

М.М. ЗІПУННІКОВ, канд. техн. наук, **О.В. КОШЕЛЬНІК**, канд. техн. наук

Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України, м. Харків

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН

Наведено результати дослідів процесу отримання водню в газогенераторі АВГ-45 із різними сплавами. Узагальнення дослідних даних проведено на основі рівняння Гіббса-Фольмера. Встановлено залежності для розрахунку тепломасообміну між фазами із збільшенням діаметру водневого генератора.

Ключові слова: водень, газогенератор, феросиліцій, феросилікоалюміній, ідкий натр, термодинамічний потенціал.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими і практичними завданнями

Одним з основних завдань світової спільноти, починаючи зі старту енергетичної кризи (сімдесяті роки минулого століття) до теперішнього часу, є пошук шляхів підвищення ефективності використання енергії, яка є важливою частиною всіх економічних систем. Особливе занепокоєння викликає поєднання двох тенденцій: різкого підвищення цін на традиційні енергоносії та зростання викидів двоокису вуглецю (CO_2), які за останні 20 років збільшилися в світі більш ніж на 20 %, в основному за рахунок зростання споживання енергії. Подолати обидві тенденції можливо за допомогою нової енергетичної та кліматичної політики, впровадження нових ефективних технологій і більш раціонального використання вже наявного запасу палива.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми та на які спирається автор

Надані Міжнародним енергетичним агентством (МЕА) альтернативні сценарії розвитку світової енергетики на період до 2050 року можна розділити на три основні групи [1, 2]:

1. Розвиток буде продовжуватися у відповідності з існуючими тенденціями і при збереженні нинішніх темпів підвищення енергоефективності та технічного прогресу – збільшення споживання енергії та викидів CO_2 до 2050 року більш ніж в два рази;

2. Сценарії прискореного розвитку технологій (попит на енергію не обмежується, і викопне паливо буде забезпечувати до 70 % світових потреб в енергоресурсах в 2050 році) дадуть ефекти впровадження і масового використання чотирьох видів енергетичних та кліматичних технологій: енергозбереження, використання поновлюваних джерел енергії, розвиток атомної енергетики; уловлювання та захоронення CO_2 ;

3. Сценарій «Технології плюс», де закладені найбільш оптимістичні інноваційні варіанти сценаріїв прискореного розвитку технологій.

Загальний ефект зі зниження викидів CO_2 від застосування енергозберігаючих технологій складе за даними МЕА 45 % за умови втілення найбільш оптимістичного сценарію прискореного розвитку технологій – при одночасному впровадженні підвищення енергоефективності в сфері кінцевого споживання енергії, використання відновлювальних джерел енергії, розвитку атомної енергетики та уловлювання і захоронення CO_2 (рис. 1).

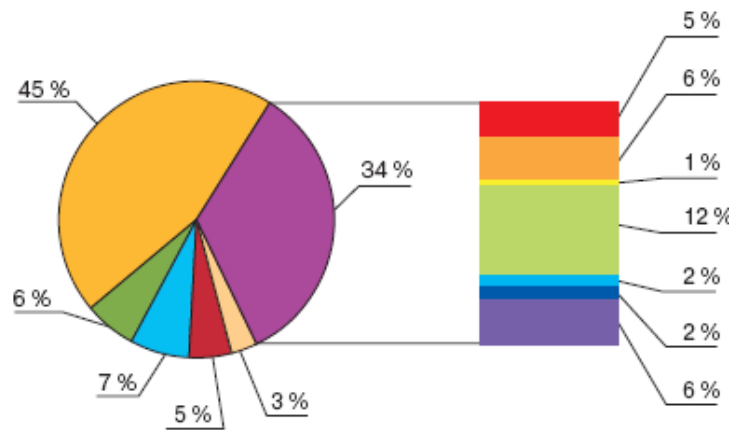


Рисунок 1 – Роль різних технологій зниження викидів CO₂:

а – енергозбереження (45 %); вироблення електроенергії і тепла (34 %); перехід на інше паливо в промисловості, енерго- і теплостачання будівель (7 %); біопаливо на транспорті (6 %); уловлювання та зберігання CO₂ в промисловості (5 %); уловлювання та зберігання CO₂ в процесі переробки палива (3 %); б – вироблення електроенергії і тепла: уловлювання та зберігання CO₂ (12 %); атомна енергія та відновлювальні джерела енергії (6 і 6 %); перехід з вугілля на газ (5 %); гідроенергія і біомаса (2 і 2 %)

Зіставлення даних, представлених на рис. 1, показує, що на перше місце щодо вирішення питань зниження викидів CO₂ виходять енергоефективність і енергозбереження, використання біомаси та інших видів біопалива. При будь-якому сценарії розвитку підвищення ефективності споживання енергії є пріоритетним напрямком, що дозволяє отримати максимальний ефект у вирішенні проблеми зміни клімату. Згідно всім сценаріям прискореного розвитку необхідно радикально оновити технологічну базу глобальної економіки. Уникнути зростання викидів від транспортного сектору, за визнанням фахівців, можна тільки завдяки комерціалізації біопалива та водневого палива [1]. Розподіл виробленої енергії в розвинених країнах можна приблизно поділити щодо основних споживачів наступним чином: забезпечення побутового сектора енергією – 40 %, з яких 85 % йде на опалення і 15 % становить електроенергія; транспорт і промисловість споживають приблизно по 30 % кожний [2, 3].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

До шляхів вирішення вищевикладених проблем можна віднести і створення комплексних безвідходних підприємств, що виробляють різні види палива з відходів, розробляють обладнання та технології з використання альтернативних джерел енергії і водневої енергетики. Широке використання водню як універсального екологічно чистого енергоносія дозволяє успішно вирішувати багато важливих енергетичних та екологічних проблем. В останній час розроблена технологія виготовлення більш дешевих енергоакуюлюючих речовин (ЕАР) – сплавів на основі кремнію, алюмінію і заліза, які отримують з неорганічної частини низькокалорійного вугілля. Застосування ЕАР при отриманні водню супроводжується значними витратами їдкого натру і труднощами при вивантаженні продуктів реакції з газогенератора.

Мета та постановка задачі дослідження

Основною метою дослідження є удосконалення процесу отримання водню з води з використанням алюмокремнієвих сплавів та встановлення термодинамічних залежностей розглянутого процесу з ростом розмірів водневого газогенератора. Досягнення

поставленої мети може бути забезпечено шляхом проведення досліджень в реакторах різного об'єму з раціональним підбором сплавів феросиліцію (ФС) і феросилікоалюмінію (ФСА) та добавок відповідної кількості алюмінієвого порошку для розігріву водневого генератора.

Виклад основного матеріалу досліджень з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів

У даний час для виробництва водню на автономних об'єктах основним є силіколевий спосіб із застосуванням стандартного сплаву ФС 75 [4]. Удосконалення процесу газогенерації полягає в підборі сплавів, які більш ефективно взаємодіють з водою. Дослідження проведено на установці зі стандартним балонним одностороннім газогенератором ємністю 45 л і робочим тиском 15 МПа (тип АВГ-45). Методика проведення дослідження більш детально розглянута в роботах [4, 5]. Порошок сплаву і гранульований луг засипають в реактор, потім заливають необхідну кількість води. Після проведення процесу реактор охолоджують. За тиском і об'ємом вільної частини балона визначають кількість утвореного водню. Скидання газу в атмосферу виконують через конденсатор, сепаратор і витратомір ГСБ-400. Обсяг пульпи, що зливається, вимірюють мірною ємністю.

Раніше була досліджена активність сплавів феросилікоалюмінію (ФСА) з вмістом алюмінію до 30 % [6]. В даній роботі розглянуто сплави наступного хімічного складу (мас. %): ФС 75 Ба1 (Si-78.4, Fe-19.3, Al-1.3, Ва-1.0), ФС 75 Ба4 (Si-75.1, Fe-18.1, Al-2.0, Ва-4.8), ФСА 15 гранульований (Fe-7, Si-78, Al-15), ФСА 30 (Fe-10.3, Si-59.9, Al-29.8), ФСА 30 Мн1 (Fe-10, Si-56.83, Al-31.6, Мн-1.57). Для розігріву суміші реагентів на початковій стадії реакції застосований сплав на основі алюмінію А-98КаМг (Al-98.4, Са-0.8, Мг-0.8). Результати досліджень представлені в табл. 1 і рис. 2, 3. В дужках вказано час індукційного періоду. Номери експериментів в табл. 1 відповідають номерам кривих на рис. 2.

Таблиця 1 – Результати досліджень газогенератора АВГ-45

Тип сплаву, кг	Концентрація лугу, %	Максимальна температура в зоні реакції, °С	Тиск в реакторі, МПа	Загальний час реакції, хв.	Кількість виділяемого водню, м ³
ФСА 30 Мн1*	13,3	258	5,4	40 (3)	1,31
ФСА 30	13,3	174	3,75	58 (16)	1,03
ФСА 15	13,3	164	3,76	69 (31)	0,97
ФС 75 Ба1	10	240	5,62	25 (12)	1,64
ФС 75 Ба4	13,3	145	4,31	32 (12)	1,14
* – додано 30 г сплаву А-98КаМг					

Дисперсний склад сплавів: ФС 75 Ба1, ФС 75 Ба4 – $(0,3-1,2) \cdot 10^{-3}$ м, ФСА 30 і ФСА 30 Мн1 – $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$ м, ФСА 15 – $(0,63-1,5) \cdot 10^{-3}$ м. Температура газу в верхній частині балона під час реакції знаходилася в межах 90–105 °С, після охолодження реактора – не перевищувала 50 °С. Судячи з графіків, зростання температури реагуючої суміші, як правило, випереджає зростання тиску. Таким чином, очевидно, що в початковий період реакції відбувається часткове закипання води.

У холодну пору воду, що подається на реакцію, необхідно розігрівати до 50–60 °С, так як при заливці холодної води ($t = 10-15$ °С) реакція не розвивається. Встановлено, що продукти взаємодії сплаву ФСА 15 неможливо видалити з реактора. Це пов'язано зі зниженням температури процесу. Найбільша продуктивність реактора спостерігається при використанні сплаву ФС 75 Ба1. Продукти реакції

сплавів з добавками барію (ФС 75 Ба1 і ФС 75 Ба4) вільно видаляються з газогенератора.

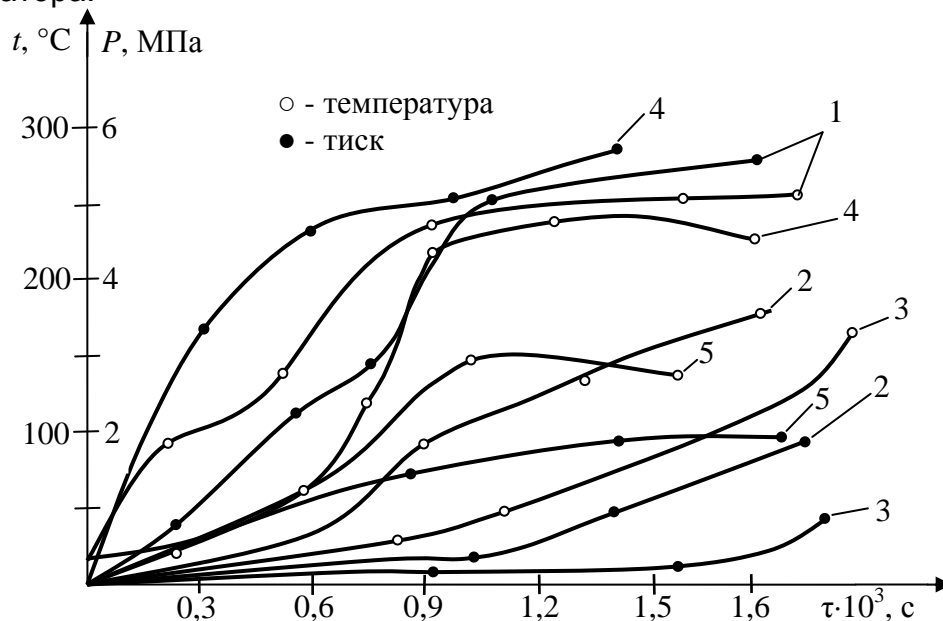


Рисунок 2 – Зміна температури і тиску всередині газогенератора АВГ-45:
1 – ФСА 30 Мн1; 2 – ФСА 30; 3 – ФСА 15; 4 – ФС 75 Ба1; 5 – ФС 75 Ба4

Як відомо, матеріальний баланс апарата пов'язує швидкість утворення водню W в реакційному об'ємі з продуктивністю [7] таким чином:

$$W = \Delta V / (m \cdot \Delta t) \quad (1)$$

або

$$W' = \Delta V / (f_{y\partial} \cdot \Delta t), \quad (2)$$

де ΔV – приведений до нормальних умов об'єм виділеного водню, m^3 ; m – маса сплаву, кг; Δt – час, с; f_{num} – питома площа поверхні порошку сплаву, m^2 .

Узагальнення дослідних даних проведено за рівнянням Гіббса-Фольмера [7]

$$W' = L \cdot A, \quad (3)$$

де L – феноменологічний коефіцієнт, що визначається експериментально, $m^3/(m^2 \cdot c \cdot Дж)$, A – спорідненість хімічної реакції або термодинамічний потенціал, Дж/моль. Визначається за формулою

$$A = \sum v_i \cdot \mu_i, \quad (4)$$

де v_i – стехіометричне число i -ї речовини; μ_i – хімічний потенціал i -го компонента, Дж/кг.

Експериментальне значення коефіцієнта L неминує включати в себе як опір хімічної реакції, так і опір дифузії.

Об'єднавши рівняння (2) і (3), можна записати [7]

$$L = \Delta V / (f_{y\partial} \cdot \Delta t \cdot A). \quad (5)$$

Попередні дослідження хімічної активності розглянутих сплавів проведені в кінетичному реакторі [8].

Із зростанням розмірів апаратів слід очікувати посилення нерівномірності циркуляції потоків, що повинно позначитися на інтенсивності газовиділення. В цьому випадку доцільно представити коефіцієнт L рівняння (3) у вигляді залежності від критерію Re рідини підйомного потоку [6]

$$L = k \cdot Re^n. \quad (6)$$

У досліді зі сплавом ФСА 30 Мн1 для розігріву реактора завантажено $30 \cdot 10^{-3}$ кг сплаву А-98КаМг, в результаті чого в перші секунди реакції відбулося інтенсивне закипання води. У зв'язку з цим в наступних дослідіях добавка алюмінію знижена до

$20 \cdot 10^{-3}$ кг. Послідовність завантаження реагентів стандартна [4].

Відомі залежності для наступних сплавів [5–7, 9]:

ФСА 11 с NaOH 16,6 %

$$L = 1,5 \cdot 10^{-5} Re^{-0,55}, \quad (7)$$

ФСА 25 с NaOH 10 %

$$L = 0,153 \cdot 10^{-6} Re^{-0,17}, \quad (8)$$

ФС 75 с NaOH 15 %

$$L = 4 \cdot 10^{-6} Re^{-0,48}. \quad (9)$$

ФС 75 Ба1 с NaOH 13,3 %

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

ФСА 30 с NaOH 13,3 %

$$L = 0,4 \cdot 10^{-6} Re^{-0,28}, \quad (11)$$

ФСА 30 Мн1 с NaOH 13,3 %

$$L = 0,416 \cdot 10^{-6} Re^{-0,305}. \quad (12)$$

Рівняння (7), (8) розраховані для умов $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (373 K), $P \leq 0,1$ МПа і справедливі в інтервалі $4 \cdot 10^4 < Re < 8 \cdot 10^5$, (9) – $t = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ (500 K), $P \leq 1$ МПа, $3 \cdot 10^5 < Re < 2 \cdot 10^5$, (10, 12) – $t = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ (523 K), $P \geq 1$ МПа, $12 \cdot 10^4 < Re < 17 \cdot 10^4$, (11) – $t = 177 \text{ }^\circ\text{C}$ (450 K), $P \geq 1$ МПа $17 \cdot 10^4 < Re < 19 \cdot 10^4$.

Підтверджений факт зниження коефіцієнта L із збільшенням розмірів апарата для кожного типу реакції. Нерівномірність циркуляції потоків посилюється зі зростанням щільності частинок сплаву. Зростання тиску в реакторі супроводжується підвищенням температури суміші, тобто під час різкого зниження тиску рідина закипає, що викликає інтенсивне перемішування фаз. За рахунок пульсації тиску зберігають продуктивність реактора [6].

На даному етапі дослідження формули (7)–(12) дозволяють визначити розміри газогенератора в першому наближенні. Для розрахунку апарата у другому наближенні знайдені залежності з теплообміна. Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 3.

Для сплаву ФС 75 теплообмін підпорядковується залежності [7]

$$Nu = 1,5 \cdot 10^{-17} Re^{3,7} Pr^{0,33}. \quad (13)$$

Залежність (13) розрахована на напівперіод реакції і є справедливою в інтервалі $7 \cdot 10^3 < Re < 2 \cdot 10^4$, ($t = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ (500), $P > 2,6$ МПа).

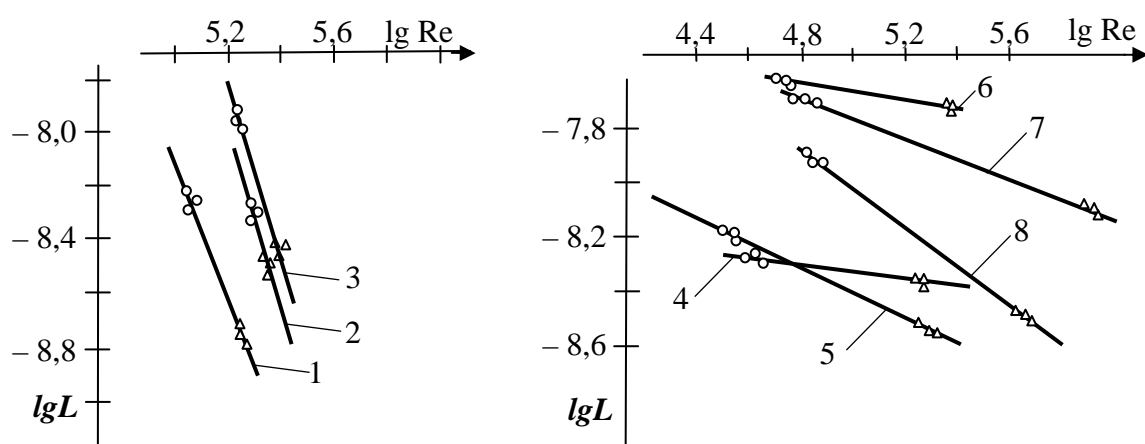


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнта L від числа Re рідини під'ємного потоку для реакцій:

1 – ФС 75 Ба1, 2 – ФСА 30, 3 – ФСА 30 Мн1, 4 – ФСА 15, 5 – ФС 75 Ба4,

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 – $t = 227 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \leq 1$ МПа; 2, 4, 5 – $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \leq 0,1$ МПа;

Реактори: \circ – кінетичний реактор – $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; Δ – стандартний АВГ-45 – $0,045 \text{ м}^3$

Значний вплив критерію Рейнольдса вказує на те, що із зростанням температури відбувається інтенсивне відшарування оксидного шару. Визначальним розміром в критеріях прийнято середній діаметр частинки сплаву в момент проходження напівперіоду реакції.

ВИСНОВКИ

У результаті експериментальних досліджень встановлено, що зростання розмірів апаратів істотно відображається на інтенсивності газовиділення (рис. 3). Зі збільшенням діаметру апарата тепломасообмін погіршується. Високі значення критерію Re свідчать про значну турбулізацію прикордонного шару, що контактує з реакційною поверхнею потоками бульбашок водню, що утворюється. Застосування сплавів з добавками барію (ФС 75 Ба1, ФС 75 Ба4) дозволяє знизити витрати їдкою натру на 10–15 %, полегшити вивантаження продуктів реакції і відповідно зменшити викиди шкідливих речовин у навколишнє середовище.

Бібліографічний список

1. Грицевич И.Г., Кокорин А.О., Луговой О.В., Сафонов Г.В. Развитие энергетики и снижение выбросов парниковых газов // WWF России, 2006.
2. Андреас Люке. Европейский рынок отопительного оборудования – ориентация на высокоэффективные технологии и возобновляемые источники энергии // Энергосбережение. – 2007. – № 4. – С. 57–59.
3. Комолова М.Н. Энергосбережение – решение проблемы изменения климата // Энергосбережение. – 2007. – № 5. – С. 33–39.
4. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с.
5. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 8. – С. 22–27.
6. Трошенькин В.Б. Метод расчета реакторов для производства водорода из воды и с помощью сплавов кремния и алюминия / В.Б. Трошенькин // Экология химической техники и биотехнологии. – 1996. – № 1. – С. 107–111.
7. Трошенькин Б.А. Возобновляемая энергия. В 2 ч. Ч. 2. Термодинамика литосферы. Геотермические электростанции / Национальная академия наук Украины. Ин-т проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного. – Х.: Изд-во «Форт», 2004. – 156 с.
8. Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / Интегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 3. – С. 51–55.
9. Трошенькин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – К.: Наук. думка, 1985. – 174 с.