

by methods of pressure casting for production of sheetings wood-polymeric materials with utilisation of a wood flour and a needles flour are chosen. Im.:3 : Bibliogr.: 6

**Keywords:** a waste, polymers, wood, rheology, optimisation, rehash.

*Надійшла до редакції 10.08.2012*

**УДК 661.961.1**

**Н. Ф. ДОБРИЦКАЯ**, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков;

**В. Б. ТРОШЕНЬКИН**, канд. техн. наук, ИПМаш НАНУ, Харьков

## **ОБЗОР РАБОТ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ УГЛЯ**

В работе сделан обзор методов производства водорода из воды для автономных потребителей, указаны преимущества и недостатки. Определены перспективные направления по производству водорода. Показано значительное преимущество сплавов, получаемых из неорганической части угля. Ил.0, Библиогр.: 14 назв.

**Ключевые слова:** производство водорода из воды, сплавы из неорганической части угля.

### **Вступление**

Перспективным источником получения водорода является вода. Для наполнения радиозондовых и шаропилотных оболочек в гидрометеорологической сети используют водород, который или добывается непосредственно на станциях наблюдений с помощью ферросилиция и едкого натра с загрузкой их в газогенераторах высокого давления АВГ-45, или доставляется в сжатом виде в баллонах с заводов.

Процесс отличается большим расходом этих реагентов, что приводит к значительным материальным затратам. Сократить их расход позволяет более современная усовершенствованная технология с использованием железоалюмокремниевых сплавов, полученных из углеотходов и низкокалорийных углей.

Значительное количество микропримесей в сплавах влияет на скорость выделения водорода из воды. Поэтому появилась необходимость в изучении закономерностей гидрогазодинамики и теплообмена при получении водорода и разработке на их основе методов расчета водородных генераторов.

**Цель работы.** Составить обзор существующих методов производства водорода для автономных потребителей и выявить их преимущества и недостатки. Определить перспективные направления по производству водорода.

### **Анализ последних исследований и литературы**

В позапрошлом веке водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных установок в полевых условиях получали путем растворения железных опилок в серной кислоте [1].

В середине прошлого века большое распространение получили установки переносного и подвижного типа, работающие по щелочно-кремниевому, щелочно-алюминиевому способу или при взаимодействии гидрида кальция с водой. В первых двух способах используют химическое взаимодействие кремния или алюминия с раствором щелочи (NaOH). Для реакций используют не чистый

© Н.Ф. ДОБРИЦКАЯ, В.Б. ТРОШЕНЬКИН, 2012

кремний, а сплав его с железом - ферросилиций (75 - 90 % Si). Такой высокопроцентный ферросилиций, применяемый в воздухоплавании для получения водорода, называется силиколем. Данные методы продолжают использовать для воздухоплавательных установок [2 - 3]. Недостатком установок, использующих эти методы, являются относительно большие габаритные размеры и металлоемкость.

В настоящее время основным для производства водорода на аэрологических станциях является силиколевый способ, который реализуется в баллонных газогенераторах периодического действия емкостью 45 литров (АВГ-45) [4]. Количество водорода, производимого за одну загрузку составляет 1,5 м<sup>3</sup>.

Простота обслуживания - главное достоинство установок, использующих данный метод.

К настоящему моменту исследована термодинамика, кинетика и тепломассообмен при взаимодействии со щелочными растворами алюминиевых сплавов, в том числе реакции с водой алюминия, активированного индием, галлием и оловом [5]. Однако значительная дороговизна реагентов снижают конкурентоспособность рассматриваемого процесса.

Авторами [6] разработаны высокореакционные сплавы на основе алюминия трех типов: низкотемпературные (223 - 273 К), среднетемпературные (273 - 573 К) и высокотемпературные (573 - 2273 К), которые выполняют функции энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ).

Низкотемпературные сплавы могут быть использованы в геологоразведке при поиске и добычи залежей нефти и природного газа. Для новой техники представляют интерес низкотемпературные сплавы активированного алюминия, взаимодействующие со льдом при низких температурах.

При получении низкотемпературных сплавов и композиций на их основе, используют вторичный алюминий марок АВ92, АВ91, АВ88. Как металлы-активаторы - галлий, индий, олово, свинец любой степени чистоты. Вводят эти элементы в алюминий в эвтектическом соотношении, масс. %: Ga : In : Sn : Pb = 1 : 0,404 : 0,210 : 0,150; Ga : In : Sn : Zn = 1 : 0,410 : 0,213 : 0,016; Al : Ga : In : Sn : Cd : Tl = 70 - 95 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3, а хлорида натрия 33 - 90 % по отношению к весу сплава. Алюминиевые сплавы обеспечивают выделение водорода при взаимодействии со льдом при 253 - 273 К. Скорость выделения водорода при 263 К составляет 4,4 - 4,5 л/кг композиции.

Среднетемпературные ЭАВ широко применяют в различных областях науки, техники и промышленности. Скорость взаимодействия данных сплавов с водой увеличивается с увеличением числа компонентов в сплаве-активаторе. Максимальную скорость выделения водорода из воды 20000 л/(м<sup>2</sup> · мин) и 30 000 л/(м<sup>2</sup> · мин) имеет алюминий, активированный четырехкомпонентными сплавами Ga-In-Sn-Pb эвтектического состава, масс. %: Ga - 1,701, In - 0,687, Sn - 0,357, Pb - 0,255 и Ga - In - Sn - Zn: Ga - 3,050, In - 1,250, Sn - 0,650, Zn - 0,050.

Еще более высокие скорости выделения водорода и теплоты наблюдают при растворении алюминия, активированного добавками Ga, Sn, In масс. долей по 3,0 % каждого и 17,0 - 24,5 % Li. Скорость выделения водорода при взаимодействии воды со сплавом: Al(70)-Li(21)-Ga(3)Sn(3)-In(3) при 200 °С

составляет 32000 л/(м<sup>2</sup> · мин). С увеличением содержания Li в сплаве до 24,5 %, а также добавок металлов-активаторов до 5 % каждого (Al(60,5)–Li(24,5)–Ga(5)–Sn(5)–In(5)) скорость выделения водорода достигает 36500 л/(м<sup>2</sup> · мин).

К сплавам, взаимодействующим с водой при высокой температуре, относится активированный алюминий марок АМГТ и АГОИМ. Сплав алюминия марки АГОИМ следующий, масс. %: Ga, Sn, In по 1 % каждого, Mg - 2 % и Al - 95 %. Сплав марки АМГТ как металл-активатор содержит массовые доли добавок 1,5 % сплава Гутри, 1,5 % мишметалла марки МЦ-40 и 97 % - Al. Сплав Гутри содержит, масс. %: Pb - 25.3, Cd - 9.1, Bi - 37.4, Sn - 11.7, In - 16.5. Мишметалл марки МЦ-40 представляет собой сплав, масс. %: Ce - 40, La - 35, Nd и других редкоземельных элементов (РЗМ) - 20, Y - 5. Металлы-активаторы, вводимые в алюминий на основе РЗМ, обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью к воде и также реагируют с выделением водорода. Так, активированный алюминий марки АМГТ взаимодействует с водой с выделением водорода со скоростью 1 · 10<sup>6</sup> л/(м<sup>2</sup> · с) при 1397 °С за 0,0263 с. Скорость взаимодействия алюминия с водой зависит от размера его частиц. При среднем диаметре частиц 6 мкм с 1 м<sup>2</sup> поверхности частиц в секунду выделяется 21000 л водорода. Для частиц диаметром 2 мкм скорость выделения водорода достигает 35000 л/(м<sup>2</sup> · с).

Данные сплавы относятся к дорогостоящим, поэтому их можно использовать лишь как эталон для сравнения. Снизить стоимость ЭАВ возможно при их производстве из неорганической части угля.

Выполнено исследование по определению химической активности кристаллических сплавов ферросиликоалюминия (ФСА), получаемых из неорганической части низкокалорийных углей, и сплавов ФСА аморфно-кристаллической структуры [7, 8].

Установлено, что сплавы, полученные из угля (ФСА 11 и ФСА 16), активнее синтетических (ФСА 17, ФСА 18, ФСА 25), изготовленных сплавлением чистых компонентов. Наилучшими характеристиками обладает ФСА 11: максимальная скорость газовыделения 7,96 · 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг · с, полнота реакции  $\alpha = 0,92$  при дисперсном составе (0,5 - 1,5) · 10<sup>-3</sup> м и 30 %-ной концентрации NaOH. В тех же условиях синтетический сплав ФСА 18 имеет скорость реагирования 3,95 · 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг · с,  $\alpha = 0,812$ .

При 20 %-ной концентрации щелочи ФСА 11 имеет скорость 4,59 · 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг · с,  $\alpha = 0,98$ . Синтетический ФСА 25 - 2,47 · 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг · с,  $\alpha = 0,75$ .

Химическая активность сплавов ФСА, подвергнутых аморфизации (сверхбыстрая закалка расплава - СБЗР) значительно возрастает. После СБЗР скорость вытеснения водорода из воды сплавом ФСА 11 повышается до значения 11,3 · 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/(кг · с). Аморфизация является наиболее простым и дешевым способом активации сплавов [8].

В равных условиях скорость газовыделения сплавов полученных из углей в 1,8 - 2 раза, а для сплавов, подвергнутых аморфизации в 3 раза выше, чем у синтетических. При этом полнота реакции последних ниже на 15 – 30 %. Повышенная активность ФСА из угля отчасти объясняется значительной неоднородностью поверхности и рыхлой структурой частиц. Другой причиной

является наличие естественных примесей, которые в растворе щёлочи создают микрогальванопары способствующие интенсивному размыванию оксидного слоя. При изготовлении синтетических сплавов оксиды, находящиеся на поверхности частиц, попадают в основной объём и, по-видимому, препятствуют реакции.

Рассматриваемые сплавы имеют скорость газовой выделения на 3 порядка ниже, чем активированный алюминий, который использован как эталонный образец. В то же время удельное значение энергии Гиббса ниже лишь в 1,2 раза. Последнее обстоятельство свидетельствует о значительном влиянии на скорость процесса оксидного слоя.

В работах [9 - 12] исследованы сплавы, масс. %: ФС 90 (Si - 92, Fe - 4, Al - 3, Ca - 1); ФС 90Ba4 (Si - 88.6, Fe - 5.9, Ba - 4.0, Ca - 1.5); ФС 75Ba1 (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); МПФ (Mg - 99.5, Fe - 0.35, Si - 0.15 (ГОСТ 6001-79)); А85Л10 (Al - 85%, Li - 10%, Fe - 5%); А98КаМг (Al - 98.4, Ca - 0.8, Mg - 0.8) и АВ - 86 (алюминий вторичный) (Si - 5.0, Al - 84, Cu - 4.0, Sn - 0.2, Mg - 3.0, Zn - 3.5, Pb - 0.3).

Установлено, что скорость выделения водорода из воды сплавами с добавками щелочноземельных металлов (ФС 90, ФС 90Ba4 и ФС 75Ba1) в 1,5 - 2 раза и полнота реакции на 12 - 15 % выше, чем для ФСА (ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30Mn1, ФСА 32). Снижение концентрации едкого натрия от 13,3 до 10 % для ФС 90Ba4 и ФС 75Ba1 позволяет увеличить объем выделяемого водорода на 15 %, по сравнению с ФС и ФСА. Установлено, что скорость выделения водорода увеличивается в 1,5 раза по мере измельчения зерен сплавов от  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м.

Таким образом, применение сплавов с добавками бария в стандартном аппарате АВГ-45 дает возможность примерно на 10 - 15 % сократить расход едкого натра и уменьшить выбросы вредных веществ в окружающую среду. При этом продукты реакции свободно удаляются из газогенератора. Определено оптимальное процентное содержание добавок для ФСА масс. %: Al - 2 - 10 %, Fe - 3 - 5 %, Ca - 1 - 10 %, Ba - 1 - 4 %.

Кроме этих элементов в состав минеральной части углей входит большое количество микропримесей, таких как магний, марганец, ванадий, титан и др., влияние которых на скорость выделения водорода предстоит изучить [13].

Для получения водорода разработан ряд опытных транспортных и стационарных автономных реакторов периодического, полупериодического и непрерывного действия. Методы расчета реакторов, базируются на законах термодинамики и данных по сопротивлению каналов течению многофазных потоков [5, 14].

### **Заключение**

Показано, что при производстве водорода из воды алюминиевые сплавы могут использоваться в случае небольших объемов генерируемого газа. При значительных объемах производимого в автономных условиях водорода экономически оправдано применение сплавов, получаемых из неорганической части угля.

Установлено, что аморфизация сплавов позволяет значительно увеличить скорость выделения водорода из воды.

При наличии в сплавах, получаемых из угля, бария, стронция и кальция интенсивность их взаимодействия с водой повышается, что позволяет сократить расход щелочи.

В дальнейшем необходимо исследовать активность сплавов, получаемых из угля, в составе которых имеются магний, марганец, титан и другие элементы.

**Список литературы:** 1. *Тейлор Г.* Производство водорода. – Л.: Науч. хим. техн. изд.-во. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 180 с. 2. *Родякин В. В.* Кальций, его соединения и сплавы. – М.: Металлургия, 1967. – 188 с. 3. *Козутов И. Л.* Газовое дело в дирижаблестроении. – М.: Редакцион.-издат. отд. Аэрофлота, 1938. – 328 с. 4. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с. 5. *Трошенькин Б. А.* Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. К.: Наук. думка, 1985. – 174 с. 6. *Козин Л. Ф.* Водородная энергетика и экология / *Л. Ф. Козин, С. В. Волков.* - К.: Наук. думка, 2002. - 334 с. 7. *Трошенькин В. Б.* Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.05.13 / *Трошенькин Владислав Борисович.* – Х., 1999. – 17 с. 8. *Трошенькин Б. А., Трошенькин В. Б.* Тепломассообмен при выделении водорода в реакциях аморфно-кристаллических сплавов с водой // Инж.-физ. ж-л, 1996. – 69. – № 6. – С. 1006–1008. 9. *Зипунников Н. Н.* Закономерности тепло-массообменных процессов и усовершенствование газогенератора производства водорода из воды с использованием сплавов: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.08 / *Зипунников Николай Николаевич.*– Х., 2010. – 21 с 10. *Зипунников Н. Н.* Термодинамика и кинетика вытеснения водовода из воды многокомпонентными сплавами / *Н. Н. Зипунников, Б. А. Трошенькин* // Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. - Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 4. – С. 35-42. 11. *Трошенькин Б. А.* Исследование процесса автономного производства водорода из воды с использованием сплавов на основе магния и алюминия / *Б. А. Трошенькин, Н. Н. Зипунников, В. Б. Трошенькин* // Вестник НТУ «ХПІ». - 2011. - №34. - 156 с. 12. *Трошенькин В. Б.* Совершенствование процесса производства водорода из воды с использованием сплавов / *В. Б. Трошенькин, Н. Н. Зипунников, Б. А. Трошенькин* // Вестник НТУ «ХПІ», – 2012. – № 10. – С. 47–54. 13. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогадательных предприятий Донецкого бассейна.– Днепропетровск: Укр. Гос. Ин-т минеральных ресурсов ДЮ, – 1994. – 187 с. 14. *Трошенькин В. Б.* Особенности расчета водородных генераторов // Инж.-физ. ж-л, 2010.– 83. – № 1. – С. 149–153.

---

УДК 661.961.1

**Огляд робіт по виробництву водню з води за допомогою сплавів, які отримані з неорганічної частини вугілля / Добрицька Н. Ф., Трошенькін В. Б. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – № 44(950). - С. 152-157.**

У роботі зроблений огляд методів виробництва водню з води для автономних споживачів, зазначені їх переваги та недоліки. Визначено перспективні напрямки по виробництву водню. Показано значну перевагу сплавів, одержуваних з неорганічної частини вугілля. Іл.: 0, Бібліогр.: 14 назв.

**Ключові слова:** виробництво водню з води, сплави з неорганічної частини вугілля.

UDK 661.961.1

**Review work on the production of hydrogen from water using alloys made from inorganic part of coal/Dobrickaya N. F., Troshenkin V. B. // Bulletin of NTU «KhPI». Subject issue: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2012.-№ 44(950). P. 152-157.**

This paper provides an overview of methods for producing of hydrogen from water for autonomous consumers, their advantages and disadvantages. Identified promising areas for the production of hydrogen. Are shown significant advantage of alloys produced from inorganic part of coal. Im.: 0, Bibliogr.: 14.

**Keywords:** production of hydrogen from water, the alloys of inorganic part of coal.

*Надійшла до редакції 22.08.2012*