

УДК 661.961.1

Н. Ф. ДОБРИЦКАЯ, аспирант, НТУ «ХПИ»;*Б. А. ТРОШЕНЬКИН*, д-р техн. наук, в. н. с., ИПМаш Украины, Харьков**МЕТОД ОБОБЩЕНИЯ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ**

В данной статье изложены результаты измерений параметров процесса выделения водорода из воды с помощью алюминиевых сплавов при постоянном давлении и при постоянном объеме. Исследовано влияние размера частиц сплава Al 85 на скорость выделения водорода. Опытные данные обобщены по уравнению Ерофеева.

Ключевые слова: водород, алюминиевые сплавы, вода, кинетика, полнота реакции, скорость выделения газа.

Введение. Наиболее перспективным способом производства водорода в автономных условиях является получение водорода из воды с использованием сплавов [1]. Определение полноты реакции и обобщение полученных данных уравнением Ерофеева дает возможность достоверно оценить кинетику процесса вытеснения водорода из воды алюминиевыми сплавами.

Постановка задачи. Целью данной работы является исследование кинетики и выбор метода обобщения опытных данных по вытеснению водорода из воды алюминиевыми сплавами. Скорость процесса и полнота реакции при постоянном давлении определялись по объему выделившегося водорода. В случае изохорного процесса эти величины оценивались по скорости повышения давления водорода во время реакции.

Экспериментальные работы проведены в ИПМаш им. А. Н. Подгорного НАН Украины (в опытах участвовали Редько В. В., Лупандин А. А., Валуйская С. Б.).

Исследование кинетики выделения водорода из воды при постоянном давлении. Экспериментальная установка состоит из колбы, выполняющей роль реактора, термостата, четырех параллельно соединенных между собой и с реактором бюреток общим объемом 1000 мл и стеклянной емкости объемом 1500 мл. Газовые бюретки снабжены водяными рубашками.

Методика проведения эксперимента. В реактор заливают воду, затем его герметизируют и опускают в термостат. Заполняют водой бюретки. Воду в реакторе нагревают до заданной температуры, проверяют установку на герметичность.

После этого загружают исследуемый сплав в количестве одного грамма. Выделяющийся водород вытесняет воду из бюреток в стеклянную емкость. Количество выделяющегося водорода фиксируют по изменению уровня вытесняемой жидкости.

Эксперимент считают законченным, когда уровень воды в бюретке остается неизменным.

Полноту реакции определяют путем сравнения количеств водорода полученных, с одной стороны, во время опыта, а с другой – рассчитанных по стехиометрическому уравнению.

Дополнительный контроль значений полноты реакции проводят добавлением к продуктам реакции 20 %-ного раствора едкого натра.

В этом случае о полноте реакции судят по соотношению объемов водорода, выделившихся при взаимодействии сплавов как с водой, так и с раствором щелочи.

Исследована активность сплавов следующего химического состава, масс. %: Al 4 (Al-96, Sn-1, Cd-1, In-1, Ga-1); Al 5 (Al-89,5, Bi-5, Sn-5, Ga-0,5); Al 6 (Al-97, Sn-1, In-1, Ga-1); Al 8 (Al-89, Bi-5, Sn-5, Ga-1).

Удельная площадь поверхности порошка сплавов, м²/кг: Al 4 – 104, Al 5 – 229, Al 6 – 100, Al 8 – 282.

Полноту реакции α_T определяют как отношение фактически выделившегося объема водорода к теоретически возможному [2]

$$\alpha_T = V_r / V_T, \quad (1)$$

где V_r - приведенный к н. у. объем H₂, выделившийся за время реакции; V_T - объем водорода, рассчитанный по стехиометрии при взаимодействии 1·10⁻³ кг чистого алюминия с водой.

Для определения теоретического объема водорода принята следующая реакция взаимодействия алюминия с водой



По стехиометрии на каждый кг Al выделяется 1,23 м³ водорода. Так как в сплавах присутствуют добавки элементов Sn, Cd, In, Ga, Bi, которые не реагируют с водой, то это обстоятельство учитывают при расчете количества алюминия, участвующего в реакции.

Скорость выделения водорода рассчитывают по формуле [3]

$$W = \frac{\Delta V}{m \cdot \Delta \tau}, \quad (3)$$

где ΔV - приведенный к н. у. объем выделившегося водорода, м³; $\Delta \tau$ - время, за которое выделился данный объем газа, с; m - масса сплава, кг.

Результаты исследований. В табл. 1 и на рис. 1 представлены результаты исследования кинетики выделения водорода из воды алюминиевыми сплавами. Начальная температура реакции 22 °С. Дисперсный состав сплавов (0,05...0,315)·10⁻³ м, $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг

Эксперименты показали, что исследуемые сплавы можно разделить на две группы.

Сплавы первой группы, к которым можно отнести Al 5 и Al 8, характеризуются близкими величинами объемов водорода, выделяемых на единицу массы (0,63 и 0,64) · 10⁻³ м³/кг, при этом максимальные скорости выделения водорода составили (10,9 и 10,6) · 10⁻⁶ м³/(м²·с), а полнота реакции 0,6 и 0,63, соответственно.

Сплавы второй группы Al 4 и Al 6 характеризуются большими по сравнению с первой величинами объемов водорода, выделяемых на единицу массы (0,96 и 1,01) · 10⁻³ м³/кг. В этом случае максимальные скорости выделения

водорода имеют величину $(31,7 \text{ и } 30) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, а полнота реакции 0,81 и 0,84, соответственно.

Обобщение кинетических данных уравнением Ерофеева (4) позволило определить коэффициенты k и n (см. табл. 1 и рис. 2.) [4]

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (4)$$

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

Таблица 1 – Результаты исследования кинетики выделения водорода из воды алюминиевыми сплавами при постоянном давлении

Тип сплава	Количество выделившегося водорода, $\text{м}^3/\text{кг}$	Максимальная скорость реакции, $W_{\max} \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Полнота реакции на, α_{τ}	Коэффициенты	
				$k \cdot 10^3$	n
Al 4	0,96	31,7	0,81	30(63)	0,55(0,42)
Al 5	0,63	10,9	0,6	58(109)	0,38(0,27)
Al 6	1,01	10	0,84	23	0,62
Al 8	0,64	10,6	0,63	83(99)	0,34(0,32)

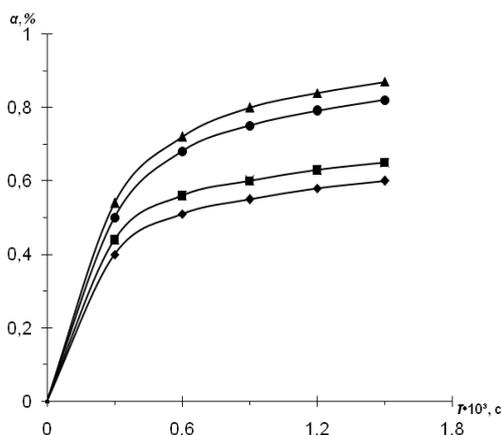


Рис. 1 – Зависимость полноты реакции от времени для сплавов: ◆ – Al 5; ● – Al 4; ▲ – Al 6; ■ – Al 8.

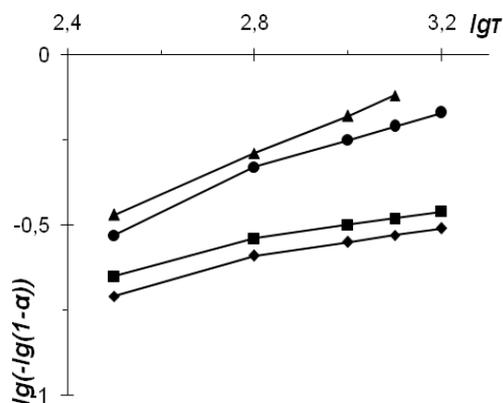


Рис. 2 – Зависимость величины $\lg(-\lg(1-\alpha))$ от логарифма времени $\lg\tau$ для сплавов: ◆ – Al 5; ● – Al 4; ▲ – Al 6; ■ – Al 8

На прямых Al 5, Al 4 и Al 8 наблюдается перелом, после которого значения коэффициентов k и n изменяется. Снижение значений показателя n после перелома обусловлено уменьшением реакционной поверхности как вследствие исчезновения мелких частиц, так и за счет блокирования поверхность крупных частиц гидроксидным слоем [5].

Исследование кинетики выделения водорода из воды при постоянном объеме. Основные кинетические исследования выполнены в металлическом реакторе, обеспечивающем изохорное ведение процесса. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

Доля прореагировавшего во время опыта сплава

$$\alpha_r = P_\tau / P_{max}, \quad (5)$$

где P_τ - давление водорода в момент времени τ ; P_{max} - максимальное давление в конце реакции.

Скорость выделения водорода рассчитывают по формуле (2)

$$W = \frac{\Delta V}{f_{y\delta} \cdot \Delta \tau}, \quad (6)$$

где $f_{y\delta}$ - удельная площадь поверхности порошка сплава, м²/кг.

Методика проведения эксперимента. В начале опыта необходимое количество воды заливают в реактор 1. Порошок исследуемого сплава засыпают в кассету 3. Кассету подвешивают в горловине реактора 2 на металлической нити 4, соединённой через контакт 8, пусковую кнопку 9 и выпрямитель 10 с электросетью. После герметизации и разогрева реактора нажимают кнопку 9 и одновременно фиксируют время начала реакции. Поступающий из электросети импульс тока расплавляет нить 4, кассета падает, и порошок высыпается в воду.

Производят автоматическую запись изменения давления и температуры, для чего к реактору подсоединены манометр 7 и термопара 17 с соответствующими вторичными приборами 6 и 18.

Опыт считается законченным при прекращении заметного роста давления и снижения температуры среды в реакторе на 3...5 °С. По окончании опыта реактор охлаждают, газ пропускают через конденсатор 12, и после отделения капель воды в сепараторе 13 через редуктор 14 и расходомер 15 сбрасывают в атмосферу.

Продукты реакции сливают, стенд тщательно промывают. Реактор 1 снабжён контрольным манометром 11 и предохранительной мембраной 5. Температуру среды в реакторе поддерживают постоянной за счёт значительного избытка воды.

Температуру измеряют термопарой типа ХК (диаметр спая 1 мм, толщина проводов 0,4 мм) и вторичным прибором КСП-4.

Для записи давления применена система, состоящая из датчика давления МПЭ-МИ и самописца Н - 37.

Выходной сигнал тока, пропорциональный давлению, с датчика подаётся на усилитель (УПТ И - 37), а затем регистрируется самописцем Н - 37.

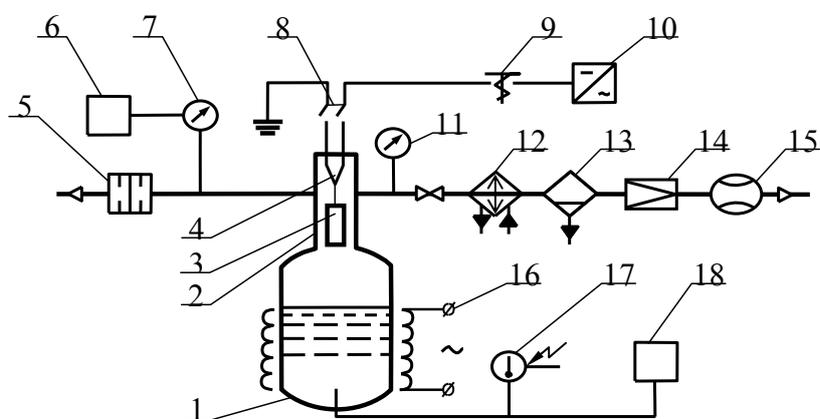


Рис. 3 – Схема экспериментальной установки для исследования изохорного процесса (кинетический стенд): 1 – реактор, 2 – горловина; 3 – кассета, 4 – металлическая нить, 5 – предохранительная мембрана, 6 – записывающее устройство, 7 – манометр, 8 – контакт, 9 – пусковая кнопка, 10 – выпрямитель, 11 – контрольный манометр, 12 – конденсатор, 13 – сепаратор, 14 – редуктор, 15 – расходомер, 16 – электрообмотка, 17 – термопара, 18 – вторичный прибор

При высоких температурах опыты проводят в следующей последовательности. В реактор подвешивают кассету, систему герметизируют и вакуумируют. Подачей определённого количества аргона в реактор, создают избыточное давление, предотвращающее кипение жидкости при заданной температуре. В период нагрева горловину реактора, где размещена кассета, интенсивно охлаждают. Как показали предварительные измерения, температура аргона в горловине незначительно превышает температуру окружающей среды. Последнее обстоятельство позволяет резко понизить давление водяного пара в зоне горловины и, тем самым предотвратить начало реакции в период выхода на режим. Дальнейшая последовательность ведения эксперимента не отличается от изложенной выше.

Течение реакции отслеживают по повышению давления в реакторе. Объем выделившегося газа оценивают расчетным путем по свободному объему реактора и давлению газа, фиксируемого манометром. Контроль значений объема проводят по газовому счетчику ГСБ-400.

Результаты исследований. Для исследования был взят порошок сплава на основе алюминия следующего химического состава, масс. %: Al-85 (Al-85, Bi-5, Cd-5, Sn-5).

Опытные данные приведены в табл. 2 и на рис. 4.

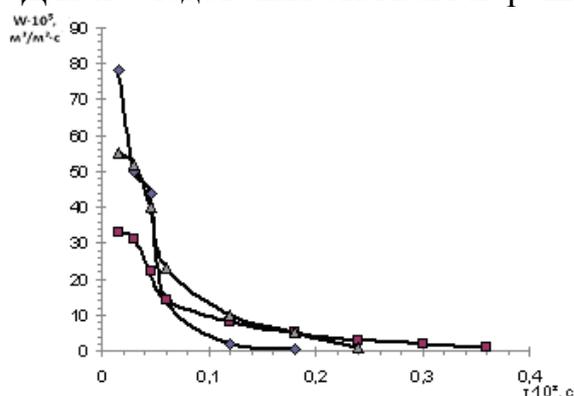


Рис. 4 – Изменение скорости выделения водорода сплавом Al 85 при различном дисперсном составе, мм: \blacklozenge – 0,2...0,6; \blacktriangle – 1,5...2,0; \blacksquare – 0,7...1,4

Таблица 2 – Результаты исследования кинетики выделения водорода из воды алюминиевым сплавом Al 85 при постоянном объеме

№№	Время реакции, с, $\tau \cdot 10^{-3}$	Максимальная температура в зоне реакции, °C	Давление в реакторе, МПа	Максимальная скорость выделения водорода, $W \cdot 10^5$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Фракция, мм	Удельная площадь поверхности порошка сплава, $\text{м}^2/\text{кг}$
1	0,18	235	0,9	78	0,2...0,6	630
2	0,24	135	17,0	55	1,5...2,0	180
3	0,36	125	13,7	33	0,7...1,4	380

Выводы. Определена скорость выделения водорода из воды сплавами алюминия, включающими примеси Sn, Cd, In, Ga, Bi.

В изобарном процессе при начальной температуре 22 °С скорость изменялась в пределах $(10...31) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

В изохорном процессе при температуре реакции от 125...235 С скорость выделения водорода из воды с помощью сплава Al 85 с размерами частиц 0,2...0,6 мм достигает $78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, с размерами частиц 0,7...1,4 мм – $55 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, с размерами частиц 1,5...2,2 мм – $33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Обобщение опытных данных произведено по уравнению Ерофеева.

Список литературы: 1. Трошенькин, В. Б. Получение водорода из воды с использованием сплава ферросиликоалюминия / В. Б. Трошенькин, Г. А. Ткач, Б. А. Трошенькин, Б. Н. Зубарев // Препр. НАН Украины, 1996. – Харьков: Ин-т проблем машиностроения, – № 396. – 28 с. 2. Дикерсон, Р. Основные законы химии. В 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 1. – 652 с.; – 2. – 620 с. 3. Трошенькин, В. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы / В. А. Трошенькин. – Киев: Наук. думка, 1985. – 176 с. 4. Ерофеев, В. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ / В. В. Ерофеев // Докл. АН УССР, 1946. – 12. – № 6. – С. 515 – 518. 5. Лепинь, Л. К. О взаимодействии алюминия с водой / Л. К. Лепинь, Л. Тетере, А. Шмидт // Докл. АН СССР. – 88. – № 5. – С. 871 – 874.

Bibliography (transliterated): 1. Troshenkin, V. B., Tkach, G. A., Troshenkin, B. A. Zybarev, B. N. (1996). Production Of Hydrogen From Water Using The Ferro-Silicic-Aluminium Alloy. Preprint of Academy of Sciences of UkrSSR, Kharkov: Inst. of Mech. Eng. Problems, № 396, 28. 2. Dickerson, R., Gray, H., Haight, J. (1982). Chemical Principles. In 2 vol. – Moscow: Mir Publishers, V. 1, 652; V. 2, 620. 3. Troshenkin, B. A. (1984). Circulation and Film Evaporators and Hydrogen Reactors. Kiev: Naukova Dumka Pulishers, 174. 4. Erofeev, B. V. (1946). Generalised Equation of Chemical Kinetics and its Application to Reactions With The Participation of Solids. Dokladi of The Academy of Sciences Of SSSR, 12, № 6, 515 – 518. 5. Lepin, L. K., Tetere, A., Shmidt, A. (1953). On Interaction of Aluminum with Water. Dokladi of The Academy of Sciences Of USSR, 88, № 5, 871 – 874.

Поступила (received) 12.03.2014

УДК 661.961.1

Метод обобщения опытных данных при выделении водорода в реакциях взаимодействия алюминиевых сплавов с водой / Добрицкая Н. Ф., Трошенькин В. А. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 17 (1060). – С.100-106. – Бібліогр.: 5 назв. ISSN 2079-5459

В данной статье изложены результаты измерений параметров процесса выделения водорода из воды с помощью алюминиевых сплавов при постоянном давлении и при постоянном объеме. Исследовано влияние размера частиц сплава Al 85 на скорость выделения водорода. Опытные данные обобщены по уравнению Ерофеева.

Ключевые слова: водород, алюминиевые сплавы, вода, кинетика, полнота реакции, скорость выделения газа.

У даній статті викладені результати вимірювань параметрів процесу виділення водню з води за допомогою алюмінієвих сплавів при постійному тиску і при постійному об'ємі. Досліджено вплив розміру частинок сплаву Al 85 на швидкість виділення водню. Отримані результати узагальнені рівнянням Єрофєєва.

Ключові слова: водень, алюмінієві сплави, кінетика, вода, повнота реакції, швидкість виділення газу.

The method of summarization of experimental data of the evolution of hydrogen by reaction of aluminum alloys with water / Dobritzkaya N., Troshenkin B. // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.96-102. Bibliogr.: 5. ISSN 2079-5459

The results of measurements of the process of hydrogen evolution from water using aluminum alloys at constant pressure and at constant volume are presented in this paper. The influence of particle size on the release rate of hydrogen from water by alloy Al 85 are researched. Experimental data on the release rate summarized by the Erofeev's equation.

Keywords: hydrogen, aluminum alloys, water, kinetics, efficiency of the reaction, the rate of gas evolution.

УДК 664:665.1/7:539:542/543

В. А. КИЩЕНКО, канд. техн. наук, нач. наук.-метод. лабораторії, ДП «Укрметртестстандарт», Київ

КОМПЛЕКСНИЙ ПІДХІД В ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПРИРОДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

Викладено результати досліджень жирнокислотного, ацилгліциринового і стерінового складу та вмісту транс-ізомерів ненасичених жирних кислот в природних і модифікованих оліях та жирах. Запропоновано схему комплексного підходу до ідентифікації олій та жирів та виявлення їхньої фальсифікації.

Ключові слова: технологія ідентифікації, природні та модифіковані олії та жири, жирні кислоти, ацилгліцерини, стерінова фракція, супутні речовини, домішки, показники складу та якості, технохімічний контроль.

Вступ. Одним із напрямків технології модифікованих жирів є виробництво купажованих рослинних олій та жирів, збалансованих за співвідношенням ω -6/ ω -3 поліненасичених жирних кислот. Технохімічний контроль виробництва та якості купажованих олій здійснюється за допомогою комп'ютерних програм, які забезпечують постійний контроль жирнокислотного складу вихідних олій та одержаних купажів.

Матеріали та методи. В дослідженнях використано матеріали: дезодоровану та гідровану пальмові олії та їх модельні суміші з молочним жиром, замінники «Комбіол» і «Делікон» та їх суміші з молочним жиром, жир виділений із зразків вершкового масла і спредів, масло какао та його суміші з еквівалентом.

Для проведення аналізу жирнокислотного складу молочного жиру та його сумішей з рослинними оліями за вмістом транс-ізомерів ненасичених жирних кислот використано опубліковані наукові дані та дані чинної НД щодо аналізу природних рослинних олій і жирів, бо у вітчизняних чинних НД розділення ізомерів жирних кислот не враховано [1-5].

Метиллові ефіри жирних кислот готували за методикою, в якій як реагент для етеріфікації використовується метилат натрію [6-10].

Проби зразків досліджено на газовому хроматографі HP 6890 фірми HEWLETT PACKARD з автоматичним інжектором з діленням потоку (split), оснащеному термостатом колонки з програмуванням температури, полум'яно-іонізаційним детектором і комп'ютерною системою зі спеціальним програмним забезпеченням для автоматичного інтегрування та ідентифікації піків Chem Station Ver.A.06.03. Виготовлено модельні суміші молочного жиру з рослинною олією

© В. А. КИЩЕНКО, 2014