

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 деполяризації. 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 V5. 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 F^- $0,2 \text{ моль/дм}^3$ та Cl^- $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Визначено, що в даному електроліті при температурах ($293 \div 298 \text{ K}$) 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. Забияка 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. Байрачный В. Б., Забияка 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. Байрачный В. 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. Байрачный В. 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.