

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗАБІЯКА НАТАЛІЯ АНАТОЛІЇВНА

УДК 661.961.2

ДИСЕРТАЦІЯ

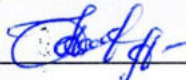
**МАТЕРІАЛО-ЗАОЩАДЖУВАЛЬНІ ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ
ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНІЦІ ТА ЕНЕРГЕТИЦІ**

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

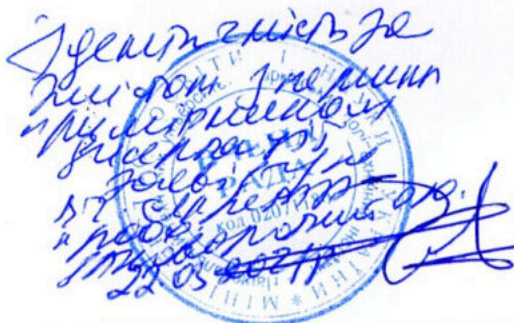
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Забіяка Н.А.

Науковий керівник:

Байрачний Володимир Борисович,
кандидат технічних наук, професор

Харків – 2021



АНОТАЦІЯ

Забіяка Н.А. Матеріало-заощаджувальні хімічні процеси виробництва водню в хімічній техніці та енергетиці. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці технологічних показників керованого виробництва водню шляхом хімічної взаємодії алюмінієвого сплаву системи Al–Si (марки АК7) з лужними розчинами з домішками активаторів.

Об'єкт дослідження – хімічні процеси алюмодеполяризаційного циклу виробництва водню.

Предмет дослідження – кінетика процесу взаємодії алюмінію з лужним розчином в залежності від складу електроліту, температури та стану поверхні сплаву.

Одержання водню здійснюється шляхом хімічного розчинення алюмінієвого сплаву марки АК7 в лужних розчинах з домішками активаторів. Реакція розчинення проходить за механізмом водневої деполяризації, на її основі розроблено низькотемпературний алюмоводневий технологічний процес отримання водню без використання мембранних електролізерів. В рамках дослідження цього питання визначено вплив кінетичних параметрів на швидкість взаємодії ливарного сплаву АК7 з робочим електролітом, а саме: вплив складу розчину (вплив розчину NaOH, вплив галогенідних домішок в лужному розчині), вплив температури, стану поверхні та перемішування електроліту під час проведення розчинення.

Обґрунтовано вплив природи складу сплаву марки АК7 на його взаємодію з лужними розчинами та, як наслідок, швидкість виділеного водню.

При взаємодії з лужними електролітами присутні домішки в сплаві (Si, Fe, Zn, Mn, Mg) утворюються Na_2SiO_3 та малорозчинні оксиди вказаних металів. Ці сполуки локалізуються на поверхні сплаву у вигляді гідратованої плівки, яка змінює склад і, в залежності від температури і шорсткості поверхні металу дифундує з його поверхні.

Досліджено вплив складу електролітів на швидкості розчинення алюмінієвого сплаву та виділення водню. Відомо, що в лужних розчинах алюміній розчиняється з утворенням алюмінату і комплексних іонів алюмінію: при $\text{pH} > 11$ реакція розчинення протікає за механізмом водневої деполаризації. Реакції іонізації алюмінію протікають поступово та включають в себе стадії взаємодії захисної оксидної плівки з гідроксидом і розчиненням металу. Дослідження проведено при концентрації гідроксиду натрію, що складала $(1 \div 5)$ моль/дм³. Проте отримані дані хімічного розчинення в лужних електролітах мають незначні величини синтезу водню для його використання в промислових масштабах. Таким чином, показник швидкості розчинення алюмінієвого сплаву був збільшений за допомогою активаторів. Для подальших досліджень була вибрана технологічна концентрація NaOH , яка складає 2,5 моль/дм³.

Вивчено вплив активуючої дії галогенідних іонів на швидкість виділення водню в результаті взаємодії сплаву АК7 з лужними розчинами. Експериментально доведено, що при введенні галогенідів в електроліт швидкість синтезованого газу збільшується, що пояснюється їх високими реакційними властивостями, які при взаємодії з алюмінієм в лужному розчині концентрацією 2,5 моль/дм³ запобігають утворенню оксидних сполук на його поверхні. В роботі вивчено вплив таких активаторів як Cl^- та F^- . Технологічну концентрацію даних галогенідів визначали в інтервалах $(0,02 \div 0,17)$ моль/дм³ та $(0,05 \div 0,17)$ моль/дм³ відповідно. На отриманих графічних залежностях спостерігається збільшення швидкості виділення водню при введенні фториду в

електроліт більш інтенсивно в порівнянні з іонами хлору, що пояснюється більшими реакційними властивостями фторидів.

Досліджено вплив температурного фактору на швидкість взаємодії алюмінієвого сплаву з лужними розчинами з домішками активаторів Cl^- та F^- . При збільшенні температури під час взаємодії сплаву з лужно-галогенідним розчином відмічається зростання швидкості виділення водню на порядок. Така поведінка зумовлена активністю компонентів електроліту, яка при збільшенні температури діє на поверхню алюмінію та прискорює процес розчинення.

Досліджений вплив класу чистоти поверхні сплаву АК7 на швидкість його взаємодії з лужними електролітами з домішками активаторів. Встановлено, що розчинення алюмінієвого сплаву зростає при зменшенні класу чистоти. Дана поведінка зумовлена наявністю розмірів середніх радіусів впадин та виступів кристалічних поверхонь досліджуваних зразків. Обґрунтовано вибір технологічного класу чистоти, який становить $\nabla 5$. Для даної шорсткості поверхні показник швидкості розчинення алюмінієвого сплаву складає 1000 г/м^2 протягом 1 години, а швидкість виділення водню становить $830 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ за 1 годину.

Досліджено вплив одночасно обох активаторів в лужних розчинах концентрації яких становлять $\text{F}^- 0,2 \text{ моль/дм}^3$ та $\text{Cl}^- 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Визначено, що в даному електроліті при температурах ($293 \div 298 \text{ К}$) показник швидкості виділення водню становить $V_{\text{H}_2} = 1,12 \text{ м}^3/\text{м}^2$ за 1 годину, що дає можливість отримати перспективні результати в отриманні синтезованого газу.

Обґрунтовано вплив процесу перемішування поверхневого шару електроліту. Встановлено, що перемішування перешкоджає ускладненню протікання процесу розчинення сплаву АК7 завдяки зняттю з його поверхні оксидних сполук, які утворюються в результаті даного процесу та осідають на поверхні алюмінієвого сплаву.

Вагові показники зразків визначалися гравіметричним методом аналітичними вагами марки ВЛР–200.

Середню швидкість виділення водню визначено експериментально з використанням газометра та шляхом фіксації питомих величин зміни вагового показника зразку і приведено до нормальних умов. Швидкість виділеного водню розраховано на основі балансу хімічної реакції. Результати вимірів середньої швидкості синтезованого водню і розрахунків повністю співпали, що вказує на виділення водню в еквімолярній кількості відносно до кількості алюмінію, який приймає участь в реакції.

Дослідження хімічного розчинення проводилися з використанням магнітної мішалки ММ-5 фірми MICROmed, яка має функцію стабілізації температури та функцію перемішування. Температура електролітів вимірювалася контактним електронним термометром Laserliner ThermoTester.

З використанням програмного забезпечення Statistica 6.0 та MS Excel 2016 отримано графічні залежності показників швидкості виділення водню від одночасної дії впливу факторів: концентрації електролітів та часу проведення досліджень. За даними графічних залежностей виведено емпіричні рівняння, які дають можливість визначити ΔP - швидкість спаду ваги сплаву АК7, г/см²·год та V_{H_2} - швидкість виділення водню, см³/см²·год в залежності від зміни концентрацій лужного розчину, концентрацій галогенідів в лужному розчині, часу проведення дослідження та температури.

Обґрунтовано негативний вплив утворених поверхневих оксидних сполук із домішок, що входять у вміст сплаву АК7 (Si, Fe, Zn, Mn, Mg) на продуктивність виділення водню. Запропоновані шляхи усунення Na_2SiO_3 з поверхні алюмінієвого сплаву.

На основі вивчення впливу даних кінетичних параметрів на взаємодію сплаву АК7 з лужно-галогенідними розчинами розроблено технологічний процес низькотемпературного деполяризаційного циклу розчинення сплавів алюмінію в лужних електролітах з домішками активаторів (хлоридів, фторидів), який реалізується за механізмом водневої деполяризації. Додатково підібраний хімічний реактор та запропонована принципова система очищення водню та

перевірку якості синтезованого продукту. Хімічний реактор для синтезу водню та схема його потребують простого за конструкцією обладнання та є доступним у реалізації даного процесу.

Для впровадження технологічної схеми розроблена карта технологічного процесу виробництва водню з використанням сплавів алюмінію, яка дозволяє отримати водень високої чистоти без використання мембранних електролізерів.

Таким чином, висунута теоретично обґрунтована і експериментально доведена гіпотеза щодо можливості отримання водню шляхом взаємодії сплаву АК7 з лужно-галонегідними розчинами являється ефективною. Даний спосіб являється одним із простіших для реалізації: він не потребує значних матеріальних та енергоємних витрат. Для його реалізації можливе використання вітчизняної сировини з алюмінієвих сплавів, доступні хімічні реактиви та просте за конструкцією обладнання яке включає хімічний реактор, фільтри очистки водню та ємності для його зберігання. Низькотемпературний алюмодеполяризаційний цикл синтезу водню являється одним із перспективних для отримання екологічно-безпечного палива з високими показниками, який можна використовувати для отримання теплової енергії. Впровадження даної технології дозволить розширити об'єми виробництва водню.

Наукова новизна отриманих результатів

У дисертаційній роботі теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість нового способу синтезу водню шляхом хімічної взаємодії сплаву марки АК7 з лужними розчинами натрію гідроксиду з домішками хлоридних та фторидних активаторів.

Вперше:

- встановлено кінетичні закономірності хімічної поведінки сплаву алюмінію марки АК7 у розчинах лугу із додаванням хлоридів та фторидів, а саме: швидкість розчинення сплаву АК7 та швидкість виділення водню, що дозволило обрати технологічні концентрації розчину, які становлять

2,5 моль/дм³ NaOH; 0,2 моль/дм³ NaF; 0,1 моль/дм³ NaCl, та запропонувати температуру електроліту 298–323 К із застосуванням перемішування;

- доведено активуючу дію іонів фториду та хлориду концентраціями 0,2 моль/дм³ та 0,1 моль/дм³ на розчинення сплаву АК7 при їх спільній присутності у розчині 2,5 моль/дм³ NaOH, що дозволило збільшити продуктивність процесу за воднем у 10 разів в порівнянні з розчином 2,5 моль/дм³ NaOH, що не містить активаторів;

- за результатами проведених досліджень запропонована стадійність взаємодії компонентів сплаву АК7 з розчином натрію гідроксиду та визначені процеси, які перебігають при додаванні активаторів;

- розроблено технологічний процес виробництва водню шляхом алюмодеполяризаційного циклу за допомогою взаємодії сплаву алюмінію марки АК7 з розчином 2,5 моль/дм³ NaOH + 0,2 моль/дм³ NaF + 0,1 моль/дм³ NaCl, що дозволяє отримувати водень без використання мембранних електролізерів.

Ключові слова: хімічне розчинення, синтез водню, алюмоводнева енергетика, лужні розчини, активатори, сплав алюмінію, сплав АК7, емпіричні рівняння, питома вага розчинення.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Забіяка Н. А. Влияние кинетических параметров на производительность выделения водорода из щелочно-хлоридных растворов. *Экология и промышленность*. Харьков, 2019. № 1. С. 55-58.

2. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б., Руденко Н. О., Желавська Ю. А. Вплив технологічних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення алюмінієвого сплаву АК7. *Colloquium-journal*. Warszawa, Poland, 2019. № 6 (30). С. 24-27. (Особистий внесок – брала участь у плануванні

експерименту, проведенні досліджень, узагальненні результатів та підготовці статті).

3. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Вплив кінетичних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення сплаву АК7 в лужних розчинах з домішками активаторів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. Київ, 2019. № 5 (138). С. 115-121. DOI: <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.13>. (Особистий внесок – брала участь у плануванні експерименту, проведенні досліджень, обробці експериментальних даних та підготовці статті).

4. Байрачний В. Б., Забіяка Н. А., Байрачний В. Б., Руденко Н. О., Лещенко С. А. Моделювання технологічних параметрів синтезу водню розчиненням сплаву АК7 в лужних розчинах. *Colloquium-journal*. Warszawa, Poland, 2020. № 33 (85). С. 55-58. DOI: 10.24412/2520-2480-2020-3385-55-58. (Особистий внесок – брала участь у плануванні експерименту, проведенні досліджень, статистичній обробці результатів експериментальних даних та підготовці статті).

5. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Металевий хімічний цикл синтезу водню для потреб енергетики : тези доп. XI міжнар. наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів, м. Харків, 18-21 квіт. 2017 р. Харків, 2017. С. 28-29.

6. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Хімічний цикл синтезу водню з використанням сплавів алюмінію для отримання екологічно безпечного тепла в енергетиці. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2017, м. Харків, 17-19 трав. 2017 р. Харків, 2017. С. 25.

7. Байрачний В. Б., Забіяка Н. А., Желавский С. Г., Бондаренко Л. Н. Моделирование параметров растворения алюминиевого сплава АК-7 в щелочных растворах для синтеза водорода. *Современные электрохимические*

технологии и оборудование – 2017 : тезисы док. междунар. науч.-технич. конф., г. Минск, 28-30 нояб. 2017 г. Минск, 2017. С. 231-235.

8. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Отримання водню взаємодією сплаву алюмінію марки АК-7, активованого добавками NaOH та NaCl з водою : тези доп. XII міжнар. наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів, м. Харків, 17-20 квіт. 2018 р. Харків, 2018. С. 43-44.

9. Руденко Н., Забіяка Н., Байрачний В. Алюмодеполяризаційний синтез водню в розчинах гідроксиду натрію : тези доп. XIII *всеукр. конф. молодих вчених та студ. з актуальних питань хімії*, м. Харків, 2-4 трав. 2018 р. Харків, 2018. С. 86.

10. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Отримання водню за допомогою алюмінієвого сплаву в лужних розчинах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доп. XXVI міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2018, м. Харків, 16-18 трав. 2018 р. Харків, 2018. С. 231.

11. Забіяка Н. А., Байрачний В. Б. Дослідження оптимального складу електроліту на швидкість отримання водню в лужному розчині. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доп. XXVII міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2019, м. Харків, 15-17 трав. 2019 р. Харків, 2019. С. 252.

12. Байрачний Б. И., Желавская Ю. А., Пилипенко А. И., Руденко Н. А., Забияка Н. А. Использование сплавов алюминия для электрохимического получения водорода из щелочно-хлоридных растворов. *Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019* : тезисы док. междунар. науч.-технич. конф., г. Минск, 13-17 мая 2019 г. Минск, 2019. С. 209-212.

13. Байрачний Б. И., Руденко Н. А., Желавская Ю. А., Забияка Н. А. Получение водорода растворением алюминиевых сплавов в щелочно-хлоридных растворах. *Стратегия качества в промышленности и образовании* : тезисы док. XV междунар. конф., г. Варна, 3-6 июня 2019 г. Варна, 2019. С. 32-35.

14. Забіяка Н. А., Руденко Н. О., Байрачний В. Б., Байрачний Б. І., Дідоренко В. М. Корозійне розчинення алюмінієвих сплавів в виробництві водню для потреб енергетики. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 7-8 лист. 2019 р. Харків, 2019. С. 151.

ABSTRACT

Zabiaka N. A. Material-saving chemical production processes of hydrogen in chemical engineering and industry. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the development of technological indicators of controlled production of hydrogen by chemical interaction of an aluminum alloy of the Al-Si system (AK7 grade) with alkaline solutions with additives of activators.

Object of study is chemical processes of alumo-depolarizing cycle of hydrogen production.

Subject of study is the kinetics of the interaction process of aluminum with alkaline solution depending on the composition of the electrolyte, temperature and condition of the alloy surface.

Hydrogen production is carried out by chemical dissolution of the AK7 aluminum alloy in alkaline solutions with additives activators. The dissolution reaction proceeds by the mechanism of hydrogen depolarization. On its basis the low-temperature alumo-hydrogen technological process of hydrogen production without the use of membrane electrolyzers is developed. The study of this issue determined the effect of kinetic parameters on the rate of interaction of the casting AK7 alloy with the working electrolyte, in particular: the effect of solution composition (effect of NaOH solution, effect of halide impurities in alkaline solution), effect of temperature, surface condition and electrolyte stirring during dissolution.

The effect of the nature of the AK7 alloy composition on its interaction with alkaline solutions and, as a consequence, the hydrogen release rate has been substantiated.

When interacting with alkaline electrolytes, impurities are present in the alloy (Si, Fe, Zn, Mn, Mg), Na_2SiO_3 and insoluble oxides of these metals are formed. These compounds are localized on the surface of the alloy in the form of a hydrated film, which changes the composition and, depending on the temperature and surface roughness of the metal diffuses from its surface.

The effect of electrolyte composition on the dissolution rate of aluminum alloy and hydrogen evolution was studied. It is known that in alkaline solutions, aluminum dissolves with the formation of aluminate and complex aluminum ions: at $\text{pH} > 11$ the dissolution reaction proceeds by the mechanism of hydrogen depolarization. Reactions of aluminum ionization proceed gradually and include stages of interaction of a protective oxide film with hydroxide and dissolution of metal. The study was performed at a concentration of sodium hydroxide of $(1 \div 5) \text{ mol/dm}^3$. However, the obtained data of chemical dissolution in alkaline electrolytes have insignificant values of hydrogen synthesis for its use on an industrial scale. Thus, the dissolution rate of the aluminum alloy was increased using activators. For further studies, NaOH technological concentration, which is 2.5 mol/dm^3 , was chosen.

The effect of the activating action of halide ions on the rate of hydrogen evolution as a result of the interaction of the AK7 alloy with alkaline solutions has been studied. It is experimentally proved that when halides are introduced into the electrolyte, the rate of synthesized gas increases, which is explained by their high reaction properties, which when interacting with aluminum in an alkaline solution with a concentration of 2.5 mol/dm^3 prevent the formation of oxide compounds on its surface. The effect of such activators as Cl^- and F^- is studied in the work. The technological concentration of these halides was determined in the intervals $(0.02 \div 0.17) \text{ mol/dm}^3$ and $(0.05 \div 0.17) \text{ mol/dm}^3$, respectively. The obtained dependency diagrams show an increase in the rate of hydrogen evolution during

the introduction of fluoride into the electrolyte more intensely compared with chlorine ions, which is due to the greater reaction properties of fluorides.

The effect of the temperature factor on the rate of the aluminum alloy interaction with alkaline solutions with impurities of Cl^- and F^- activators has been studied. With increasing temperature during the interaction of the alloy with an alkali-halide solution, there is an increase in the rate of hydrogen evolution by an order of magnitude. This behavior is due to the activity of the electrolyte components, which when the temperature increases, influences the aluminum surface and speeds up the dissolution process.

The effect of the surface purity class of the AK7 alloy on the rate of its interaction with alkaline electrolytes with activator impurities has been studied. It is established that the dissolution of the aluminum alloy increases with decreasing purity class. This behavior is due to the size of the average radii of depressions and protrusions of the crystalline surfaces of the studied samples. The choice of technological purity class, which is $\nabla 5$, has been substantiated. For this surface roughness, the dissolution rate of the aluminum alloy is 1000 g/m^2 per hour, and the rate of hydrogen evolution is $830 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$ per hour.

The effect of both activators in alkaline solutions whose concentrations are $\text{F}^- 0.2 \text{ mol/dm}^3$ and $\text{Cl}^- 0.1 \text{ mol/dm}^3$ was studied. It is determined that in this electrolyte at temperatures ($293 \div 298 \text{ K}$) the rate of hydrogen evolution is $V_{\text{H}_2} = 1,12 \text{ m}^3/\text{m}^2$ per hour, which makes it possible to obtain promising results in obtaining the synthesized gas.

The effect of the process of stirring the electrolyte surface layer is substantiated. It has been established that stirring prevents the complication of the AK7 alloy dissolution process due to the removal of oxide compounds from its surface, which are formed as a result of this process and settle down to the surface of the aluminum alloy.

The weight indicators of the samples were determined by the gravimetric method using VLR-200 analytical balances.

The average rate of hydrogen evolution was determined experimentally using a gasometer and by fixing the specific values of the change in the weight indicators of the sample and brought to normal conditions. The rate of hydrogen evolution is calculated based on the balance of the chemical reaction. The results of measurements of the average rate of synthesized hydrogen and calculations completely coincided, which indicates the release of hydrogen in an equimolar amount relative to the amount of aluminum involved in the reaction.

The study of chemical dissolution was carried out using MICROMed MM-5 magnetic stirrer, which has a temperature stabilization and stirring functions. The electrolyte temperature was measured with a Laserliner ThermoTester digital contact thermometer.

Using the Statistica 6.0 and MS Excel 2016 software, dependency diagrams of the rate of hydrogen evolution on the simultaneous effect of the influence of factors: the concentration of electrolytes and the time of study were obtained. According to the dependency diagrams, empirical equations are derived, which make it possible to determine ΔP - the rate of reduction in the AK7 alloy weight, g/cm² per hour and V_{H_2} - the rate of hydrogen evolution, cm³/cm² · per hour depending on changes in alkaline solution concentrations, concentrations of halides in alkaline solution, time of the study and temperature.

The negative effect of the formed surface oxide compounds from impurities included in the content of the AK7 alloy (Si, Fe, Zn, Mn, Mg) on the productivity of hydrogen evolution is substantiated. The ways of Na₂SiO₃ removal from an aluminum alloy surface are suggested.

Based on the study of the effect of these kinetic parameters on the interaction of the AK7 alloy with alkali-halide solutions, a technological process of low-temperature depolarization cycle of dissolution of aluminum alloys in alkaline electrolytes with activators (chlorides, fluorides) was developed. In addition, a chemical reactor was selected and a basic hydrogen purification system and quality control of the synthesized product were proposed.

The chemical reactor for hydrogen synthesis and its scheme requires simple equipment design and is available in the implementation of this process.

To implement the technological scheme, a chart of the technological process of hydrogen production using aluminum alloys has been developed, which allows to obtain high-purity hydrogen without the use of membrane cells.

Thus, the hypothesis put forward theoretically and experimentally proved that hydrogen can be obtained by interaction of the AK7 alloy with alkali-halogen solutions is effective. This method is one of the easiest to implement: it does not require significant material and energy costs. For its implementation it is possible to use domestic raw materials from aluminum alloys, available chemical reagents and simple in design equipment that includes a chemical reactor, hydrogen purification filters and storage tanks. The low-temperature alumo-depolarizing cycle of hydrogen synthesis is one of the most promising for the production of environmentally friendly high-performance fuel, which can be used to produce thermal energy. The introduction of this technology will allow to expand the hydrogen production volume.

Scientific novelty of the results obtained

The thesis theoretically substantiated and experimentally confirmed the possibility of a new method of hydrogen synthesis by chemical interaction of the AK7 alloy with alkaline solutions of sodium hydroxide with an admixture of chloride and fluoride activators.

For the first time:

- the kinetic regularities of the chemical behavior of the AK7 aluminum alloy in alkali solutions with the addition of chlorides and fluorides were established, namely: the rate of dissolution of the AK7 alloy and the rate of hydrogen evolution, which made it possible to select the technological concentration of the solution, which is $2.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$; $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaF}$; $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, and suggest an electrolyte temperature of 298–323 K with stirring;

- the activating effect of fluoride and chloride ions with concentrations of 0.2 mol/dm^3 and 0.1 mol/dm^3 on the dissolution of the AK7 alloy with their joint presence in a solution of 2.5 mol/dm^3 NaOH was proved, which made it possible to increase the hydrogen productivity of the process by 10 times in comparison with a solution of 2.5 mol/dm^3 NaOH, it does not contain activators;

- based on the results of the studies, a staged interaction of the components of the AK7 alloy with a sodium hydroxide solution and certain processes that occur when activators are added are proposed;

- a technological process for the production of hydrogen by an alumo-depolarization cycle has been developed through the interaction of an AK7 aluminum alloy with a solution of 2.5 mol/dm^3 NaOH + 0.2 mol/dm^3 NaF + 0.1 mol/dm^3 NaCl, which makes it possible to obtain hydrogen without using membrane electrolyzers.

Keywords: chemical dissolution, hydrogen synthesis, alumina-hydrogen energy, alkaline solutions, activators, aluminum alloy, AK7 alloy, empirical equations, specific gravity of dissolution.

List of publications of the applicant on the topic of the dissertation

1. Zabiika N. A. Vliyanie kineticheskikh parametrov na proizvoditelnost vyideleniya vodoroda iz shelochno-hloridnyih rastvorov [Effect of kinetic parameters on the productivity of hydrogen evolution from alkaline-chloride solutions]. *Ecology and industry*. Kharkiv, 2019. № 1 P. 55–58.

2. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B., Rudenko N. O., Zhelavska Yu. A. Vplyv tekhnolohichnykh parametriv na efektyvnist vydilennia vodniu shliakhom rozchynennia aliuminiievoho splavu AK7 [Effect of technological parameters on the efficiency of hydrogen evolution by method of dissolution of the AK7 aluminum alloy]. *Colloquium-journal*. Warszawa, Poland, 2019. № 6 (30). P. 24–27 (Personal contribution - participated in the planning of the experiment, conducting research, summarizing the results and preparing the article).

3. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Vplyv kinetychnykh parametriv na efektyvnist vydilennia vodniu shliakhom rozchynennia splavu AK7 v luzhnykh rozchynakh z domishkamy aktyvatoriv [Effect of kinetic parameters on the efficiency of hydrogen evolution by dissolving the AK7 alloy in alkali solutions with additives activators]. *Visnik Kiivs'kogo natsional'nogo universitetu tekhnologij ta dizajnu*. Kyiv, 2019. № 5 (138). P. 115–121. DOI: <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.13> (Personal contribution - participated in the planning of the experiment, conducting research, statistical analysis of experimental data and preparing the article).

4. Bairachnyi B. I., Zabiika N. A., Bairachnyi V. B., Rudenko N. O., Leshchenko S. A. Modeliuvannia tekhnolohichnykh parametriv syntezy vodniu rozchynenniam splavu AK7 v luzhnykh rozchynakh [Modeling of technological parameters of hydrogen synthesis by dissolving AK7 alloy in alkaline solutions]. *Colloquium-journal*. Warszawa, Poland, 2020. № 33 (85). P. 55–58. DOI: 10.24412/2520-2480-2020-3385-55-58 (Personal contribution - participated in the planning of the experiment, conducting research, statistical analysis of experimental data and preparing the article).

5. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Metalevyi khimichnyi tsykl syntezy vodniu dlia potreb enerhetyky [Metal chemical cycle of hydrogen synthesis for energy needs] : tezy dop. XI mizhnar. nauk.-prakt. konf. mahistrantiv ta aspirantiv, m. Kharkiv, 18-21 kvit., 2017 r. Kharkiv, 2017. S. 28–29.

6. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Khimichnyi tsykl syntezy vodniu z vykorystanniam splaviv aliuminiu dlia otrymannia ekolohichno bezpechnoho tepla v enerhetytsi [Chemical cycle of hydrogen synthesis using aluminum alloys to obtain environmentally friendly heat in power industry]. *Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia* : tezy dop. XXV mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2017, m. Kharkiv, 17-19 trav. 2017 r. Kharkiv, 2017. S. 25.

7. Bairachnyi V. B., Zabiika N. A., Zhelavskiy S. H., Bondarenko L. N. Modelirovanie parametrov rastvoreniya alyuminievogo splava AK-7 v

schelochnyih rastvorah dlya sinteza vodoroda [Modeling of dissolution parameters of AK-7 aluminum alloy in alkaline solutions for hydrogen synthesis]. *Sovremennyye elektrohimicheskie tehnologii i oborudovanie – 2017* : tezy doc. mezhdunar. nauch.-tehnic. konf., g. Minsk, 28-30 noyab., 2017 g. Minsk, 2017. S.231–235.

8. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Otrymannia vodniu vzaiemodiieiu splavu aliuminiiu marky AK-7, aktyvovanoho dobavkamy NaOH ta NaCl z vodoiu [Production of hydrogen by the interaction of AK-7 aluminum alloy activated by NaOH and NaCl additives and with water] : tezy dop. XII mizhnar. nauk.-prakt. konf. mahistrantiv ta aspirantiv, m. Kharkiv, 17-20 kvit., 2018 r. Kharkiv, 2018. S. 43–44.

9. Rudenko N., Zabiika N., Bairachnyi V. Aliumodepoliaryzatsiinyi syntez vodniu v rozchynakh hidroksydu natriiu [Alumodepolarization synthesis of hydrogen in sodium hydroxide solutions] : tezy dop. XIII vseukr. konf. mol. vchenykh ta stud. z aktualnykh pytan khimii, m. Kharkiv, 2-4 trav., 2018 r. Kharkiv, 2018. S. 86.

10. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Otrymannia vodniu za dopomohoiu aliuminiievoho splavu v luzhnykh rozchynakh [Production of hydrogen using an aluminum alloy in alkaline solutions]. *Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia* : tezy dop. XXVI mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2018, m. Kharkiv, 16-18 trav. 2018 r. Kharkiv, 2018. S. 231.

11. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B. Doslidzhennia optymalnoho skladu elektrolitu na shvydkist otrymannia vodniu v luzhnomu rozchyni [Study of the optimal electrolyte composition for the rate of hydrogen production in an alkaline solution]. *Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia* : tezy dop. XXVII mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2019, m. Kharkiv, 15-17 trav. 2019 r. Kharkiv, 2019. S. 252.

12. Bairachnyi B. I., Zhelavska Yu. A., Pylypenko A. I., Rudenko N. A., Zabiika N. A. Ispolzovanie splavov alyuminiya dlya elektrohimicheskogo polucheniya vodoroda iz schelochno-hloridnyih rastvorov [Application of

aluminum alloys for the electrochemical production of hydrogen from alkaline-chloride solutions]. *Sovremennyye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovanie – 2019* : tezy doc. mezhdunar. nauch.-tehnich. konf., g. Minsk, 13-17 maya, 2019 g. Minsk, 2019. S. 209–212.

13. Bairachnyi B. I., Rudenko N. A., Zhelavska Yu. A., Zabiaka N. A. Poluchenie vodoroda rastvoreniiem alyuminievykh splavov v shelochno-hloridnykh rastvorakh [Hydrogen production by dissolving aluminum alloys in alkaline-chloride solutions]. *Strategiya kachestva v promyshlennosti i obrazovanii* : : tezy doc. XV mezhdunar. konf, g. Varna, 3-6 iyunya 2019 g. Varna, 2019. S. 32–35.

14. Zabiaka N. A., Rudenko N. A., Bairachnyi V. B., Bairachnyi B. I., Didorenko V. M. Koroziine rozchynennia aliuminiievykh splaviv v vyrobnytstvi vodniu dlia potreb enerhetyky [Corrosion dissolution of aluminum alloys in hydrogen production for energy needs]. *Aktualni pytannia khimii ta intehrovanykh tekhnolohii* : tezy dop. mizhnar. nauk.-prakt. konf., m. Kharkiv, 7-8 lyst. 2019 r. Kharkiv, 2019. S. 151.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	12
1.1 Фізичні властивості алюмінію та його сплавів з силіцієм	12
1.2 Хімічні властивості сплавів алюмінію з силіцієм	15
1.3 Хімічна поведінка сплавів алюмінію в лужних розчинах	22
1.4 Вплив складу сплаву АК7 на виробництво водню	26
1.5 Методи синтезу водню	27
1.6 Постановка завдань дослідження	44
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	47
2.1 Матеріали, реактиви, очистка, підготовка до експериментів	47
2.2 Структурні дослідження	51
2.3 Методи обробки експериментальних даних	53
2.4 Розрахунок матеріального балансу	56
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВУ АК7	59
3.1 Вплив складу електроліту на синтез водню	60
3.1.1 Вплив концентрації розчинів гідроксиду натрію	60
3.1.2 Вплив активаторів в лужних розчинах	66
3.2 Вплив температури	77
3.3 Вплив стану поверхні сплаву АК7 та перемішування поверхневого шару електроліту	82
3.4 Висновки	87
РОЗДІЛ 4 МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ ВЗАЄМОДІЇ СПЛАВУ АК7 З ЛУЖНИМИ РОЗЧИНАМИ	90
4.1 Реакції, які супроводжують процес розчинення сплаву АК7	90
4.2 Механізм реакцій взаємодії домішок сплаву АК7 з лужними розчинами	91

	3
4.3 Висновки	97
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ ШЛЯХОМ ВЗАЄМОДІЇ СПЛАВУ АК7 З ЛУЖНО-ГАЛОГЕНІДНИМИ РОЗЧИНАМИ	98
5.1 Обґрунтування операцій технологічного процесу	98
5.2 Технологічна схема синтезу водню	99
5.3 Хімічний реактор	102
5.4 Система очищення водню та контроль його якості	105
5.5 Розрахунки матеріалів, реактивів та енергоносіїв на задану продуктивність	109
5.5.1 Розрахунок матеріального балансу виділення водню із чистого алюмінію	110
5.5.2 Розрахунок матеріального балансу виділення водню із алюмінієвого сплаву марки АК7	112
5.6 Карта технологічного процесу виробництва водню	116
5.7 Висновки	118
ВИСНОВКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	122
ДОДАТКИ	136