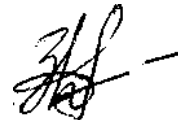


**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Зіпунніков Микола Миколайович



УДК 661.961.1

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕПЛО-МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ
ТА УДОСКОНАЛЕННЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРУ ВИРОБНИЦТВА
ВОДНЮ З ВОДИ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СПЛАВІВ**

05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі газогідромеханіки і тепло-масообміну Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Трошенькін Борис Олександрович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, професор кафедри газогідромеханіки і тепло-масообміну

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Склабінський Всеволод Іванович,
Сумський державний університет, м. Суми,
завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв

доктор технічних наук, професор
Шапоров Валерій Павлович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології

Захист відбудеться «18 листопада 2010 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий «14» жовтня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В. К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Розширення сфер застосування водню пов'язують з якісними змінами, що відбуваються у даний час в хімічній, машинобудівній, металургійній промисловості та енергетиці. На даний момент сировиною для отримання водню є вуглеводні. В перспективі, у зв'язку із безперервним збільшенням вартості нафти і газу, вода буде головним джерелом отримання водню. У зв'язку із цим, в більшості високорозвинутих країн інтенсивно розробляються технології отримання водню з води. Висока калорійність і відсутність шкідливих речовин, у продуктах згоряння, визначають значні переваги водню у порівнянні з іншими видами палива.

На автономних об'єктах, зокрема на метеостанціях та аеростатних організаціях, застосовують силіколевий спосіб отримання водню з води. Силіколем називають сплав кремнію і заліза. Кремній є основним елементом, що витісняє водень з води у присутності лугу. Простота обслуговування і порівняно висока продуктивність – головні достоїнства установок, що використовують силіколевий спосіб. Впровадження більш економічних методів і обладнання стримується тим, що загальна теорія взаємодії сплавів з водою знаходиться на початковій стадії свого розвитку. Відсутні також дослідні дані, які підтверджують можливість використання ряду знову створених промислових сплавів, наприклад сплавів феросиліцію з добавками лужноземельних металів і сплавів на основі магнію та алюмінію.

У зв'язку із цим, удосконалення технології і норм розрахунку водневих газогенераторів на основі експериментального і теоретичного вивчення механізму гетерогенних реакцій, гідродинаміки і тепло-масообміну у трифазних потоках, є актуальною та практично значущою задачею.

Дана дисертаційна робота направлена на удосконалення процесу та обладнання виробництва водню з води.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами, планами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі газогідромеханіки і тепло-масообміну НТУ «ХПІ» в рамках сумісних НДР з ІПМаш ім. А. М. Підгорного НАН України при виконанні держбюджетної теми НАН України № II-24-08; 09; 10 «Розробка теоретичних основ процесу і удосконалення генераторів отримання водню з води із використанням енергоакумуючих речовин (ЕАР)», (ДР № 0107U008048), у яких здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає в обґрунтуванні теорії тепло-масообміну при взаємодії сплавів з водою на основі термодинамічних та кінетичних даних. Для цього використано сплави феросиліцію (ФС) з добавками лужноземельних металів, ряд сплавів феросилікоалюмінію (ФСА), алюмінію і магнію. Відповідно до поставленої мети визначено для вирішення наступні задачі:

- встановити теоретичне значення ступеня перетворення реакцій кальцію, стронцію, барію і магнію з водою методами термодинаміки рівноважних процесів;

- розробити технологію отримання водню з води за допомогою сплавів ФС із добавками кальцію і барію, і сплавів на основі магнію та алюмінію. Удосконалити метод генерування водню із використанням енергоакуюлюючих речовин, застосування яких економічно обґрунтовано;

- визначити кінетичні характеристики реакцій обраних сплавів та узагальнити дослідні дані рівнянням Єрофєєва (з урахуванням топохімічних явищ);

- розробити з урахуванням фізико-хімічних умов математичний опис процесу отримання водню з використанням сплавів ФСА;

- встановити закономірності тепло-масообміну між частинками сплаву феросиліцію ФС 90 Ба4 і водою в умовах пошарової взаємодії речовин. Розробити модель процесу циркуляції киплячого потоку в умовах газотворення та удосконалити методику розрахунку водневих генераторів на основі створеної моделі;

- дослідити балонний газогенератор АВГ-45 на різних сплавах та узагальнити дослідні дані на основі рівняння Гіббса–Фольмера;

- дати техніко-економічне обґрунтування щодо скорочення матеріальних витрат на виробництво водню в автономних умовах.

Об'єкт дослідження – процес отримання водню з води із використанням енергоакуюлюючих речовин.

Предмет дослідження – способи витискання водню з води сплавами металів і неметалів; термодинаміка; кінетика; гідродинаміка; тепло-масообмін і метод розрахунку водневого генератора.

Методи дослідження:

- мікроструктурно-морфологічний аналіз порошків сплавів виконано на стереобінокулярному мікроскопі МБС-9;

- дослідження хімічної активності сплавів проведено у кінетичному реакторі ($V = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) і стандартному газогенераторі АВГ-45;

- дослідні дані узагальнено трьома різними методами: у виді рівнянь формальної кінетики, термодинаміки незворотних процесів та тепло- і масообміну;

- обробку результатів експерименту виконували із застосуванням комп'ютерних технологій та методів математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів в наступному:

- вперше теоретично та експериментально вивчено термодинаміку і кінетику процесу взаємодії феросплавів із добавками барію та кальцію, а також магнієвих та ряду алюмінієвих сплавів з водою. Теоретичні та експериментальні дані узагальнено рівнянням формальної кінетики і одночасно методами термодинаміки незворотних процесів;

- під час розрахунку хімічного потенціалу, що визначає швидкість процесу, враховано властивості доданих в сплав лужноземельних металів;

– визначено, що рівноважні ступені перетворення барію, стронцію і кальцію (α_T) близькі до одиниці;

– отримано рівняння регресії, яке адекватно описує експериментальні дані і може служити для управління та регулювання процесом виділення водню з води із використанням сплавів ФСА за умови атмосферного тиску. Визначено головні чинники, які впливають на процес виробництва водню;

– встановлено, що збільшення впливу числа Рейнольдса, у порівнянні із конвективним теплообміном часток сплаву з потоком, свідчить про значну турбулізацію прикордонного шару на реакційній поверхні, яку утворюють бульбашки водню, що відображено у критеріальному рівнянні рекомендованому для розрахунку теплообміну;

– із зростанням розмірів апаратів і щільності часток збільшується нерівномірність циркуляції, що призводить до зниження інтенсивності процесу;

– результати теоретичних та експериментальних досліджень закономірностей термодинаміки, кінетики, гідродинаміки і теплообміну під час утворення водню дозволили знайти розрахункові співвідношення для визначення основних характеристик газогенераторів з природною циркуляцією.

Практичне значення одержаних результатів для хімічної галузі полягає в розробці ефективного способу отримання водню з води за допомогою сплавів ФС із добавками барію, що дозволяє скоротити витрати їдкого натру на одиницю маси видобутого водню на 10–15 %. При цьому значно скорочуються викиди шкідливих речовин у навколишнє середовище та спрощено вивантаження продуктів реакції.

Запропоновані математичні залежності по тепло-масообміну, гідродинаміки і термодинаміки дозволили удосконалити методику розрахунку і технічну документацію типових водневих газогенераторів, які розробляє Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України (м. Харків). Результати дисертаційної роботи використовуються у ВАТ «УкрНДХіммаш» (м. Харків) та НВК «ХІММАШ» (м. Харків) під час перевірочних розрахунків обладнання, та в тому числі випарних апаратів, а також впроваджені у навчальний процес на кафедрі газогідромеханіки і тепло-масообміну НТУ «ХП» при викладанні дисципліни «Гідродинаміка багатофазних потоків» за спеціальністю 7.080302 «Гідроаеродинаміка» та на кафедрі хімічної техніки і промислової екології НТУ «ХП» у курсовому та дипломному проектуванні за спеціальностями 8.090220 «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів», 8.090221 «Обладнання харчових та переробних виробництв».

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи, що складають її сутність, отримані здобувачем особисто. Серед них: самостійний критичний аналіз наукової літератури; проведення експериментів по отриманню водню з води за допомогою сплавів; обробка та узагальнення до-

слідних даних; формулювання теоретичних положень; удосконалення методики розрахунку водневих генераторів; складання основних висновків.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи обговорювалися на: Науково-практичних конференціях молодих вчених та спеціалістів «Сучасні проблеми машинобудування» ІПМаш НАНУ (Харків, 2007, 2008, 2009 рр.), Науковій звітній сесії «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» (Київ, 2008 р.), XVII Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2009 р.), XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Удосконалення турбоустановок методами математичного і фізичного моделювання» (Харків, 2009 р.).

Публікації. За результатами наукових досліджень за темою дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, в тому числі 7 статей у фахових наукових виданнях ВАК України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини з 5 розділів, висновків, додатків, списку літератури. Повний обсяг дисертації складає 167 сторінок, 34 рисунків і 25 таблиць за текстом, 2 рисунки на 2 окремих сторінках, 3 таблиці на 3 окремих сторінках, 4 додатки на 37 сторінках, списку використаних літературних джерел з 162 найменувань на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

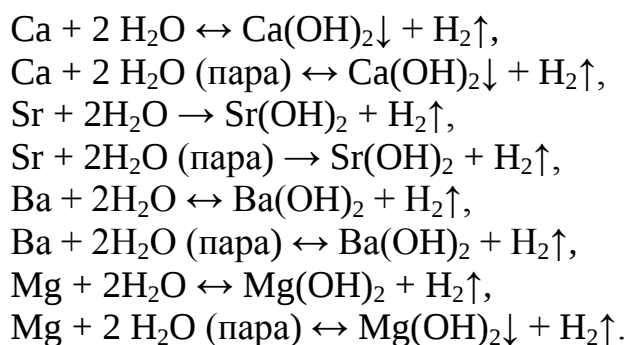
У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету і задачі досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення теми досліджень.

У першому розділі «Стан дослідницьких робіт по вивченню процесу отримання водню з води із використанням ЕАР» проаналізовано літературні джерела щодо отримання водню з води із використанням сплавів і сполук, наведено теоретичні та експериментальні дані, які відносяться до генерації водню в автономних умовах, систематизовано відомості щодо шляхів підвищення ефективності досліджуваних процесів.

Розглянуто раніше опубліковані дані з термодинаміки і кінетики процесу взаємодії Al, Si, Fe, і сплавів на їх основі з водою та водяним розчином лугу. Визначено значне коло вивчених реакцій і показано недосконалість відомих методик розрахунку рівноважних систем. Виявлено, що спроба застосування апарату нерівноважної термодинаміки обмежувалась знаходженням коефіцієнта пропорційності L між швидкістю виділення водню і знайденим значенням термодинамічного потенціалу. Раніше експериментально встановлені значення феноменологічного коефіцієнта L для реакцій сплавів АГ505І5, ФС 75, ФСА 25, ФСА 11, ФСА 16, NaBH₄ з водою і водним розчином їдкого натру, застосування яких не дозволяє досягти в повній мірі необхідної повноти перетворення початкових компонентів і витрачається значна кількість їдкого натру (NaOH).

Методика розрахунку реакторів складена для режимів з урахуванням по- довжнього скипання рідини, але не розроблена послідовність розрахунку, яка включає поперечне скипання рідини, що омиває реакційну частинку. Недостат- не дослідження процесу отримання водню призвело до значних витрат реаген- тів у промислових апаратах.

У другому розділі «Термодинаміка взаємодії кальцію, стронцію, барію і магнію з водою» наведено розрахункові значення енергії Гіббса (ΔG) реакцій Ca, Sr, Ba та Mg з водою та водяною парою. Вивчено 8 хімічних реакцій одер- жання водню за допомогою нових ЕАР:



Розрахунки ΔG виконано за табуюльованими значеннями термодинамічних

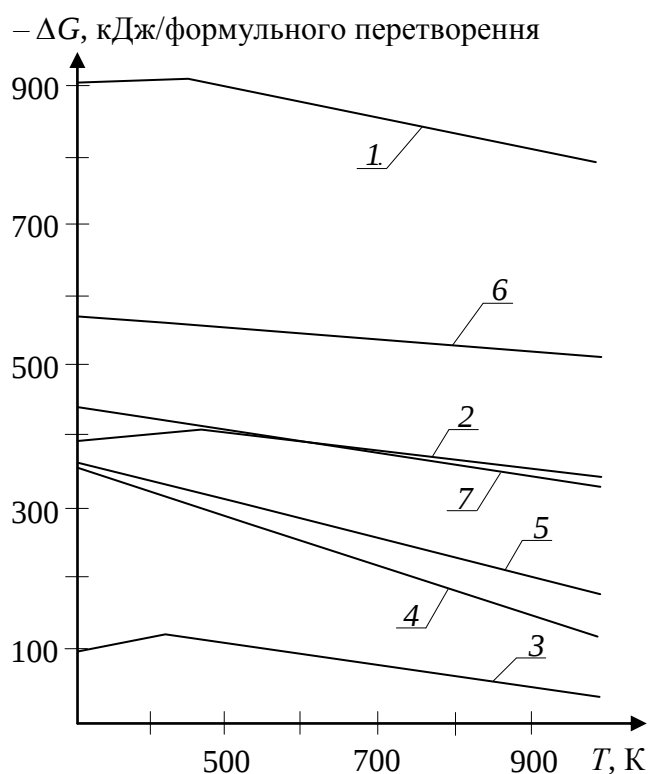


Рис. 1 – Залежність усередненої енергії Гіббса від температури при взаємодії з водою:

1 – Al; 2 – Si; 3 – Fe – дані ІПМаш;
4 – Ca; 5 – Sr; 6 – Ba; 7 – Mg – дані здобувача

величин. Зміну осередненої енергії Гіббса від температури показано на рис. 1. Знайдені значення ΔG вказують на високу імовірність процесів взаємодії Ca, Sr, Ba з во- дою, та меншу імовірність реакції Mg з водою. Про це свідчить зна- чення дослідженого ступеня пере- творення α_T . Якщо для кальцію $\alpha_T = 0,8$ ($t = 300\text{--}900$ K); то для Sr і Ba $\alpha_T = 1$ ($t = 300\text{--}1000$ K); для Mg α_T змінюється від 0,6 до $\alpha_T = 0,7$ ($t = 300\text{--}700$ K). Точність визна- чення енергії Гіббса за табуюльова- ними значеннями незалежних змін- них підвищується на 5–9 %, у по- рівнянні з відомими методиками.

У третьому розділі «Кінетика взаємодії сплавів з водним розчи- ном їдкою натру» представлено результати дослідження кінетики реакцій взаємодії сплавів на основі Al і Si з водою та водяним розчи-

ном їдкою натру. Сплави на основі Mg досліджувались при взаємодії із водним розчином сірчаної кислоти.

В якості основних сплавів, що генерують водень прийнято такі (масова частка, %): ФС 90 (Fe – 4,0; Si – 92; Al – 3,0; Ca – 1,0); ФС 90 Ba4 (Fe – 5,9; Si – 88,6; Ba – 4,0; Ca – 1,5); ФС 75 Ba1 (Fe – 19,3; Si – 78,4; Al – 1,3; Ba – 1,0); ФС 75 Ba4 (Fe – 18,1; Si – 75,1; Al – 2,0; Ba – 4,8); 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 30Mn1 (Fe – 10; Si – 56,83; Al – 31,6; Mn – 1,57); ФСА 32 (Fe – 5,5; Si – 62,3; Al – 32,2); А-98KaMг (Al – 98,4; Ca – 0,8; Mg – 0,8); АВ-86 (Si – 5,0; Al – 84; Cu – 4,0; Sn – 0,2; Mg – 3,0; Zn – 3,5; Pb – 0,3) та МПФ (Mg – 99,5; Fe – 0,35; Si – 0,15) (ГОСТ 6001-79). Еталоном для порівняння вибрано із відомих найбільш активний сплав ФСА 25 (Fe – 10; Si – 65; Al – 25).

Гранулометричний склад порошків сплавів визначено ситовим аналізом за ГОСТ 18318-93. У пошуковій і контрольній серії дослідів застосовано 10-ти та 13,3%-вий розчин NaOH. Основні кінетичні дослідження виконані в реакторі, що забезпечує ізохорне протікання процесу (рис. 2). Реактор розташований в лабораторії «Альтернативні і відновлювальні джерела енергії» ПІМаш ім. А. М. Підгорного НАН України. На початку дослідів необхідну кількість водного розчину їдкою натру заливають в реактор 1. Порошок досліджуваного сплаву засипають в касету 3. Касету підвішують у горловині 2 на металевій нитці 4, що з'єднується через контакт 8, пускову кнопку 9 і випрямляч 10 з електромережею. Після герметизації та розігрівання реактору натискають кнопку 9 і водночас фіксують час початку реакції. Імпульс струму розплавляє нитку 4, касета падає і порошок висипається у розчин лугу. Здійснюється автоматичний запис зміни тиску і температури, для чого до реактора приєднані манометр 7 і термопара 17 із відповідними вторинними приладами (6, 18). Дослід вважається завершеним по припиненню помітного зростання тиску і зниженню температури середовища в реакторі на 3–5 °С. Після закінчення дослідів реактор охолоджують, газ пропускають через конденсатор 12 і після відокремлення крапель води у сепараторі 13 через редуктор 14 і витратомір 15 скидають в атмосферу. Продукти реакцій зливають, стенд ретельно промивають.

Реактор 1 має контрольний манометр 11 і запобіжну мембрану 5. Температуру середовища в реакторі підтримують постійною за рахунок значного надлишку розчину лугу. При цьому виключається вплив зміни концентрації лугу в ході реакції. Температуру вимірюють термопарою типу ХК (діаметр спаю 1 мм, товщина проводів 0,4 мм) та вторинним приладом КСП-4.

Відомо, що в гетерогенних системах швидкість реакції зростає у міру розвитку реакційної поверхні, сягає свого максимуму, а потім знижується за рахунок зменшення розмірів і зникнення реагуючих часток. Залежність повноти реакції α від часу τ графічно має вигляд кривої, яка підпорядковується рівнянню Єрофєєва

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (1)$$

де k – константа швидкості реакції, залежить від температури та природи речовини; n – стала, що враховує геометричні елементи поверхні реакції. Значення k і n визначено після подвійного логарифмування дослідних даних (рис. 3).

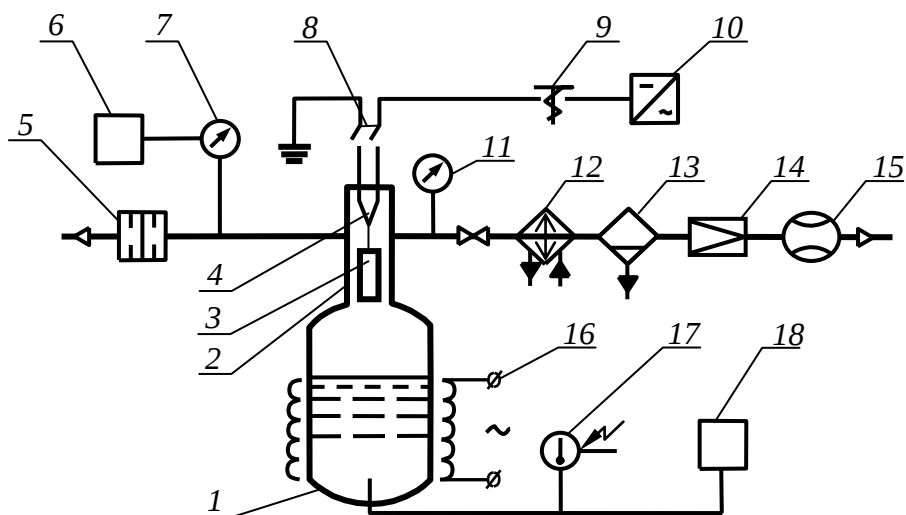


Рис. 2. Схема експериментальної установки для дослідження ізохорного процесу (кінетичний реактор):

1 – реактор; 2 – горловина; 3 – касета; 4 – металева нитка; 5 – запобіжна мембрана; 6 – записуючий пристрій; 7 – манометр; 8 – контакт; 9 – пускова кнопка; 10 – випрямляч; 11 – контрольний манометр; 12 – конденсатор; 13 – сепаратор; 14 – редуктор; 15 – витратомір; 16 – електрообмотка; 17 – термопара; 18 – вторинний прилад

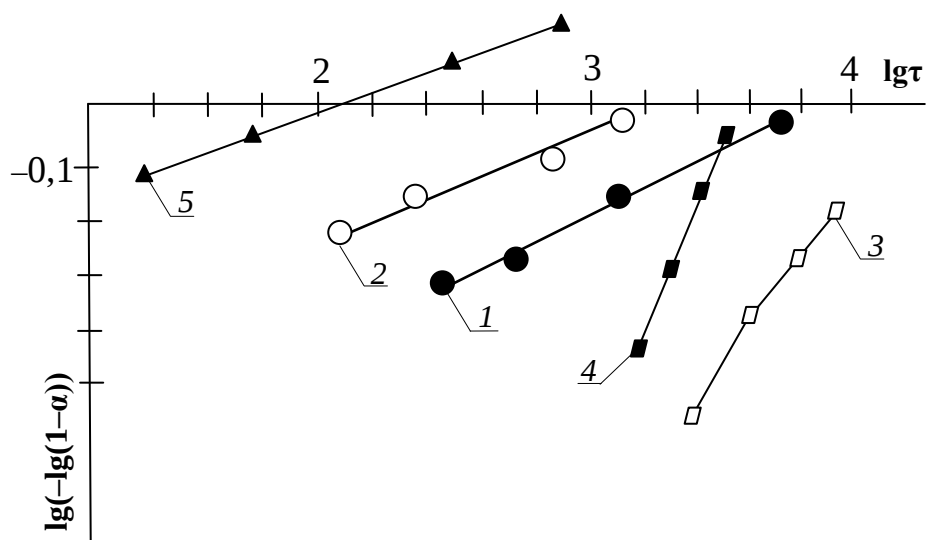


Рис. 3. Залежність величини $\lg(-\lg(1-\alpha))$ від логарифму часу $\lg\tau$ при 13,3%-вій концентрації лугу для сплавів:

1 – ФС 90 ($t = 134^\circ\text{C}$); 2 – ФС 90 Ба4 ($t = 139^\circ\text{C}$); 3 – ФСА 15 ($t = 133^\circ\text{C}$); 4 – ФСА 25 ($t = 141^\circ\text{C}$); 5 – А-98КаМг ($t = 108^\circ\text{C}$)

Виявлено, що для кремнієвих сплавів швидкість реакції зростає зі зменшенням початкового розміру часток, збільшенням початкової температури від 90 до 130 °С та концентрації їдкого натру. За рівних умов сплави ФС з добавками барію мають повноту реакції на 12–15 % вище, ніж сплави ФСА при невисокій концентрації їдкого натру.

Підвищена активність сплавів (ФС 90 Ба4, ФС 75 Ба1) пояснюється утворенням лугового середовища при взаємодії барію з водою. Це свідчить про те, що із зниженням концентрації луку барій реагує більш активніше ніж лужноземельний метал.

Одночасно результати випробувань при $\alpha = 0,3\text{--}0,5$ представлено у вигляді залежності Гіббса–Фольмера

$$W = LA, \quad (2)$$

де L – феноменологічний коефіцієнт, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кДж})$; A – спорідненість хімічної реакції, Дж/кг . Значення коефіцієнта L неминуче включає як опір хімічної реакції, так і опір дифузії.

Визначено, що сплав ФС 75 Ба1 має швидкість газовиділення на порядок нижче, ніж сплав ФСА 25, тоді як термодинамічний потенціал відрізняється лише в 1,2 рази (табл. 1). Останнє свідчить про значний вплив на процес гідроксидного шару ФС 75 Ба1, а також блокування активної частини сплаву нереагуючим залізом.

Таблиця 1

Термодинамічні та кінетичні параметри реакцій взаємодії сплавів з водою і водним розчином їдкого натру, ($t_{\text{поч}} = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{ МПа}$)

Тип сплаву	Питома енергія Гіббса – ΔG , кДж/кг	Максимальна швидкість виділення водню $W \cdot 10^3$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Коефіцієнт – $L \cdot 10^8$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кДж})$
ФС 90	17379,7	0,1	0,58
ФС 90 Ба4	16096,4	0,18	1,12
ФС 75 Ба1	11154,1	0,09	0,86
ФСА 25	14115	0,318	2,25

В результаті математичної обробки результатів отримано рівняння регресії, яке адекватно описує експериментальні дані і може служити для управління та регулювання процесом отримання водню з води при використанні сплавів ФСА із вмістом алюмінію, що не перевищує 25–30 %,

$$X_5 = 5,27 + 0,89X_1 - 0,3X_3. \quad (3)$$

У дане рівняння введені члени, які враховують процентний вміст алюмінію в сплавах ФСА (X_3) і температуру реакції (X_1). Концентрація їдкого натру (X_2) і тиск у реакторі (X_4) не ввійшли до складу рівняння регресії.

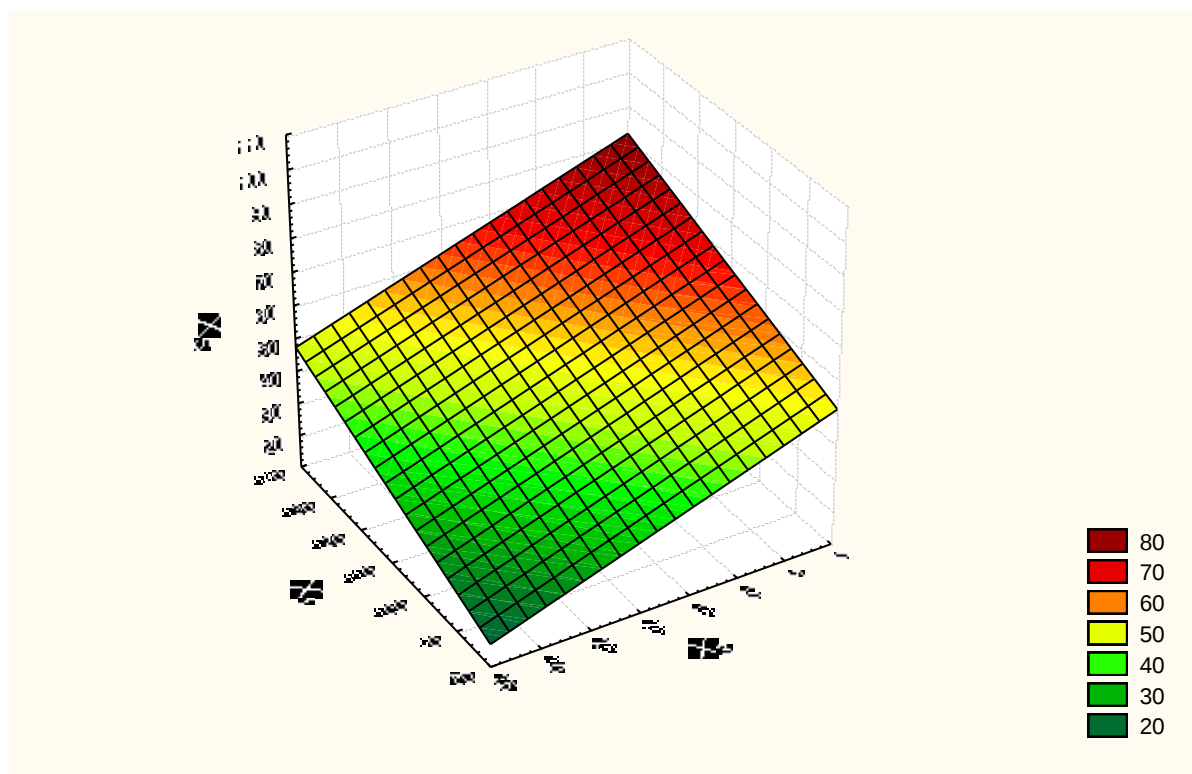


Рис. 4. Залежність повноти реакції виділення водню від температури і процентного вмісту алюмінію в сплавах ФСА

Досліджено процес взаємодії сплаву на основі магнію тип МПФ з водним розчином сірчаної кислоти. Підвищення концентрації кислоти від 2,5 до 10 %, при постійній початковій температурі 110 °С, дозволяє підвищити швидкість реакції в 4,5 рази, а повнота реакції збільшується від 0,67 до 0,99.

У **четвертому розділі** «Тепло-масообмін при взаємодії феросиліцію і алюмінієвого сплаву з водою» викладено результати експериментальних досліджень теплообміну між зразками сплавів ФС 90 Ба4, АГ5О5І5 (мас. %: Al – 85, Ga – 5, Sn – 5, In – 5) і водою. Досліди проведено з зразком сплаву ФС 90 Ба4, підвишеним у скляній судині, а в кінетичному реакторі із частинками сплавів ФС 90 Ба4 і АГ5О5І5, що рухаються у циркулюючому потоці. Вимірювання температури центру зразка, його зовнішньої поверхні та води здійснено за допомогою термопар. Як вторинний прилад використано потенціометр КСП-4. Інерційні характеристики термопар знайдено при опусканні їх спаїв у судину з киплячою водою та окремо з розігрітим маслом.

Під час основних дослідів встановлено профіль температур по перетину нерухомого зразка сплаву (рис. 5).

Температура реакційного шару товщиною у декілька ангстрем прийнята рівною адіабатній. Експерименти показали, що температура внутрішньої частини гідроксидного шару дорівнює температурі насичення водяної пари, що відповідає критичному тиску, який розвивається на реакційній поверхні під

час витікання газорідинної струмине. Швидкість рідини, що омиває частинку сплаву, знаходять шляхом послідовного розрахунку швидкості адиабатної течії потоку газу, швидкості трифазного потоку і величини вологовмісту газліфта.

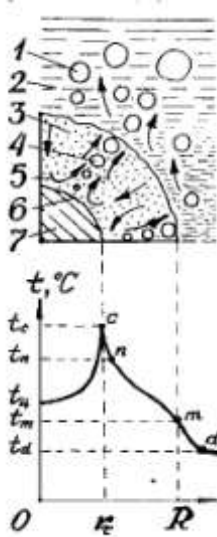


Рис. 5. Схема частинки сплаву та зміння її структури при взаємодії з водою і профіль температури по перетину частинки:

1 – газові бульбашки в рідині; 2 – рідина; 3 – шар утвореного гідроксиду сплаву; 4 – газові бульбашки у шарі гідроксиду; 5 – напрямлення циркулюючих потоків рідини у шарі гідроксиду; 6 – реакційна поверхня частинки; 7 – непрореаговане ядро частинки;

t_c – температура реакційного шару;
 t_n – температура внутрішньої поверхні гідроксидного шару;
 t_u – температура центру зразка;
 t_m – температура зовнішньої поверхні гідроксидного шару;
 t_d – температура середовища

Значення швидкості дає можливість знайти число Рейнольдса і подати дані з теплообміну у вигляді критеріальної залежності для нерухомої частинки сплаву ФС 90 Ба4 (рис. 6). Для рухомих частинок сплавів ФС 90 Ба4 та АГ5О5І5 значення числа Рейнольдса визначалось з урахуванням швидкості ковзання рідини по відношенню до частинки (рис. 7).

Для нерухомих частинок сплаву АГ5О5І5 рівняння дійсне в інтервалі чисел Рейнольдса $4 \cdot 10^4 < Re < 11 \cdot 10^4$, для сплаву ФС 90 Ба4 рівняння дійсне

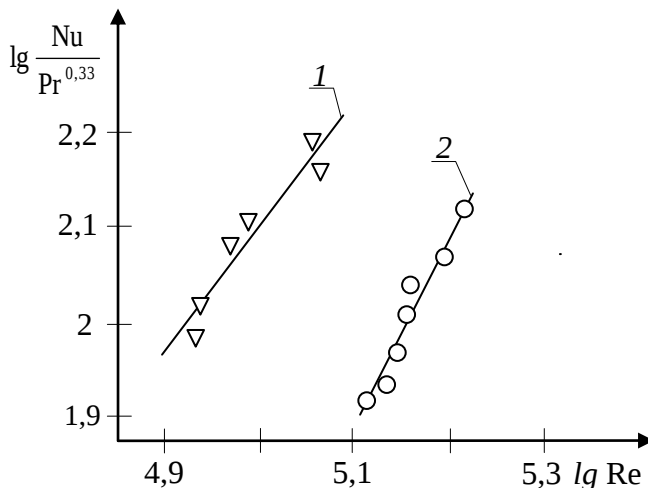


Рис. 6. Залежність коефіцієнтів тепловіддачі одиначної нерухомої сферичної частинки від числа Re підйомного потоку для рівнянь:

1 – $Nu = 1,85 \cdot 10^{-6} Re^{1,6} Pr^{0,33}$ (АГ5О5І5) – дані ППМаш;
 2 – $Nu = 0,9 \cdot 10^{-7} Re^{1,8} Pr^{0,33}$ (ФС 90 Ба4) – дані автора

в інтервалі чисел Рейнольдса $11 \cdot 10^4 < Re < 16 \cdot 10^4$. При цьому визначальним розміром в числі Re є діаметр частинки плюс два діаметри утвореної бульбашки.

Для рухомих частинок сплаву АГ5О5І5 значення критерію Рейнольдса знаходиться в межах $7,3 \cdot 10^3 < Re < 8,5 \cdot 10^3$, для сплаву ФС 90 Ба4 $8,4 \cdot 10^3 < Re < 9,2 \cdot 10^3$.

При цьому визначальним розміром в критерії Re є діаметр частинки. Розрахунки виконано з урахуванням швидкості ковзання рідини по відношенню до частинки на момент рівний півперіоду реакції ($\alpha_t = 0,5$).

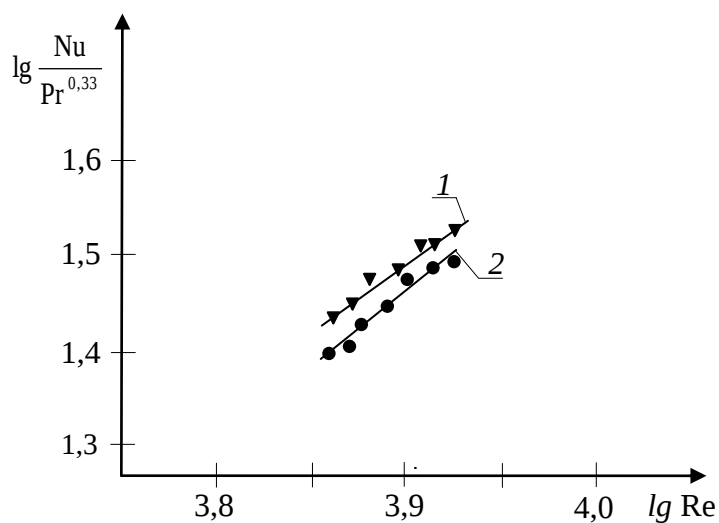


Рис. 7. Залежність коефіцієнтів тепловіддачі
одиначної рухомої сферичної частинки
від числа Re підйомного потоку для рівнянь:

1 – $Nu = 3,2 \cdot 10^{-2} Re^{0,78} Pr^{0,33}$ (АГ5О5І5);

2 – $Nu = 2,4 \cdot 10^{-2} Re^{0,84} Pr^{0,33}$ (ФС 90 Ба4) –
дані автора

Встановлено, що вплив числа Re на інтенсивність тепловіддачі приблизно такий же, як і під час випаровування води у власні перегріті пари.

Взаємодія сплавів з водою відбувається з мінімальним розсіюванням кінетичної енергії циркулюючого потоку, що виникає в процесі газоутворення. Уточнені значення хімічного потенціалу відповідають знайдений інтенсивності передачі тепла.

У **п'ятому розділі** «Водневі реактори» наведено результати випробування автономного водневого газогенератора ємністю $0,045 \text{ м}^3$ (АВГ-45)

та розташований в лабораторії «Альтернативні і відновлювальні джерела енергії» ІПМаш ім. А. М. Підгорного НАН України. Схема установки з газогенератором АВГ-45 збігається із типовою (рис. 8), за винятком систем приготування пульпи та розчину їдкого натру. Реактор має термopары для вимірювання температур рідини і газу в апараті, а також температури зовнішньої стінки у нижній частині генератора. Тиск, розвинутий у ході реакції, визначають зразковим манометром. По тиску і об'єму вільної частини балона оцінюють кількість утвореного водню. Скидання газу в атмосферу здійснюють через конденсатор, сепаратор та витратомір ГСБ-400.

Основним випробуванням передували випробування кінетичного реактора у режимі експлуатації газогенератора АВГ-45.

Дослідні дані узагальнені рівняннями (2) і залежностями по теплообміну для розглянутих сплавів. Характеристики реакторів наведені в таблиці 2.

З підвищенням температури від 90 до 227°C коефіцієнт пропорційності L між максимальною швидкістю виділення водню і питомим знанням енергії Гіббса зростає для сплаву ФСА 30 Мн1 приблизно в чотири рази, для ФС 75 Ба4 – в 2 рази, тоді як для ФСА 15 цей коефіцієнт змінюється слабо, а для ФС 75 Ба1 та ФСА 30 дещо знижується. Виявлена закономірність свідчить про різний характер відшарування утвореного гідроксидного шару. Із збільшенням діаметру апарата і щільності реагуючих частинок коефіцієнт L знижується, очевидно, за рахунок нерівномірності циркуляції.

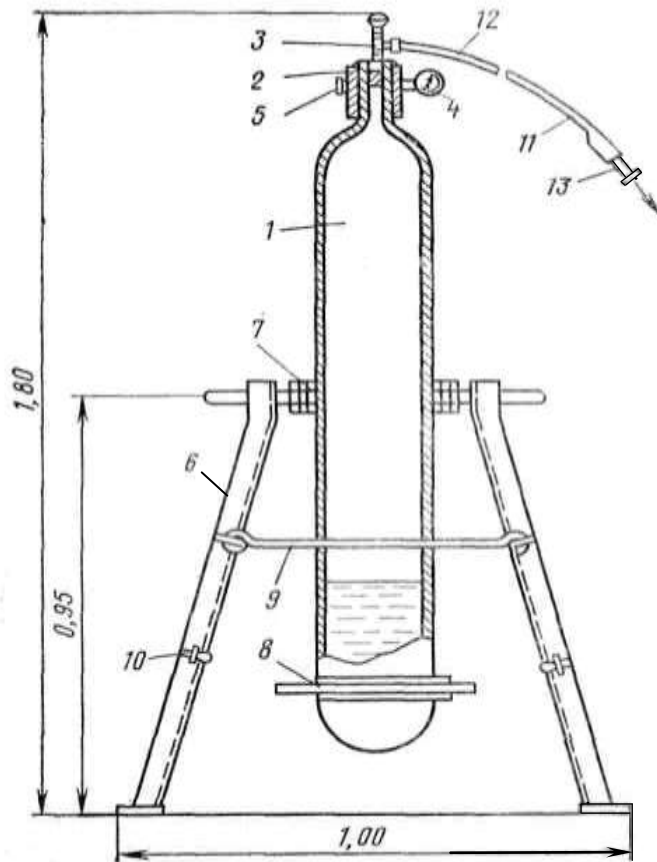


Рис. 8. Балонний газогенератор АВГ-45:

- 1 – реактор;
- 2 – головка,
- 3 – вентиль;
- 4 – манометр;
- 5 – клапан запобіжний;
- 6 – штатив;
- 7 – обойма верхня з піввіссю;
- 8 – обойма нижня з рукоятками;
- 9 – крюк складальний великий;
- 10 – крюк складальний малий;
- 11 – шланг дюритовий;
- 12 – наконечник шлангу із накидною гайкою;
- 13 – патрубок шлангу

Таблиця 2

Характеристики балонних водневих реакторів

Об'єм, $V \cdot 10^3, \text{м}^3$	Діаметр, $d, \text{м}$	Довжина, $l, \text{м}$	Вага, $m, \text{кг}$	Робочий тиск, $P, \text{МПа}$	Висота рівня рідини, $h, \text{м}$
1,13	0,072	0,25	51	50	0,12
45	0,205	1,54	64	15	0,3

Для зручності оцінки масштабних змін дослідні результати узагальнено у вигляді залежності

$$L = k \text{Re}^n, \quad (4)$$

де k – розмірний коефіцієнт пропорційності; n – стала, що характеризує гідродинамічний режим потоку.

Розташування відповідних прямих $\lg L = f(\lg \text{Re})$ на рис. 9 свідчить, що швидкість реакції виділення водню залежить від опору хімічної і фізичної стадії.

В результаті детального вивчення впливу зміни діаметру апарата на гідродинаміку і швидкість реакції рекомендовані критеріальні залежності:

для ФС 75 Ба1 із розчином їдкого натру 10%-вої концентрації –

$$L = 0,39 \cdot 10^{-7} \text{Re}^{-0,38}, \quad (5)$$

для ФСА 30 із розчином їдкого натру 13,3%-вої концентрації –

$$L = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{Re}^{-0,28}, \quad (6)$$

для ФСА 30 Мн1 із розчином їдкого натру 13,3%-вої концентрації –

$$L = 0,416 \cdot 10^{-6} \text{Re}^{-0,305}. \quad (7)$$

Залежності (5), (7) розраховані для умов $t = 250^\circ\text{C}$ (523 K), $P \geq 1$ МПа і дійсні в інтервалі $12 \cdot 10^4 < \text{Re} < 17 \cdot 10^4$; (6) – $t = 177^\circ\text{C}$ (450 K), $P \geq 1$ МПа $17 \cdot 10^4 < \text{Re} < 19 \cdot 10^4$.

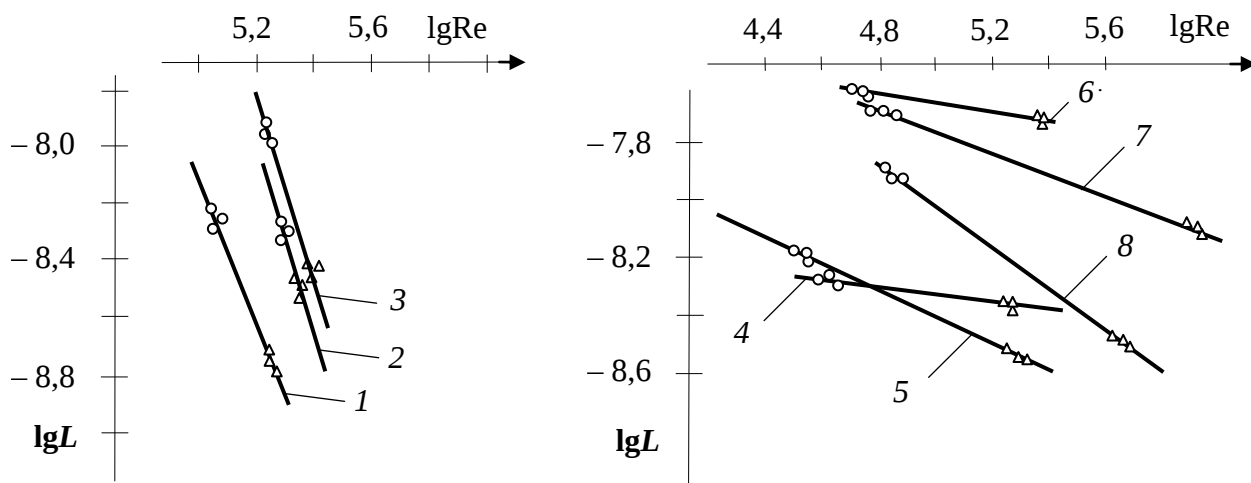


Рисунок 9. Залежність коефіцієнта L від числа Re рідини підйомного потоку для реакцій:

1 – ФС 75 Ба1; 2 – ФСА 30; 3 – ФСА 30 Мн1; 4 – ФСА 15; 5 – ФС 75 Ба4 –дані автора;
6 – ФСА 25; 7 – ФСА 11; 8 – ФС 75;

1, 6 – 10 % NaOH; 2, 3, 4, 5 – 13,3 % NaOH; 7 – 16,6 % NaOH; 8 – 15 % NaOH;
1, 3 – $t = 227^\circ\text{C}$, $P \leq 1$ МПа; 2, 4, 5 – $t = 100^\circ\text{C}$, $P \leq 0,1$ МПа; 6, 7, 8 – дані ІПМаш

Реактори: $\circ$ – кінетичний реактор; Δ – стандартний АВГ-45

Методика розрахунку реакторів передбачає оцінку швидкості природної циркуляції потоку за умови пошарової взаємодії речовин.

У першому наближенні, що враховує закипання рідини на початковому етапі процесу, параметри реактора розраховують як параметри випарника, а для визначення швидкості виділення водню застосовують залежність Гіббса–Фольмера (2). На другому етапі, з підвищенням тиску гідродинамічну обстановку в підйомному каналі визначає водень. У цьому та іншому випадку швидкість виділення водню для $\alpha = 0,3\text{--}0,5$ знаходять за залежністю Гіббса–Фольмера (2). Надалі її уточнюють за критеріальними залежностями для теплообміну оскільки певній кількості утвореного водню відповідає строго певна кількість виділеного тепла.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі експериментальних і теоретичних узагальнень вирішено важливу науково-практичну задачу, що полягає в обґрунтуванні теорії тепло-масообміну при взаємодії енергоакуюлюючих речовин з водою на основі термодинамічних та кінетичних даних. Визначено основні закономірності отримання водню з води із використанням нових сплавів та удосконалено методику розрахунку водневих газогенераторів. У процесі досліджень отримано висновки:

1. Визначено значення енергії Гіббса і констант рівноваги для реакцій взаємодії з водою та водяним паром кальцію в інтервалі температур 300–900 К, барію і стронцію в інтервалі температур 300–1000 К, магнію в інтервалі температур 300–700 К.

За константами рівноваги встановлено, що повнота реакції кальцію з водою не перевищує 0,8. Барій і стронцій реагують з повнотою реакції $\alpha_T = 1$. При взаємодії магнію з водою за температури 300–600 К і з водяною парою за температури від 500 до 700 К α_T змінюється від 0,6 до 0,7.

2. Розроблено технологію отримання водню з води за допомогою сплавів ФС із добавками кальцію і барію, і сплавів на основі магнію та алюмінію. Визначено, що швидкість виділення водню з води сплавами із добавками лужно-земельних металів (ФС 90, ФС 90 Ba4 і ФС 75 Ba1) у 1,5–2 рази і повнота реакції на 12–15 % вище, ніж для ФСА (ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30 Mn1, ФСА 32). Зниження концентрації їдкового натрію від 13,3 до 10 % для ФС 90 Ba4 і ФС 75 Ba1 дозволяє збільшити об'єм виділяемого водню на 15 %, у порівнянні з ФС і ФСА. Встановлено, що швидкість виділення водню збільшується у 1,5 рази по мірі подрібнення зерен сплавів від $1,5 \cdot 10^{-3}$ м до $0,5 \cdot 10^{-3}$ м.

В процесі дослідження взаємодії сплаву на основі магнію типу МПФ з водним розчином сірчаної кислоти виявлено, що підвищення концентрації кислоти від 2,5 до 10 %, при постійній початковій температурі 110 °С, дозволяє збільшити швидкість реакції в 4,5 рази, повнота реакції при цьому складає $\alpha = 0,99$.

3. Відмічено, що сплави на основі алюмінію АВ 86 і А 98CaMg володіють найбільшою швидкістю і повнотою реакції. Продукти взаємодії сплавів з великим вмістом алюмінію у значній кількості поглинають воду. Для забезпечення необхідної повноти реакції слід збільшити об'єм води, що подається по відношенню до стандартного завантаження, приблизно удвічі. Це явище, особливо при низьких температурах, спостерігається для ФСА із вмістом алюмінію більше 30 %. Тому рекомендується обмежити процентний вміст алюмінію в сплавах ФСА на рівні 25–30 %.

4. Визначено кінетичні характеристики реакцій обраних сплавів. Узагальнення кінетичних даних рівнянням Єрофєєва дозволило встановити вплив утвореного гідроксидного шару сплаву ФСА 15 на швидкість виділення водню.

Порівняння дослідних даних показало, що з підвищенням температури від 90 до 130 °С об'єм виділеного водню зростає для більшості сплавів у 1,5–2 рази, це свідчить про те, що при збільшенні температури утворені дисиліциди заліза і лужноземельних металів вдалося зруйнувати. Для виробництва водню в реакторах, які працюють при атмосферному тиску і температурі до 100 °С, присутність лужноземельних металів в сплавах небажана, але при більш високих температурах застосування цих сплавів дає значний економічний ефект.

5. У процесі статистичної обробки дослідних даних отримано рівняння регресії, яке адекватно описує експериментальні дані. Отримане рівняння може служити для управління та регулювання процесом виділення водню з води із використанням сплавів ФСА із вмістом алюмінію не більше 30 %, при атмосферному тиску.

6. Встановлено закономірність інтенсивності тепловіддачі від нерухомої частинки сплаву феросиліцію (ФС 90Ba4) до води, яка істотно залежить від числа Рейнольдса рідині підйомного потоку. Визначено вплив швидкостей перебігу подовжніх і поперечних потоків на тепловіддачу при взаємодії рухомих частинок сплавів ФС 90 Ba4 и АГ5О5І5 з водою (рис. 7). Дана закономірність знайдена з урахуванням різниці між швидкістю руху частинки і рідини, що дозволило удосконалити методику розрахунку водневих генераторів.

7. Проведено випробування і відпрацьовано режими експлуатації стандартного балонного газогенератора АВГ-45 ($V = 0,045 \text{ м}^3$) із сплавами ФС 75 Ba1, ФС 75 Ba4, ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30 Mn1 при тиску від 3,7 до 5,62 МПа і температурі від 145 до 258 °С. Узагальнення дослідних даних рівнянням Гіббса–Фольмера (2), відображаємого залежність швидкості виділення водню при $\alpha = 0,3\text{--}0,5$ від узагальненого хімічного потенціалу, дозволило встановити різний характер відшаровування утворюємого гідроксидного шару для досліджених сплавів. Із збільшенням діаметру апарату і щільності реагуючих частинок збільшується нерівномірність циркуляції, що відбивається на значеннях коефіцієнту пропорційності L у рівнянні Гіббса–Фольмера. Окрім цього, в роботі розвинуто термодинамічний метод розрахунку реакторів.

8. Застосування сплавів з добавками барію в стандартному апараті АВГ-45 дає можливість приблизно на 10–15 % скоротити витрату їдкого натру і зменшити викиди шкідливих речовин у навколишнє середовище. При цьому продукти реакції вільно видаляються з газогенератора. Визначено оптимальний процентний вміст добавок для ФС: Al – 2–10 %, Fe – 3–5 %, Ca – 1–10 %, Ba – 1–4 %.

9. На підставі результатів проведених досліджень запропоновано замість стандартного ФС 75 використовувати ФС 90 Ba4 і ФС 75 Ba1, що дозволить знизити матеріальні витрати на виробництво водню. При використанні ФС 75 Ba1 автономними споживачами, інтегральний економічний ефект розрахований на 5 років, складає 226744,9 грн.

10. Результати дисертаційної роботи впроваджені у науково-технічні роботи

Інституту проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України (м. Харків), ВАТ «УкрНДІхіммаш» (м. Харків), НВК «ХІММАШ» (м. Харків), а також в навчальний процес на кафедрі газогідромеханіки і тепло-масообміну та на кафедрі хімічної техніки і промислової екології НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зіпунніков М. М. Состояние разработок по исследованию процесса и конструирования оборудования получения водорода из воды с использованием сплавов / М. М. Зіпунніков, В. Б. Трошенькін // Вісник НТУ «ХП». – Харків : НТУ «ХП», 2008. – № 12. – С. 51–55.

Здобувачем проведено огляд основних публікацій, присвячених процесу отримання водню із води. Розглянуто основні чинники, що впливають на перебіг реакції.

2. Зіпунніков М. М. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / М. М. Зіпунніков, В. Б. Трошенькін // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХП», 2008. – № 3. – С. 51–55.

Здобувачем вивчено активність ряду сплавів при взаємодії із розчином їдкого натру з метою отримання водню. В якості основних прийнято сплави на основі кремнію та алюмінію.

3. Зіпунніков М. М. Тепломассообмен при взаимодействии сплава на основе кремния с водой / М. М. Зіпунніков // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХП», 2008. – № 4. – С. 11–16.

4. Зіпунніков М. М. Закономерности тепломассообмена при взаимодействии сплава на основе кремния с водой в водородных реакторах / М. М. Зіпунніков // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2009. – № 2 (38). – С. 52–55.

5. Зіпунніков М. М. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе / М. М. Зіпунніков, В. Б. Трошенькін // Вісник НТУ «ХП». – Харків : НТУ «ХП», 2009. – № 8. – С. 22–27.

Здобувачем наведено результати дослідів процесу отримання водню в газогенераторі АВГ-45 із різними сплавами. Встановлено залежності для розрахунку тепломасообміну між фазами.

6. Зіпунніков М. М. Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / М. М. Зіпунніков, Б. О. Трошенькін // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХП», 2009. – № 4. – С. 35–42.

Здобувачем розраховано величини констант рівноваги реакцій взаємодії кальцію, стронцію, барію і магнію з водою та водяною парою під час отримання водню.

7. Зіпунніков М. М. Зависимость полноты реакции получения водорода от основных параметров процесса / М. М. Зіпунніков, Б. О. Трошенькін // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», 2010. – № 4. – С. 28–32.

Здобувачем проведено статистичну обробку результатів експериментальних даних. Встановлено основні параметри, що впливають на процес виділення водню.

8. Зіпунніков М. М. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием энергоаккумулирующих веществ / М. М. Зіпунніков, В. Б. Трошенькін. – Харків : Ін-т проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України, 2008. – 23 с. – (Препринт / НАН України, Ін-т проблем машиностроения, № 08-7).

Здобувачем проведено огляд основних методів отримання водню з води із використанням сплавів. Розглянуто фізико-хімічні закономірності процесу виділення водню.

9. Зіпунніков М. М. Методика проведения опытов по получению водорода из воды с использованием энергоаккумулирующих веществ : тези Конф. молодих вчених та спеціалістів «Сучасні проблеми машинобудування», (Харків, 4 грудня 2007 р.) / Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України. – Харків : ІПМаш ім. А. М. Підгорного НАН України, 2007. – 59 с.

10. Зіпунніков М. М. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия : тези Конф. молодих вчених та спеціалістів «Сучасні проблеми машинобудування», (Харків, 5 листопада 2008 р.) / Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України. – Х. : ІПМаш ім. А. М. Підгорного НАН України, 2008. – 56 с.

11. Зіпунніков М. М. Розробка теоретичних основ процесу та удосконалювання генераторів отримання водню з води із використанням енергоакуючих речовин (ЕАР) / М. М. Зіпунніков, О. В. Кравченко, В. Б. Трошенькін, Д. В. Кузьмін, В. П. Маркосова, Б. О. Трошенькін : тези допов. та прогр. Наук. звіт. сесії «Фундаментальні проблеми водневої енергетики», (Київ, 12 листопада 2008 р.) // Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. – К. : ІПМ ім. І. М. Францевича, 2008. – 98 С.

Здобувачем розширено коло сплавів, що використовуються для виробництва водню. Проведено дослідження кінетики і тепломасообміну із сплавами ФС та ФСА. Виконано аналіз результатів дослідження.

12. Зіпунніков М. М. Розробка процесу отримання водню з води із використанням сплавів на основі кремнію і алюмінію для автономних споживачів : матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 20–22 травня 2009 р.) // Національний технічний університет «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», 2009. – С. 29.

13. Зіпунніков М. М., Міхальцов К. О. Закономерности вытеснения водорода из воды алюмокремниевыми сплавами : тези Конф. молодих вчених та спеціалістів «Сучасні проблеми машинобудування», (Харків, 4 листопада 2009 р.) / Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України. – Х. : ІПМаш ім. А. М. Підгорного НАН України, 2009. – 70 с.

Здобувачем проаналізовано силіколевий спосіб отримання водню. Визначено вплив температури на процес виділення водню із застосуванням сплавів ФС і ФСА.

АНОТАЦІЇ

Зіпунніков М. М. Закономірності тепло-масообмінних процесів та удосконалення газогенератору виробництва водню з води із використанням сплавів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

Дисертаційна робота присвячена розширенню кола ЕАР, які застосовуються для виробництва водню. Для цього використовують сплави феросиліцію з добавками лужноземельних металів, ряд сплавів феросилікоалюмінію, алюмінію і магнію, що дозволяє удосконалити методику розрахунку водневих генераторів.

У роботі викладено теоретичні та експериментальні результати досліджень процесу виробництва водню з води із використанням сплавів феросиліцію із домішками лужноземельних металів, феросилікоалюмінію (ФСА), а також ряду стандартних сплавів на основі алюмінію та магнію. Введенням домішок у сплави збільшено швидкість і повноту реакції. Експериментальні дані узагальнені рівнянням Єрофеева, Гіббса–Фольмера і критеріального вигляду.

Встановлено, що сполучення основної екзотермічної реакції (витискання водню) з паралельною ендотермічною (закипання води) відбувається в умовах пошарової взаємодії речовин при значному впливі гідродинаміки та режиму відшарування оксидного шару на інтенсивність теплообміну між ними. Визначено вплив швидкостей течії подовжніх та поперечних потоків на тепловіддачу при взаємодії часток сплаву з водою.

Розроблена технологія одержання водню дозволяє скоротити витрати реагентів на одиницю маси виробленого водню на 10–15 %. Останнє є особливо важливим для автономних споживачів, таких як метеостанції та аеростатні організації.

Ключові слова: тепло-масообмін, кінетичний реактор, гідродинаміка, газогенератор, водень, енергія Гіббса.

Зипунников Н. Н. Закономерности тепло-массообменных процессов и усовершенствование газогенератора производства водорода из воды с использованием сплавов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

Диссертационная работа посвящена расширению круга энергоаккумулирующих веществ, которые применяются для производства водорода. Для этого используют сплавы ферросилиция с добавками щелочноземельных металлов, ряд сплавов ферросиликоалюминия, алюминия и магния, что позволяет усовершенствовать методику расчета водородных генераторов.

С целью расширения круга используемых сплавов и удешевления процесса получения водорода, рекомендуется применять сплавы с добавками щелочноземельных металлов. Именно сплавы ферросилиция с добавками бария оказались наиболее приемлемыми для производства водорода. Кроме того, в диссертации исследована активность сплавов ферросиликоалюминия, ферросилиция, а также ряд сплавов на основе алюминия и магния. В качестве эталона принят наиболее активный сплав ФСА 25.

Вначале методами термодинамики равновесных процессов доказано, что реакции кальция, бария, стронция с водой обладают высокой вероятностью и только магний снижает свою степень превращения с повышением температуры.

В кинетических исследованиях, выполненных при начальных температурах реакции от 90 до 130 °С, обнаружено значительное влияние на скорость выделения водорода состава сплавов. Решающее значение имеют примеси. Представление опытных данных в виде уравнений термодинамики неравновесных процессов позволило выявить отрицательное воздействие на течение реакции образующегося на частицах гидроксидного слоя. Устранить это явление удастся частично за счет подбора технологических режимов, обеспечивающих естественную циркуляцию потока в аппарате.

Изучение теплообмена от частицы реагирующего сплава к воде завершает лабораторную часть исследований. Послойное взаимодействие частицы сплава, в условиях естественной циркуляции, сопровождается значительным влиянием на теплоотдачу скорости омывания частицы потоком жидкости (в уравнении для неподвижной частицы сплава ФС 90 Ba4 число Рейнольдса имеет степень 1,8). В этом случае температура реакционной поверхности равна температуре вскипания воды при установившемся давлении в газогенераторе. Впервые учтено влияние скоростей течения продольных и поперечных потоков на теплоотдачу, при взаимодействии движущихся частиц сплавов ФС 90 Ba4, АГ5О5И5 и водой, с учетом разницы скоростей между частицей и жидкостью.

В последнем разделе изложены результаты испытаний стандартного водородного газогенератора АВГ-45. Максимальная температура среды, разви-

ваемая внутри газогенератора, находилась в пределах 150–300 °С. Максимальное давление водорода изменялось от 2,5 до 6,2 МПа. Кроме скорости и полноты реакции в оценке эффективности сплавов принимались во внимание условия выгрузки пульпы из аппаратов. По перечисленным показателям наилучшими характеристиками обладают сплавы ферросилиция с добавками бария (ФС 90 Ba4 и ФС 75 Ba1). Применение этих сплавов позволяет на 10–15 % сократить расход реагентов для проведения процесса.

Подтверждено влияние на скорость образования водорода диаметра аппарата и плотности реагирующих частиц, что отражается на значениях коэффициента пропорциональности L в зависимостях скорости от располагаемых термодинамических потенциалов.

Усовершенствована методика расчета газогенераторов. Расчет сводится к определению насколько выбранные геометрические размеры реактора и установленный уровень пульпы в аппарате способны обеспечить при заданном составе сплава требуемую производительность установки по водороду. Поскольку начальные режимы выделения водорода сопровождаются вскипанием части воды, то в первом приближении реактор рассчитывают как испаритель. С ростом давления водорода, кипение прекращается, подъемный канал реактора начинает действовать как газлифт, что и отражено во втором приближении расчета.

В приложении диссертации имеются акты внедрения результатов работы в Институте проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины, ОАО «УкрНИИхиммаш», НПК «ХИММАШ» и НТУ «ХПИ».

Ключевые слова: тепло-массообмен, кинетический реактор, гидродинамика, газогенератор, водород, энергия Гиббса.

Zipunnikov N.N. Regularities of heat-and-mass exchange processes and refinement gas generator for obtaining hydrogen from water using alloys. – Manuscript.

A dissertation for the academic degree of Candidate of Sciences (Eng.) in the speciality 05.17.08 – Processes and equipment for chemical technology. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2010.

The dissertation deals with expansion a circle EAS, which are used for production of hydrogen. The alloys ferrosilicon use for this with alkali-earth metal, row alloy ferrosilicon aluminium, aluminum and magnesium that offers a refined method for designing hydrogen gas generators.

The dissertation deals with developing a process of obtaining hydrogen from water using alloys and offers a refined method for designing hydrogen gas generators.

The study considers the theoretical and experimental results of investigating the process of obtaining hydrogen from water using ferrosilicon alloys doped with alkali-earth metals, ferrosilicon aluminium, as well as several typical alloys based on aluminium and magnesium. Doping the alloys increases reaction rate and completeness. The experimental data were generalised with Yerofeev, Gibbs–Volmer

and criterial type equations.

It was found that coupling the basic exothermal reaction (hydrogen driving) with the concurrent endothermic (water boiling) one occurs in conditions of layer-by-layer interaction of substances with a dramatic impact of hydrodynamics and the condition of separation of the hydroxide layer on their heat exchange intensity. The impact of the velocity of longitudinal and lateral flows on heat emission during interaction of alloy particles with water was defined.

The technology developed will reduce reactant consumption per unit mass of hydrogen obtained by 10 to 15 %. This factor is a key one for stand-alone users such as weather stations and balloon organisations.

Keywords: heat-and-mass exchange, kinetics reactor, hydrodynamics, gas generator, hydrogen, Gibbs energy.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized cursive letters followed by a horizontal dash.

Підп. до друку 11.10.2010 р. Формат 60 × 90 1/16. Папір офісний. Riso-друк.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим.
Зам. № 11. Ціна договірна.

Видавець та виготовлювач ТОВ «Видавництво «Підручник НТУ «ХП»
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3656 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21