

УДК 661.961.1

Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

В начале прошлого века водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных установок в полевых условиях получали растворением железных опилок в разбавленной серной кислоте [1]. Затем для этих целей стали применять процесс взаимодействия активного алюминия с водным раствором едкого натра [2].

В настоящее время вместо активного алюминия применяют ферросилиций марки ФС 75 (Fe-4, Si-92, Al-3, Cr-0.5, P-0.05, S-0.03) [3].

К данному моменту появилась необходимость расширить круг применяемых энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ).

С этой целью испытаны следующие сплавы (масс. %): **ФС 90** – Si-92, Fe-4, Al-3, Ca-1; **ФС 90 с барием** – Si-88.6, Fe-3.8, Ba-4.0, Ca-1.5; **ФС 75 Ba1** – Si-78.4, Fe-19.3, Al-1.3, Ba-1.0; **ФС 75 Ba4** – Si-75.1, Fe-18.1, Al-2.0, Ba-4.8; **ФСА 15 гранулированный** – Fe - 7, Si - 78, Al - 15; **ФСА 30** – Fe - 10,3, Si - 59,9, Al - 29,8; **ФСА 30 с марганцем** – Fe - 10, Si - 56,83, Al - 31,6, Mn - 1,57; **алюминий с примесями кальция и магния** – Al - 98,4, Ca - 0,8, Mg - 0,8; **AB - 86** (алюминий вторичный) – Si - 5,0, Al - 84, Cu - 4,0, Sn - 0,2, Mg - 3,0, Zn - 3,5, Pb - 0,3. Эталон для сравнения – **ФСА 25** – Fe - 10, Si - 65, Al - 25 [4].

Сплавы ферросилиция на основе бария широко применяются в металлургии при производстве отливок из серого и высокопрочного чугуна. При использовании силикобария взамен ферросилиция в сварочном производстве получена новая марка проволоки, обеспечивающая устойчивость горения дуги и выполнение швов в различных положениях [5–7].

Основные кинетические исследования выполнены в реакторе, обеспечивающем изохорное ведение процесса. Объем опытного реактора равен $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Реактор рассчитан на давление 50 МПа, масса реактора 51 кг. Количество воды или раствора щелочи, заливаемых в реактор $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Масса сплавов, загружаемых в реактор в поисковой серии опытов $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, в основных опытах $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ [8].

Поисковая серия экспериментов проведена с целью определения оптимальных параметров процесса.

Опыты показали, что синтетический сплав ФСА 30 является инертным при температуре 25 °С и концентрации щелочи 10 %. При повышении температуры до 45 °С и концентрации щелочи до 13,3 % полнота реакции сплава ФСА 30 не превышает 0,15–0,2. Последнее обстоятельство свидетельствует о начале взаимодействия алюминия с раствором щелочи. При концентрации щелочи 10 % и температуре 80–90 °С полнота реакции сплава ФСА 30 составляет 0,28–0,3. Это свидетельствует о том, что кремний вступает в реакцию при 70–80 °С. С повышением температуры до 130 °С при концентрации щелочи 13,3 % полнота реакции составляет 0,6–0,65.

Результаты опытов представлены в таблицах 1.1–1.2 и на рисунках 1.1–1.2. В основной серии опытов проведено сравнение синтетических сплавов (ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30 с марганцем, ФС 90) и бариевых сплавов (ФС 90 с барием, ФС 75 Ba1, ФС 75 Ba4).

Таблиця 1.1 – Зависимость скорости выделения водорода и полноты реакции кристаллических сплавов ФСА и ФС от концентрации щелочи и температуры. Дисперсный состав $(0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ м, $m = 5 \cdot 10^{-3}$ кг

№	Тип сплава	Концентрация щелочи, %	Температура реакции, °С	Время реакции, с $\tau \cdot 10^{-3}$	Максимальная скорость реакции, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}) \cdot \text{W} \cdot 10^3$	Полнота реакции, α_T
1	ФС-90	10	90	5,7	0,017	46
2		10	130	1,68	0,75	67
3		13,3	130	2,04	2,4	89
4	ФС-90 с барием	10	90	2,94	0,018	48
5		10	130	0,9	0,68	74
6		13,3	90	3	0,012	50
7		13,3	130	2,1	0,7	82
8	ФС-75 Ба 1	10	100	2,4	0,009	41
9		10	130	1,26	0,096	47
10		13,3	100	1,5	0,16	60
11		13,3	130	1,23	0,95	62,8
12	ФС-75 Ба 4	10	130	2,4	0,04	30
13		13,3	130	0,37	0,5	36
14	ФСА-30	10	90	4,92	0,42	28
15		10	130	3,66	2,1	63
16		13,3	130	1,68	3,9	63,6
17	АВ-86	10	90	0,3	3,51	96,4
18		10	130	0,9	2,7	99

Сплавы ферросилиция (ФС 90 и ФС 90 с барием) более активней сплавов ферросиликоалюминия (ФСА 15 гранулированный, ФСА 30, ФСА 30 с марганцем), изготовленных сплавлением чистых компонентов. Наилучшими характеристиками обладает сплав ФС 90: максимальная скорость газовыделения $W_{max} = 3,49 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, полнота реакции $\alpha_T = 0,91$ при дисперсном составе $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м и 13,3% NaOH. Высокая активность ФС 90 обусловлена наличием в своем составе алюминия. Это влечет за собой увеличение скорости процесса и полноты реакции.

В тех же условиях синтетический сплав ФСА 15 гранулированный имеет скорость $W_{max} = 0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, а полнота реакции $\alpha_T = 0,53$.

При 10%-ной NaOH и температуре 130 °С сплав ФС 90 имеет скорость $W_{max} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, $\alpha_T = 0,67$, а синтетический сплав ФСА 30 - $W_{max} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, $\alpha_T = 0,63$.

Результаты опытов со сплавами (ФС 90 и ФС 90 с барием), содержащих железо и кальций, показывают повышение скорости взаимодействия сплавов ферросилиция с растворами щелочи. Однако скорость газовыделения увеличивается лишь при относительно небольших добавках железа 3–5 % и кальция 1–10 % [5].

Судя из таблицы 1.1 видно, что с уменьшением концентрации щелочи, при одинаковой температуре, более активным является сплав ФС 90 с барием по сравнению с ФС 90. Это свидетельствует о том, что при снижении концентрации щелочи барий реагирует более активной, как щелочноземельный металл.

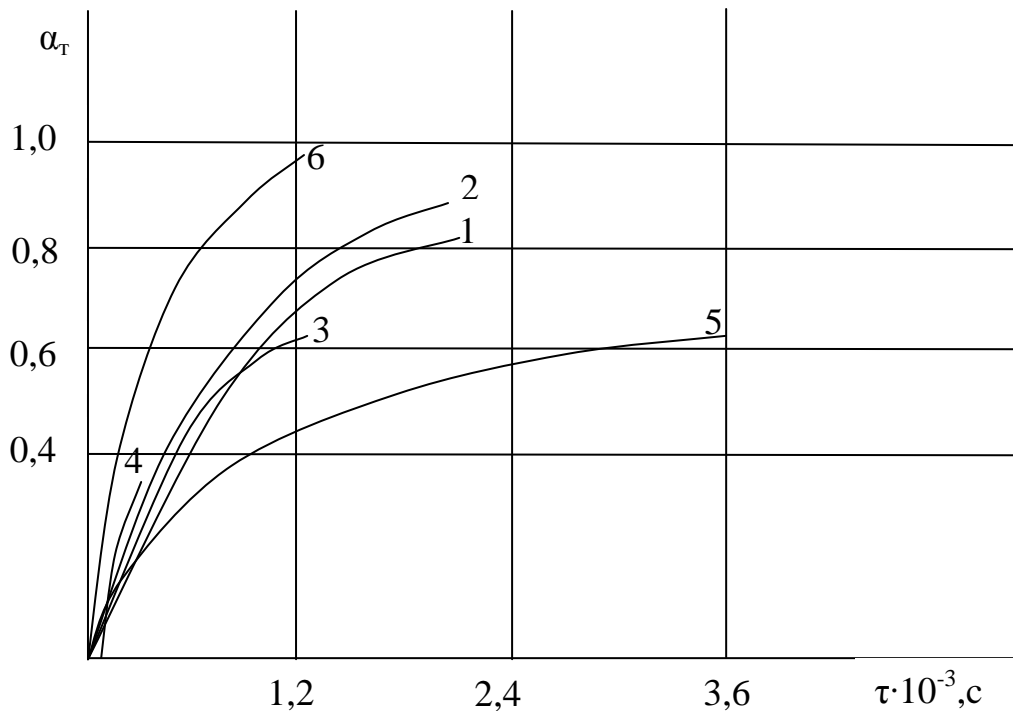


Рисунок 1.1 – Зависимость полноты реакции от времени τ при 13,3 %-ной концентрации щелочи при температуре 130 °С для кристаллических сплавов: 1-ФС 90 с барием; 2-ФС 90; 3-ФС 75 Ba1; 4-ФС 75 Ba4; 5-ФСА 30; 6-AB-86.

Зависимости α - τ наиболее полно соответствует уравнение Ерофеева [9]:

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

где α – полнота реакции; k – константа скорости реакции, зависящая от температуры и природы вещества; τ – время реакции, с; n – постоянная, учитывающая на каких геометрических элементах поверхности развивается реакция.

В таблице 1.2 и на рисунке 1.2 и отражены реакции взаимодействия со щелочью сплавов ФС и ФСА. Синтетический сплав ФСА 15 гранулированный на начальной стадии имеет константу скорости $k = 10,7$ и показатель $n = 1,88$. При $\alpha_\tau = 0,41$ наблюдается перелом прямой, после которого коэффициенты принимают значения $k = 53,8$; $n = 1,23$. Уменьшение показателя n после перелома обусловлено сокращением реакционной поверхности как вследствие исчезновения более мелких частиц, так и за счет зарастания более крупных частиц гидроксидным слоем [10]. Измельчение порошка фракции $(0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ м до $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м увеличивает скорость реакции более чем в 1,5 раза (см. таблицы 1.1–1.2).

Таблице 1.2 соответствует рисунок 1.2. Номера прямых соответствуют порядковым номерам в таблице.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 1.2 – Зависимость скорости выделения водорода и полноты реакции от температуры для стандартных сплавов ФСА и сплавов ФС. Концентрация щелочи 13,3%, дисперсный состав $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м, $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг

№№	Тип сплава	Температура реакции, °С	Время реакции, с, $\tau \cdot 10^{-3}$	Максимальная скорость реакции, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}), \text{W} \cdot 10^3$	Полнота реакции, α_r	Коэффициенты	
						$k \cdot 10^3$	n
1	ФС-90	130	1,86	3,49	0,91	46,9	0,53
2	ФС-90 с барием	130	1,8	1,08	0,87	22,4	0,44
3	ФСА-15 гранулированный	130	2,9	0,19	0,53	10,7 (53,1)	1,88 (1,23)
4	ФСА-25	130	3,48	2,1	0,8	0,4	2,5
5	ФСА-30 с марганцем	130	2,08	0,16	0,43	19,6	0,5
6	Алюминий с примесями кальция и магния	90	0,048	8,9	0,99	35	0,38

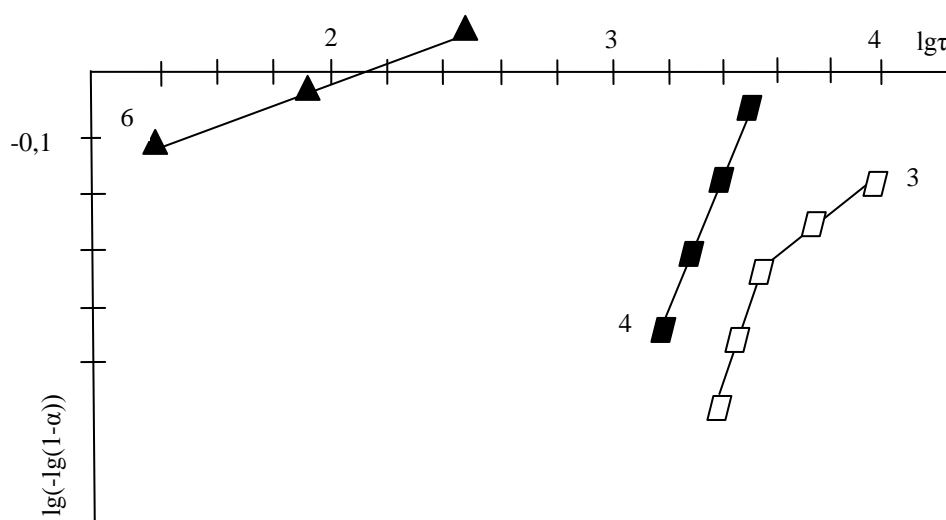


Рисунок 1.2 – Зависимость величины $\lg(-\lg(1-\alpha))$ от логарифма времени $\lg t$ при 13,3%-ой концентрации щелочи для кристаллических сплавов ФСА:
 3 – ФСА 15 гранулированный; 4 – ФСА 25;
 6 – алюминий с примесями кальция и магния

Активность сплава ФС 75 Ба1 значительно превосходит активность сплава ФС 75 Ба4. Это обусловлено тем, что с увеличением содержания алюминия от 2 до 10% снижается уровень газовыделения в сплавах с барием на 40–45 %.

На рисунке 1.2 и в таблице 1.2 даны результаты исследования кинетики взаимодействия алюминиевого сплава с примесями кальция и магния с раствором щелочи.

Наиболее интенсивная реакция наблюдается у алюминиевых сплавов при температуре 90 °С, что обусловлено высоким содержанием алюминия.

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов выявлены следующие общие закономерности:

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов выявлены следующие общие закономерности:

1. Кристаллические сплавы ФС, имеющие в своем составе барий и кальций, активнее сплавов ФСА. 2. Наибольшей скоростью и полнотой реакции обладают алюминиевые сплавы. 3. Сплавы с добавками бария ведут себя активнее сплавов ФСА при невысокой концентрации щелочи. 4. При использовании сплавов с добавками бария сокращается расход едкого натра и алюминия.

Литература

1. Тейлор Г. Производство водорода. – Л.: Науч. хим. техн. изд.-во. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 180 с.

2. Когуты И.Л. "Приготовление активного алюминия по способу проф. Уэно". Жур. «Красный воздухоплаватель». Петроград, 1919, №1.

3. Трошенькин В.Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Х.: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 16 с.

4. Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием энергоаккумулирующих веществ. – Харьков, 2008. – Препринт НАН Украины, Ин-т проблем машиностроения. – 23 с.

5. Выплавка лигатур с барием и кальцием силикотермическим и углевосстановительными способами/И.В. Рябчиков, С.Г. Гарячев, Ю.В. Кузьмин и др. – В кн.: Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов. Кемерово: Кн. изд-во, 1969, вып. 2, с. 261–269.

6. Совершенствование технологии получения силикобария углевосстановительным методом из сульфатных руд /И.В. Рябчиков, М.И. Гасик, В.И. Погорелый и др. – Черная металлургия. Бюл. НТИ, 1973, №24, с. 31–32.

7. А. с. 163360 (СССР). Способ получения сплавов с барием./И. В. Рябчиков, С.Г. Гаряев, В.И. Жучков. – Опубл. в Б. И., 1969, №34, с. 20.

8. Трошенькин В.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с.

9. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. ДАН СССР, 1946. Том LII, №6, 515-520 с. Институт химии АН БССР, Минск.

10. Лепинь Л.К., Тетере Л., Шмидт А. О взаимодействии алюминия с водой//Докл. АН СССР, 1953. – 88. – №5. – С. 871–874.

УДК 661.961.1

Зіпунніков М.М., Трошенькін В.Б.

РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ І АЛЮМІНІЮ

У даній роботі вивчена активність ряду сплавів при взаємодії з розчинами їдкою натру з метою отримання водню. В якості головних прийняті сплави на основі кремнію і алюмінію. Для узагальнення дослідних даних використано рівняння Б.В. Єрофєєва.