

УДК 661.961.1

В. Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук

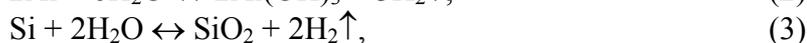
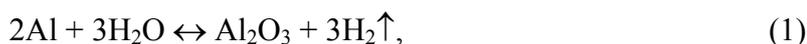
Институт проблем машиностроения НАН Украины, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА С ВОДОЙ

Розглядаючи термодинаміку хімічних процесів дослідники використовують застарілі дані. В статті уточнюються величини констант рівноваги реакцій взаємодії алюмінію, кремнію та заліза з водою та водяною парою при отриманні водню. Узагальнення дослідних даних проведено на основі рівняння Гіббса-Фольмера.

В связи с внедрением электрохимических генераторов тока в теплоэнергетику появилась необходимость в разработке методов производства чистого водорода. Одним из таких методов является получение водорода из воды с использованием сплавов.

В настоящей работе на основе табулированных значений величин [1] рассчитаны изменения энергии Гиббса с ростом температуры во время реакций взаимодействия алюминия, кремния и железа с водой и водяным паром. Ранее исследована термодинамика следующих реакций [2-4]



Автори указанной выше литературы, отдавая дань традиции, используют соотношение

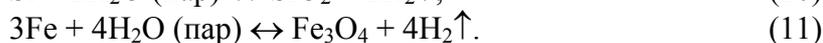
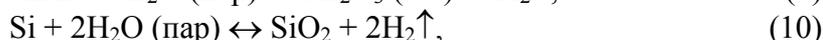
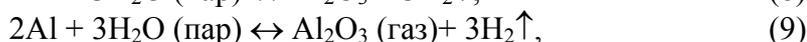
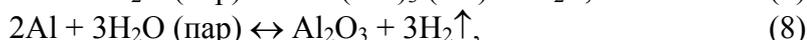
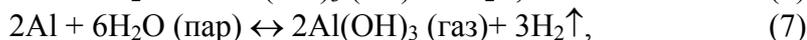
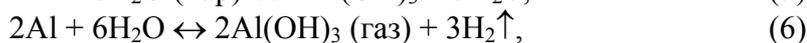
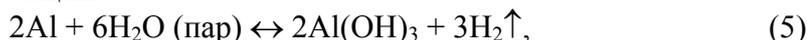
$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^\circ(T) dT,$$

где C_P – теплоемкость при $P = \text{const}$.

Наличие в современной литературе [1] табулированных значений $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ или $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ позволяет упростить расчет изменения энтальпии реакции

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r [H^\circ(T_2) - H^\circ(T_1)].$$

Тем не менее, в работах [2-4] влияние температуры учитывается по устаревшей методике Шварцмана - Темкина. В литературе не обнаружены данные по расчету равновесных характеристик реакций



Равновесная термодинамика не учитывает фактор времени и характер переходных процессов, хотя и накладывает определенные ограничения на кинетику процесса. Так, выполнение стехиометрических соотношений между реагентами и продуктами реакции означает, что для каждой реакции имеется одно и только одно независимое кинетическое уравнение. Между константой равновесия и константами скорости прямой и обратной реакции существует взаимосвязь, позволяющая по двум величинам найти третью [5]. Так, согласно Вант-Гоффу уравнение изотермы реакции, связывающее величину константы равновесия с изменением термодинамического потенциала, имеет вид

$$K = e^{-\left(\Delta G^{\circ}/RT\right)}, \quad (12)$$

где ΔG – изменения энергии Гиббса; R – газовая постоянная; T – температура.

С другой стороны, согласно закону действующих масс, константа равновесия реакций (1) – (11) определяется из выражения

$$K = \frac{P_{H_2}^{v_i}}{P_{H_2O}^{v_j}}, \quad (13)$$

где P – давление газа;

v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты компонентов.

Рассчитав константу равновесия по выражению (12), и зная давление водорода в реакторе можно определить упругость водяного пара. Тем самым производят оценку чистоты получаемого водорода. Полноту реакции α или степень разложения вещества, находят с помощью константы равновесия по известным методикам [6]. Результаты расчетов представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Осредненные величины изменения энергии Гиббса отражены на рисунке 2. Стехиометрические соотношения веществ устанавливались после оценки состава продуктов реакции. В табл. 1 даны изменения термодинамических величин, рассчитанные на формульное превращение веществ, выраженных в молях.

Для сравнения активности чистых элементов и сплавов при взаимодействии с водой в первом приближении опытные данные были представлены в виде уравнения Гиббса-Фольмера

$$W = d\alpha / dt = LA, \quad (14)$$

где τ – время;

L – феноменологический коэффициент, определяемый экспериментально;

A – сродство химической реакции или термодинамический потенциал.

Изменение энергии Гиббса в этом случае отнесено к одному кг активного компонента. Полученные результаты опубликованы в работе [7].

При взаимодействии алюминия или его оксида с влажной атмосферой образуется ряд продуктов: гидраргиллит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, бёмит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8-11].

С ростом температуры продукты претерпевают ряд изменений. Так, гидраргиллит при нагреве до $200\div 250$ °С переходит в бёмит. Байерит при $200\div 300$ °С – в бёмит. Бёмит при $300\div 450$ °С превращается в η - или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, диаспор при $450\div 500$ °С – в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9-12].

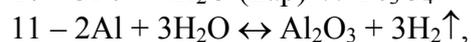
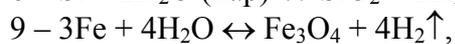
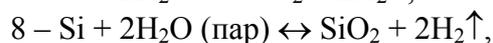
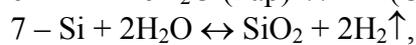
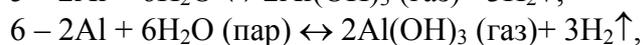
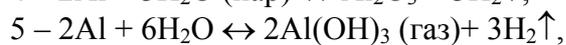
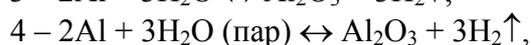
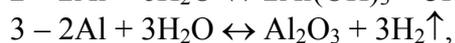
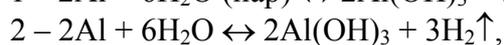
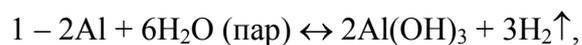
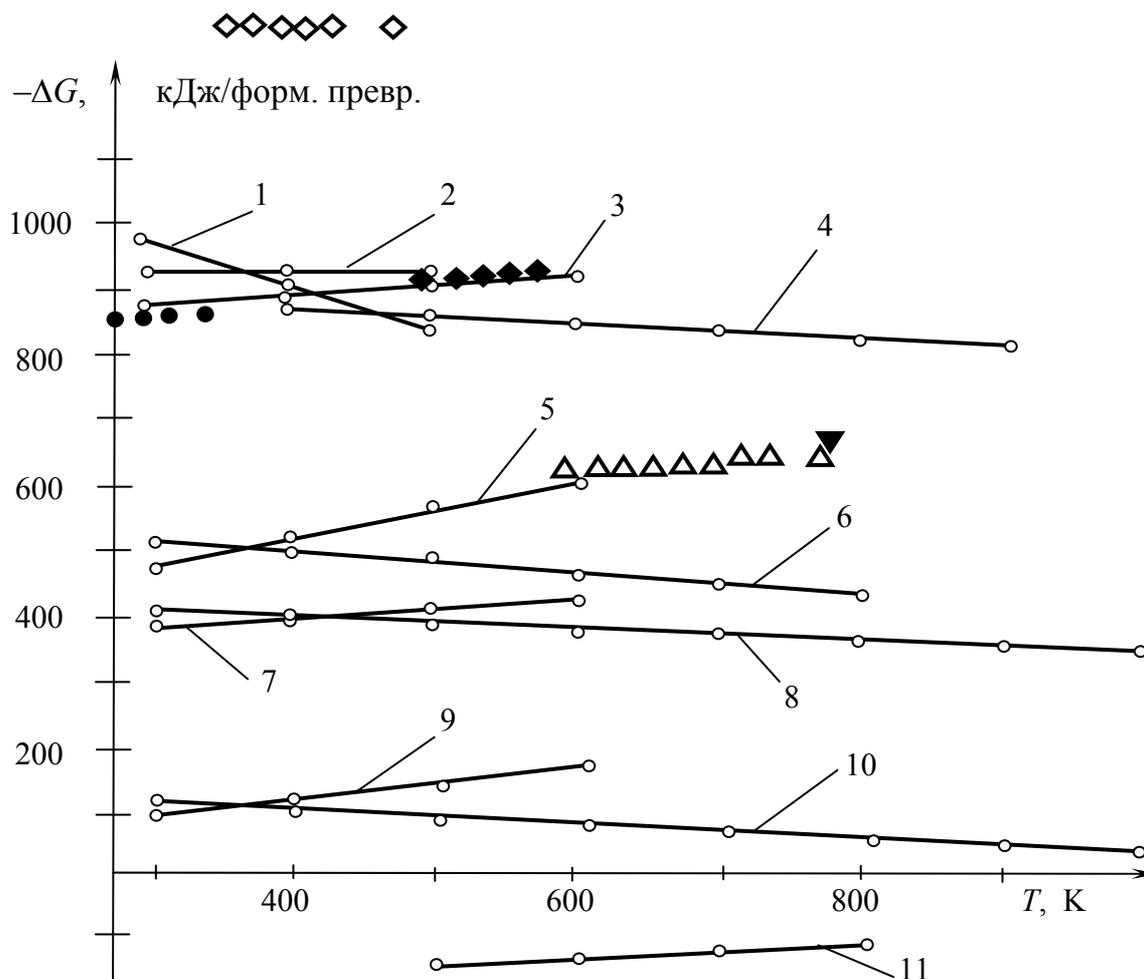
Таблица 1 – Зависимость изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакций алюминия, кремния и железа с водой и водяным паром от температуры

Температура реакции, К	Изменение величин при формульном превращении			Константа равновесия, К	Изменение энергии Гиббса на 1 кг активной части, $-\Delta G$, кДж
	энтальпии, $-\Delta H$, кДж	энтропии, ΔS , Дж	энергии Гиббса, $-\Delta G$, кДж		
1	2	3	4	5	6
$2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2\text{O (пар)} \leftrightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 + 3 \text{ H}_2$					
300	1171,719	-660,321	973,623	$3,4 \cdot 10^{169}$	18042,1
400	1167,57	-648,58	908,138	$3,9 \cdot 10^{118}$	16828,6
500	1159,668	-631,066	844,128	$1,54 \cdot 10^{88}$	15642,4
$2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 + 3 \text{ H}_2$					
300	910,887	50,943	926,17	$1,85 \cdot 10^{161}$	17162,7
363	923,945	8,952	927,195	$2,66 \cdot 10^{133}$	17181,7
400	931,794	-9,586	927,96	$1,53 \cdot 10^{121}$	17196
500	950,713	-52,096	924,665	$4,004 \cdot 10^{96}$	17134,8
$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$					
300	819,803	175,401	872,423	$8,1 \cdot 10^{151}$	16166,7
400	829,977	146,084	888,411	$1,04 \cdot 10^{116}$	16463,1
500	840,154	123,419	901,861	$2,4 \cdot 10^{95}$	16712,3
600	854,926	96,8	913,006	$3,07 \cdot 10^{79}$	16918,8
$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O (пар)} \leftrightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$					
400	947,865	-173,413	878,5	$5,3 \cdot 10^{114}$	16279,4
500	944,566	-166,072	861,53	$1,02 \cdot 10^{90}$	15964,9
600	940,978	-159,532	845,6	$3,88 \cdot 10^{73}$	15663,4
700	937,461	-154,113	829,582	$8,06 \cdot 10^{61}$	15372,8
800	934,25	-149,815	814,398	$1,5 \cdot 10^{53}$	15091,5
900	940,397	-146,542	803,509	$4,33 \cdot 10^{46}$	14890
$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O (пар)} \leftrightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (газ)} + 3 \text{ H}_2$					
500	-179,228	92,97	-132,743	$1,35 \cdot 10^{-14}$	-2459,8
600	-181,427	96,986	-123,235	$1,87 \cdot 10^{-11}$	-2284
700	-183,312	99,893	-113,387	$3,4 \cdot 10^{-9}$	-2101,2
800	-184,73	101,798	-103,29	$1,8 \cdot 10^{-7}$	-1914,1
$2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 \text{ (газ)} + 3 \text{ H}_2$					
300	313,637	516,675	468,636	$4,0 \cdot 10^{81}$	8684,2
400	336,7	450,272	516,809	$3,1 \cdot 10^{67}$	9577
500	360,117	398,1	559,167	$2,6 \cdot 10^{58}$	10361,9
600	392,646	339,33	596,245	$8,1 \cdot 10^{51}$	11048,9
$2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2\text{O (пар)} \leftrightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 \text{ (газ)} + 3 \text{ H}_2$					
300	574,469	-194,409	516,146	$7,45 \cdot 10^{89}$	9564,6
400	572,476	-188,722	496,987	$7,98 \cdot 10^{64}$	9209,6

Продолжение табл. 1

500	568,941	-180,87	478,506	$9,79 \cdot 10^{49}$	8867,1
600	564,804	-173,332	460,805	$1,3 \cdot 10^{40}$	8539,1
700	560,56	-166,8	443,8	$1,3 \cdot 10^{33}$	8224
800	556,511	-161,385	427,403	$8,08 \cdot 10^{27}$	7920,2
$\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$					
300	340,094	143,465	383,114	$5,11 \cdot 10^{66}$	13640,7
363	344,245	131,515	391,535	$1,89 \cdot 10^{66}$	13940,6
400	346,683	124,496	396,481	$5,98 \cdot 10^{51}$	14116,7
500	353,306	109,74	408,176	$4,4 \cdot 10^{42}$	14533,1
600	362,935	92,364	418,353	$2,6 \cdot 10^{36}$	14895,4
$\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$					
300	427,038	-93,563	398,969	$2,95 \cdot 10^{69}$	14205,3
400	425,275	-88,502	389,874	$8,21 \cdot 10^{50}$	13881,4
500	422,914	-83,25	381,289	$6,83 \cdot 10^{39}$	13860,6
600	420,321	-78,524	373,207	$3,1 \cdot 10^{32}$	13288
700	417,697	-74,489	365,555	$1,9 \cdot 10^{27}$	13015,5
800	414,834	-70,668	358,3	$2,49 \cdot 10^{23}$	12757,2
900	411,627	-66,868	351,446	$2,5 \cdot 10^{20}$	12513,2
1000	409,592	-64,722	344,87	$1,03 \cdot 10^{18}$	12279,1
$3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$					
300	-13,396	306,814	78,65	$4,95 \cdot 10^{13}$	469,44
400	-0,885	276,774	109,825	$2,2 \cdot 10^{14}$	655,51
500	7,383	253,7	134,233	$1,1 \cdot 10^{14}$	801,19
600	23,244	225,123	158,318	$6,1 \cdot 10^{13}$	944,951
$3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$					
300	160,492	-167,258	110,315	$1,6 \cdot 10^{19}$	658,436
400	156,299	-149,222	96,61	$4,13 \cdot 10^{12}$	576,635
500	146,599	-132,28	80,46	$2,55 \cdot 10^8$	480,241
600	138,16	-116,653	68,024	$8,4 \cdot 10^5$	406,014
700	128,667	-101,88	57,351	$1,9 \cdot 10^4$	342,31
800	118,822	-89,119	47,527	$1,26 \cdot 10^3$	283,674
900	108,918	-77,453	39,21	188,7	234,032
1000	108,309	-76,761	31,548	44,45	188,3

По химическому составу смесь гидрагиллита и байерита можно рассматривать как бетагипсцит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а смесь бемита и диаспора – как метагидрооксид $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3, 11]. Возможно также наличие псевдобемита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ [13]. Авторы работы [13] отмечают, что при температуре $20 \div 90$ °С оксидная пленка трехслойная: непосредственно на поверхности алюминия – аморфный оксид или гидрооксид толщиной в несколько нанометров, далее слой псевдобемита и поверх него слой байерита. Толщины псевдобемита и байерита измеряются микронами. В интервале температур $100 \div 374$ °С оксидная пленка состоит из бемита, однако на наружной



● – данные ИПМаш для реакции 2, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – аморфной структуры);

◇ – данные ИПМаш для реакции 2, $(\alpha, \gamma\text{-Al}(\text{OH})_3)$);

◆ – данные ИПМаш для реакции 3, $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бемит);

△ – данные ИПМаш для реакции 4;

▽ – данные Kostron H. для реакции 4 [3].

Рис. 1 – Изменение величины энергии Гиббса от температуры

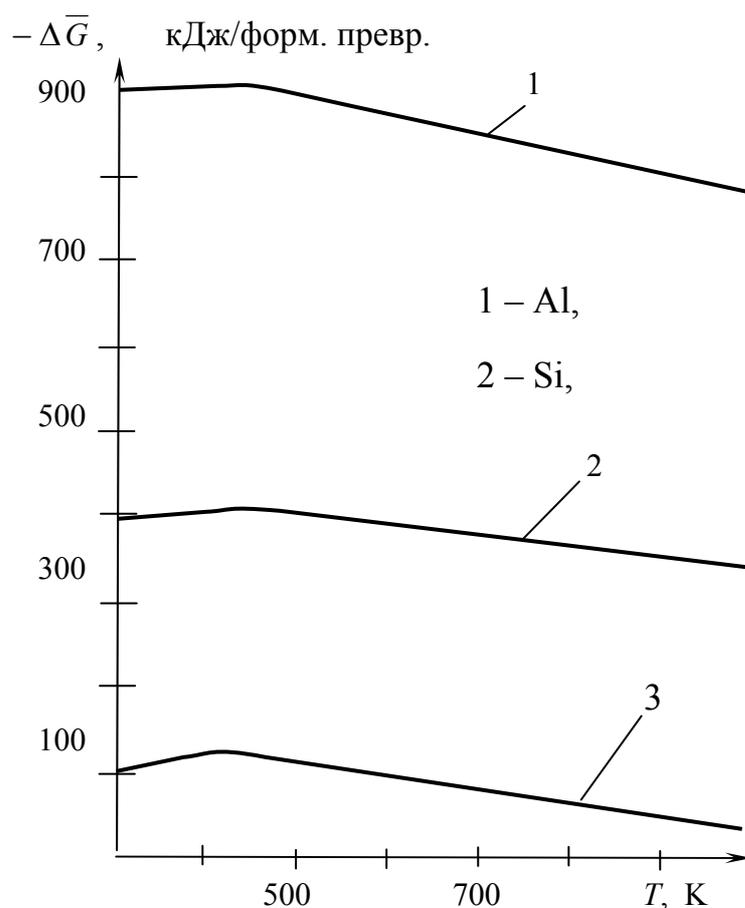


Рис. 2 – Изменение осредненной энергии Гиббса от температуры

поверхности обнаружены столбчатые кристаллы диаспора. Наружный слой отделен от поверхности металла тонким слоем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температуре выше 374°C (критическая точка воды) оксидная пленка состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда).

Кроме того отмечается, что при температуре $500\div 900^\circ\text{C}$ возможна реакция расплавленного алюминия и продуктов его взаимодействия с парами воды. При этом оксиды алюминия частично переходят в газообразную форму, а частично растворяются в жидком алюминии и образуют комплексные соединения типа $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{H}$ или $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_y\text{H}$ [11].

Кремний при низкой температуре разлагает воду по уравнению (3). В случае если температура превышает 600°C реакция развивается по зависимости (10) [16].

Во время железо-парового способа получения водорода при 570°C равновероятно присутствие компонентов: Fe_3O_4 , FeO и Fe . Выше 570°C образуется оксид Fe (II) и водород. При более низких температурах наиболее устойчивым является Fe_3O_4 см. уравнение (4) [13-15]. В выражении (11) Fe_3O_4 взят как суммарный оксид, т. е. FeO и Fe_2O_3 [15-17].

Изменения энергии Гиббса, рассчитанные по методике Шварцмана-Темкина в работах [2-4] приводят к значительным отклонениям от прямых, построенных нами по табулированным данным (см. рис. 1).

Полученные значения энергии Гиббса свидетельствуют о высокой вероятности реакций кремния и алюминия с водой (за исключением реакции (9)). Реакции железа также возможны, но с меньшей вероятностью.

Для рассматриваемых условий охлаждение взаимодействующей системы вызывает увеличение константы равновесия.

В зонах газообразования поверхности алюминия и кремния раскалены, что приводит к вскипанию поступающей на реакцию воды [18].

Полнота реакции алюминия с водяным паром (5) связана с константой равновесия уравнением [6]

$$\alpha_{\text{теор.}} (2 - \alpha_{\text{теор.}}) = \frac{4\sqrt[3]{K}}{1 + 4\sqrt[3]{K}}. \quad (15)$$

Для реакции кремния с водяным паром (10) уравнение для определения константы (13) имеет вид

$$\alpha_{\text{теор.}} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}. \quad (16)$$

Подставляя значение константы K из табл. 1 можно убедиться, что при любой температуре значения $\alpha_{\text{теор.}}$ близки к единице, т. е. реакции практически идут до конца.

Полнота процесса взаимодействия железа с паром (11) подчиняется уравнению

$$\alpha_{\text{теор.}} = \frac{\sqrt[4]{K}}{1 + \sqrt[4]{K}}. \quad (17)$$

Расчетное значение $\alpha_{\text{теор.}}$ для этого случая изменяется от единицы при низких температурах до $\alpha_{\text{теор.}} = 0,72$ при температуре 1000 К.

Повышение давления не влияет на величину константы, но смещает равновесие в направлении уменьшения числа молей присутствующих газов. В связи с этим необходим дополнительный анализ условий проведения реакции железа с водой (4). Константа равновесия рассматриваемой реакции связана с давлением водорода зависимостью

$$K = P^4. \quad (18)$$

При температуре 600 К подъем давления водорода до 269,5 МПа приводит к состоянию равновесия. Поэтому развиваемое в автономных реакторах давление в 15 МПа не может сместить равновесие реакции.

Реакции взаимодействия сплавов с водяным паром более информативны, чем реакции с водой. Экспериментально определив общее давление и приняв давление водяного пара равным давлению насыщения (при заданной температуре), можно найти парциальное давление водорода. Последнее обстоятельство позволяет по формуле (13) оценить насколько данный режим ведения реакции отличается от равновесного. Трудность заключается в определении упругости водяного пара непосредственно над реакционной поверхностью, поскольку на ней находится слой оксида.

Для реакции алюминия с водяным паром (5) формула (13) принимает вид

$$K = \frac{P_{H_2}^3}{P_{H_2O}^6}. \quad (19)$$

Приняв давление водорода равным 15 МПа при температуре, например, 500 К, по формулам (12) и (19) находим равновесное давление пара $P_{\text{пара}} = 7,7 \cdot 10^{-15}$ МПа. Малая величина давления свидетельствует о возможности получения водорода высокой частоты. Этот же расчет говорит о том, что незначительной упругости водяного пара соответствует сверхвысокое давление водорода. Вместе с тем в замкнутой системе равновесное давление может развиваться лишь при сокращении ее объема на величину разницы объемов конденсированных исходных и конечных веществ. В противном случае давление водорода не достигает равновесного. Так, для реакции (5) давление в замкнутом объеме реактора не может превышать 119,3 МПа. Поскольку в реакторе имеется избыток воды по отношению к стехиометрическому количеству, водород насыщается водяным паром. Влагосодержание парогазовой смеси определяется по зависимости [19]

$$x = \frac{M_n}{M_z} \cdot \frac{\varphi \cdot P_{\text{нас}}}{P_{\text{общ}} - \varphi \cdot P_{\text{нас}}} \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{пара}}{\text{кг} \cdot \text{сухого} \cdot \text{газа}} \right], \quad (20)$$

где M_n, M_z – молекулярные массы пара и газа;

φ – относительная влажность газа;

$P_{\text{общ}}, P_{\text{нас}}$ – общее давление парогазовой смеси и давление насыщенного пара при заданной температуре, МПа.

Если принять температуру в реакторе 200 °С и давление 15 МПа, то при полном насыщении водорода ($\varphi = 1$) и $P_{\text{нас}} = 1,58$ МПа значение x составит 0,89 кг пара на 1 кг сухого водорода.

Использование табулированных значений термодинамических величин позволило повысить точность расчетов энергии Гиббса по сравнению с найденной по методике Шварцмана-Темкина на 5÷9%.

Так, например, значение изменения энергии Гиббса при $T = 300$ К для реакции (2) $\Delta G = -18042$ кДж на кг алюминия, а для реакции (10) $\Delta G = -14205$ кДж на кг кремния (в литературе [20] эти значения -17130 и -12943 , соответственно). Для реакций железа с водой и водяным паром удельные значения энергии Гиббса уточнены.

Таким образом, в термодинамических исследованиях расширен круг анализируемых реакций для алюминия и кремния и введены в рассмотрение реакции с железом.

Показано, что с понижением температуры вероятность реакций возрастает. В интервале температур 200÷600 К реакции алюминия и кремния с водой и при 300÷1000 К с водяным паром идут до конца. Железо с водой в интервале температур 300÷600 К реагирует с полнотой реакции $\alpha_{\text{теор}} = 1$. При взаимодействии железа с водяным паром в интервале 300÷1000 К $\alpha_{\text{теор}}$ изменяется от единицы до 0,72. Увеличение давления до 15 МПа практически не влияет на выход водорода.

Расчетами показана возможность получения водорода высокой чистоты, что было подтверждено экспериментами [21].

Литература

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т/Под ред. В. П. Глушко. -М.: Наука, 1978. -т. 1, кн. 1. -496 с., кн. 2. -328 с., 1979. -т. 2, кн. 1. -440 с., кн. 2. -344 с., 1981. -т. 3, кн. 1. -471 с., кн. 2. -400 с., 1982. -т. 4, кн. 1. -624 с., кн. 2. -560 с.

2. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. -Киев: Наук. думка, 1985. -174 с.
3. Kostron H. Aluminium und Gas//Z.Metallk., 1952. -43. -№8. -S. 269-284.
4. Лебедев В. В. Физико-химические основы процессов получения водорода из воды. -М.: Наука, 1969. -135 с.
5. Бенсон С. Термохимическая кинетика. -М.: Мир, 1971. -308 с.
6. Дикерсон Р. Основные законы химии, в 2-х т./Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. - М.: Мир, 1982. -т. 1. -652 с., -т. 2. -620 с.
7. Трошенькин В. Б. Метод расчета реакторов для производства водорода из воды с помощью сплавов кремния и алюминия//Экология химической техники и биотехнологии. -Сб.науч.тр. Харьк. гос. политехн. ун-та, -1996. -т. 1. -С. 107-111.
8. Дзисько В. А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов /Дзисько В. А., Карнаухова А. П., Тарасова Д. В. -Новосибирск: Наука, 1978. -384 с.
9. Torkar K., Krischner H. Untersuchungen über Aluminium - hydroxide und oxide. Das Zustands - diagram Al_2O_3/H_2O //Monatshefte Chem., -1960. -91, -№4. -S. 764-773.
10. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы)/Абрамов В. Я., Стельмахова Г. Д., Николаев И. В.. -М.: Metallургия, 1985. -288 с.
11. Добаткин В. И. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах /Добаткин В. И., Габидуллин Р. М., Колачев Б. А. и др. -М.: Metallургия, 1976. -264 с.
12. Латимер В. Н. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Иностран. лит., 1954. -396 с.
13. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд./Сокол И. Я., Ульянин Е. А., Фельдгандлер Э. Г. -М.: Metallургия, 1989. -400 с.
14. Петров Д. А. Кремний: Сб. статей. -М.: Иностран. лит., 1960. -436 с.
15. Лебедев В. В. Физико-химические основы процессов получения водорода из воды. -М.: Наука, 1969. -135 с.
16. Некрасов Б. В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. -т. 1. -656 с., -т. 2. - 688 с.
17. Справочник по элементарной химии/Под общ. ред. А. Т. Пилипенко. -Киев: Наук. думка, 1978. -544 с.
18. Трошенькин Б. А., Трошенькин В. Б. Теплообмен при выделении водорода в реакциях аморфно-кристаллических сплавов с водой//Инж. физ. журн., 1996. - 69. -№6. - С. 1006-1008.
19. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии/Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. -Л.: Химия, 1970. -624 с.
20. Трошенькин Б. А. Теплообмен при выделении водорода в реакциях алюмокремниевых сплавов с водой//Теплообмен в химически реагирующих системах: Докл. Минск. междунар. форума: Ин-т теплообмена АНБ, 1992. -III, -С. 89-92.
21. Трошенькин В. Б. Исследование процесса получения водорода в газогенераторе АВГ-45/Теплообмен в химико-технологических устройствах: Тез. докл. и сообщ. V Минск. междунар. форум по тепло- и массообмену. -Ин-т теплообмена им. А. В. Лыкова НАНБ, - Минск, -2004. -X. -т. 2. -С. 451-452.. - Режим доступа: <http://www.itmo.by/forum/mif5/S10/10-27.pdf>.