

УДК 661.961.1

В.Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук, ИПМаш НАНУ,
Н.Н. ЗИПУННИКОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Б.А. ТРОШЕНЬКИН, докт. техн. наук, ИПМаш НАНУ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ

Досліджено хімічну активність ряду залізозкремнійалюмінієвих та алюмінієвих сплавів при взаємодії із розчинами лугу. Розглянуто сплави на основі алюмінію і кремнію з добавками кальцію та барію. Розроблено процес призначений для виробництва водню з води в автономних об'єктах. Запропонована модель процесу враховує термодинамічні та кінетичні характеристики системи

Исследована химическая активность ряда железокремнийалюминиевых и алюминиевых сплавов при взаимодействии с растворами щелочей. Рассмотрены сплавы на основе алюминия и кремния с добавками кальция и бария. Разработан процесс производства водорода из воды в автономных объектах. Предложенная модель процесса учитывает термодинамические и кинетические характеристики системы

Chemical activity of series of ferro-silicic-aluminium and aluminium alloys is investigated at interaction with alkaline solutions. Alloys on the basis of aluminium and silicium with additives of barium and calcium are considered also. Developed process is intended for production of hydrogen from water at autonomous objects. The model of the process takes into account the thermodynamic and kinetic characteristics of the system are offered

Постановка и актуальность проблемы. Производство водорода в автономных условиях получило наиболее широкое распространение в системе гидрометеослужбы и аэростатных организаций. Вполне возможно, что применяемая в настоящее время технология является прообразом тех многотоннажных производств водорода, которые в недалеком будущем, по мере увеличения стоимости углеводородов, займут свое достойное место в промышленности высокоразвитых стран. Известно, что для автономных потребителей наиболее экономичным является силиколевый способ производства водорода, основанный на способности ряда сплавов вытеснять водород из воды. На метеостанциях применяют выпускаемый промышленностью сплав ФС 75 (масс. доля, % : Si – 75, Fe – 25). Водород получают в стандартных баллонных газогенераторах АВГ-45 (объем баллона 45 л). Норма закладки реагентов составляет: едкий натр – 0,8 кг; сплав – 1,25 кг; вода – 6 л. Объем получаемого водорода - 1,5 м³. Давление, развиваемое в аппарате 8,0 МПа [1].

Изложение основного материала исследований. Нами проведены исследования по совершенствованию данного способа производства водорода [2]. Результаты анализа сплава ФС 75 показали, что железо в кремниевых сплавах в свободном состоянии не встречается, а только в виде соединений – Fe_3Si , Fe_2Si , FeSi_2 . Наиболее прочным среди них является дисилицид железа, обнаруживаемый в продуктах реакции. В связи с этим при температурах ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ не достигается 100 % использование сплава. Одновременно было установлено, что размеры частиц сплава должны находиться в пределах $0,5\text{...}1\text{ мм}$. При проведении процесса в оптимальных условиях обводненность твердых продуктов реакции находится в пределах $8\text{...}8,5\text{ \%}$ [3]. В холодное время для нормального развития реакции добавляют алюминиевый порошок. Добавка алюминия к реакционной смеси не обеспечивает достаточно надежную безопасность процесса. Алюминий бурно взаимодействует со щелочью, что зачастую приводит к выбросам пульпы из реактора в момент его герметизации. Процесс проходит гораздо спокойнее, если алюминий входит непосредственно в состав сплава. Поэтому основное усилие было направлено на разработку оптимального состава сплава ферросиликоалюминия (ФСА). Сплавы ФСА более активно взаимодействуют с раствором щелочи чем ФС 75, но при этом требуют повышенного расхода воды и щелочи. Данное обстоятельство объясняется тем, что твердые продукты реакции алюминия интенсивно поглощают воду. В гидроксиде алюминия сосредотачивается более 20 \% воды от его массы [4 – 6].

Для интенсификации процесса сплав ФСА был подвергнут сверхбыстрой закалке (спинингованию), это позволило поднять величины скорости реакции на $30\text{...}40\text{ \%}$ [7]. Данное обстоятельство говорит о возможности сокращения объема аппарата. Сплавы ФСА, полученные из неорганической части угля, имеют более высокую скорость взаимодействия с водой, чем ФСА, сплавляемые из индивидуальных компонентов [8]. К тому же, первые значительно дешевле последних. Проблема расширения круга сплавов, используемых для производства водорода из воды, по-прежнему остается крайне важной. До недавнего времени были отработаны режимы получения водорода из воды с применением сплавов систем $\text{Fe} - \text{Si} - \text{Al}$, $\text{Fe} - \text{Si}$, $\text{Al} - \text{Si} - \text{Ni}$, $\text{Al} - \text{Si} - \text{Cu} - \text{Zn} - \text{Mg}$. Кроме того, определена химическая

активность алюминиевых сплавов марок АПВ и САС-1, а также чистого кремния [9, 10]. Ферросплавные производства продолжают осваивать новые типы ферросплавов и, в частности, с добавками щелочноземельных металлов, например, таких как кальций, стронций и барий. Проверена возможность применения этих сплавов в производстве водорода. Выявленные закономерности процессов подтвердили высокую эффективность вновь разработанных сплавов [11].

На данный момент появилась необходимость в обобщении результатов ранее проведенных исследований с целью установления оптимальных концентрационных пределов алюминия в составе ФСА, а также объяснении причин изменения режимов реакций, наблюдаемых при использовании сплавов со щелочноземельными металлами.

Кроме того, необходимо подвести итог в разработке различных моделей изучаемого процесса. Для достижения поставленных целей проведен углубленный анализ экспериментальных данных, частично представленный в работе [11]. Была изучена активность сплавов следующего химического состава (массовая доля, %): ФС 90 (Si-92, Fe-4, Al-3, Ca-1); ФС 90 Ba4 (Si-88.6, Fe-5.9, Ba-4.0, Ca-1.5); ФС 75 Ba1 (Si-78.4, Fe-19.3, Al-1.3, Ba-1.0); ФСА 4 (Fe-5.8, Si-90.4, Al-3.8); ФСА 15 (Fe-7, Si-78, Al-15); ФСА 30 (Fe-10.3, Si-59.9, Al-29.8); ФСА 32 (Fe-5.5, Si-62.3, Al-32.2); А-98КаМг (Al-98.4, Ca-0.8, Mg-0.8); АВ - 86 (алюминий вторичный) (Si-5.0, Al-84, Cu-4.0, Sn-0.2, Mg-3.0, Zn-3.5, Pb-0.3). Дисперсный состав сплава А-98КаМг составляет 0,1 мм, остальных - 0,63...1 мм.

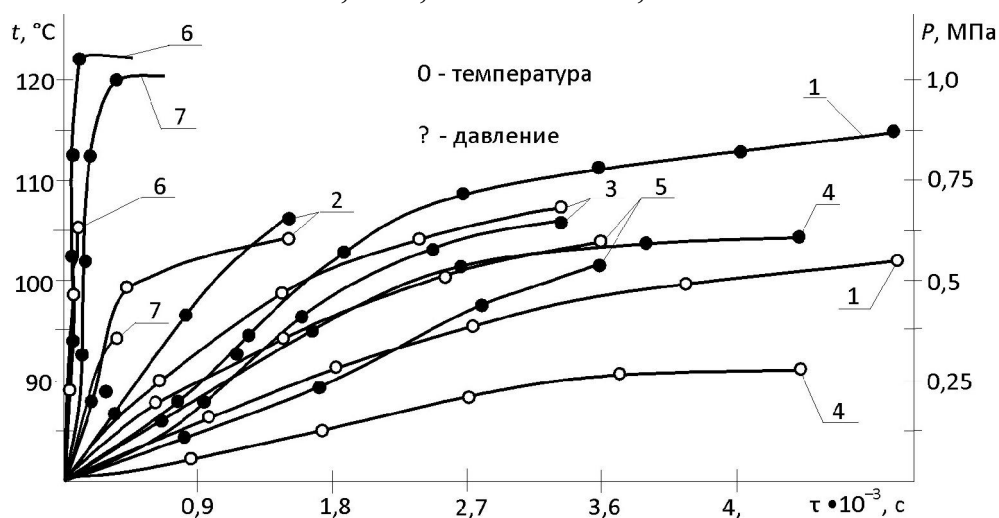


Рис. 1. Характер изменения давления и температуры в реакторе при взаимодействии сплавов с раствором щелочи (NaOH 13,3%), начальная температура $t_{нач} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 1 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$; 1 - ФС 90, 2 - ФС 75 Ba1, 3 - ФСА 4, 4 - ФСА 30, 5 - ФСА 32, 6 - А-98 КаМг, 7 - АВ 86

Методика проведения опытов изложена в работе [11]. Опыты проведены в кинетическом реакторе объемом $V_p = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Результаты опытов представлены на рисунках 1–3.

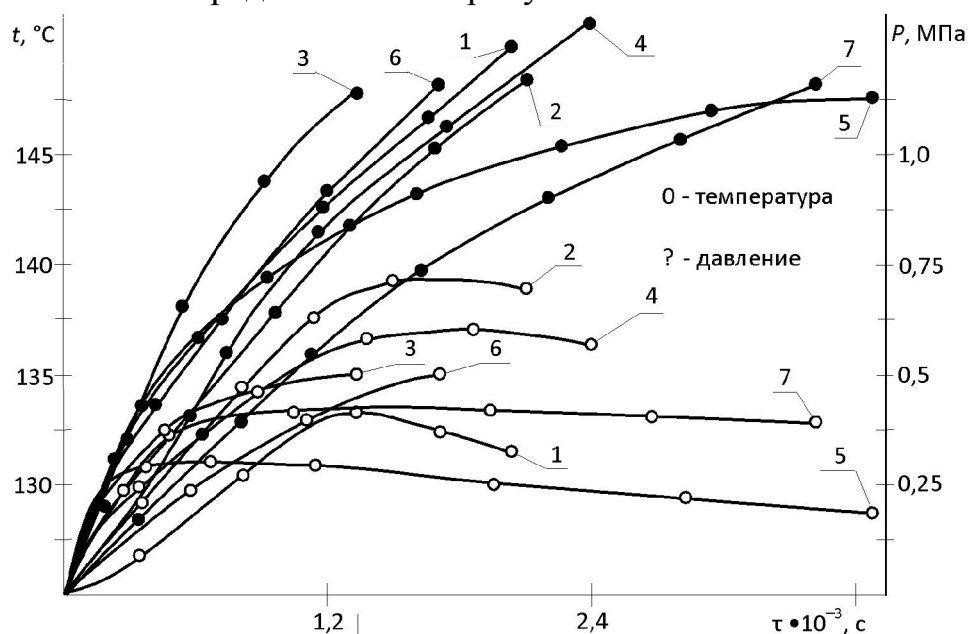


Рис. 2. Характер изменения давления и температуры в реакторе при взаимодействии сплавов с $\text{NaOH } 13,3\%$, $t_{\text{нач}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; 1 - ФС 90, 2 - ФС 90 Ба4, 3 - ФС 75 Ба1, 4 - ФСА 4, 5 - ФСА 15, 6 - ФСА 30, 7 - ФСА 32

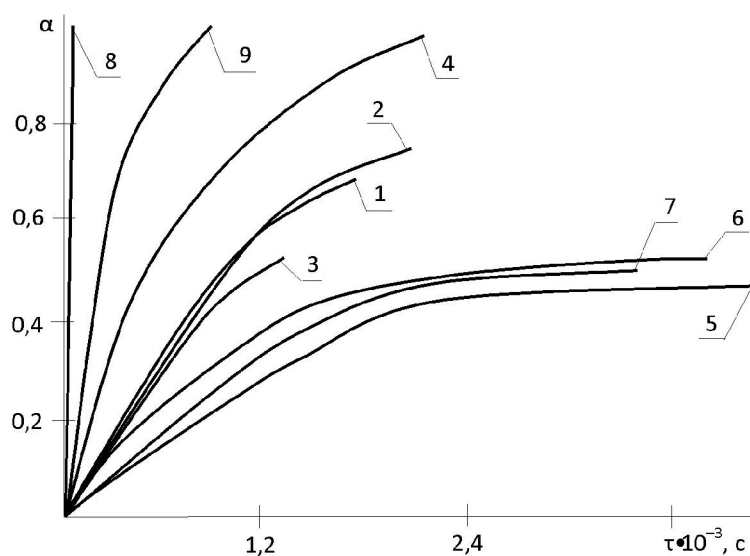


Рис. 3 Зависимость полноты реакции от времени τ при 10 %-ой концентрации щелочи и начальной температуре $t_{\text{нач}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ для сплавов: 1 - ФС 90, 2 - ФС 90 Ба4, 3 - ФС 75 Ба1, 4 - ФСА 4, 5 - ФСА 15, 6 - ФСА 30, 7 - ФСА 32, 8 - А-98 КаМг, 9 - АВ 86

Сравнение данных показывает, что с повышением температуры от 90 до 130 $^\circ\text{C}$ полнота реакции (α) возрастает для большинства сплавов в 1,5...2 раза и одновременно значительно увеличивается скорость реакции. Дело в том, что железо, кальций, барий и другие примеси образуют с

кремнием достаточно прочные соединения, среди них наиболее устойчивы дисилициды этих металлов. С повышением температуры дисилициды удается разрушить. При взаимодействии с водой на поверхности сплавов возникает слой гидроксидов алюминия, кальция и бария, что замедляет процесс [12, 13]. Это явление удается устранить за счет увеличения температуры среды в аппарате. Кроме того, поскольку гидроксиды кальция и бария являются сильными основаниями, то становится возможным снижение расхода едкого натра примерно на 15 %.

Алюмокремниевые сплавы взаимодействуют со щелочью, как правило, мгновенно. Однако, с некоторого момента образующийся оксид начинает интенсивно поглощать воду, преобразуясь в гидроксид и реакция постепенно затухает. Поэтому рассматриваемые сплавы требуют повышенного расхода воды [11]. Исходя из этого, целесообразно ограничить максимальное содержание алюминия в сплаве на уровне 25 - 30 %. Методика обработки экспериментальных данных изложена в работе [4]. Скорость выделения водорода определяют по уравнениям

$$W = \Delta V / (m \cdot \Delta \tau)$$

или

$$W = \Delta V / (f_{\text{уд}} \cdot \Delta \tau)$$

где ΔV - приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода, м³; m - масса сплава, кг; $\Delta \tau$ - время, с; $f_{\text{уд}}$ - удельная площадь поверхности порошка сплава, м².

Обобщение опытных данных проведено по уравнению Гиббса-Фольмера [5, 14]

$$W = L \cdot A,$$

где L - феноменологический коэффициент, определяемый экспериментально, м³/(м²·с·кДж), A - сродство химической реакции или термодинамический потенциал, Дж/моль.

$$A = \sum v_i \cdot \mu_i,$$

где v_i - стехиометрический коэффициент i -го компонента; μ_i - химический потенциал i -го компонента, Дж/кг.

Экспериментальное значение коэффициента L неизбежно включает в себя как сопротивление химической реакции, так и сопротивление

диффузии – табл. 1.

Таблица 1.

Термодинамические и кинетические данные реакций взаимодействия различных сплавов с водой и водным раствором щелочи, $t_{\text{нач}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$

Тип сплава	Удельная энергия Гиббса, $-\Delta G$, кДж/кг	Максимальная скорость выделения водорода		Коэффициент $-L \cdot 10^8$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кДж})$
		$W \cdot 10^3$, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$	$W \cdot 10^5$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
ФС 90	17453,7	0,75	10,96*	0,6279
ФС 90	17453,7	2,4	17,32**	0,9929
ФС 90 Ba4	16141,2	0,68	11,5*	0,7124
ФС 90 Ba4	16141,2	0,7	12,8**	0,793
ФС 75 Ba1	10115,9	0,86	5,83*	0,5768
ФС 75 Ba1	10115,9	0,95	7,78**	0,7691
ФСА 4	13070,4	1,5	5,04**	0,3856
ФСА 15	13978,5	0,33	7,1**	0,509
ФСА 30	13156,3	2,1	6,53*	0,4969
ФСА 30	13156,3	3,72	6,58**	0,5009
ФСА 32	14274,3	0,53	4,45**	0,3117
A98KaMg	18597,8	13,5	33,47*	1,8
AB 86	15960,2	2,7	5,37*	0,336

*) – 10 % NaOH; **) – 20 % NaOH.

Как видно из рисунков 1, 2 рост температуры резко повышает скорость реакции. Однако, согласно уравнению Гиббса-Фольмера, повышение температуры сопровождается уменьшением химического потенциала, что должно снизить интенсивность процесса. Кажущееся противоречие устраняется, если принять во внимание, что коэффициент L учитывает как сопротивление передаче энергии и массы вещества самой химической реакции, так и сопротивление возникающего гидроксидного слоя. Известно, что сопротивление химической реакции алюминия с водой незначительно. Так, на воздухе при комнатной температуре на поверхности алюминия и его сплавов образуется пленка оксидов в течение 10^{-4} с. Следовательно, основное препятствие теплообмену создает оксидный слой. Согласно правилу Пиллинга и Бэдворса, отслоение образующейся пленки зависит от отношения объема оксида к объему сплава [10]. Варьируя это соотношение путем изменения состава и технологии изготовления сплавов, достигают интенсификации процесса отслоения. Повышение температуры также способствует разрушению оксидного слоя.

Говоря об общих принципах построения теоретической модели процесса, можно отметить, что для формального описания скорости реакции, т.е. зависимости α от τ приемлемо уравнение Ерофеева [15, 16]. Как нами показано выше, в точках перегиба S – образных кривых, графически изображающих зависимость $\alpha - \tau$, возможно применение уравнения Гиббса-Фольмера. Это уравнение имеет термодинамический характер. Вместе с тем, практически невозможно учесть все особенности процесса одним кинетическим коэффициентом L . По-видимому, его следует представить зависящим от нескольких стадий процесса также как это делают с коэффициентом теплопередачи. Достаточно принять во внимание сопротивления на трех пространственных участках системы. На первом участке, непосредственно в поверхностном слое сплава, где идет реакция, сопротивление определяется химической стадией процесса. Далее, на втором участке, образующийся оксидный или гидроксидный слой оказывает диффузионное сопротивление. И наконец, взаимодействие каждой частицы сплава с внешней средой определяется той гидродинамической обстановкой, что складывается в аппарате.

Уравнение $L = f(Re)$, установленное ранее [2], как раз и показывает значительную зависимость скорости выделения водорода от скорости циркуляции потока и плотности сплавов.

Выводы. Исследована кинетика выделения водорода в реакциях взаимодействия сплавов с водой. Для этой цели варьировались составы более двадцати сплавов на основе железа, алюминия и кремния с добавками щелочноземельных металлов.

Установлено, что количество алюминия в сплаве, при получении водорода в баллонных реакторах, не должно превышать 25...30 %. При наличии щелочноземельных металлов расход щелочи, загружаемой в баллонный реактор высокого давления, может быть снижен на 10-15 %. При производстве водорода в реакторах, работающих при атмосферном давлении и температуре до 100 °С, присутствие щелочноземельных металлов в сплаве нежелательно.

Представление опытных данных в виде уравнений Ерофеева и Гиббса-Фольмера подтвердило необходимость дальнейшего совершенствования модели процесса, заключающегося в расшифровке сопротивлений отдельных стадий реакции.

Список литературы:

1. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов для хранения водорода. М.: Гидрометеиздат, 1978. - 32 с.
2. Зипунников Н. Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе/Н. Н. Зипунников, В. Б. Трошенькин/ Новые решения в современных технологиях: Сб. науч. тр.: НТУ "ХПИ". - Харьков, № 8. - 2009. - С. 22 - 27.
3. Варшавский И. Л. Опыт эксплуатации реактора периодического действия для получения водорода из воды с помощью ферросилиция/ В. Л. Варшавский, Б. А. Трошенькин, В. В. Редько//Пробл. Машиностроения, 1980. - Вып. 11. - С. 106 - 111.
4. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. - Киев: Наукова думка, 1985. - 174 с.
5. Трошенькин Б. А. Теплообмен при выделении водорода в реакциях алюминиевых сплавов с водой//Тепломассообмен. ММФ-92. XI Минский международный форум. т. III Тепломассообмен в химически реагирующих системах. - Минск: ИТМО АНБ, 1992. - С. 89 - 92.
6. Трошенькин В. Б. Теплообмен сплавов с водой при производстве водорода в баллонных реакторах /В. Б. Трошенькин, Г. А. Ткач, Б. А. Трошенькин // Тепломассообмен. ММФ-96. III Минский международный форум. т. XI Тепломассообмен в химико-технологических устройствах. - Минск: ИТМО АНБ, 1996. - С. 237 - 240.
7. Трошенькин Б. А. Тепломассообмен при выделении водорода в реакциях аморфно- кристаллических сплавов с водой/ Б. А. Трошенькин, В. Б. Трошенькин// ИФЖ. - 1996. - 69. - № 6. - С. 1006 - 1008.
8. Трошенькин В. Б. Влияние температуры на скорость вытеснения водорода из воды сплавами кремния и алюминия// Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Тр. междунар. науч.-техн. конф.: В 5-ти частях. - Харьков: Харьк. Гос. политех. университет, 1997. - ч. 4. - С. 430-432.
9. Трошенькин В. Б. Исследование процесса получения водорода в газогенераторе АВГ-45/Тепломассообмен в технологических процессах и устройствах: Тез. докл. и сообщ. V Минск. междунар. форум по тепломассообмену. - ИТМО НАН Беларуси. - Минск, 2004, - т. 2. - С. 451-452. (Режим доступа - <http://www.itmo.by/forum/mif5/S10/10-27.pdf>).
10. Трошенькин Б. А. Возобновляемая энергия. В 2-х частях. Ч. 2. Термодинамика литосферы. Геотермические электростанции. - Х.: Изд-во "Форт", 2004. - 156 с.
11. Зипунников Н. Н. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / Н. Н. Зипунников, В. Б. Трошенькин / Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний ж-л. - Харків: НТУ „ХПІ”, 2008. - № 3. - С. 51 - 55.
12. Основы металлургии. В 5-ти т. т. III. Легкие металлы. - М.: Металлургиздат, 1962. - 520 с.
13. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. - М.: Изд-во «Металлургия», 1967. - 186 с.
14. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. - М.: Наука, 1986. - 208 с.
15. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ / Б. В. Ерофеев//Докл. АН УССР, 1946. - 12. - № 6. - С. 515-518.
16. Лепинь Л. К. О взаимодействии алюминия с водой / Л. К. Лепинь, Л. Тетере, А. Шмидт//Докл. АН СССР. - 88. - № 5. - С. 871 - 874.