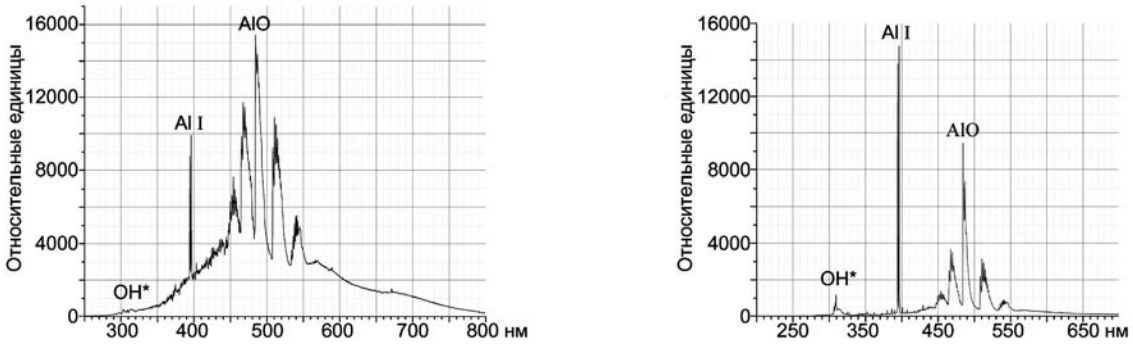

Рис.5 Спектр излучения плазмы: режим №3, 1 кГц, $\tau_{имп}$=0.5 мс, $P_{эл}$=300 Вт (а - слева); 1 кГц, $\tau_{имп}$=0.7 мс, $P_{эл}$=380 Вт (б - справа).

ет при уменьшении относительной интенсивности линий AlI: при меньшей электронной температуре (меньшем удельном энерговкладе) возрастает наработка AlO на поверхности частиц алюминия (рис.5а). При больших энерговкладах частицы алюминия испаряются (интенсивность континуума слабеет), и уменьшается «выход» AlO (рис.5б).

В наиболее эффективных режимах работы реактора цена образования молекулы водорода с учетом затрат на образование паров воды составила около 3 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электролиз. Физическая энциклопедия. Изд. БРЭ, 1998, т.5, с. 535.
2. Мэйер С. Патенты США № 4.936.961, №4.826.581, №4.798.661.
3. Grant A.Risha, Ying Huang et al. Combustion of Aluminium Particles with Steam and Liquid Water. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting, January 2006, Reno, Nevada, USA.
4. Il’in A.P., Tolbanova L.O., "Products of Combustion of Mixtures of Aluminium and Tungsten Nanopowders in Air" // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2007, 43 (4), 423 - 428
5. Klimov A.I., Bitiurin V.A. Plasma assisted combustion of heterogeneous fuel in high speed airflow. FV; Paper AIAA, 2009.