

В. Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук, ***Н. Н. ЗИПУННИКОВ***.

СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА И КОНСТРУИРОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ

У даній роботі наведено огляд публікацій присвячених процесу отримання водню із води. Розглянуті основні чинники, які впливають на перебіг реакції. Рекомендовані сплави для отримання водню на автономних об'єктах.

Широкое использование водорода в качестве универсального экологически чистого энергоносителя позволяет успешно решать многие важные энергетические и экологические проблемы. В связи с этим в большинстве высокоразвитых стран интенсивно разрабатываются технологии получения водорода [1].

Способы производства водорода из воды с помощью энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) имеют свое длительное развитие. В прошлом веке водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных установок в полевых условиях получали растворением железных опилок в разбавленной серной кислоте [2]. По мере развития технологий получения водорода, его стали получать путем реакций растворения алюминия или кремния в растворе едкой щелочи и взаимодействия гидрида кальция с водой. Данные методы использовались для воздухоплавательных установок [3-4].

Одним из основных способов производства водорода на аэрологических станциях и др. автономных объектах является силиколевый метод, который сохранил свое значение и в настоящее время.

Силиколем называют сплав кремния и железа. Кремний является основным элементом, вытесняющим водород из воды в присутствии щелочи.

Простота обслуживания и сравнительно высокая производительность - главные достоинства установок, использующих силиколевый способ. Однако, значительный расход реагентов и их дороговизна значительно снижают конкурентоспособность рассматриваемого процесса. Поиск путей удешевления производства водорода продолжается.

В последнее время разработана технология изготовления более дешевых ЭАВ - сплавов, на основе кремния, алюминия и железа (ФСА), которые получают из неорганической части низкокалорийных углей (ФСА 11 и ФСА16) [1].

Запасы веществ, используемых в качестве ЭАВ должны быть в больших количествах, легко доступны и находиться вблизи добычи угля. Этим требованиям как раз и удовлетворяют компоненты минеральной части углей, содержащие оксиды кремния, алюминия, железа, кальция и других элементов.

Главное свое применение водород находит в химической промышленности при производстве аммиака, идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений; получение метилового спирта, синтетических

топлив; при глубокой переработке нефти; газификации угля; производстве высокооктанового моторного топлива; гидрогенизации жиров и получении различных химических соединений [5-7].

Оборудование разрабатываемых в настоящее время технологических линий включает агрегаты по восстановлению оксидов до ЭАВ и реакторные установки для производства водорода из воды [8]. Промышленное оформление процесса разложения воды зависит с одной стороны, от требований, выдвигаемых потребителем, а с другой - от технологических возможностей самих реакторных установок. Так, на современных электростанциях температура рабочего тела в газотурбинном цикле достигает 1300 °С, а давление, в частности в паровом цикле – 30 МПа.

Современные реакторные установки способны обеспечить указанные параметры, так как при взаимодействии сплавов алюминия и кремния с водой могут развиваться температуры до 2500 °С и давлении свыше 100 МПа. Однако следует учитывать характерные особенности протекающих в них процессов.

Так, для обеспечения водородоустойчивости стали необходимы добавки хрома, молибдена, ванадия и вольфрама, что позволяет использовать их до температуры порядка 700 °С. С учетом свойств сталей и продуктов реакции, температуру в реакторе следует поддерживать не выше 500-700 °С. Давление среды в реакторе также должно быть в определенных пределах. Во-первых, согласно принципу Ле-Шателье высокое давление препятствует образованию водорода и водяного пара, а во-вторых, с ростом давления повышается металлоемкость оборудования и расход электроэнергии на подачу реагентов.

Максимальный диаметр частиц ЭАВ не должен превышать 1-2,5 мм. При больших размерах частиц уплотнительные поверхности запорных элементов арматуры и насосов реакторной установки не могут обеспечить достаточную герметизацию оборудования.

Фактором, оказывающим решающее воздействие на ход реакции, являются также свойства сплавов. Как известно, на поверхности легких металлов образуется оксидная пленка. Она прочно сцеплена с поверхностью и в обычных условиях не растворима в воде. Добиться ее разрушения можно, повышая температуру или применяя раствор щелочи.

Скорость циркуляции в реакторе также является одним из основных параметров рассматриваемого процесса. Достаточно высокая скорость потока относительно твердых частиц обеспечивает смыв образующегося гидроксида с их поверхности. Постоянное обновление реакционной поверхности необходимо для поддержания высокой скорости реакции [8]. Аппаратурное оформление рассматриваемых реакций имеет свое длительное развитие, что связано с разработкой установок, производящих водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных оболочек в полевых условиях.

Для этих целей в качестве основных водородгенирующих сплавов были рассмотрены (масс. %): **ФСА 11** – Fe-18.15, Si-61.9, Al-11.13, Ti-0.68, Mg-0.15, Ca-4.0, P-0.059, S-0.04; **ФСА 16** - Fe-17.5, Si-60.4, Al-15.8, Ti-0.84, Mg-0.22, Ca-3.6, P-0.088, S-0.04; **ФСА 17** - Fe-7.3, Si-75.8, Al-16.9; **ФСА 18** - Fe-7.2, Si-74.8, Al-18; **ФСА 25** - Fe-10, Si-65, Al-25; **ФСА 34** - Fe-5.8, Si-60.6, Al-33.6; **ФСА 38** - Fe-25.6, Si-35, Al-38, Ti-0.15, Mg-0.08, Ca-0.8, P-0.05, S-0.06, Mn-0.05, C-0.03; **ФСА 57** - Fe-24.5,

Si-16.8, Al-57, Ti-0.23, Mg-0.06, Ca-0.99, Mn-0.1, P-0.169, S-0.014, C-0.04; **ФСА 62** - Fe-17.7, Si-18.7, Al-61.9, Ti-0.26, Mn-0.07, S-0.093, Mg-0.068, Ca-1.114, P-0.033, C-0.022; **ФСА 77** - Fe-7.84, Si-13.8, Al-77.2, Ti-0.19, Mg-0.05, Ca-0.83, P-0.02, S-0.34, Mn-0.01, C-0.008; **ФС 75** - Fe-20-25, Si-74-80, Al-0.6, Cr-0.5, P-0.05, S-0.03; **алюминиевый сплав** - Ti-0.5-3, Cd-0.5-3, Sn-0.5-3, In-0.5-3, Ga-0.5-3, Al - остальное [10]. Эталон для сравнения - активированный алюминий **АГ505И5** - Al-85, Ga-5, Sn-5, In-5 [11].

Исследование процесса показало, что наибольшей активностью обладают сплавы ФСА11 и ФСА 16, полученные из неорганической части низкокалорийных углей [9]. Это объясняют значительной неоднородностью поверхности и рыхлой структурой частиц. Другой причиной является наличие естественных примесей, которые в растворе щелочи создают микрогальванопары, способствующие интенсивному размыванию оксидного слоя. Эти сплавы рекомендованы для получения водорода в автономных условиях.

При получении водорода на передвижных установках на первый план выдвигаются такие требования, как возможность быстрого запуска установки, простота технологической схемы, небольшой вес и объем оборудования, хорошая транспортабельность исходных веществ, легкость перезарядки сырьевых емкостей, несложный монтаж и демонтаж установки.

Эти требования были частично выполнены при создании реакторной установки полупериодического действия [8]. Реактор представлял собой цилиндрическую емкость объемом 12,7 дм³, снабженную штуцерами для загрузки ЭАВ, подачи воды, отвода водорода, выгрузки продуктов реакции и подсоединения КИП. Распределение жидкости в слое порошка обеспечивали разветвленной системой каналов для ее подвода, состоящей из вертикального коллектора, по высоте которого в трех местах установлено по три штуцера, заканчивающихся наконечниками с цилиндрическими соплами по 9 штук в каждом. В состав реакторной установки, помимо реактора, насоса и газового фильтра, входят: емкость и фильтр для воды, обратный клапан между насосом и реактором, а также трубопроводы, соединяющие реактор с емкостью воды и системой питания двигателя. При загрузке в реактор 10 кг алюминиевого порошка и подаче 12,5 л воды получали 6 м³ водорода. Температура в реакторе достигала 390 °С, а максимальное давление – 4 МПа. Максимальная производительность составила 1,62 кг/ч водорода.

Для снабжения водородопаровой смесью двигателя автомобиля, были созданы струйный многоходовый реактор и высокооборотный винтовой насос для перекачивания пульпы и выгрузочных клапанов, работающих в пульсационном режиме [8]. Реактор имеет диаметр 60 мм и длину 400 мм, при этом предусмотрена рециркуляция продуктов за счет энергии струй образующейся газовой смеси. Давление в реакторе - 0,6 МПа, температура – 1000 °С.

В составе стационарной установки периодического действия для обеспечения водородом стенда тепловых двигателей, реактором служит двухгорловый баллон емкостью 80 л. В состав установки входят: емкость для раствора едкого натра, бункер ферросилиция, конденсатор, сепаратор, редуктор, огнепреградитель, водородные баллоны и трубопроводы с соответствующей арматурой.

Установка с двухгорловым баллонным реактором емкостью 200 л, содержит

две технологические линии, каждая из которых включает: конденсатор, сепаратор влаги, осушитель, баллоны для хранения водорода. Общее для обеих линий оборудование: емкости для хранения щелочи, насосы низкого давления для подачи щелочи в промежуточную емкость и высокого давления для закачивания щелочи в реактор, бункер для хранения комкового ферросилиция, размольное оборудование и контейнеры для перевозки молотого сплава ферросилиция к реакторам, системы обогрева и охлаждения реакторов, емкость для хранения продуктов реакции. Установка снабжена необходимыми предохранительными клапанами и контрольно-измерительными приборами.

Для снабжения водородом и водородопаровой смесью испытательных стендов поршневых двигателей и турбин, разработана реакторная установка непрерывного действия производительностью 70 кг/ч водорода и 2,5 т/ч водяного пара. Параметры установки рассчитаны для известного процесса взаимодействия ферросилиция и водного раствора едкого натра. Реактор имеет принудительную циркуляцию продуктов. Диаметр и длина его составляют соответственно 0,6 и 1,85 м; диаметр и длина сепаратора - 1,2 и 2,78 м; общая длина аппарата - 7,95 м. Температура среды - 251 °С, давление – 4 МПа.

Установка снабжена системой подготовки пульпы исходных веществ, удаления конечных продуктов реакции и включает следующее оборудование: емкость для воды, бункер ферросилиция, мешалку для приготовления водной пульпы ферросилиция, насос подачи пульпы в реактор и теплообменник для ее подогрева, пульсирующие клапаны на линии слива продуктов реакции, аппарат отделения и промывки остаточного водорода, емкость для пульпы продуктов реакции, фильтр и насосы.

Оборудование газовой линии установки имеет в своем составе: конденсатор, сепаратор, осушитель, водородоперегреватель, компрессор для нагнетания в общую линию остаточного водорода.

Одним из испытанных автономных водородных генераторов является АВГ-45 емкостью 0,045 м³ [9]. Реактор АВГ-45 снабжен термопарами для измерения температур пульпы, газа и наружной стенки баллона в нижней части. Давление, развиваемое в ходе реакции, определяют образцовым манометром. По давлению и объему свободной части баллона оценивают количество образующегося водорода. Сброс газа в атмосферу производят через конденсатор, сепаратор и расходомер ГСБ-400.

Исследованиям процесса в АВГ-45 предшествовали испытания кинетического реактора объемом 1,13·10⁻³ м³.

Характеристики рассмотренных водородных реакторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики водородных реакторов

| Объем, $V \cdot 10^3, \text{ м}^3$ | Диаметр, $d, \text{ м}$ | Длина, $l, \text{ м}$ | Масса, $m, \text{ кг}$ | Рабочее давление, $P, \text{ МПа}$ | Высота уровня жидкости, $h, \text{ м}$ |
|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|--|
| 1,13 | 0,072 | 0,25 | 51 | 50 | 0,12 |
| 45 | 0,205 | 1,54 | 64 | 15 | 0,3 |
| 80 | 0,304 | 1,38 | 135 | 15 | 0,9 |
| 200 | 0,338 | 2,62 | 540 | 40 | 0,8 |

Авторами [8, 9, 12] отработаны режимы эксплуатации АВГ-45. Обнаружено, что основные характеристики процесса (время и уровень развития температуры и давления, скорость и полнота реакции, условия выгрузки) в большей мере зависят от соотношения загружаемых компонентов, чем от концентрации щелочи.

Анализ проведенного обзора позволил наметить задачи дальнейших исследований: изучить магниевые сплавы, сплавы включающие добавки щелочных и щелочноземельных металлов и уточнить метод расчета баллонных реакторов высокого давления.

Список литературы: 1. 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. 2. Тейлор Г. Производство водорода. - Л.: Науч. хим. техн. изд. - во. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. - 180 с. 3. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. - М.: Металлургия, 1967. - 188 с. 4. Когутов И. Л. Газовое дело в дирижаблестроении. - М.: Редакцион. - издат. отд. Аэрофлота, 1938. - 328 с. 5. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. - 23-е изд., стереотипное/Под ред. В. А. Рабиновича. - Л.: Химия, 1983. - 704 с. 6. Козин Л. Ф., Волков С. В. Водородная энергетика и экология. - Киев: Наук. думка, 2002. - 336 с. 7. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. - Киев: Наук. думка, 2006. - 775 с. 8. Трошенькин В. Б., Долгих Т. Н. Водородные реакторы. Препринт - 159. ИПМаш АН УССР, Харьков: 1981. - 20 с. 9. 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. 10. А.с. 1108773 СССР, МКИ С 22 С 21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода/Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко, Б. А. Трошенькин. 1984. - Бюл. № 30. 11. А.с. 535364 СССР, МКл С22, С21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода/Сокольский Д. В., Козин Л. Ф., Бармин В. П. и др. - Опубл. 26.11.76. Бюл. № 42. 12. Рыбаков Е. Т. Теория и практика получения водорода на аэролоических станциях//Труды Главн. геофизич. обсерватории, 1967. - Вып. 214. - С. 106-113.

Поступила в редколлегию 16.04.2008

УДК 621.317.71

С.А.ПРИВЕДЕНИЙ, В.М.ПОЛИЩУК, канд. техн. наук,
В.Ф.РОЙ, д-р. фіз.-мат. наук

ЕЛЕКТРОННИЙ ЛІЧИЛЬНИК ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Пропонується конструкція багатофункціонального електронного лічильника електричної енергії на основі процесора Intel XScale Windows Mobile, керованим операційною системою Microsoft Windows Mobile, що дає змогу суттєво покращити функціональні можливості контролю спожитої електроенергії.

Електронні лічильники електричної енергії суттєво переважають по своїм функціональним та експлуатаційним характеристикам електромеханічні, тому поступово витісняють останні з багатьох категорій споживачів: житлових, комерційних та промислових об'єктів за рахунок гнучкості та відносно невеликої вартості. Електронний лічильник зокрема дозволяє виміряти та зафіксувати втрати електроенергії в різні часові інтервали, що дає змогу енергопостачальній компанії