

КИНЕТИКА ПИРОЛИЗА И ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА*

В. А. Савельева¹, Н. С. Титова², А. М. Старик³

Аннотация: На основе детальной кинетической модели окисления сероводорода (H_2S) проведен анализ возможности получения водорода при пиролизе и частичном окислении H_2S . Показано, что при пиролизе H_2S в проточном реакторе конечной длины реализуется весьма небольшой выход H_2 , а степень конверсии H_2S даже при начальной температуре смеси $T_0 = 1400$ К составляет лишь 13%. Небольшая добавка воздуха к H_2S приводит к тому, что процесс идет с выделением энергии и конверсия H_2S протекает быстрее. При этом в несколько раз может быть увеличен как абсолютный, так и относительный выход H_2 . Установлено, что для каждой начальной температуры смеси H_2S –воздух, T_0 , существует оптимальное значение коэффициента избытка топлива ϕ , обеспечивающее максимальный выход H_2 . Процесс частичного окисления при больших значениях ϕ и низких T_0 имеет существенно неравновесный характер, в результате чего концентрация H_2 на выходе из реактора конечной длины может быть выше своего равновесного значения. Определены причины достижения сверхравновесной концентрации H_2 на выходе из проточного реактора.

Ключевые слова: получение водорода; сероводород; пиролиз; частичное окисление; кинетический механизм; моделирование

Литература

1. Sulphur mechanism extension to the Leeds methane mechanism. — Leeds University, May 2002. <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>.
2. Cerru F. G., Kronenburg A., Lindstedt R. P. Systematically reduced chemical mechanisms for sulphur oxidation and pyrolysis // *Combust. Flame*, 2006. Vol. 146. P. 437–455.
3. Zhou C., Sendt K., Haynes B. S. Experimental and kinetic modelling study of H_2S oxidation // *Proc. Combust. Inst.*, 2013. Vol. 34. No. 1. P. 625–632.
4. Palma V., Vaiano V., Barba D., et al. H_2 production by thermal decomposition of H_2S in the presence of oxygen // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015. Vol. 40. P. 106–113.
5. Cong T. Yu., Raj A., Chanaphet J., Mohammed S., Ibrahim S., Shoaibi A. A. A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H_2S) thermolysis and oxidation // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016. Vol. 41. P. 6662–6675.
6. Starik A. M., Savelyeva V. A., Sharipov A. S., Titova N. S. Enhancement of hydrogen sulfide oxidation via excitation of oxygen molecules to the singlet delta state // *Combust. Flame*, 2016. Vol. 170. P. 124–134.
7. Frenklach M., Lee J. H., White J. N., Gardiner W. C., Jr. Oxidation of hydrogen sulfide // *Combust. Flame*, 1981. Vol. 41. P. 1–16.
8. Chamberlin D. S., Clarke D. R. Flame speed of hydrogen sulfide // *Ind. Eng. Chem.*, 1928. Vol. 20. P. 1016–1019.
9. Cohen L. // *Fuel*, 1955. Vol. 34. P. S119–S122. (Цит. по: Bongartz D., Ghoniem A. F. Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane // *Combust. Flame*, 2015. Vol. 162. P. 544–553.)
10. Gibbs G. J., Calcote H. F. Effect of molecular structure on burning velocity // *J. Chem. Eng. Data*, 1959. Vol. 4. No. 3. P. 226–237.
11. Karan K., Mehrotra A. K., Behie L. A. On reaction kinetics for the thermal decomposition of hydrogen sulfide // *AIChE J.*, 1999. Vol. 45. P. 383–389.
12. Hawboldt K. A., Monnery W. D., Syrczek W. Y. New experimental data and kinetic rate expression for H_2S pyrolysis and reassociation // *Chem. Eng. Sci.*, 2000. Vol. 55. No. 3. P. 957–966.
13. Binoist M., Monnet F., Clark P. D., et al. Kinetic study of the pyrolysis of H_2S // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. Vol. 42. P. 3943–3951.
14. Sendt K., Jazbec M., Haynes B. S. Chemical kinetic modeling of the H/S system: H_2S thermolysis and H_2 sulfidation // *Proc. Combust. Inst.*, 2002. Vol. 29. P. 2439–2446.
15. Abian M., Cebrian M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. U. CS_2 and COS conversion under different combustion conditions // *Combust. Flame*, 2015. Vol. 162. P. 2119–2127.
16. Mathieu O., Mulvihill C., Petersen E. L. Shock-tube water time-histories and ignition delay time measurements for H_2S near atmospheric pressure // *Proc. Combust. Inst.*, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.027>.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-06111) и гранта Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-7018.2016.8).

¹ ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», savelyeva@ciam.ru

² ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», titova@ciam.ru

³ ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», star@ciam.ru

17. *Levy A., Merryman E. L.* The microstructure of hydrogen sulphide flames // *Combust. Flame*, 1965. Vol. 9. No. 3. P. 229–240.

Поступила в редакцию 10.01.17