

УДК 661.961.1

Зипунников Н.Н., Трошенькин Б.А.

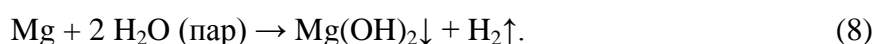
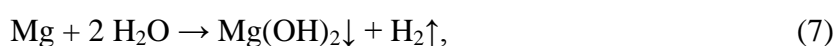
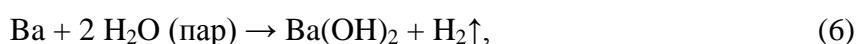
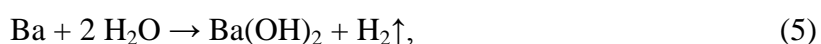
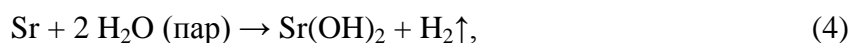
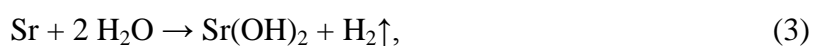
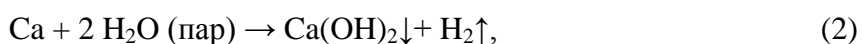
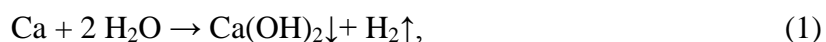
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ВЫТЕСНЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ СПЛАВАМИ

Введение. В связи с широким использованием водорода в различных отраслях промышленности появилась необходимость в разработке методов производства чистого водорода. Одним из таких способов является получение водорода из воды с использованием сплавов. Ранее исследована термодинамика и кинетика реакций алюминия, кремния и железа с водой [1–4].

Постановка задачи. В настоящее время разработаны железоалюмокремниевые сплавы с добавками кальция, бария и магния. В связи с этим появилась необходимость в изучении активности этих сплавов при производстве водорода из воды.

В данной статье на основе табулированных значений величин [5] рассчитаны изменения энергии Гиббса с ростом температуры для реакций взаимодействия кальция, стронция, бария и магния с водой и водяным паром.

В литературе не обнаружены данные по расчету равновесных характеристик реакций



При взаимодействии с влажным воздухом кальций покрывается слоем гидроксида с примесью оксида кальция CaO (жженая известь) и нитрида кальция Ca_3N_2 . С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды он быстро вытесняет водород и образует дигидроксид, при 600°C кальций разлагается с образованием CaO . При обработке водой жженая известь переходит в гашеную $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при малом количестве воды получается сухой порошок, при большом количестве – сметанообразная масса [6, 7].

Оксид стронция SrO по внешнему виду напоминает известь, энергично гасится водой и образует дигидроксид стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильную щелочь, хорошо растворимую в воде. При нагревании до 700°C в атмосфере кислорода под давлением 100 атмосфер SrO переходит в белую перекись SrO_2 [6, 8].

Оксид бария BaO получается прокаливанием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ (выделяется окись азота) или BaCO_3 с углем при 1200°C (выделяется окись углерода) [6, 9].

Пероксид бария BaO_2 получается нагреванием BaO до $450\text{--}700^\circ\text{C}$ в струе воздуха или кислорода. Температура плавления BaO_2 составляет 450°C , при 800°C пероксид бария разлагается с выделением кислорода [5, 6].

При получении водорода из воды с использованием сплавов с добавками бария присутствует дигидроксид бария $Ba(OH)_2$. В промышленности $Ba(OH)_2$ получается прокаливанием $BaCO_3$ и гашением образовавшегося BaO водой. Бесцветные кристаллы $Ba(OH)_2$ при $78\text{ }^\circ\text{C}$ плавятся в собственной кристаллизационной воде [6, 7].

Оксид магния MgO (жженая магнезия) получается обжигом магнезита $MgCO_3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для огнеупоров $1500\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Во время получения водорода из воды с использованием сплавов на основе магния присутствует дигидроксид магния $Mg(OH)_2$ [6, 7].

Численные результаты и их обсуждение. 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 константами равновесия и константами скорости прямой и обратной реакции существует взаимосвязь, позволяющая по двум величинам найти третью [10]. Так, согласно Вант-Гоффу уравнение изотермы реакции, связывающее величину константы равновесия с изменением термодинамического потенциала, имеет вид

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}, \quad (9)$$

где ΔG – изменения энергии Гиббса, кДж; R – газовая постоянная; T – температура, К. Результаты расчетов представлены в таблице 1. Осредненные величины изменения энергии Гиббса отражены на рисунке 1.

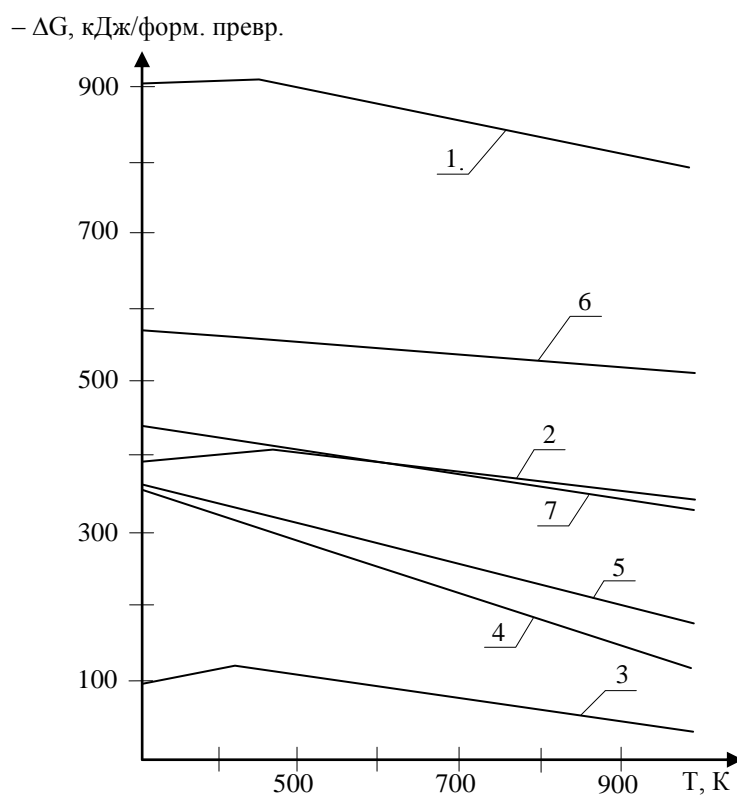


Рисунок 1 – Зависимость изменения осредненной энергии Гиббса от температуры при взаимодействии с водой:
1 – Al, 2 – Si, 3 – Fe [4]; 4 – Ca, 5 – Sr, 6 – Ba, 7 – Mg – данные авторов

В таблиці 1 дані зміни термодинамічних величин, розраховані за формульним перетворенням речовин, виражені в молях.

При взаємодії кальція з водяним паром (2) повнота реакції α_T пов'язана з константою рівноваги рівнянням

$$\alpha_T = \frac{4\sqrt[3]{K}}{1+5\sqrt[3]{K}} \quad (10)$$

Повнота реакції не перевищує 0,8 при температурі від 300 до 900 К. Для реакцій стронція і барія з водяним паром (4, 6)

$$\alpha_T = \frac{\sqrt[3]{K}}{1+\sqrt[3]{K}} \quad (11)$$

Підставляючи значення константи K з таблиці 1 можна переконатися, що при будь-якій температурі значення α_T близькі до одиниці, т.е. реакції практично йдуть до кінця.

Повнота реакції магнія з водяним паром (8) пов'язана з константою рівноваги рівнянням

$$\alpha_T = \frac{2\sqrt[3]{K}}{3(1+\sqrt[3]{K})} \quad (12)$$

Таблиця 1 – Залежність зміни енергії Гіббса і константи рівноваги реакцій кальція, стронція, барія і магнія з водою і водяним паром від температури

Температура реакції, К	Зміна величин при формульній перетворенні			Константа рівноваги, К	Зміна енергії Гіббса на 1 кг активної частини, $-\Delta G^\circ$, кДж/кг
	ентальпії, $-\Delta H^\circ$, кДж	ентропії, ΔS° , Дж	енергії Гіббса, $-\Delta G^\circ$, кДж		
1	2	3	4	5	6
Ca + 2 H₂O → Ca(OH)₂↓ + H₂↑					
300	363,269	32,85	373,124	$9,31 \cdot 10^{64}$	9309,48
400	335,894	11,13	340,339	$2,78 \cdot 10^{44}$	8491,5
500	342,573	-14,235	335,455	$1,11 \cdot 10^{35}$	8369,64
600	330,013	-37,275	307,648	$6,08 \cdot 10^{26}$	7675,84
Ca + 2 H₂O (пар) → Ca(OH)₂↓ + H₂↑					
300	483,088	8,4	485,608	$3,58 \cdot 10^{84}$	12115,96
400	488,454	-95,932	450,081	$5,97 \cdot 10^{58}$	11229,57
500	489,58	-207,586	385,786	$2,01 \cdot 10^{40}$	9625,4
600	520,465	-328,158	323,57	$1,48 \cdot 10^{28}$	8073,1
700	571,111	-423,135	274,916	$3,27 \cdot 10^{20}$	6859,18
800	615,063	-520,616	198,57	$9,24 \cdot 10^{12}$	4954,34
900	626,791	-617,884	70,695	$1,2 \cdot 10^4$	1763,8
Sr + 2 H₂O → Sr(OH)₂ + H₂↑					
300	348,31	29,54	357,172	$1,55 \cdot 10^{62}$	4076,4
400	329,186	7,82	332,314	$2,49 \cdot 10^{43}$	3792,6
500	327,046	-48,39	302,851	$4,36 \cdot 10^{31}$	3456,4
600	318,042	-58,55	282,912	$4,27 \cdot 10^{24}$	3228,8

1	2	3	4	5	6
$\text{Sr} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	360,278	11,626	363,765	$2,1 \cdot 10^{63}$	4151,6
400	398,362	-92,79	361,246	$1,49 \cdot 10^{47}$	4122,8
500	394,088	-114,295	336,94	$1,58 \cdot 10^{35}$	3845,4
600	385,494	-133,663	305,296	$3,79 \cdot 10^{26}$	3484,3
700	354,375	-139,659	256,613	$1,41 \cdot 10^{19}$	2928,7
800	285,243	-145,754	168,639	$1,02 \cdot 10^{11}$	1924,6
900	282,54	-213,955	89,98	$1,66 \cdot 10^5$	1026,93
1000	247,747	-212,072	35,675	73,03	407,15
$\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	555,773	37,33	566,972	$5,27 \cdot 10^{98}$	4128,5
363	469,212	168,219	530,275	$2,21 \cdot 10^{76}$	3861,3
400	466,831	155,251	528,931	$1,27 \cdot 10^{69}$	3851,5
500	462,213	128,08	526,253	$1,01 \cdot 10^{55}$	3832,03
600	454,655	118,696	525,872	$6,06 \cdot 10^{45}$	3829,2
$\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	699,786	-200,87	639,525	$1,06 \cdot 10^{92}$	4656,84
400	693,513	-195,597	615,274	$2,23 \cdot 10^{80}$	4480,26
500	625,317	-187,9	531,367	$3,26 \cdot 10^{55}$	3869,27
600	622,409	-180,114	514,340	$6,01 \cdot 10^{44}$	3745,28
700	615,84	-174,719	493,536	$6,75 \cdot 10^{36}$	3593,79
800	609,18	-167,878	474,877	$1,01 \cdot 10^{31}$	3457,92
900	607,81	-160,81	463,081	$7,54 \cdot 10^{26}$	3372,03
1000	596,505	-154,65	441,855	$1,2 \cdot 10^{23}$	3217,46
$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$					
300	396,947	138,157	438,394	$1,93 \cdot 10^{63}$	18037,19
363	379,395	149,937	433,822	$2,87 \cdot 10^{62}$	17849,08
400	305,926	143,833	363,459	$2,91 \cdot 10^{47}$	14954,08
500	295,128	117,971	354,113	$9,89 \cdot 10^{36}$	14569,55
600	287,461	104,841	350,365	$3,18 \cdot 10^{30}$	14415,34
$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$					
500	600,253	-249,661	475,422	$4,66 \cdot 10^{49}$	19560,6
600	466,116	-342,118	260,845	$5,12 \cdot 10^{22}$	10732,16
700	395,708	-436,243	90,337	$5,51 \cdot 10^6$	3716,8

Расчетное значение полноты реакции для этого случая составляет $\alpha_T = 0,66$ в интервале температур 500–700 К.

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 [4].

Взаимодействие сплавов с водяным паром более информативно, чем реакции с водой. Экспериментально измерив общее давление и приняв давление 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.

С другой стороны, согласно закону действующих масс, константа равновесия реакций (1)–(8) определяется из выражения

$$K = \frac{P_{H_2}^{v_{i1}}}{P_{H_2O}^{v_j}}, \quad (13)$$

где P – давление газа, МПа; v_i, v_j – стехиометрические соотношения компонентов.

Расчитав константу равновесия по уравнению (9), и зная давление водорода в реакторе можно определить упругость водяного пара. Тем самым производят оценку чистоты получаемого водорода. Полноту реакции находят с помощью константы равновесия по известным методикам [11].

Для реакции бария с водяным паром (см. уравнение б) формула (13) принимает вид

$$K = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}^2}. \quad (14)$$

Приняв давление водорода равным 15 МПа при температуре, например 500 К, по уравнению (9) и (14) находим равновесное давление водяного пара $P_{H_2O} = 6,78 \cdot 10^{-28}$ МПа. Малая величина давления свидетельствует о возможности получения водорода высокой чистоты. 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 достигнет равновесного.

Поскольку в реакторе имеется избыток воды по отношению к стехиометрическому количеству, водород насыщается водяным паром. Влагосодержание парогазовой смеси определяется по зависимости [12]

$$\chi = \frac{M_p}{M_g} \cdot \frac{\varphi \cdot P_{нас}}{P_{общ} - \varphi \cdot P_{нас}}, \quad (15)$$

где M_p, M_g – молекулярные массы пара и газа; φ – относительная влажность газа; $P_{общ}, P_{нас}$ – общее давление парогазовой смеси и давление насыщенного пара при заданной температуре, МПа.

Ниже приведены основные этапы становления моделей процесса, учитывающих энергетический фактор.

Льюис и Рендалл по грубой аналогии с механикой приняли величину $-\Delta G$ за меру движущей силы реакции, тогда как факторы, тормозящие возможный процесс, могли быть уподоблены ими трению [13]. Де Донде ввел понятие степени протекания реакции, или химической переменной, а также показал возможность использования функций сродства для анализа смещения равновесия в гетерогенных системах [14]. Фольмер установил взаимосвязь между величинами молекулярных потоков и химиче-

ским потенциалом [15]. Пригожин предложил новый общий принцип – принцип наименьшего производства энтропии, оказавшийся для решения практических задач более удобным [16]. Более подробно сведения по термодинамике необратимых процессов изложены в работах [17, 18].

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = LA, \quad (16)$$

или

$$W = L^* \cdot A,$$

где τ – время, с; L, L^* – феноменологический коэффициент, определяемый экспериментально, $1/(\text{Дж} \cdot \text{с}), \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кДж})$; A – сродство химической реакции или термодинамический потенциал, Дж/моль.

Изменение энергии Гиббса в этом случае отнесено к одному килограмму активного компонента. Правомерность применения уравнения (16) вытекает из положений термодинамики необратимых процессов.

Уточненные термодинамические и кинетические данные реакций взаимодействия сплавов 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 (Fe – 7, Si – 78, Al – 15), ФСА 30 (Fe – 10.3, Si – 59.9, Al-29.8), ФСА 30 Mn1 (Fe – 10, Si – 56.83, Al – 31.6, Mn – 1.57) с водным раствором щелочи в газогенераторе АВГ-45 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические и кинетические данные реакций взаимодействия сплавов с водным раствором щелочи (АВГ-45)

№ опыта	Тип сплава	Удельная энергия Гиббса $-\Delta G$, кДж/кг	Максимальная скорость выделения водорода		Коэффициент $-L^* \cdot 10^8$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кДж})$
			$W \cdot 10^3$, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$	$W \cdot 10^5$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
1	ФСА 30 Mn1	13344,8	8,81	16,3	1,222
2	ФСА 30	13202,4	1,87	4,2	0,325
3	ФСА 15	14012,7	1,59	7,02	0,501
4	ФС 75 Ba1	10147,2	8,97	18,6	1,84
5	ФС 75 Ba4	10141,04	3,4	6,48	0,639

Уравнение $L = f(\text{Re})$ показывает значительную зависимость скорости выделения водорода от скорости циркуляции и плотности сплавов. Полученные опытные данные опубликованы в работе [19].

Ранее исследована активность сплавов ФСА 11 (Si – 61.9, Fe – 18.15, Al – 11.13, Ti – 0.68, Mg – 0.15, Ca – 4.0, P – 0.059, S – 0.04) и ФСА 16 (Si – 60.4, Fe – 17.5, Al – 15.8, Ti – 0.84, Mg – 0.22, Ca – 3.6, P – 0.088, S – 0.04) полученных из неорганической

части низкокалорийных углей в состав которых входят примеси кальция и магния [20].

Выводы. Таким образом, в термодинамические исследования введены в рассмотрение реакции с кальцием, стронцием, барием и магнием.

Для реакций кальция с водой в интервале температур 300–600 К и при 300–900 К с водяным паром α_T не превышает 0,8. Барий с водой при температуре от 300 до 600 К и при 300–1000 К с водяным паром реагирует с полнотой реакции $\alpha_T = 1$. Стронций с водой при температуре от 300 до 600 К и при 300–1000 К с водяным паром реагирует до конца. При взаимодействии магния с водой в интервале температур 300–600 К и водяным паром при 500–700 К, α_T изменяется от 0,6 до $\alpha_T = 0,7$. Увеличение давления до 15 МПа практически не влияет на выход водорода.

Литература

1. Трошенькин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы / Трошенькин Б.А. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с.
- 2 Korston H. Aluminium und Gas / H. Korston // Z. Metalk., 1952.– 43.– №8.– S. 269–284.
3. Лебедев В.В. Физико-химические основы процессов получения водорода из воды / Лебедев В.В. – М.: Наука, 1969. – 135 с.
4. Трошенькин В.Б. Термодинамика процесса получения водорода при взаимодействии алюминия, кремния и железа с водой / Трошенькин В.Б. – Харьков: Вестник НТУ «ХПИ», 2005. – Вып. 6. – 181–189 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: Наука, 1978. –1, кн.1. – 496 с., кн.2. – 328 с., 1979. – 2, кн.1. – 440 с., кн.2. – 344 с., 1981. – 3, кн.1. – 471 с., кн.2. – 400 с., 1982. – 4, кн.1. – 624 с., кн.2. – 560 с.
6. Вредные вещества в промышленности: справочник в 3 т. / [под ред. Н.В. Лазаревой и И.Д. Гадаскиной]. – Л.: «Химия», 1977 – (Неорганические и элементоорганические соединения). Т. 3 :- 1977. – 350–369 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия / Глинка Н.Л.; [под ред. В.А. Рабиновича]: – Л.: Химия, 1983. – 704 с. – (Учебное пособие для вузов. – 23-е изд., стереотипное).
8. Меншуткин Б.Н. Учебный курс общей неорганической химии / Меншуткин Б.Н. – Л.: Гос. науч.-техн. изд., 1931. – 352 с.
9. Некрасов Б.В. Основы общей химии / Некрасов Б.В. – М.: Химия, 1973. – № 1. – 656 с., – № 2. – 688 с.
10. Бенсон С. Термохимическая кинетика / Бенсон С. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
11. Дикерсон Р. Основные законы химии, в 2-х т / Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. – М.: Мир, 1982. – 1. – 652 с., – 2. – 620 с.
12. 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.
13. Льюис Г.Н. Химическая термодинамика / Г.Н. Льюис, М. Рендалл. – Л.: Химтеорет, 1936. – 532 с.
14. Де Донде Т. Термодинамическая теория сродства / Т.Де Донде, П.Ван Рисельберг. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
15. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / Фольмер М. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

16. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.

17. Булатов Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н.К. Булатов, А.Б. Лундин. – М.: Химия, 1984. – 336 с.

18. Базаров И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 240 с.

19. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе. / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПИ”, 2009. – № 8. – С. 22–27.

20. Трошенькин В.Б. Исследование процесса получения водорода в газогенераторе АВГ-45 / В.Б. Трошенькин / Теплообмен в химико-технологических устройствах: Тез. докл. и сообщ. V Минск. Междунар. форума 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>.

УДК 661.961.1

Зіпунніков М.М., Трошенькін Б.О.

ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ВИТИСКАННЯ ВОДНЮ З ВОДИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ СПЛАВАМИ

У статті розраховані величини констант рівноваги реакцій взаємодії кальцію, стронцію, барію і магнію з водою та водяною парою при отриманні водню. Наведені розрахункові формули повноти реакції отримання водню у залежності від константи рівноваги. Узагальнення дослідних даних проведено на основі рівняння Гіббса-Фольмера.

Zipunnikov N.N., Troshenkin B.A.

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF DISPLACING HYDROGEN FROM WATER THE MANY COMPONENTS ALLOYS

In article the calculated values of constants balance reaction of interactions calcium, strontium, barium and magnesium with water and water steam at reception of hydrogen. Accounting formulas of fullness reactions for reception the hydrogen in depending on constants of the balance. The generalization of the experience date has been provided on the foundation of Gibbs-Folmer equations.