



ИНСТИТУТ МАШИНОВЕДЕНИЯ им. А.А. БЛАГОНРАВОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

В.С. ТЕРЕЩУК

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДА

2-е издание, исправленное
и дополненное

МОСКВА
ИННОВАЦИОННОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ
2021

УДК 66.023.2:661.961

ББК 35.20

Т35

Рецензенты:

Б. Г. Тувальбаев, доктор техн. наук, проф.

Л. Л. Рохлин, доктор техн. наук, проф.

М. Н. Арнольдов, доктор техн. наук, проф.

Терещук В.С.

Т35 Применение энергетически активных металлов и водорода.
2-е изд., испр. и доп. М.: Инновационное машиностроение,
2021. 218 с.: ил.

ISBN 978-5-907104-56-3

Исследованы процессы взаимодействия металлов, сплавов и композитов с водой в целях получения водорода с последующим его использованием в машинах и установках различного назначения.

Может быть полезна для аспирантов, инженеров, научных работников, интересующихся различными проблемами применения энергетически активных металлов и водорода.

УДК 66.023.2:661.961

ББК 35.20

ISBN 978-5-907104-56-3

© В.С. Терещук, 2021

Предисловие

Одной из проблем XXI века является проблема истощения топливно-энергетических ресурсов Земли. На смену углеводородному сырью придут возобновляемые экологически чистые источники энергии. К возобновляемым источникам энергии относится также и водород, который при сжигании с кислородом образует воду, а из воды опять получается водород или электролизом, или с помощью химических реакций. Водород используют как топливо или топливными элементами преобразуют в электроэнергию.

Основными потребителями водорода в ближайшем будущем станет транспорт: наземный, водный и воздушный.

Особо важным применением энергетически активных металлов явилась идея проф. И.Л. Варшавского и академика В.П. Бармина о создании автомобиля, работающего на водороде, но без водорода на борту. Эта идея нашла конкретное воплощение в газогенераторе на активированном алюминии ($Al + In + Ga$), при взаимодействии с которым из воды, заливаемой в газогенератор, выделяется водород, подаваемый в поршневой двигатель автомобиля «Москвич-412».

На этом автомобиле с пробегом 40 км проф. И.Л. Варшавский провез премьер-министра СССР А.Н. Косыгина вокруг Кремля еще в 1975 г.

Автор этой книги по признанию самого И.Л. Варшавского является его учеником и продолжателем его идей. В частности, им предложено заменить дорогие индий и галлий более дешевой медью, которая к тому же образует с ним хорошую гальвано-пару в количестве всего 5—8%, что проверено автором экспериментально и подтверждено патентом и нашло отражение в нескольких статьях.

Идеи И.Л. Варшавского по замене углеводородного топлива на водород воплотились в СССР в полете первого в мире самолета на водороде в 1988г. на Ту-155. Инженером-испытателем в этом полете был близкий друг и единомышленник автора В.В. Архипов.

В книге подробно изложена история освоения энергетически активных металлов учениками И.Л. Варшавского в составе генераторов для получения водорода. Автором книги разработана методика расчета энергетически активных металлов Al и Mg в составе смесового твердого гидрореагирующего топлива. Дополнительно теоретически и экспериментально исследован контактный теплообмен между горящим торцом смесового топлива и опорой.

Развитая кавитация — когда естественная кавитация поддерживается за счет поддува водорода в кавитационный пузырь, может быть заменена выделением водорода на водородогенерирующей стенке, например, для снижения гидродинамического сопротивления, что автор доказал экспериментально и теоретически.

Большое внимание в книге уделено явлению образования взрывчатых гидридов алюминия: AlH и AlH_2 . Впервые это явление было опубликовано в 1986 г. и было подано в виде заявки на открытие в этом же году. В 1990 г. в ДАН СССР автор книги опубликовал статью, где расчетами, опираясь на данные наших и зарубежных исследователей, доказал действительное образование этих соединений. В следующем году в ВИЛС автор экспериментально подтвердил это явление.

В 2003—2004 гг. в ОИВТ РАН по предложению автора было изготовлено несколько сплавов на основе алюминия, самым производительным по водороду оказался сплав $Al-Si$.

Интересны эксперименты автора по электролизу, где в качестве катода применялись разработанные им сплавы, а в качестве анода — теплообменник в виде витой полый медной трубки, по которой пропускалась водопроводная вода. Электролитом была водопроводная вода и морская вода различной солености. Таким образом, кроме водорода можно использовать для бытовых нужд нагретую воду, например, для отопления помещений. Одновременно наблюдалось после отключения тока в течение получаса и дополнительное выделение водорода и дополнительная регистрация ЭДС на электродах.

На основании проведенных экспериментов по электролизу предложен способ очистки Черного моря от сероводорода.

Академик РАН Д.С. Стребков

*Памяти отца
Сергея Григорьевича Терещука,
погибшего под Сталинградом
в 1942 г., посвящаю*

Введение

Главная задача, стоящая перед человечеством, — это переход к экологически чистым возобновляемым источникам энергии (прямая солнечная радиация, ветер, геотермальные источники, приливная энергия и т.п.), которые легко преобразуются в энергию электрическую, но практически, без дополнительного промежуточного цикла, прямому превращению в моторное топливо не поддаются. Моторное топливо в общем балансе энергопотребления планеты составляет не менее 70%, поэтому поиск экологически чистых энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) [1], способных включиться в такой дополнительный цикл, представляется сверхважным [143].

При сжигании углеводородных топлив все увеличивающееся количество выбросов продуктов сгорания в окружающую среду ведет к нарушению экологии и возможному развитию парникового эффекта. Значительная часть выбросов огромного количества CO_2 приходится на автомобильный транспорт (в Москве почти 90%).

Наиболее перспективным топливом, разрешающим эту проблему (особенно для двигателей внутреннего сгорания), является водород. В США и Японии, а в последнее время в Германии, Англии и Китае разрабатываются автомобили на водородном топливе, у которого калорийность в три с лишним раза превышает этот показатель у бензина, но главным преимуществом при переходе на водородное топливо является абсолютная экологичность выхлопных газов (пары воды).

Из анализа опубликованной информации можно заключить, что автомобили (автобусы) имеют водородный бак с жидким или сжатым водородом. Непосредственным сжиганием водорода в цилиндрах двигателя или перед турбиной, или в топливных элемен-

тах, электроток которых подается на электродвигатель, и осуществляется движение транспортного средства.

Недостатком подобных автомобилей является сложность их эксплуатации и повышенные объемы и массы баков с водородом. Целесообразнее получать водород непосредственно на борту и столько, сколько нужно в данный момент, что позволит избежать недостатков, указанных выше.

В целях получения водорода с последующим его использованием в машинах и установках различного назначения и используются металлы, сплавы и композиты, которые активно взаимодействуют с водой и при этом выделяют значительное количество тепла. Они относятся к энергоаккумулирующим веществам (ЭАВ).

В качестве металла для исследования выбран прежде всего алюминий как наиболее распространенный в земной коре металл (8,8%), а также на его основе различные сплавы и композиты для их использования в водородных газогенераторах.

«Аккумуляция энергии является главным вопросом современной энергетики. Без аккумуляции энергии периодические источники энергии — солнечная радиация, ветер, приливы — не могут быть использованы».

«Наступит время и, очевидно, достаточно скоро, когда энергоаккумулирующие энергоисточники станут конкурентноспособными по отношению к природным» [1].

В последнее столетие деятельность человека, расточительно использующего в основном традиционные источники энергии — древесину и горючие ископаемые, привела их к истощению и к нарушению экологического равновесия в природе, поэтому необходим поиск и разработка научно-технических решений новых источников энергии, которые не нарушали бы экологии.

Наиболее перспективным источником энергии, по мнению многих исследователей и автора этой работы, особенно для двигателей внутреннего сгорания, является водород. Водород в чистом виде в природе не встречается, хотя доктор геолого-минералогических наук В.Н. Ларин в книге «Наша Земля», выдвигая гипотезу о гидридном происхождении Земли, утверждает, что на Земле существуют области, где водород выделяется в чистом виде, например, под Воронежем и под Яхромой. Но пока по принятым представлениям он является вторичным источником энергии [1] и в большом количестве содержится в воде, запасы которой практически не-

исчерпаемы. Применение водорода в качестве топлива не меняет этот запас, так как пары воды, получаемые при сжигании водорода в кислороде воздуха, не исчезают, а, конденсируясь и попадая в атмосферу Земли, опять возвращаются на землю, т.е. водород можно отнести к возобновляемым источникам энергии.

Неисчерпаемость водорода и как топлива, дополняется и другим важным преимуществом его сжигания — экологической чистотой.

По определению [2] водород относится к энергоаккумулирующим веществам. К ним также причисляют горючие ископаемые и восстановленные оксиды, включая водород, алюминий, бор, кальций, магний; гидриды, бориды, силициды, карбиды, нитриды, силаны; вещества выделяющие энергию при фазовых превращениях и образование сложных соединений из простых веществ, а также метастабильные вещества: атомарный водород, озон, метастабильный гелий и др., т.е. фактически любые вещества, способные при различных процессах выделять энергию.

К ЭАВ не относятся природные виды энергии: солнечная, ветровая, геотермальная, гидроэнергия и т.п.

Использование ЭАВ в чистом виде приводит к неопределимым сложностям, в частности, к дестабилизации технологических процессов во время эксплуатации и значительным потерям продукта во время хранения, что побудило искать пути к стабилизации процессов и увеличению сроков хранения ЭАВ через разработку и создание водородогенерирующих композитов (ВГК) на их основе.

Композиционные материалы (композиты) — это искусственно созданные материалы из металлической или неметаллической основы (матрицы) с заданным распределением в ней упрочнителей, которые обладают новыми свойствами по сравнению со свойствами составляющих. К композиционным материалам относятся также сплавы.

В своей работе автор ставит перед собой задачу создания и использования материалов в виде композитов на основе ЭАВ, способных в процессе взаимодействия с водой длительно в нужное время и в потребном количестве вырабатывать водород, а при обычном хранении без доступа воды его не выделять, но при этом сохранять вышеуказанные свойства. При этом решается сразу три задачи: производства, хранения и эксплуатации водородного топлива.

Недостатком автомобилей (автобусов), имеющих водородный бак с жидким или сжатым водородом, является сложность их эксплуатации — опасность взрывов баллонов со сжатым водородом. Кроме того, обязательно возникают утечки при хранении жидкого водорода. Поэтому предлагается получать водород непосредственно на борту и столько, сколько нужно в данный момент, что позволит избежать недостатков, указанных выше.

Поставленные задачи решаются созданием ВГК с заданными свойствами, предсказуемым поведением их в энергетических установках, например, в газогенераторах для автомобильных двигателей на водороде. Подобные ВГК можно получить путем соединения активного металла или его сплава с небольшим количеством окислителя методом прессования или литья [3, 102].

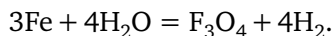
Автор выражает большую благодарность Антону Андреевичу Ковалеву за помощь в проведении экспериментов.

Состояние и перспективы использования металлов в стационарной и транспортной энергетике

Д.И. Менделеев [4] при описании способов получения водорода разложением воды указал, что эту процедуру гораздо проще производить путем замещения, пользуясь сродством тел к кислороду или водороду воды: «Если прибавить к воде вещество, отнимающее от нее кислород, т.е. становящееся на место водорода, то получим из воды этот последний газ».

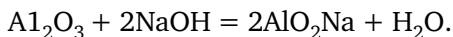
Выделение из воды водорода производится многими металлами, способными на воздухе давать свой оксид, т.е. способными гореть или соединяться с кислородом. Д.И. Менделеев указывает наиболее активные по отношению к воде металлы (по мере убывания активности) — это K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Zn, которые, «разлагая воду, выделяют теплоту» и, пользуясь данными Н.И. Бекетова по теплоте образования их оксидов $\Delta H_{\text{обр}}$, показывает экзотермичность этих реакций в обычных условиях (исключая железо).

Еще в позапрошлом веке был известен способ получения водорода для азостатов, при действии на раскаленное железо паров воды по реакции:

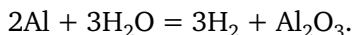


Более активный металл Al взаимодействует с водой при обычных условиях, но только при отсутствии оксидной пленки Al_2O_3 . Простейший способ избавления от оксидной пленки приводится в монографии Д.И. Менделеева [4] и известен как способ Вислиценуса, состоящий в том, что поверхность Al покрывается пленкой ртути (амальгамирование). В этом случае Al, помещенный в воду, выделяет водород из воды, образуя одновременно $\text{Al}(\text{OH})_3$. Многие металлы выделяют водород из водного раствора щелочей.

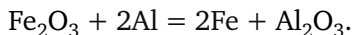
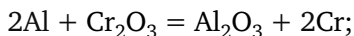
Не составляет исключения и Al, потому что его оксид с щелочами дает растворимое соединение (алюминат натрия):



Освободившись от оксидной пленки, Al взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород по следующей реакции:



Имея в виду значительную теплоту образования Al_2O_3 ($\Delta H_{\text{обр}} = -1676$ кДж/моль) [5], многие исследователи пытались использовать это обстоятельство в различных целях. В 1860 г. Н.И. Бекетов открыл реакцию алюмотермии, что привело к созданию термитных смесей:



После изобретения аммиачно-селитренных взрывчатых веществ (ВВ) И.М. Чельцовым в 80-х годах XIX века в целях повышения теплоты и силы взрыва ВВ в его состав вводят до 7% Al по весу [6], что уже относит эти вещества к металлизированным топливам, т. е. к топливам, использующим ЭАВ, а потому это классический композит, применяемый, правда, не для производства водорода, а для увеличения энергетики топлива.

Мощным импульсом для дальнейшего развития металлизированных топлив в начале следующего века явились идеи К.Э. Циолковского о межпланетных полетах при помощи ракетной техники. При этом планировалось применение элементов конструкции ракеты в качестве горючего для жидкостных ракетных двигателей. Ю.В. Кондратюк уже в 1929 г. [7] рекомендовал для этой цели применять Li, B, Al, Si и Mg в чистом виде либо в смесях с другими веществами. Ф.А. Цандер в 1932 г. [8] рассматривал применение этих же веществ для ракетной техники во взаимодействии с кислородом и фтором. В подтверждение своих предложений он экспериментально исследовал горение некоторых металлов в горелке.

История металлизированных топлив тесно связана с совершенствованием порохов. Применяемые во время Великой отечественной войны гвардейские минометы, представлявшие собой уста-

новки для массового запуска пороховых ракет различных калибров использовались коллоидные баллиститные пороха, которые обладали рядом недостатков [9]:

- относительно низкой калорийностью: температура горения порохов составляла всего 2300 К;
- требованием высокого давления (4—5 МПа), при котором порох устойчиво горит с высокой полнотой сгорания;
- сильной зависимостью скорости горения пороха от температуры заряда (при изменении температуры от -40 до $+40$ °С скорость горения увеличивается в 1,5—2 раза).

Технология изготовления пороховых шашек (выдавливанием через матрицу) не позволяла делать их больших диаметров. Заряд топлива изготавливался из шашек малого диаметра, которые укладывались в камеру свободно, т.е. не скреплялись со стенками. В результате заполнение камеры было неполным и стенки камеры свободно омывались горячими газами и нагревались, что требовало их утолщения.

В связи с низкой теплотой сгорания такого топлива удельная тяга ракетного двигателя (тяга двигателя отнесенная к секундному расходу топлива) была невысокой и составляла у поверхности Земли 200—220 с.

Невысокими были и весовые характеристики. Сам двигатель весил столько же сколько и пороховой заряд. Объяснялось это несколькими причинами:

- даже минимальное давление в камере приходилось выбирать высоким, чтобы обеспечить полное сгорания пороха. Поскольку при увеличении температуры заряда скорость горения резко возрастала, росло и давление в камере, что приводило к необходимости рассчитывать камеру на высокие давления (10 МПа и более).
- твердотопливные двигатели периода Второй мировой войны имели тягу от десятков до нескольких тысяч ньютон и очень короткое время действия (порядка нескольких секунд), а вследствие этого и небольшую дальность полета — до 10 км.

Масса заряда у реактивных снарядов не превышала 100 кг.

Для устранения вышеперечисленных недостатков после 1945 г. в США интенсивно разрабатывались смесевые твердые топлива, в которые постепенно вводились металлические добавки, например

А1. В Советском Союзе для решения этих же задач пошли по пути создания мощных жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), которые можно легче регулировать, что и обеспечило нам первенство на первых этапах покорения космоса.

Введение металлических добавок (ЭАВ), т.е. переход к металлизированным топливам, повысило скорость горения, калорийность топлива (удельная тяга в пустоте увеличилась до 270—280 с за счет повышения температуры горения до 3800 К), стабильность горения; уменьшило зависимость скорости горения от начальной температуры заряда, уменьшило нижний порог давления по устойчивому горению не только для смесевых, но и для баллистических порохов.

В настоящее время в металлизированных порохах наиболее часто употребляется алюминий. В Советском Союзе металлизированные топлива развивались в основном для улучшения баллистических характеристик коллоидных порохов и смесевых топлив для артиллерийских и авиационных снарядов, для куммулятивных зарядов.

В 1929 г. в Советском Союзе впервые был опубликован труд «Теория воздушного реактивного двигателя» Б.С. Стечкина. Первые воздушно-реактивные двигатели (ВРД) были построены у нас в стране в 1932—1935 гг. [10]. Сразу же после войны в 1945—1946 гг. появилась идея подобного движения не только в воздухе, но и в воде, так как вода также является окислителем. Эту идею развили М.С. Меркулов и Г.В. Логвинович в начале 1960 г. Такой двигатель мог бы применяться как для подводных, так и для надводных судов. На этом принципе можно сделать и газогенератор водорода, использующий эффект взаимодействия активного металла с водой, при котором выделяется водород.

Известно явление бурного взаимодействия натрия, лития, калия и кальция с обычной водой, поэтому первые эксперименты по созданию гидрореактивных двигателей (ГРД) и газогенераторов водорода проводились именно с этими металлами [11]. Используя воду как даровой окислитель, подбирали под него соответствующие ЭАВ, которые при реакции с ней давали необходимое количество тепла (энергии) и водорода. Последний является несущим газом, т.е. рабочим телом, и при желании может окисляться, например, кислородом воздуха (для надводных судов), давая приемлемое ко-

личество энергии в виде перегретого водяного пара. Оксиды многих активных металлов, образующиеся в этих реакциях, являются абсолютно безвредными как для человека, так и для окружающей среды, не говоря уже о конечных продуктах взаимодействия — водороде и воде.

А.А. Шидловский в 1945—1946 гг. опубликовал ряд работ о взаимодействии порошков Mg и Al с водой, их способности к горению и взрывчатому разложению [12, 13].

Опыты Шидловского были построены следующим образом. Для испытания на способность к горению смесей Mg (57%) с водой (43%) и Al (50%). С водой (50%) они помещались в картонные трубки с внутренним диаметром 32 и 80 мм. В качестве начального импульса был использован воспламенительный состав: Fe_2O_3 (70%), Mg (30%) в количестве 5 или 10 г. В трубках диаметром 32 мм Mg горел с пульсациями, Al вообще не загорался. В трубках диаметром 80 мм смесь Mg + H_2O горела ровно, смесь Al + H_2O горела с сильным искрением. Способность этих же смесей к взрыву испытывалась подрывом в свинцовых блоках с наружным диаметром 78 мм и внутренним 38 мм с глубиной канала 120 мм при толщине дна 80 мм. На дно канала помещался бумажный патрон диаметром 37 мм, заключавший в себе 50 г смеси такого же состава, как и выше. Инициирование осуществлялось капсюлем — детонатором №8 в бумажной оболочке. Результат — смесь H_2O + Mg взрывалась, а смесь Al + H_2O не взрывалась.

Эти эксперименты дали обнадеживающие результаты, что позволило Л.А. Вулису [14] высказать предположение о возможности использования горения активных металлов в парах воды в целях создания энергетических установок для различных отраслей техники. Им же были сделаны первые термодинамические расчеты по горению Al и Mg с избытком воды.

В эти же годы Лаборатория опытных двигателей в Калининграде, руководимая И.Л. Варшавским, приступила к стендовым испытаниям модельных и натурных камер сгорания, использующих реакцию окисления различных активных металлов в виде монолитного заряда торцевого горения с распыленной водой. В этой лаборатории был проведен ряд исследований горения Li с водой [15], Na [11], сплавов Al с Mg, сплавов Al с Li, различные способы инициирования таких зарядов.

Работы над созданием транспортных объектов, использующих в качестве окислителя заборную воду, а в качестве горючего — активные металлы, шли у нас и за рубежом, но, посчитав это направление бесперспективным, американцы все работы к 1970 г. свернули, хотя у них к тому времени был накоплен большой объем наработок по горению металлов в активных средах [16], который был опубликован в открытой печати. Отечественные же ученые и конструкторы с 1963 г. упорно шли к своей цели, и в 1978 г. изделие под шифром ВА-111 было принято на вооружение Военно-морских сил СССР.

В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева первый же металл — литий, самый легкий из известных ($0,534 \text{ г/см}^3$), является одним из самых перспективных по использованию в качестве ЭАВ в различных областях техники.

Самым распространенным и самым известным является его использование в качестве основного электрода (анода) в литий-ионных аккумуляторах из-за высокого отрицательного электрохимического потенциала ($-3,04 \text{ В}$) [20]. Благодаря этому, литий характеризуется наибольшей теоретической удельной электрической энергией по сравнению с энергией ртутно-кадмиевого гальванического элемента — эталонного элемента Вестона (в 14 и более раз), высоким разрядным напряжением (до $2\text{—}3,5 \text{ В}$) [20].

Работы по литиевым аккумуляторам были начаты Г.Н. Льюисом еще в 1912 г., однако только в 1970 г. появились первые коммерческие экземпляры первичных литиевых источников тока. Попытки разработать перезаряжаемые литиевые источники тока предпринимались еще в 1980-е годы, но оказались неудачными из-за невозможности обеспечения приемлемого уровня безопасности при обращении с ними. Исследованиями, проведенными в 1980-х годах, было установлено, что в ходе циклирования источника тока с литиевым анодом на поверхности лития формируются дендриты. Прорастание дендрита до отрицательного электрода и возникновения короткого замыкания внутри литиевого источника тока является причиной выхода элемента из строя. При этом температура внутри аккумулятора может достичь температуры плавления лития (180°C). В результате бурного химического взаимодействия лития с электролитом происходит взрыв. Так, большое количество литиевых аккумуляторов, поставленных в Японию в 1991 г., было

возвращено производителям после того, как в результате взрывов элементов питания сотовых телефонов от ожогов пострадали несколько человек.

В попытке создать безопасный источник тока на основе лития, исследования привели к замене неустойчивого при циклировании металлического лития в аккумуляторе на соединения лития, внедренного в уголь, и оксидов переходных металлов. Наиболее популярными материалами для создания литий-ионных аккумуляторов в настоящее время являются графит и LiCoO_2 (оксид лития-кобальта). В таком источнике тока в ходе заряда-разряда ионы лития переходят из одного электрода в другой и наоборот. Хотя эти электродные материалы обладают в несколько раз меньшей по сравнению с литием удельной электрической энергией, аккумуляторы на их основе достаточно безопасны при соблюдении некоторых мер предосторожности в ходе заряда-разряда. В 1991 г., фирма Sony начала коммерческое производство Li-ионных аккумуляторов.

Удельные характеристики Li-ионных аккумуляторов по крайней мере вдвое превышают аналогичные показатели Ni-Cd аккумуляторов и хорошо характеризуют себя при работе на больших токах, что необходимо, например, при их использовании в сотовых телефонах и портативных компьютерах. Li-ионные аккумуляторы имеют достаточно низкий саморазряд (2—5% в месяц).

Li-ионные аккумуляторы являются наиболее дорогими из доступных сегодня на рынке. Совершенствование технологии производства и замена оксида кобальта на менее дорогой материал может привести к снижению стоимости на 50% в течение ближайших нескольких лет.

Другим применением лития в качестве энергоаккумулирующего вещества является использование его изотопа литий-6 для получения из него в результате ядерных реакций трития, который в свою очередь используется как горючее термоядерного реактора. Тем самым литий-6 является сырьевым ядерным горючим для реакции синтеза, как ^{238}U является сырьевым ядерным горючим для реакторов деления.

Особо важным применением активных металлов в качестве ЭАВ явилась идея И.Л. Варшавского — В.П. Бармина о создании автомобиля, работающего на водороде [2], но без водорода на борту. Эта

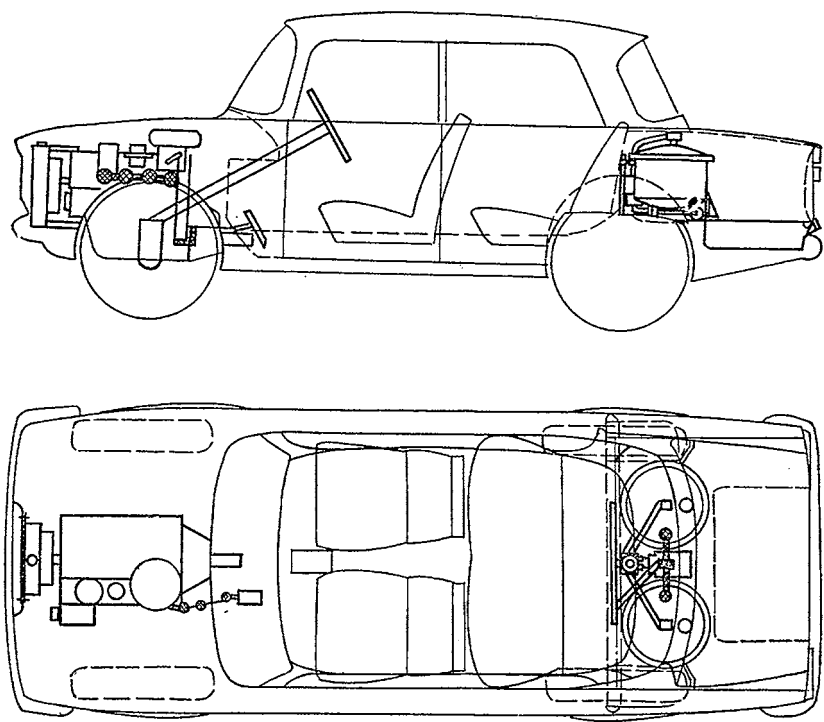


Рис. 1.1. Автомобиль Москвич-412 с двумя баками активированного алюминия индием и галлием с расположением в багажнике

идея нашла конкретное воплощение в газогенераторе на активированном алюминии [2], при взаимодействии с которым из воды, заливаемой в газогенератор, выделяется водород, подаваемый в поршневой двигатель автомобиля «Москвич-412». На этом автомобиле с пробегом 40 км профессор И.Л. Варшавский катал премьер-министра СССР А.Н. Косыгина вокруг кремля еще в 1975 г.

Активированный алюминий изготовлялся методом спекания порошка Al с редкоземельными металлами In и Ga. Индия и галлия в земной коре содержится $10^{-5}\%$, и поэтому стоимость активированного алюминия равна цене золота, что для массового использования в дальнейшем, при переходе на водородное топливо, явно нецелесообразно. Метод спекания приводил к тому, что образцы такого активированного алюминия при взаимодействии с водой разваливались почти сразу, и дальше шло взаимодействие уже рас-

сыпавшегося композита с водой, что не соответствовало стабильной подачи водорода в двигатель.

Значительные успехи в этом направлении были сделаны в ВАМИ (Ленинград) еще в 1988 г. (Б.П. Нечаев), где сплавы алюминия с индием и галлием были сделаны не методом спекания, а методом индукционной плавки. Эти сплавы при взаимодействии с водой не разрушались, а расходовались послойно, как при горении баллистического пороха.

15 апреля 1988 г. самолет Ту-155 совершил первый полет (экипаж под руководством летчика-испытателя В. Севанакаева). Это была одна из глобальных программ советского времени по замене нефтяного углеводородного топлива альтернативным и экологически чистым, т.е. водородом. Более подробно — в гл. 8.

Первичные испытания газогенераторов водорода

2.1. Анализ модельных испытаний при использовании чистых металлов для газогенераторов водорода

Как упоминалось выше, и Ю.В. Кондратьюком, и Ф.А. Цандером в качестве ракетного топлива предлагался литий как наиболее калорийный в весовом отношении металл (табл. 2.1). В [20] наиболее полно изложены проблемы, связанные с его горением, определяемые его высокой химической активностью. В связи с тем, что для Li характерно низкое давление паров, его горение происходит в приповерхностном слое толщиной до 1,0 мм. Возникающие при этом оксиды, пероксиды и нитриды Li остаются на поверхности, образуя наросты, пропитанные литием и увеличивающие поверхность горения. Продукты горения могут «ползти» по поверхности, в том числе, и на высоту до 0,5 м, расширяя область горения. Характерная температура в этих наростах — до 1000 К. В самом фронте она составляет 1300—1600 К и существенно превосходит эту температуру для других щелочных металлов.

Таблица 2.1. Энергетические характеристики
наиболее активных металлов [2]

Реакция металла с водой при стехиометрии	Тепло реакции	
	кДж/кг	кДж/л
$2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2$	28 900	15 433
$2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$	6120	5967
$2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$	3570	3106
$2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MgO} + 2\text{H}_2$	14 820	26083
$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$	15 060	40662

Воспламенение Li происходит обычно при температуре выше температуры плавления. Температура самовоспламенения лития

в воздухе составляет 650—700 К. Это самая большая температура для щелочных металлов. В чистом CO_2 эта температура равна 750 К. Поверхность горения может быть заблокирована продуктами горения. Однако при перемешивании незатвердевшего Li горение возобновляется. Скорость горения Li в спокойном воздухе составляет приблизительно $0,014 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [20]. В движущемся воздухе скорость может возрасти в несколько раз. Как будет показано ниже, при горении в парах воды активные металлы горят быстрее в несколько раз, чем при горении на воздухе.

Первые же испытания газогенераторов на гидрореагирующем твердом топливе (ГРТТ), где горючим были чистые щелочные металлы в виде шашки твердого топлива торцевого горения, или они в жидком виде впрыскивались в камеру через форсунки, а окислителем — обычная водопроводная вода, которая подавалась в камеру через струйные или центробежные форсунки по потоку, против потока (на торец заряда) или радиально, выявили не совсем устойчивую работу таких двигателей.

В [18] применялся заряд торцевого горения при начальной температуре 20°C , состоящий из Li, поверх которого располагался слой Na толщиной 4 мм. Сначала воспламенялся Na и после его сгорания Li. Двигатель в этом случае располагался соплом вверх, чтобы расплавленный металл сохранял, вследствие гравитации, плоскую горизонтальную поверхность, горящим слоем обращенную вверх. Вода направлялась на горящий торец, Na при этом расплавлялся и в его массе устанавливалась практически постоянная температура $250\text{—}300^\circ\text{C}$. Если учесть, что температура плавления Na $T_{\text{пл}} = 98^\circ\text{C}$, то для такого топлива толщина прогретого слоя Na составляет несколько сантиметров. По расчетной оценке автора этих экспериментов А.И. Максименко, толщина расплавленного слоя Li 2,4 см, что на порядок выше прогретого слоя обычных порохов. Когда вода из форсунок попадает на торец, то естественно на горящем торце создается резко неравномерное поле распределения окислителя, который для такого топлива является не только активатором горения, но и охладителем, если он локально подается в избытке, так как любая форсунка дает гауссовское распределение капель на орошаемой поверхности по их количеству и диаметру. Вследствие этого возникает неравномерное поле скорости горения по поверхности заряда, что ведет к неустойчивому горению. Это

и фиксировалось в экспериментах А.И. Максименко. При увеличенной подаче воды на горящий торец, когда происходило резкое увеличение давления в камере сгорания в пульсирующем режиме, и из-за увеличивающейся неравномерности скорости горения по поверхности торца горение происходило уже во всем объеме прогретого слоя, что приводило к взрывам двигателя.

При вертикальном же расположении горящего торца и у В.И. Гречнева [15], и у А.И. Максименко горение подобных зарядов также было крайне неустойчивым — с сильными колебаниями и отсутствием устойчивого «полочного» режима.

Проанализируем теоретически устойчивость горения для нескольких активных металлов. Прежде всего неустойчивость горения возникает вследствие стекания расплавленного слоя с горящего торца заряда. Оценим расчетным путем условную сравнительную толщину расплавленного слоя для четырех металлов: Na, Li, Mg и Al по уравнению Михельсона—Герца, см:

$$x = \frac{\Omega}{u_0} \ln \frac{T_k - T_0}{T_L - T_0}, \quad (2.1)$$

где Ω — температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$

$$\Omega = \frac{\lambda}{C_p \gamma}; \quad (2.2)$$

u_0 — скорость горения прогретого слоя (для всех металлов для оценочных расчетов принималась 1 см/с, что соответствует экспериментальной средней скорости горения металлизированных топлив при 2 МПа); T_k — температура кипения металла, К; T_0 — начальная температура заряда (293 К); T_L — температура плавления, К; λ — теплопроводность, Дж/(см · с · К); C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(г · К); γ — плотность прогретого слоя, г/см³.

Температуропроводность вычислялась при температуре плавления металла. Скорость стекания жидкого слоя металла с горящего торца толщиной x [19]

$$v = \frac{\gamma x^2 g}{3\eta}, \quad (2.3)$$

где g — ускорение свободного падения, $\text{см}/\text{с}^2$; η — вязкость жидкого слоя, $\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с})$.

Данные по вязкости металлов в расплавленном состоянии крайне противоречивы [20]. В [21] приводится большое число экспериментальных и теоретических формул, полученных разными авторами, поэтому для оценочных расчетов для всех четырех металлов воспользуемся формулой из молекулярно-кинетической теории [21]:

$$\lambda = f\eta C_V, \quad (2.4)$$

где f — поправочный коэффициент численно больший единицы, на основании теории Клаузиуса равный 1,25 и являющийся постоянной величиной [21]; C_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме, $\text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$;

Используем известное соотношение

$$k = C_p/C_V, \quad (2.5)$$

где k — поправочный коэффициент Эйкена, принимаемый равным $4/3$ [19, 21].

Решая совместно все вышеприведенные уравнения, получаем расчетное уравнение для средней скорости движения расплавленного прогретого слоя:

$$v = \frac{gfx}{3ku_0} \ln \frac{T_K - T_0}{T_L - T_0}. \quad (2.6)$$

Результаты расчета приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Скорость стекания жидкого металла с горящего торца заряда

Параметр	Na	Li	Mg	Al
$T_L, ^\circ\text{C}$	97	179	651	660
$T_K, ^\circ\text{C}$	878	1317	1110	2450
$\Omega, \text{см}^2/\text{с}$	0,625	0,222	0,596	0,536
$x, \text{см}$	1,5	0,466	0,326	0,715
$v, \text{см}/\text{с}$	1106	300	54,7	292

Полученные толщины прогретого слоя x и скорости стекания его с горящего торца при вертикальном его положении — в основ-

ном сравнительные для различных металлов, так как более точные значения связаны с конкретным диаметром заряда, т.е. с временем движения расплава металла по вертикальному торцу горящего заряда.

Интересно отметить, что самая низкая скорость стекания у магния, что и подтверждается экспериментами на магниевых составах, на которых в сотнях экспериментов не наблюдалось ни одного взрыва. У натрия самая высокая скорость стекания (почти в 20 раз больше, чем у магния) и самый толстый прогретый слой (1,5 см), поэтому газогенераторы торцевого горения на натрии больше всего подвержены взрывам, что и наблюдалось в экспериментах. Литий и алюминий занимают промежуточное положение по скорости стекания (всего в 5—6 раз большей, чем у Mg), поэтому изредка и случаются на практике взрывы, подробнее о которых будет сказано ниже.

Как известно, взрывы в любом газогенераторе происходят от незапланированного увеличенного расхода горючего и окислителя. В ЖРД подача горючего и окислителя осуществляется через форсунки, и в этом случае такой двигатель легко поддается регулированию через регулируемую подачу компонентов ракетного топлива. Вот почему такие исследователи, как И.М. Капура [22] и В.И. Серебрянников [23], проводили свои эксперименты на готовых расплавах Na и K, впрыскивая их в камеру сгорания через форсуночные устройства. Но невысокие энергетические характеристики и сложность создания на борту водного объекта расплава этих металлов не привела к практической их реализации в конкретном автономном изделии.

2.2. Теоретические основы отработки натурных газогенераторов водорода на водородогенирующих композитах на основе сплавов Al-Mg

По постановлению советского правительства в 1962 г началась конкретная разработка двигателей и газогенераторов на ГРТТ, которое является классическим примером энергетического композита. Впервые использовать такой композит для горения в парах для производства рабочего тела, где главным является водород, предложено М.С. Меркуловым. Он сконструировал и гидрореактивный прямо-

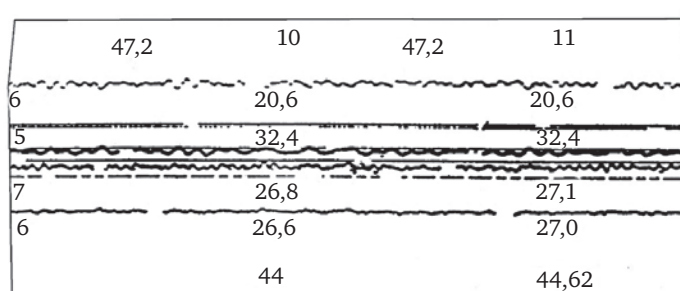


Рис. 2.1. Пример нормального горения ЭАВ (ГРТТ) с водой
(копия осциллограммы)

точный двигатель, предложив использовать для такого двигателя и газогенератора пиротехническое топливо, применяемое для ПВРД.

Первые же испытания при замене подачи воздуха в генератор на воду дали обнадеживающие результаты. Двигатель работал устойчиво на «полочном режиме» с небольшими колебаниями (рис. 2.1). Причины устойчивого горения выбранного топлива состояла в том, что как и во всяком смесевом металлизированном топливе кроме горючего содержится собственный окислитель. Дальнейшая доработка таких топлив велась в направлении уменьшения окислителя и максимального увеличения металла, в данном случае магния, до оптимального соотношения, при котором сохраняется устойчивость горения ГРТТ с водой.

В этом случае теплопроводность подобных составов в несколько раз ниже теплопроводности чистых металлов, и прогретый слой не превышает 1 мм. При такой толщине практически отсутствует стекание металла по торцу, так как скорость стекания становится явно ниже скорости горения, что дает устойчивое горение в любых условиях. Даже подача большого количества воды на горящий торец заряда вызывает его затухание (рис. 2.2), но не взрыв. Даже перекрытие сопла приводит только к расстыковке двигателя (газогенератора), но не к взрыву.

В [24] подробно исследованы особенности отработки газогенератора, работающем на ГРТТ. Проанализируем некоторые проблемы, которые возникли при реализации такого газогенератора (рис. 2.3).

В продуктах сгорания сильнометаллизированных топлив (50% и выше по весовому содержанию металла в топливе) поведением

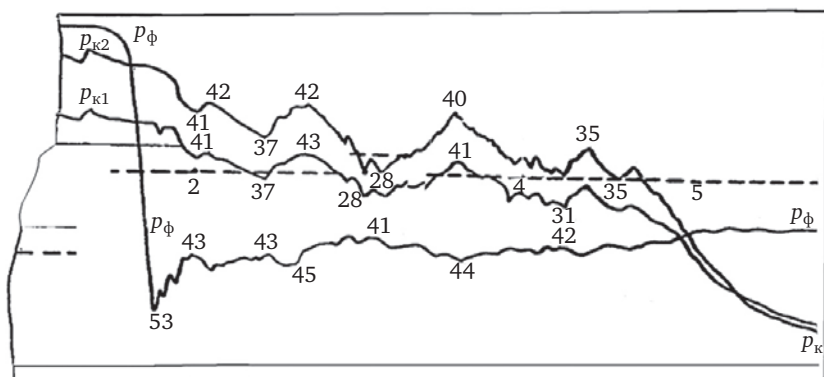


Рис. 2.2. Пример загасания сильнометаллизированного состава при большом количестве неиспаренной воды

конденсированной фазы (оксидов металлов) уже невозможно пренебрегать, особенно в условиях агломерации расплавленного металла как на поверхности горящего торца, так и в потоке по длине камеры сгорания вплоть до критического сечения сопла. В этих случаях полнота сгорания металла сильно зависит от длины зон горения и от их взаимного расположения. При отработке были исследованы два основных случая. Первый — горение ГРТТ с порохом и второй — горение ГРТТ с впрыскиваемой в камеру сгорания водой. Во всех случаях рассматривался заряд торцевого горения. Полнота сгорания оценивалась экспериментально и теоретически по конечной характеристике — удельной газопроизводительности

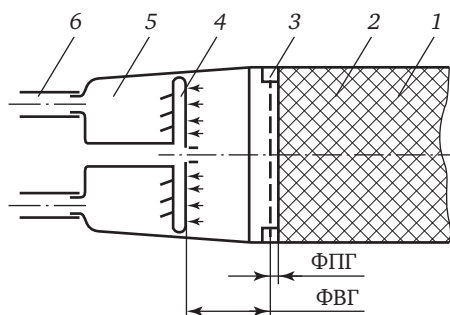


Рис. 2.3. Схема газогенератора:

- 1 — корпус; 2 — топливо; 3 — опорные элементы;
4 — блок форсунок; 5 — камера сгорания; 6 — газоходы

(при нормальных условиях) q , м³, с 1 кг сгоревшего ГРТТ. При экспериментальной отработке в расчет принимались только неконденсируемые и нерастворимые в воде газы (ННВГ), в основном — водород.

Наибольшее q достигается при оптимально подобранном расстоянии от фронта первичного горения (ФПГ) до фронта вторичного горения (ФВГ). Под фронтом первичного горения понимается зона горения частиц ГРТТ за счет собственного окислителя. Под фронтом вторичного горения понимается зона, где происходит основное сгорание ГРТТ в окислительной среде, т.е. воде, поступающей извне. При горении ГРТТ с впрыскиваемой в камеру сгорания водой — это пары воды, образующиеся при испарении капель воды, которые обеспечиваются центробежными, струйными или щелевыми форсунками.

Для режима горения ГРТТ с водой, продолжительность которого измеряется десятками секунд, пренебрежение удалением ФПГ от ФВГ может привести к значительному искажению газопроизводительности q .

Основным применяемым на практике способом сохранения постоянного расстояния от ФПГ до ФВГ является прижатие горячей поверхности ГРТТ к опорным элементам — «ножам» (см. А.Н. Подгорный, И.Л. Варшавский, А.И. Максименко. Камера сгорания. Заявка № 2404824/24-06 от 23.09.76. МКИ F 23 R 1/12. А.с. № 714101 от 05.02.80. Но еще раньше, с 1963 г., этот способ применялся в НИИ прикладной гидромеханики по предложению М.С. Меркулова, но заявка не подавалась).

Как показали многочисленные эксперименты, в том числе и автора [30], который предлагал и испытывал различные конструкции охлаждаемых опор, одни составы весьма чувствительны к опиранию — местная скорость горения под опорами u_m возрастает в несколько раз, для других u_m почти не отличается от нормальной скорости горения вне опор u_0 .

В [24, 30] исследовались экспериментально и теоретически потери в газопроизводительности при различном взаимном расположении ФПГ и ФВГ на этапах совместного горения ГРТТ с порошком и водой. Исследовалась также возможность создания оптимального расстояния между ФПГ и ФВГ методом прижатия горячей поверхности ГРТТ к различного рода опорам и предпринималась попытка

разработать теоретическую модель процесса увеличения местной скорости горения ГРТТ под опорой [30].

Первая задача решалась при исследовании движения частиц несгоревшей конденсированной фазы (к-фазы) от горящего торца до выхода из камеры сгорания. Для этого выясняется протяженность зоны первичного горения (ФПГ), и зоны вторичного горения (ФВГ). Протяженность зоны ФПГ и испарения Mg из ПАМ-4 (порошок Al и Mg в соотношении 50/50) — основного составляющего компонента исследуемого ГРТТ — найдена автором при использовании результатов термодинамических расчетов «сухого» горения данного топлива Л.Я. Кашпорова и Л.И. Хитрина (НИИПХ).

Для выяснения полноты сгорания ГРТТ важна зона, где возможно осаждение несгоревшей к-фазы на стенку камеры сгорания. Важную роль в этом может сыграть агломерация частиц, способствующая этому. На рис. 2.4 показана рассчитанная зависимость интенсивности увеличения диаметра частиц от начального размера d_0 до конечного (в результате агломерации) d_a . Авторам выявлено, что чем меньше начальный диаметр частиц (меньше 75 мкм), тем интенсивней их агломерация. Если принять распределение частиц по Розину—Рамлеру (массовая (объемная) доля частиц, размер которых не превышает d_0), то

$$G(d_0) = 1 - \exp(-d/d_0)^n,$$

где d — константа размера; n — константа распределения.

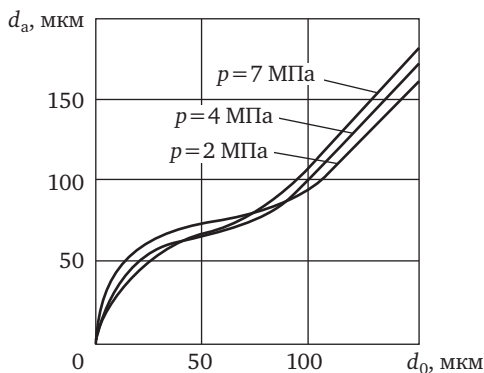


Рис. 2.4. Агломерация расплавленных частиц порошка ПАМ-4 при различных давлениях

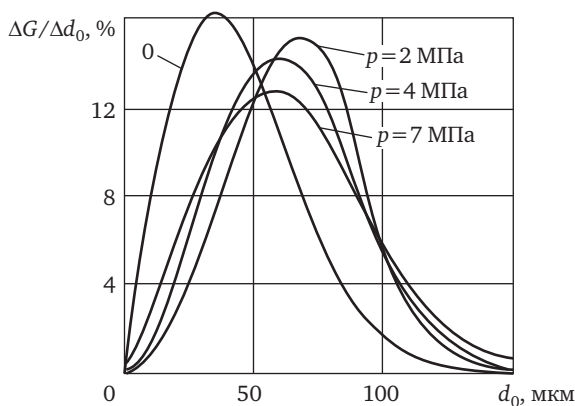


Рис. 2.5. Относительное распределение частиц порошка ПАМ-4 после агломерации при различных давлениях:
0 — начальное распределение

При пересчете начального размера частицы на агломерированный допускаем, что наиболее часто встречающийся диаметр частицы $d_{0\text{опт}}$ переходит при агломерации в новый $d_{а\text{опт}}$, а начальный $d_{0\text{max}}$ — в новый $d_{а\text{max}}$. Из известного в теории распыления жидких компонентов отношения $d_{\text{опт}}/d = [(n-1)/n]^{1/n}$ при найденных агломерированных размерах находим показатель степени n .

После расчета агломерации распределение частиц с начальным диаметром d_0 сдвигается вправо, причем тем значительнее, чем меньше давление (рис. 2.5).

Для расчета агломерации совокупности частиц использовались формулы, полученные для отдельных частиц в ИХФ АН СССР и НИИПХ. Применение зависимости Розина—Рамлера позволило распространить этот метод на распределение частиц всех диаметров для порошка ПАМ-4.

Используя термодинамические характеристики «сухого» (без воды) ФПГ (данные НИИПХ) для ГРТТ в диапазоне давлений — 7 МПа, автор показал роль аэродинамических и гравитационных сил в диапазоне $d_k = 50 \div 100$ мкм согласно предложенному критерию:

$$A = \frac{F_{\text{аэп}}}{F_{\text{грав}}} = \frac{C_x \gamma_r (v_r/2) (\pi/4) d_k^2}{g (\pi/6) \gamma_k d_k^3} = \frac{18 \mu_1 ZRT}{d_k^2 p^{1-\nu}} \quad (2.7)$$

где $C_x = Re/24$ — аэродинамический коэффициент сопротивления для сферы по Стоку; Re — число Рейнольдса; γ_k и γ_r — плотность капли металла и омывающего газа соответственно; v_r , Z , R , T , μ и p — скорость газа, массовая доля газа в продуктах сгорания, газовая постоянная, температура, вязкость и давление газовой среды соответственно; u_1 — скорость горения при 1 атм ($u_0 = u_1 p^\nu$); ν — коэффициент в законе скорости горения ГРТТ.

Для иллюстрации в табл. 2.3 приведены результаты расчетов критерия A для трех давлений и трех значений d_k .

Таблица 2.3. Соотношений аэродинамических сил к гравитационным в зависимости от диаметра частиц и давлений окружающей среды

d_k , мкм	$p = 2$ МПа	$p = 4$ МПа	$p = 7$ МПа
100	1,64	0,9	0,54
50	6,6	3,6	2,17
15	73,1	40	24,1

Из результатов расчетов критерия A можно заключить, что с ростом давления среды p и диаметра частицы d_k гравитационные силы $F_{\text{грав}}$ начинают преобладать над аэродинамическими $F_{\text{аэр}}$. Следовательно, должна увеличиваться доля непрореагировавших частиц, упавших на стенку камеры сгорания, т.е. должна падать условная (располагаемая) полнота сгорания, например, алюминия.

Из формулы (2.7) и данных табл. 2.3 видно, что диаметр частицы по своему влиянию минимум в 2 раза превосходит влияние давления в камере сгорания на осаждение частиц на стенку. В свою очередь, диаметр частицы d_0 , заложенный в ГРТТ, из-за агломерации может возрасти в несколько раз.

Установлено, что в зависимости от вида металлических частиц физическая картина их сгорания во фронте первичного горения может быть различной. Так, частицы порошка ПАМ-4 практически не меняют своих размеров при горении, а частицы Mg при горении уменьшаются. В этом случае агломерированные частицы не трудно пересчитать на новый диаметр согласно выгоревшей массе, найденной по термодинамическому расчету первичного горения. При первичном горении окислитель, как правило, расходуется полностью из-за его значительного дефицита, поэтому процесс здесь

можно считать равновесным. Зная спектр новых частиц по диаметрам, так же, как и выше находим значения n и d спектра частиц, попавших в зону ФПГ.

Осаждение конденсированной фазы (к-фазы) на стенку камеры сгорания в зоне ФВГ выявляется решением системы дифференциальных уравнений движения к-частиц по осям x и y :

$$m \frac{dv_x}{d\tau} + v_x \frac{dm}{d\tau} = C_x F_k \rho_k \frac{(v_r - v_x)}{2}; \quad (2.8)$$

$$m \frac{dv_y}{d\tau} + v_y \frac{dm}{d\tau} = -C_y \frac{\rho_k v_y^2}{2} F_k + mg \quad (2.9)$$

где m , F_k и ρ_k — масса, площадь миделя и плотность частиц к-фазы.

Считая, что в конце ФПГ уже не происходит ни горения, ни испарения (испарение закончилось в зоне у горящего торца ГРТТ), производная $dm/d\tau = 0$.

Для сферы $C_x = C_y = 24/Re + 4,4/\sqrt{Re} + 0,42$ при $1 < Re < 200$; $Re = (v_r - v_x) d_k / \nu$, где кинематическая вязкость выражается через динамическую вязкость: $\nu = \eta RT / p$. Для удобства интегрирования введем следующие обозначения:

$$a = \sqrt{\nu / d_k}; \quad u_x = \sqrt{v_r - v_x}; \quad B = \frac{3\rho_r}{4\rho_k d_k},$$

тогда интегральное выражение для времени движения к-фазы по оси x в зависимости от скорости к-фазы примет следующее выражение:

$$\tau_x = \frac{1}{B} \int_{v_{\max}}^0 \frac{2du_x}{u_x (24a^2 + 4,4au_x + 0,42u_x^2)}, \quad (2.10)$$

где $v_{\max} = (2,35/\sqrt{B} + 18,75a^2 - 4,33a)^2$; $u_x = \sqrt{v_x}$.

Данный интеграл решается методом неопределенных коэффициентов. Из-за громоздкости дальнейших выкладок все подробности здесь опускаются. Постоянные интегрирования находятся при начальных условиях: $\tau = 0$; $v_x = 0$; $u_x = \sqrt{v_r}$; вязкость газовой среды ν рассчитывается через динамическую вязкость бинарной смеси H_2 и паров Mg ($\mu = 8,07 \cdot 10^{-6}$ Па·с).

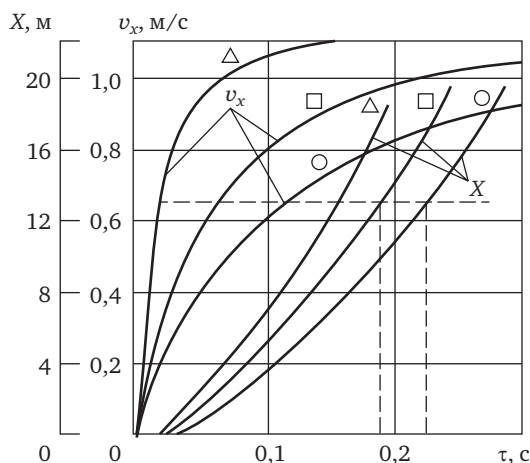


Рис. 2.6. Скорость и перемещение конденсированных частиц в зоне первичного горения при давлении 4 МПа: $d_k = 50$ (Δ); 100 ($\square$) и 150 мкм ($\circ$)

Результаты расчета скорости частицы v_x по оси x и значения перемещений X в зависимости от времени τ для диаметров частиц 50—150 мкм приведены на рис. 2.6.

Время движения частиц к-фазы в направлении оси y рассчитывают с учетом гравитации, т.е. возможного оседания на стенке камеры сгорания, согласно интегралу

$$\tau_y = \frac{1}{B} \int_{v_{\max}}^0 \frac{2u_y du_y}{\frac{g}{B} - u_y^2 (24a^2 + 4,4u_x + 0,4u_y^2)}, \quad (2.11)$$

где $v_{\max} = (\sqrt{5,54}/\sqrt{b} + 18,75a^2 - 4,33a)^2$; $u_y = \sqrt{v_y}$.

Значения a и b аналогичны предыдущим.

Интегрирование проводят при $v_y = 0$ и $\tau = 0$.

На рис. 2.7 представлено максимальное смещение частиц данного диаметра $Y_{\max} = f(d_i, p)$ за время пребывания их в камере сгорания.

Зависимости времени пребывания $\tau_{\text{преб}}$ этих частиц в камере сгорания от давления p и диаметра частиц представлены на рис. 2.8.

Принимая, что частицы различных размеров распределены по торцу ГРТТ равномерно, для каждого значения d_k можно запи-

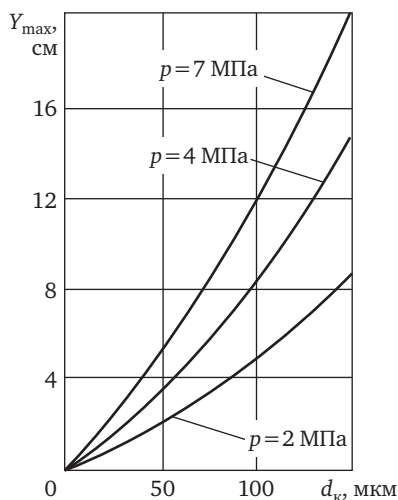


Рис. 2.7. Зависимости максимального смещения $Y_{\max}$ частиц диаметра d_k за время пребывания их в камере сгорания

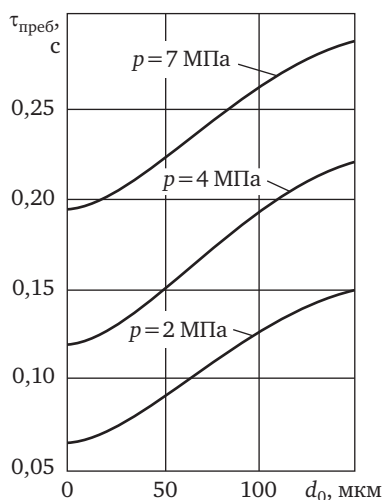


Рис. 2.8. Время пребывания конденсированных частиц в первичной зоне горения в зависимости от их диаметра и давления окружающей среды

сать его массовую долю, не осевшую на стенку камеры сгорания в виде эффективной площади горящего торца:

$$\xi(d_k) = 1 - S(d_k) / S_0 = 2 / [\pi(\arccos \theta - \theta \sin \arccos \theta)], \quad (2.12)$$

где $\theta = Y_{\max}(d_k) / D_{k.c.}$.

Результаты расчета для определенного диаметра камеры сгорания $D_{k.c.}$, диаметра частицы d_k в диапазоне 0—150 мкм, различных давлений и значений ξ представлены на рис. 2.9. Здесь и в дальнейшем на графиках длина зоны горения L_{01} соответствует фронту вторичного горения ФВГ и длине камеры сгорания. Видно, что в диапазоне $15 < d_k < 200$ мкм эта зависимость почти линейна и для удобства дальнейшего интегрирования принимается в виде $\xi(d_k) = a - cd_k$.

Зная массовое распределение частиц по размерам, можно рассчитать располагаемую полноту сгорания, т.е. число частиц, попавших в зону вторичного горения, в виде интегральной зависимости:

$$\varphi_p = \int (a - cd) n D^{n-1} \exp(-D^n) dD, \quad (2.13)$$

где $D = d_k / d^*$.

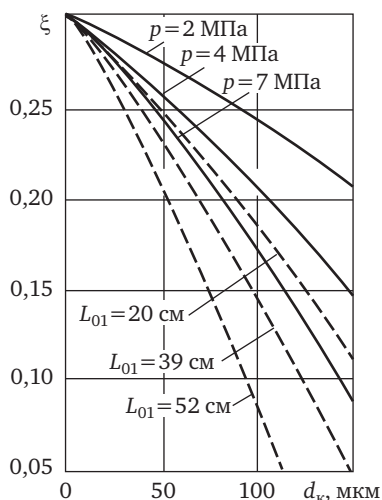


Рис. 2.9. Относительная доля осевших частиц металла в зависимости от их диаметра d_k , длины зоны горения L_{01} и давления p

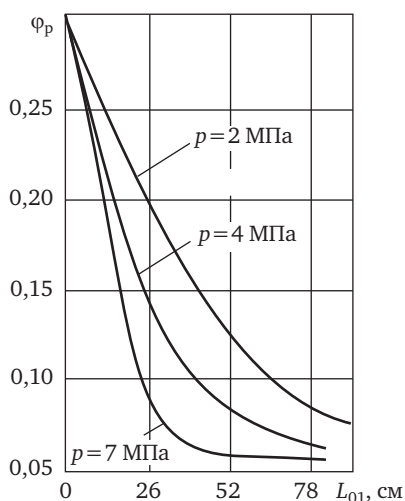


Рис. 2.10. Располагаемая полнота сгорания частиц металла φ_p в зависимости от длины L_{01} и давления p

Интеграл по формуле (2.13) сводится к интегралу вероятности и интегралу Эйлера (табличная гамма-функция). Естественно, чем больше длина зоны горения за счет собственного окислителя (зона, где отсутствует поступление окислителя извне), тем больше доля к-фазы осядет на стенку камеры сгорания. На рис. 2.10 приведен результат расчета по вышеприведенной формуле для располагаемой полноты сгорания ГРТТ в продуктах сгорания пороха для $p_{к.с} = 2 \div 7$ МПа. Из этой зависимости видно, что с ростом $p_{к.с}$ падает располагаемая полнота сгорания. Но, с другой стороны, с ростом $p_{к.с}$ увеличивается и $\tau_{преб}$ в зоне ФВГ (в окислителе, поступающем извне).

В ГРТТ в качестве связки присутствует органика, основным составляющим которой является углерод. Для полноты описания процесса необходимо выяснить и полноту сгорания углерода, так как он участвует в образовании газовой фазы, когда в горении участвует достаточное количество окислителя. Согласно данным [25], при горении в условиях дефицита окислителя, что характерно в условиях первичного горения, органика в основном разлагается с образованием значительного количества сажи с максимальной плотностью

1,7 г/см³ и дисперсностью 150—1500 Å. Даже для $d_{\max} = 0,15$ мкм значения $Re = 0,075$ (при скорости потока 1 м/с и кинематической вязкости $\nu = 2 \cdot 10^{-6}$ м²/с), т.е. в этом случае $Re \rightarrow 0$. Так как Re есть отношение силы инерции к силе трения, то значит можно полностью пренебречь инерционными силами для частиц углерода и учитывать только вязкостные силы. Подтверждением этому может служить также критерий A (2.7) и данные по нему (см. табл. 2.3), согласно которым при таких размерах частиц аэродинамические силы превосходят гравитационные в тысячи раз, т.е. частицы углерода в потоке движутся практически со скоростью газа и время их пребывания в камере сгорания сравнимо с временем пребывания газовой фазы. Время пребывания газовой фазы в камере сгорания для совместного горения ГРТТ с порохом (согласно понятию времени пребывания, т.е. отношению массы газообразных продуктов сгорания в объеме камеры сгорания к массе газообразных продуктов сгорания, поступающих ежесекундно от топливной смеси)

$$\tau_{\text{преб}} = \frac{[W/\dot{G}_\Pi + (\beta_\Pi/\gamma_\Gamma + 1/\gamma_\Pi)t]p_{\text{к.с.}}}{(\beta_\Pi + 1)ZRT}, \quad (2.14)$$

где W — начальный свободный объем камеры сгорания при совместном горении воспламенительного состава и ГРТТ, м³; $\dot{G}_\Pi$ и γ_Π — секундный расход пороха, кг/с, и его плотность, кг/м³; γ_Γ — плотность ГРТТ, кг/м³; $\beta_\Pi = \dot{G}_\Pi/\dot{G}_\Gamma$ — отношение расхода пороха к расходу ГРТТ; t — время горения топлива, с.

Из формулы (2.14) вытекает, что время пребывания газовой фазы увеличивается не только с ростом $p_{\text{к.с.}}$, но и по мере выгорания топлива при неподвижном заряде ГРТТ, с увеличением объема камеры сгорания, тем более, что показатели ν в законе скорости горения пороха и ГРТТ значительно ниже 1. В формуле (2.14) $\dot{G}_\Gamma = u_1 p_{\text{к.с.}}^\nu$ (u_1 — скорость горения при 1 атм).

Для режима горения ГРТТ с водой, особенно при неподвижном заряде ГРТТ, вышеприведенный вывод также справедлив.

Полнота сгорания частиц углерода

$$\Phi_c = A \exp[-E/(RT)] \tau_{\text{преб}}, \quad (2.15)$$

где $A \exp[-E/(RT)] = K$ — скорость реакции по закону Аррениуса; A — частотный фактор, определяемый по результатам эксперимен-

тальной работы [25], в которой исследовалась полнота сгорания по времени для различных органических веществ в парах воды при 900 °С ($T = 1173\text{K}$), т.е. скорость реакции K .

При данной энергии активации E и известной универсальной газовой постоянной R вычислялось значение A . Пользуясь данными термодинамического расчета НИИПХ при совместном горении ГРТТ и воспламенительного состава или с водой при известном значении β_c , можно определить действительную температура в камере сгорания T . Для этой температуры находим скорости реакций по закону Аррениуса и по формулам (2.14) и (2.15) — полноту сгорания углерода.

Время пребывания по формулам (2.10) и (2.11) для к-фазы из-за её динамического отставания от газового потока естественно будет больше, а при осаждении на стенку неопределенно велико. Это основное отличие камер сгорания на сильнометаллизированных ГРТТ от пороховых или жидкостных камер сгорания.

Для фактической относительной весовой доли сгорания частиц Al в зоне ФВГ (после агломерации и горения в первичной зоне — ФПГ) было выведено следующее интегральное соотношение при совместном горении пороха и ГРТТ:

$$\varphi_{\Phi} = 1 - \int_{D_{0\text{преб}}}^{D_{\text{max}}} \left\{ 1 - \tau_{\text{преб}} / \left[k(Dd^*)^{1,5} \right] \right\}^2 n D^{n-1} \exp(-D^n) dD, \quad (2.16)$$

где $D_{0\text{преб}} = 1/[d^*(\tau_{\text{преб}}/k)^{2/3}]$ — частицы полностью сгорающие за время $\tau_{\text{преб}}$ по формуле (2.14), причем $\tau_{\text{преб}} = \tau_{\text{гор}}$ и $k = 0,67/[a_k^{0,9}(1 + 0,22\sqrt{Re})]$; a_k — концентрация окислителя в зоне горения Al .

Последний интеграл разбивается на три: первый — вероятности, два других сводятся к неполной γ -функции.

Полученные автором результаты расчета полноты сгорания φ углерода и алюминия в зависимости от давления $p_{к.с}$ приведены на рис. 2.11.

При найденной полноте сгорания Al и C (Mg сгорает полностью, если по условиям термодинамики он находится в виде паров, т.е. $\varphi_{Mg} = 1$) можно составить формулу для определения удельной газопроизводительности для совместного горения пороха и ГРТТ, $\text{м}^3/\text{кг}$:

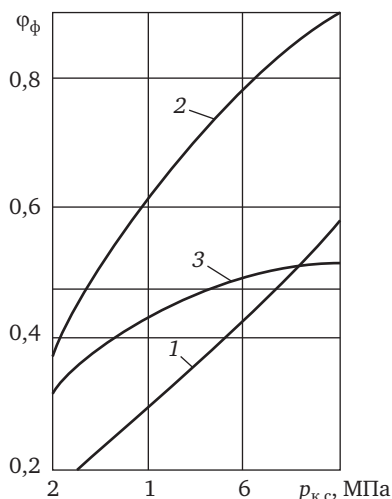


Рис. 2.11. Фактическая полнота сгорания φ_ϕ алюминия (1) и углерода (2) без потерь и алюминия с осаждением на стенку камеры сгорания (3)

$$q_p = q_\pi + 22,4(n_{N_2} + n_{H_2} + n_{Mg}\varphi_{Mg} + 1,5n_{Al}\varphi_{Al} + 2n_C\varphi_C), \quad (2.17)$$

где q_π — газопроизводительность известного воспламенительного состава, л/м³; 22,4 — по закону Авогадро нормальная газопроизводительность 1 моля газа, л/м³; n — количество молей исходного газа по термодинамическому расчету в результате сухого горения и количество молей водорода и СО от взаимодействия Mg, Al и С с водой с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

Для q_π берутся в расчет H_2 , N_2 и СО, остальные газы CO_2 и H_2O взаимодействуют с Mg, Al и углеродом. Формула (2.17) справедлива в диапазоне $0 < \beta_c < \beta_{cmax}$, где β_c — отношение массы порохового заряда к массе сгоревшего с ним ГРТТ. В первом случае осевшие частицы Al не сгорают на стенке камеры, во втором сгорают полностью ($\varphi_p = 1,0$).

На рис. 2.12 представлены результаты расчета по формуле (2.17) с догоранием и недогоранием осевшего Al и приведено сравнение с опытными данными совместного горения пороха и ГРТТ. Ближе к опыту — недогорание, что можно объяснить ограниченностью окислителя в процессе совместного горения пороха с ГРТТ и холодной стенкой камеры сгорания при проведении эксперимента.

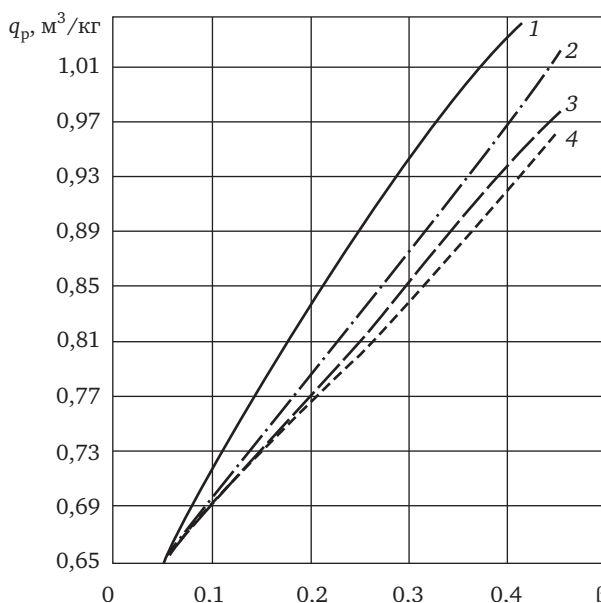


Рис. 2.12. Газопроизводительность при совместном горении воспламенительного состава и ГРТТ:

1 — теоретическая; 2 — с догоранием; 3 — недогорание; 4 — опытная

Экспериментальная зависимость $q_p = f(\beta_p)$ была получена по разработанной автором методике с учетом нестационарности горения ГРТТ на совместном режиме с порохов. Нестационарность выявлена при применении зависимости коэффициента истечения $A_p = f(\beta_p)$, полученной автором.

Для совместного горения ГРТТ с водой формула для определения газопроизводительности сходна с формулой (2.17) только без начального значения $q_{п}$, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$q = 22,4(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{Mg}} \varphi_{\text{Mg}} + 1,5 n_{\text{Al}} \varphi_{\text{Al}} + 2 n_{\text{C}} \varphi_{\text{C}}).$$

Предположим, что доля осевшего на холодную стенку Al — это ζ и на этом режиме не сгорает, тогда полнота сгорания Al выразится зависимостью $\varphi_{\text{Al}} = 1 - \zeta = f(L_{01})$. Здесь и в дальнейшем индекс 01 соответствует зоне горения активных компонентов в парах воды.

На рис. 2.13 приведена зависимость располагаемой полноты сгорания Al φ_{pAl} от длины зоны горения при совместном горении ГРТТ с водой.

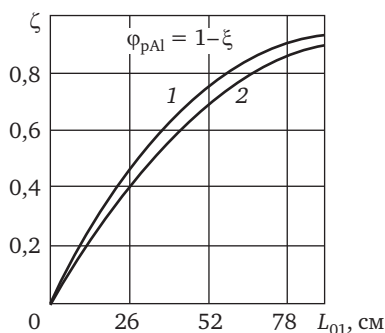


Рис. 2.13. Расчетная массовая доля Al, осевшего на стенку, в зависимости от длины камеры сгорания:
1 — с догоранием; 2 — без догорания осевшего Al

На рис. 2.14 изображена зависимость удельной газопроизводительности в режиме совместного горения ГРТТ с водой $q_M = f(L_{01})$, подсчитанная по формуле (2.17) без $q_{п}$ с учетом формулы (2.16). Как видно из рис. 2.14, полученная зависимость при предположении полного недогорания осевшего Al проходит ниже экспериментальной зависимости, и чем больше значение L_{01} , тем значительней расхождение. У экспериментальной зависимости по сравнению с теорией полного догорания такое расхождение меньше. Это объясняется тем, что значительная доля осевшего Al (80—85%) при избытке окислителя догорает в шлаке в процессе горения заряда ГРТТ.

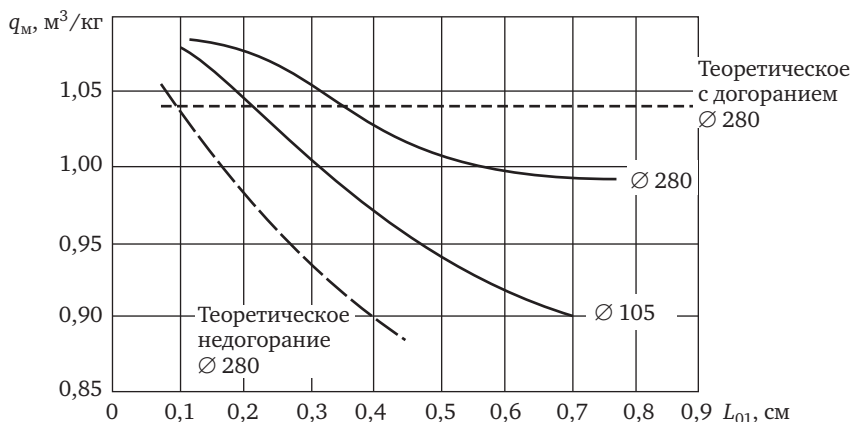


Рис. 2.14. Удельная газопроизводительность на режиме горения ГРТТ с водой в зависимости от диаметра и длины камеры сгорания

Здесь же для сравнения приведена подобная зависимость для диаметра камеры сгорания в 2,5 раза меньше предыдущей. Для меньшего диаметра падение q_m , как и следовало ожидать согласно выведенным нами формулам, будет еще больше. Но при перестроении по аргументу $L_{01}/D_{к.с}$ и с учетом дальнобойности форсунок зависимости практически совпадают. Следовательно при моделировании камер сгорания ГРТТ при неподвижном заряде с удалением зоны первичного горения от зоны вторичного горения важным фактором, влияющим на текущую удельную газопроизводительность, является не абсолютная длина зоны L_{01} , а относительная $L_{01}/D_{к.с}$.

По основным процессам горения и осаждению к-фазы режим горения ГРТТ с парами воды сходен с режимом совместного горения пороха и ГРТТ. Различие состоит лишь в количестве и качестве транспортируемого окислителя в зону горения.

Решение задачи наибольшей полноты сгорания сводится прежде всего к правильному подбору системы распыла воды. Рассмотрены экспериментальные результаты со струйными, щелевыми и центробежными форсунками с переменной и постоянной длиной зоны L_{01} с радиальным и осевым впрыском; влияние различной системы распыла на шлакообразование, испарение и горение. В опытах массовая доля испаренной воды оценивалась по предложенной автором формуле:

$$\eta_{исп} = 1 - (G_{\phi} - G_{эф}) / (G_{\phi} - G_{стех}), \quad (2.18)$$

где G_{ϕ} — действительный расход воды через форсунки, кг/с; $G_{эф}$ — расход воды, затраченный на химические реакции и испарение, оцениваемый по номограммам термодинамического расчета:

$$p_{к.с} = f(\beta_{эф}, G_T, F_{кр}),$$

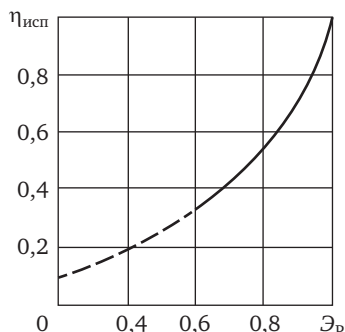
где $\beta_{эф} = G_{эф}/G_T$; G_T — фактический расход ГРТТ, кг/с; $F_{кр}$ — площадь критического сечения сопла; $G_{стех}$ — расход воды по стехиометрии, кг/с.

Для связи полноты испарения с системой распыла был выведен критерий эффективности распыла:

$$\mathcal{E}_p = 1 - \frac{\sum G_{эф} \mu_i}{n G_T} = \frac{\beta_{эф} \mu}{1 - n}, \quad (2.19)$$

где μ — коэффициент расхода форсунки; n — число форсунок.

Рис. 2.15. Экспериментальные значения степени испарения впрыскиваемой воды от эффективности распыла:
пунктир — струйный распыл; сплошная линия — щелевой и центробежный распыл



После обработки результатов экспериментов с различными системами распыла и с различным относительным количеством подаваемой воды β_ϕ получена экспериментальная зависимость $\eta_{исп} = f(\mathcal{E}_p)$ (рис. 2.15).

Как видно из полученной зависимости, полнота испарения для исследованных систем распыла может колебаться от 0,3 до 1 при $\mathcal{E}_p = 0,6 \div 0,99$.

Естественно, чем выше эффективность распыла, тем интенсивнее испарение. Эффективность распыла, как и полнота испарения, близка к 1 в тех случаях, когда применяются центробежные форсунки с небольшим расходом и в значительном количестве, а также при подаче воды с небольшим избытком от стехиометрии, особенно против потока, т.е. на торец заряда ГРТТ. При замене, например, центробежных форсунок, пылящих против потока, на струйные того же диаметра для $\beta = 1,15$ эффективность распыла падает на 3%, а полнота испарения на 8% при длине камеры сгорания не меньше дальнобойности факела распыла.

Дальнобойность факела распыла можно рассчитать согласно уравнению движения испаряющейся капли, движущейся в среде с переменными параметрами. Переменные параметры среды рассчитываем в функции $\beta_{эф}$; значение $\beta_{эф}$ — по интегральному соотношению

$$\beta_{эф} = \beta_\phi \int_0^\tau \int_{D=\sqrt{\psi\tau}/d^*}^\infty \left[\frac{\psi(\beta)\tau}{1-(Dd^*)^2} \right]^{1,5} n D^{n-1} \exp(-D^n) dD d\tau,$$

где $\psi(\beta) = 8\lambda_c (T_{к.с} - T_k) / (\gamma_k L)$ — коэффициент испарения.

Теплопроводность окружающей среды λ_c , как и $T_{к.с}$, зависит от

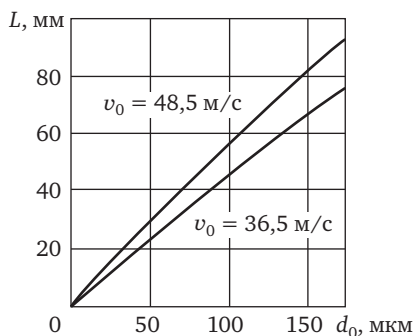


Рис. 2.16. Дальность распыла капель воды в зависимости от их начального диаметра при различных осевых составляющих скорости впрыска (центробежный распыл)

значения β ; T_k и γ_k — начальная температура и плотность капли; L — теплота испарения капли.

На рис. 2.16 приведена дальность распыла струйных и центробежных форсунок $\varnothing 1,6$ мм при перепаде давления на форсунках $\Delta p_\phi = 4 \div 12$ кгс/см², откуда видно, что при удалении фронта сухого горения от зоны распыла на центробежных форсунках уже через 3—5 с работы камеры сгорания факел распыла не достает до фронта сухого горения, а при струйном соответственно через 30—40 с. Таким образом, центробежный распыл против потока является наилучшим во всех отношениях только при постоянной минимальной длине зоны $L_{01} = 20 \div 100$ мм. При невозможности обеспечения постоянства длины зоны L_{01} целесообразно применять более дальнобойные осевые струйные форсунки, хотя они и менее эффективны в процессе равномерного распыла и испарения.

Для подтверждения принятой модели расчета газопроизводительности был проведен расчет шлакообразования. Величина осаждения шлака за время работы газогенератора записывается в виде $\zeta(L) = 1 - \varphi_p$, а для массы шлака было составлено интегральное соотношение

$$G_{\text{шл}} = G_{\text{ГРТТ}} \Delta_{\text{Al}} \gamma_{\text{ок}} / (\Delta_{\text{ок}} \gamma_{\text{Al}}) \int \zeta(L) dL, \quad (2.21)$$

где $G_{\text{ГРТТ}}$ — начальная масса ГРТТ; Δ_{Al} и γ_{Al} — массовая доля Al в ГРТТ и его плотность; $\Delta_{\text{ок}}$ и $\gamma_{\text{ок}}$ — массовая доля оксида Al и его плотность.

Так как $\zeta(L) = f(\varphi_p)$, а φ_p согласно рис. 2.13 представлено в виде

параболы, то $\zeta(L) = aL_{01}^2 + bL_{01} + c$ и можно найти соответствующие коэффициенты a , b и c .

После интегрирования и подстановки всех известных значений для центробежного распыла получена масса 23,9 кг, а для струйного распыла — 10,2 кг, что близко к опытным данным. Формула (2.21) была использована также для нахождения весового распределения шлака по длине камеры сгорания, а следовательно для подсчета толщины слоя шлака. При центробежном распыле наибольшая высота шлака 116 мм получена в начале камеры сгорания к моменту полного выгорания ГРТТ, относительная площадь загромождения шлаками в начальном сечении камеры сгорания составила 0,512, т.е. загромождение сечения шлаками происходит медленнее, чем падение значения φ_p , которое можно рассматривать как эффективную площадь торца. Следовательно поправку в расчете $q_m = f(L_{01})$ из-за загромождения сечения шлаками можно не вводить.

Как видно из проведенного анализа удаление горящего торца от зоны распыла приводит к потерям в газопроизводительности. Особенно велики были потери для нитратно-магниевого топлива, поэтому их отработка всегда была направлена на создание постоянной длины зоны L_{01} (зона смещения и горения частиц металла в парах воды — ФВГ) методом прижатия горячей поверхности к опорам.

Выводы

1. Теоретически выявлена неустойчивость горения топлив из чистых активных металлов, связанных с толщиной прогретого слоя и скоростью его стекания. Показана целесообразность использования топливных композитов, создающих незначительную толщину прогретого слоя.

2. Теоретически определено и экспериментально подтверждено оптимальное отношение аэродинамических сил к гравитационным, показывающее при каких размерах конденсированных частиц не происходит их оседания на стенки камеры.

3. Разработана математическая модель перемещения частиц разного диаметра по горизонтали и вертикали в зависимости от давления в камере, позволяющая выявить полноту сгорания активных частиц, не осевших и осевших на стенку камеры сгорания.

Экспериментально подтверждено, что опытные точки, характеризующие недогорание, лежат близко к теоретической зависимости.

4. Выявлено теоретически и подтверждено экспериментом, что при сгорании активных металлов в парах воды полнота сгорания зависит от соотношения длины камеры к ее диаметру.

5. Создана математическая модель зашлаковки камеры сгорания для струйного и центробежного распыла воды при неподвижном заряде. Показано, что для центробежного распыла зашлаковка в 2 раза превышает зашлаковку при струйном распыле воды.

Особенности отработки натуральных газогенераторов водорода

3.1. Создание постоянной длины зоны смешения и горения

Для создания постоянной длины зоны смешения и горения были проведены эксперименты со стальными, молибденовыми, теплоизолированными и, по предложению автора, с охлаждаемыми опорами при различных удельных усилиях прижатия $N_{уд}$. Выявлено, что охлаждение опор (особенно внутреннее; это опоры в виде форсуночных блоков, когда опоры являются полыми, соединенными с гидротрактом для подачи воды в камеру сгорания через отверстия опор) значительно подавляет эффект врезания, т.е. уменьшается скорость горения под опорами.

Охлаждение опор действовало тем эффективнее, чем меньше энтальпия в прогретом слое и чем больше $N_{уд}$ (рис. 3.1).

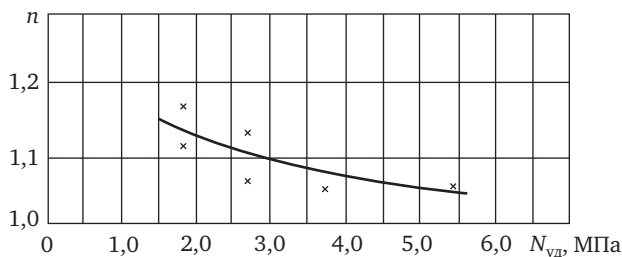


Рис. 3.1. Уменьшение степени увеличения скорости горения под охлаждаемыми опорами на составе МК-8в в зависимости от удельного усилия прижатия

Автором накоплена статистика по эффекту врезания на различных топливах [30]. Эффект врезания на неохлаждаемых опорах меньше у более прочных топлив и больше у менее прочных. Степень увеличения скорости горения n под опорами в зависимости от прочности состава на сжатие приведен ниже:

Марка	Т9-БК-2	ПАЛ-16/10	НМФ-2	МК-8в	МТ-19
$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	4,5	7,5	19,0	15,4	42,1
n	7	6	3	1,3	1,06

Первые два состава — смесевые топлива, НМФ-2 — типичный баллиститный состав, последние два — ГРТТ. Для всех составов $N_{\text{уд}} = 1,4$ МПа.

Степень увеличения скорости горения под опорами n — это отношение местной скорости горения $u_{\text{м}}$ под опорами к нормальной скорости u_0 , т.е. вне опоры:

$$n = u_{\text{м}}/u_0. \quad (3.1)$$

С одной стороны, данный эффект с небольшим значением n необходим и полезен для поддержания постоянной зоны горения. С другой стороны, значительное отношение n и явная зависимость n от $N_{\text{уд}}$ может служить предпосылкой технического решения для простого способа регулирования скорости горения твердого топлива (рис. 3.2).

При создании постоянной зоны горения при отработке процессов горения ГРТТ с водой с врезанием решили бороться простыми способами, видя основную причину в тепловом воздействии опор на поверхность горения, теория, которого была разработана позже в ЛВМИ В.Т. Яковлевым [29] для обычных смесевых составов и обычных баллиститных порохов. По этой теории и по нашим начальным воззрениям было сформулировано представление, что чем больше теплопроводность опор $\lambda_{\text{н}}$, тем больше значение n . Однако применение теплоизолированных опор в наших экспери-

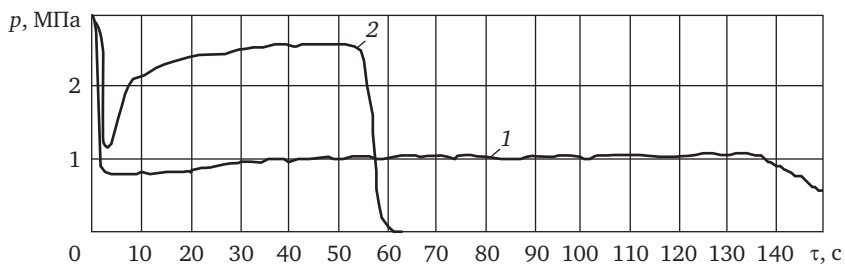


Рис. 3.2. Пример регулирования газогенератора водорода на металлизированном топливе ТГТ-5:

1 — горение без поджата на опору; 2 — горение с поджатием горящего торца заряда на опору в виде перфорированного диска

ментах и в экспериментах Б.А. Кашина [31] не дали ожидаемого результата, т.е. снижения значения n .

Медленногорящие топлива ГРТТ, в которых больше органики, т.е. обладающие меньшей прочностью на сжатие, давали большее значение n (до 2,5 у ГГТ-5), чем быстрогорящие типа МТ-19 (всего на несколько процентов).

При тех же условиях у порохов, которые обладают большей прочностью, такой зависимости не наблюдалось. Таким образом, было показано, что тепловая теория не является универсальной и кроме теплового воздействия опоры на горящую поверхность важную роль оказывает прочность состава, что и подтверждают авторские экспериментальные данные, приведенные выше.

При изучении влияния прочности состава на значение n прежде всего изучались процессы, происходящие в прогретом слое горящего топлива, непосредственно примыкающего к зоне горения [30, 71]. При воздействии опоры с усилием на поверхность горящего торца происходит разрушение прогретого слоя. Толщина прогретого слоя в обычных условиях подчиняется уравнению Михельсона—Герца. В случае частичного разрушения прогретого слоя он становится тоньше на толщину слоя разрушения под опорой, где скорость горения u_M :

$$x_M = x_0 - x_p. \quad (3.2)$$

Так как температура опоры $T_{оп}$ в месте контакта с поверхностью горения и температура поверхности горения под опорой T_S явно выше температуры поверхности горения в нормальном состоянии, т.е. приближаются к температуре, близкой к температуре фронта горения T_r (обозначим ее как T_{SM}), то преобразованное уравнение Михельсона будет иметь вид:

$$x_M = (\Omega/u_M) \ln[(T_{SM} - T_0)/(T - T_0)]. \quad (3.2a)$$

где T_0 — начальная температура.

Уравнение Михельсона—Герца не учитывает зависимость температуропроводности κ от температуры и химических реакций в прогретом слое. Аналитически решить задачу с учетом реакций в прогретом слое пока не удалось ни одному специалисту в области горения твердых топлив. Экспериментально эту задачу решил А.А. Зенин для некоторых порохов [26, 27]. Особенно ценны ре-

зультаты его измерений температур T_s и T_r микротермопарами, которыми мы пользовались для оценочных расчетов правильности наших методик. А.А. Зенин, сравнивая результаты измерений с расчетом по формуле Михельсона, установил, что экспериментальная толщина прогретого слоя отличается от теоретической в несколько раз. В [30] сделана попытка аналитически решить более сложный вариант для определения толщины прогретого слоя, задаваясь зависимостью температуропроводности $\Omega = f(T)$, что поможет приблизиться к реальной толщине прогретого слоя. Такие зависимости известны только для нескольких составов.

Для состава МТ-19, например, можно по нескольким экспериментальным точкам вывести зависимость Ω от T в диапазоне до 433 К:

$$\Omega = aT^{1/3}.$$

Тогда начальное уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$aT^{1/3}\partial^2 T/\partial x^2 = \partial T/\partial \tau.$$

Поверхность горения движется со скоростью u , поэтому необходимо ввести координату подвижной системы $\zeta = x - u\tau$. После ряда необходимых преобразований, подстановок и использования граничных условий при $T = T_0$ $\partial T/\partial \zeta = 0$ и $\zeta = 0$ $T = T_s$ сначала приведем выражение к виду удобному для интегрирования

$$\int \frac{3x^2 dx}{c^2 - x^2} = -3x + 3 \int \frac{c^2 dx}{c^2 - x^2}, \quad (3.3)$$

где $c = T_0^{1/3}$; $x = T^{1/3}$.

После интегрирования получим окончательное выражение для толщины прогретого слоя:

$$X_1 = \frac{2a}{u} \left[\sqrt[3]{T_s} - \sqrt[3]{T} + \frac{\sqrt[3]{T_0}}{2} \ln \frac{(\sqrt[3]{T_0} + \sqrt[3]{T})/(\sqrt[3]{T_0} - \sqrt[3]{T})}{(\sqrt[3]{T_0} + \sqrt[3]{T_s})/(\sqrt[3]{T_0} - \sqrt[3]{T_s})} \right]. \quad (3.4)$$

Для линейной зависимости температуропроводности, т.е. $\Omega = aT + b$, что по экспериментальным работам А.А. Зенина характерно для баллиститных порохов, для прогретого слоя получена следующая зависимость:

$$X_1 = \frac{a(T_0 + k)}{u_0} \left[\ln \frac{\ln \frac{T_S + k}{T_0 + k}}{\ln \frac{T_S + k}{T_0 + k}} + \ln \frac{T_S + k}{T + k} + \frac{\left(\ln \frac{T_S + k}{T_0 + k} \right)^2 - \left(\ln \frac{T + k}{T_0 + k} \right)^3}{2 \cdot 2!} + \right. \\ \left. + \frac{\left(\ln \frac{T_S + k}{T_0 + k} \right)^3 - \left(\ln \frac{T + k}{T_0 + k} \right)^3}{3 \cdot 3!} + \dots \right]. \quad (3.5)$$

Для квадратичной зависимости, т.е. $\Omega = aT^2$, которая дает толщину прогретого слоя близкую к экспериментальной, получено простое выражение для толщины прогретого слоя

$$X_1 = aT_0 / \{u_0 [T_S - T + T_0 \ln(T_S - T_0) / (T - T_0)]\}. \quad (3.6)$$

Для нахождения глубины разрушения x_p в прогретом слое x_1 используем формулу Н.С. Курнакова, которая представляет зависимость прочности на сжатие от температуры:

$$[\sigma_{сж}]_t = [\sigma_{сж}]_0 [\sigma_{сж0} / \sigma_{сж,p}]^{(T-T_0)/(T-T_S)}, \quad (3.7)$$

где $\sigma_{сж,p}$ — прочность на сжатие при температуре разрушения T_p .

Из уравнения (3.7) находим температуру разрушения, принимая отношение в квадратных скобках за величину K :

$$T_p = \{[(\ln \sigma_0 - \ln \sigma_t) / \ln K] T_S + T_0\} / [1 + (\ln \sigma_0 - \ln \sigma_t) / \ln K]. \quad (3.8)$$

Для определения напряжения $\sigma_t = \sigma_x$, возникающего в прогретом слое по глубине под опорой от удельной нагрузки от опоры $N_{уд}$, обратимся к решению классической задачи о распределении напряжений, возникающих в полуограниченном теле под цилиндрическим стержнем радиуса a [28]:

$$\sigma_x = \sigma_t = N_{уд} [1 - x^3 / (a^2 + x^2)^{1/3}]. \quad (3.9)$$

При анализе этой формулы можно установить, что в пределах толщины прогретого слоя $x_1 \approx 1$ мм применяемые опоры имеют характерный размер a , в несколько раз больший, чем X_1 , и поэтому $\sigma_x = \sigma_t \approx N_{уд}$. Вот почему все исследователи процесса горения твердого топлива под опорой не установили сколько-нибудь заметной зависимости u_m от формы и размера опор [29, 30], за исключением

влияния эффекта эрозии, при значительной протяженности площади контакта и на тех топливах, где эффект эрозии необходимо учитывать.

Заменив в уравнении (3.8) σ_t на $N_{уд}$ и обозначив выражение в первых квадратных скобках уравнения (3.8) как r , при подстановке его в (3.7) получим упрощенное выражение для T . Подставив его в уравнение (3.6), получим толщину слоя разрушения

$$x_p = (\alpha T_0 / u_0) [(T_S - T_0) / (r + 1) + T_0 \ln(r + 1) / r]. \quad (3.10)$$

Из уравнения (3.10) видно, что чем меньше значение r , тем больше глубина разрушения x_p , что и соответствует физическому смыслу процесса, так как с увеличением $N_{уд}$ значение $r = [(\ln \sigma_0 - \ln N_{уд}) / \ln [\sigma_{сж0} / \sigma_{сж.p}]]$ уменьшается. Также оно уменьшается с уменьшением прочности на сжатие при температуре разрушения T_p . За эту температуру для оценочного значения $\sigma_{сж.p}$ в формуле (3.7) принимают или температуру плавления соли в составе топлива, или температуру деструкции связки (обычно соли, так как ее в составе топлива больше).

Подставляя в формулу (3.2) найденное значение x_p , находим местную толщину прогрева под опорой x_m . Чтобы найти теперь из уравнения (3.2a) конечную цель нашего исследования u_m , необходимо определить температуру на поверхности топлива под опорой $T_{см}$. Как было сказано выше, в первом приближении можно приравнять эту температуру к температуре горения твердого топлива T_r , но предварительные расчеты при данном допущении дают завышенное значение местной скорости горения под опорами.

По теории предыдущих исследователей этого процесса [29, 31] предполагалось, что тепло от опоры к горячей поверхности передавалось через газожидкостную пленку. Чем сильнее усилие прижатия, тем она тоньше и тем больше тепла передается к горячей поверхности, тем выше ее температура под опорой и тем выше скорость горения под ней по закону Аррениуса. В этой модели также предполагалось, что чем теплопроводнее опора, тем больше тепла по ней передается к горящему слою. Последнее положение на практике не подтвердилось, что будет проанализировано ниже. Расчет толщины пленки по формулам других авторов с использованием их начальных данных дает значение толщины этой газожидкостной пленки несколько микрон, т.е. на порядок выше, чем существующая

высота микронеровностей. Кроме того, трудно представить под штыревыми заостренными опорами, которые врезаются в горящий слой вплоть до его более холодных слоев, существование какой бы то ни было газожидкостной пленки. Эта теория не действует при рассмотрении ГРТТ, так как нельзя рассматривать чисто тепловую модель и совсем не рассматривать прочностные свойства топлив. Тепловая модель абсолютно верна у других исследователей, которые для ускорения скорости горения различных порохов использовали серебряные нити, запрессованные в топливо торцевого горения вдоль его оси, т.е. в направлении скорости горения. Но и в этом случае максимальное увеличение скорости горения составило 1,8. Под опорой же значение n (см. стр. 44) достигает 7 и более именно на тех топливах, у которых пониженная величина прочности.

По [32] при тепловом контакте двух нагретых тел (опоры и прогретого слоя твердого топлива) необходимо рассматривать контактный теплообмен. При контактировании разнородных материалов теплопроводность места контакта выражается известной зависимостью

$$\lambda_k = (2\lambda_{\text{оп}}\lambda_T)/(\lambda_{\text{оп}} + \lambda_T), \quad (3.11)$$

где $\lambda_{\text{оп}}$ — теплопроводность материала опоры; λ_T — теплопроводность топлива.

При исследовании этой формулы обнаруживается, что независимо от теплопроводности опоры общая теплопроводность лимитируется теплопроводностью топлива. И это логично, так как тепловой поток можно сравнить с гидравлическим потоком или с потоком электронов. Общее сопротивление всегда будет определяться в основном наибольшим сопротивлением. Вот почему в опытах не замечено существенной разницы в увеличении скорости горения под опорами от материала опор. Кроме того, необходимо учитывать, что с повышением температуры теплопроводность твердых топлив растет, а металла падает, поэтому при нахождении T_{SM} из формулы Ньютона—Рихмана вместо λ_k подставляем λ_T :

$$T_{\text{SM}} = T_{\text{Г}} - (\lambda_T/\alpha_k)(\partial T_S/\partial x). \quad (3.12)$$

Коэффициент теплоотдачи α_k при контактном теплообмене заимствован из работы [32], где, приняв определенную модель шероховатости и схему деформации микронеровностей величиной $h_{\text{ср}}$, а

также определив экспериментальным путем некоторые коэффициенты ($m(p)$ и $n(p)$), где p в нашем случае это $N_{уд}$), получили следующую формулу, которую преобразовали для нашего случая:

$$\alpha_k = \frac{\lambda_t \left[(1 - \mu^2)^{2/3} / (E \cdot 10^{-6}) \right] (12,5 + 3,08 h_{cp}) \delta N_{уд}^{m(p)} + \lambda_c}{2 \left[10^{-6} h_{cp} - 10^{-4} (1 - \mu^2) E^{-1} (0,064 + 0,133 h_{cp}) \delta^{1/3} N_{уд}^{n(p)} \right]}, \quad (3.13)$$

где E — модуль упругости, кгс/см²; μ — коэффициент Пуассона; δ — относительное удлинение при разрыве, %; λ_c — теплопроводность среды, ккал/(м·ч·К); $N_{уд} = 0 \div 200$ кгс/см²; $m = 0,65$ и $n = 0,68$.

Для нахождения градиента температуры у поверхности горения воспользуемся уравнением Михельсона в виде

$$T = T_0 + (T_s - T_0) \exp(-xu_0/\Omega),$$

производная которого

$$\partial T / \partial x = (T_s - T_0) (-u_0 / \Omega) \exp(-xu_0/\Omega);$$

поэтому при $x = 0$ $T = T_s$,

$$\partial T_s / \partial x = (T_s - T_0) (-u_0 / \Omega). \quad (3.15)$$

Решая совместно уравнения (3.3), (3.12), (3.13) и (3.15), получаем значение местной скорости горения под опорой u_m . Рассчитанное значение n по нашей методике отличается от экспериментальных данных всего на несколько процентов для всех известных типов твердых топлив.

3.2. Сравнительный анализ взаимодействия алюминия с водой в агрегатах металлургии и в газогенераторе водорода

Выше рассматривались вопросы, связанные с отработкой ГРТТ на магнии и порошках ПАМ (Al–Mg). При переходе на ГРТТ на алюминии (так как он отличается большей газопроизводительностью чем Mg) столкнулись с неожиданной проблемой сильных взрывов на стендовых испытаниях. Взрывы были такой силы, что полностью разрушалась оснастка стенда, состоящая из двутавровых балок №20, которые скручивались в спираль. Сам же стендовый га-

зогенератор массой до 1,5 т разрушался по мощным стыковочным болтам и улетал на сотни метров. При этом заряд ГРТТ выбрасывался за пределы стенда без видимых разрушений и в погасшем состоянии, следовательно сам заряд не взрывался (не детонировал), т.е. не служил причиной взрыва. Тротиловый эквивалент по его паспорту составлял 0,05, что и подтверждалось во всех аномальных случаях полным отсутствием детонации.

Автору данной работы было поручено разобраться в причинах столь сильных взрывов. Выше мы уже кратко касались вопросов агломерации частиц на горячей поверхности топлива, когда рассматривали при горении совокупность частиц металла не начальную, а уже после агломерации. Это увеличивало как время пребывания агломерированных частиц алюминия на поверхности горения и в камере сгорания, так и время горения их в камере сгорания и осаждения недогоревших частиц металла на стенки камеры.

Авторы [33] установили, что частицы Al плавятся на горячей поверхности капли и агломерируют. При большом содержании Al (более 30%) он может покрывать всю горящую поверхность топлива в виде расплавленного слоя.

Из табл. 2.2, в которой приведены результаты сравнительного расчета, следует, что толщина расплавленного слоя и скорость его стекания у Al в несколько раз больше, чем у Mg. При горизонтальном расположении газогенератора стекание естественно происходит на нижнюю стенку камеры сгорания, и такое заполнение может происходить вплоть до уровня критического сечения камеры сгорания.

При взаимодействии металла с водой, особенно при повышенной температуре и повышенном давлении, выделяющийся водород, по нашему мнению, обязательно должен взаимодействовать с расплавом металла.

Впервые взрывное взаимодействие расплава Al с водой было описано металлургами еще в 1952 г. [34]. «При соприкосновении расплава Al с водой, оставшейся в материале футеровки, может происходить интенсивное парообразование, а иногда даже взрывы, поэтому перед литьем ковша, желоба, воронки и распределительные коробки должны быть тщательно просушены. Влага остающаяся в футеровке ковша или желоба, будет реагировать со сплавами, содержащими Al, Zn, Mg, Mn, Fe, Ni, Sn и др. Оксиды могут оставаться

в металле во взвешенном состоянии, а водород будет переходить в раствор».

С катастрофическими взрывами (подобными нашим) металлурги столкнулись намного раньше, еще в 1957 г. [35], при усовершенствовании методов отливки слитков очень быстрым охлаждением водой, когда расплавленный Al широкой струей быстро вливался в резервуар с водой. При этом как от взрыва динамита разрушались здания литейных цехов и взрыв был слышен на расстоянии 5 км [35]. Для выяснения и предотвращения подобных взрывов были проведены обширные исследования научно-исследовательскими лабораториями ведущих производителей сплавов алюминия [36], в том числе и с участием автора в ВИЛС в 1991 г.

Сначала испытания проводили внутри облицованной деревом песчаной обваловки до тех пор, пока не произошел взрыв, разрушивший стены толщиной 60 см. Тогда было построено ограждение из железобетона, в котором и проводили последующие испытания. Последовательность операций при проведении испытаний была следующей. Тигель, содержащий 23 кг расплавленного, технически чистого Al, подвешивали над резервуаром, частично заполненным водой. Механизм с дистанционным управлением выпускал металл через сливное отверстие в воду.

Резервуары для воды были сварены из листовой малоуглеродистой стали толщиной 5 мм. Они были квадратными с длиной стороны от 16,5 до 122 см, а глубиной — от 30,5 до 91 см. В нескольких испытаниях использовались также бетонные резервуары.

Взрывы характеризовались сильным разрывным действием, которое сопровождалось громким звуком и ударной волной. При этом происходило образование довольно значительных количеств тонкоизмельченного Al, наряду с белым облаком дыма, вероятно оксидом Al. Все взрывы, кроме самых слабых, разрывали стальные резервуары для воды в месте сварных швов и часто разбрасывали осколки на сотни метров. Бетонные резервуары также разрывало на мелкие части. Иногда взрывы разрушали также и тигель, из которого выливался металл. Результаты были аналогичны детонации взрывчатых веществ.

По мнению исследователей взрывы происходили почти сразу же после того, как начиналось вытекание металла и соприкосновение его с охлаждающей водой. Аппаратурой это не фиксирова-

лось, а определялось по времени только наблюдателями. Измерить силу взрыва предпринято не было. Одно испытание проводили ночью без освещения места испытания. При этом не наблюдалось никакой вспышки или огня во время взрыва или непосредственно после него, за исключением свечения раскаленного докрасна металла.

Было обнаружено, что способность производить взрыв зависит от диаметра струи расплавленного металла, который выливали в воду. Взрывы не происходили, когда металл выливался через отверстия диаметром 19—64 мм. Увеличение размера отверстия до 70—100 мм приводило к взрывам. Точного количества металла, необходимого для взрыва, определено не было, хотя было проведено 800 испытаний. Отдельно испытывалось 4,5 кг Al, нагретого до 750 °С и истекающего через отверстие диаметром 70 мм, когда также был зафиксирован взрыв с разрушением стального резервуара для воды.

Расстояние, которое проходил расплав металла до дна резервуара для воды варьировалось от 46 см до 1,2 м, и во всех случаях происходил взрыв. Но в 19 испытаниях, когда металл выливался с высоты 3 м никаких взрывов не происходило. Авторы экспериментов объясняли это тем, что, падая с большой высоты, металл распадался на несколько струй и каждая струя малого диаметра (см. выше) не вызывала взрыва. Это предположение проверили, поместив стальную решетку с квадратными отверстиями диаметром 2,5 см над резервуаром для воды. Было проведено 13 испытаний без взрывов с высоты 46 см. Испытания при таких же условиях, но без железной решетки, заканчивались взрывами.

По мере увеличения глубины воды в резервуаре требовались все более высокие температуры металла для инициации взрыва. При глубине воды 8 или 15 см взрывы происходили при температуре металла 670 °С. Когда глубина воды повышалась до 25 см никакого взрыва при 670 °С не было, но зато он происходил при 750 °С. При глубине воды 5 см и менее вместо взрывов расплавленный металл выбрасывался из резервуара и разбрызгивался на значительные расстояния. По нашему мнению тут был всего лишь эффект парового взрыва.

Все выше приведенные испытания проводились при температуре воды 13—25 °С. При увеличении ее температуры до 50 °С веро-

ятность взрывов сохранялась. При температуре от $+60$ до $+100$ °C взрывы не наблюдались.

Последние опыты можно объяснить результатами испытаний, проведенными в ВИЛС [38, 39], когда при помощи искусственно создаваемой газовой подушки у дна изложницы нарушалось сцепление металла с дном изложницы. Здесь же из-за увеличенного парообразования происходило аналогичное явление.

Покрытие поверхности резервуара известью, гипсом, ржавчиной, гидроксидом Al или железа увеличивало вероятность взрывов. Бетонный резервуар влиял на взрывы так же, как и металлический.

Когда смазку или масло умышленно наносили на дно резервуара, взрывы никогда не наблюдались. Нанесение на дно краски, черной сажи, асфальта также предотвращало взрывы. Алюминиевая краска провоцировала взрывы.

Для сравнения проводили также взрывы расплавленных хлоридов натрия и калия. Сила взрывов при этом была явно слабее средних взрывов расплава Al в воде. Но соляной взрыв не удалось предотвратить ни смазочными покрытиями, ни увеличенным слоем воды. Для выяснения механизма взрыва в ВИЛС использовали расплав Mg, когда тоже наблюдался взрыв, но по сравнению со взрывом расплава Al, по наблюдениям авторов эксперимента, это были «жалкие хлопки». Эксперимент сопровождался сильным горением, т.е. свечением.

Авторы экспериментов во всех случаях данное явление рассматривали как паровой взрыв, исключая даже экзотермическую реакцию для Al, забывая про Mg, где было явное горение. По их мнению «нет никакого доказательства того, что к взрыву причастен водород».

В более поздней экспериментальной работе [35] силу взрыва разделили на три категории. Вероятно потому, по нашему мнению, что сила взрывов объясняется их различной природой.

Температура входящего металла составляла в опытах 768 °C. При самом слабом взрыве расплавленный Al массой 0,5 кг выбрасывало из резервуара на расстояние 3—5 м, но сам резервуар оставался целым. Металл падал на дно резервуара с высоты 65 см. Взрыв происходил спустя примерно 0,2 с после того, как была вынута заглушка. Авторы экспериментов полагают, что за это время металл едва достигает дна резервуара.

При среднем взрыве стенки резервуара отбрасывало на расстояние 122 м. В этих испытаниях металл падал с высоты 46 см, и резервуар взрывался тоже примерно через 0,2 с. Масса металла составляла 1,6 кг. Авторы каким-то образом вычислили, что 0,5 кг металла при этом было на дне.

При сильных взрывах на дно и стенки резервуара наносили покрытие из суспензии гидроксида Са. Инициирование взрыва было настолько быстрым, что только один кадр из 700 в 1 с зафиксировал взрыв. Взрыв был настолько сильным, что разрушил ограждение. Трава и кустарник были подожжены на расстоянии от 15 до 18 м от ограждения сильно раскаленными частицами Al.

Взрыв произошел спустя примерно 0,8 с после того, как вынули заглушку из тигля. Вычисления авторов эксперимента показали, что примерно 1,3 кг металла попали в воду и 1,2 кг были на дне резервуара. После опыта большое количество частиц оксида Al было рассеяно по территории.

Для изучения взрыва резервуар был сделан из пластмассы, но дно было покрыто стальным листом. На высокоскоростной съемке (700—1000 кадров/с) видно, что слой расплавленного Al покрывает дно резервуара до глубины 7,6 см перед взрывом. Этот слой довольно равномерный. Верхняя поверхность металла покрывалась коркой, которая способствовала быстрому повышению давления перед взрывом.

Попутно фиксировалась температура в 12 точках термопарами хромель-алюмель (до 760 или 982 °C) с частотой до 0,0001 с/измерение. В резервуарах с покрытием, когда не происходило взрыва, максимальная температура составила 632 °C. При испытаниях со взрывом температура дна резервуара повышалась за пределы шкалы термопары за 0,25 с после того, как расплавленный металл касался дна резервуара.

В одном испытании донная термопара показала резкое повышение температуры от 20 до 693 °C за 0,06 с. Через 0,04 с температура понизилась до 532 °C, но через 0,15 с постепенно увеличилась до 593 °C и затем резко вышла за пределы измерения термопары (760 °C). Экстраполяция записи температуры, по мнению авторов экспериментов, дала значения температур при разрушении термопар от 1538 до 1593 °C. По их же расчетам в момент воспламенения примерно 3 кг Al вылилось в воду и только 1,6 кг достигли дна резервуара.

Авторы экспериментов в отличие от предыдущих исследователей уже делают вывод не только о паротепловой модели взрыва, но и признают, что в наиболее сильных взрывах участвуют химические реакции. Тепло химической реакции повышает температуру выше порога $1171\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36], необходимого для инициирования прямой взрывной реакции между расплавленным Al и водой, создавая высокие давления. По их предположениям во взрыве участвует и водород. Начальное инициирование взрывной реакции связано с термитной реакцией расплавленного Al с оксидом железа на дне резервуара или гидроксидом кальция, а уже потом после экзотермической реакции Al с кислородом этих оксидов и гидроксидов за счет тепла этих реакций происходит реакция Al с водой.

Авторы данной работы почему-то никак не комментируют предыдущие опыты Дж. Лонга, который установил, что на взрывы никак не влияет материал резервуара: сделан он из железа или из бетона.

Наши исследователи [37] посчитали, что предыдущие специалисты недостаточно разобрались в причинах взрывов расплава Al в воде. Во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС) В.П. Митиным и Е.Г. Коняевым были созданы специальные установки и разработана методика для изучения взрывных процессов. Для создания экспериментальных установок были приняты следующие ограничения:

- масса расплавленного металла — 20; 5 и 1 кг;
- расчет на прочность стенок произведен на случай взрыва — 1; 0,5 и 0,05 кг в тротиловом эквиваленте.

В соответствии с этими данными были спроектированы, изготовлены, испытаны и сданы для проведения экспериментов три установки УВП-20 (установка для изучения взрывов полигонная), УВ-5 (установка для изучения взрывов) и УВ-1.

Установка УВП-20 представляет собой металлическую камеру размером 3×3 м и высотой 4 м. Стенки камеры выполнены из стали Ст. 3 толщиной 12 мм. Внутри камеры размещены емкости для воды и тигель с расплавленным металлом, который можно перемещать в вертикальной плоскости. Алюминий нагревался до температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сила взрыва оценивалась по деформации емкости с водой и стола, на котором размещается емкость. Для сбрасывания

давления внутри камеры предусмотрена крыша на шарнирах, которая выполняет роль взрывного клапана.

Установка УВ-5 представляет вакуумную бронированную камеру из стали Ст. 3 внутренним объемом $1,6 \text{ м}^3$ и габаритными размерами $1,2 \text{ м} \times 1,66 \text{ м} \times 0,8 \text{ м}$. Допустимое статическое давление внутри камеры — 145 атм.

Регистрация давления в центре взрыва и на удалении 50 и 100 см от него велась при помощи датчиков давления ИД-2И и осциллографа С1-18. Для оценки силы взрыва применялись индукционные датчики типа ДД-10 с собственной частотой 20 кГц в комплекте с индикатором давления ИД-2И (двухканальным индукционным).

Установка УВ-1 предназначена для работы с жидким металлом до 1 кг, представляет собой бронированную камеру вместимостью $1,2 \text{ м}^3$ с двумя смотровыми окнами из оргстекла толщиной 40 мм. Сила взрыва оценивается по степени деформации стенок камеры и емкости для воды.

В [38, 39] излагаются результаты работ на всех вышеперечисленных установках и предлагается гипотеза взрыва при взаимодействии расплавленного Al с водой. Экспериментально установлено, что вероятность и сила взрыва резко возрастают при увеличении диаметра струи и уменьшения площади дна емкости с водой.

По нашему мнению, это связано с более эффективной закупоркой воды между дном емкости с водой и расширяющимся расплавом металла у дна, т.е. с увеличенным давлением в этом месте. Данная гипотеза будет подтверждена ниже и теоретически, и экспериментально.

Катастрофический взрыв авторы работ [37,38] получали и при небольших количествах металла (0,9 кг), если при этом увеличить температуру расплава до 1150°C , когда высота водяного столба равна 35 мм. В емкость для воды площадью 50 см^2 налили всего 0,28 кг воды. Диаметр струи расплавленного металла составлял 40 мм, высота падения этой струи — 150 мм. Взрыв сопровождается ярким свечением. Оснастка и приспособления полностью разрушены. Содержание оксида Al в налетах на стене камеры до 8%. Дисперсность частиц от 1 до 5 мкм.

Киносъемкой на этих испытаниях установлено, что скорость струи в воде меняется в зависимости от температуры металла и составляет 0,95—1,3 м/с. Скорость съемки — 1200 кадров/с. Изучение

покадровой развертки движения струи металла показывает, что на определенной глубине образуется «гриб» ножкой кверху и вогнутой поверхностью «шляпки» у дна, где по мнению авторов, происходит захват воды этой частью расплава металла. На этой первой стадии, по мнению авторов, происходит паровой взрыв, от чего возникает диспергирование металла на мелкие частицы, что отмечается на осциллограмме индикатора давления первым всплеском луча. Вторая стадия взрыва — горение частиц расплавленного Al в воздухе.

Во всех процитированных работах не приводятся убедительные причины взрывов расплавленного Al в воде. В самых первых экспериментах, когда пробовали специально подорвать порошок Al с водой [12, 13], взрыва не произошло. Во всем процессе, если происходит реакция между расплавом Al с водой, то должен выделяться водород, именно он может быть инициатором взрыва, хотя бы потому, что с кислородом воздуха он образует «гремучий газ». В [34] при анализе взрыва присутствует фраза «оксиды могут оставаться в металле во взвешенном состоянии, а водород будет переходить в раствор». В следующей работе на эту тему [35] обмолвились фразой: «во взрыве участвует водород» и всё. Как участвует — нет никаких пояснений. В последних цитируемых работах водород вообще никак не упоминается. Из данного краткого анализа больше всего заслуживает внимание вывод о том, что водород переходит в раствор, более никаких комментариев нет.

Попробуем развить положение о переходе водорода в жидкий металл. Водород может поглощаться металлом экзотермически — в этом случае образуются гидриды (это химическое взаимодействие). Классический случай — взаимодействие Mg с водородом, когда образуется устойчивое химическое соединение MgH_2 (разлагается лишь при температуре 280 °C).

В других случаях водород может поглощается эндотермически, т.е. с подводом тепла. По общепринятому мнению металлургов — это всего лишь раствор водорода в металле и здесь гидридов не образуется. Считается, что при взаимодействии расплава Al с водой выделяется водород, который выделяется даже при взаимодействии Al с нагретой водой [39], тем более с водяным паром [40]. При этом часть водорода переходит в раствор.

До какого предела и при каких условиях, например, Al может поглощать водород? Чтобы ответить на этот вопрос, автором па-

раллельно изучались различные модели горения Al в парах воды [41, 44, 134]. По мнению авторов работы [40] наиболее важным явлением при горении Al в парах воды является их взрывное горение, которое уменьшает размер горящих частиц и сокращает время их горения. В статьях различных исследователей на эту тему определялась в виде гипотезы причина дробления горящих частиц металла — воздействие паров металла на внешнюю оксидную оболочку горящей капли, а также растворенных в горящих частицах металла газов — кислорода [16, 45] и азота [46]. В работах советских авторов [43] приводится другая причина: из анализа условий дробления при горении Al следует, что одним из основных факторов, способствующих дроблению частиц на стадии стационарного самоподдерживающегося горения, является резкое падение температуры окружающей среды вдоль траектории движения частиц, т.е. выход частицы из пламени. Однако признается факт, что в модельном ракетном двигателе, т.е. при постоянном давлении и температуре, дробление частиц Al всё же есть, но по мере роста давления вероятность их появления всё более уменьшается, и при давлении 20—50 атм фрагментация (по наблюдениям) вообще прекращается. В то же время подчеркивается, что рост давления в приборе постоянного давления (ППД) не исключает полностью эффект дробления, хотя количественно в определенной мере и снижает его, т.е. неясности и противоречия в описании природы этого явления остаются.

Обращаясь к первоисточникам [16, 45, 46], на которые ссылаются авторы монографий [42, 43], убеждаемся, что перечисленные факторы могут иметь место при взрывном горении частиц Al. Отсюда следует вывод: чтобы подавить дробление (независимо от того, что является причиной дробления частицы при горении — газ или пары металла), необходимо повысить давление окружающей среды и дробление исчезнет. Однако, в опытах работы [54], где исследовали горение Al в парах воды, т.е. в пламени кислородно-водородной горелки, получены прямо противоположные результаты. При атмосферном давлении образец (алюминиевая проволока длиной 3 мм и диаметром 25—300 мкм) горел нормально, а при давлении выше 10 атм происходила фрагментация образца, т.е. взрывное горение. Причем, чем выше давление при прочих равных условиях, тем меньше время индукции взрыва.

Аналогичный результат еще в 1964 году получили Инами и Шенфилд [94], когда агломерат Al на поверхности горения перхлората аммония под влиянием стеклодувной горелки давал после агломерации Al мгновенную вспышку, т.е. мгновенное сгорание при $p = 70\div 140$ атм. Образец во время испытания во всех случаях постоянно находился в высокотемпературной зоне пламени. Отсюда следует вывод, что приведенные версии дробления частиц не являются универсальными, т.е. не отражают всей полноты сложного процесса, происходящего при дроблении частиц Al. Неясными остаются также, с точки зрения существующих теорий горения, процессы образования полых сфер оксида Al, ускоренного воспламенения и горения Al в парах воды и т.д.

В отличие от горения Al в воздухе или кислороде, при горении Al в парах воды выделяется водород. Ряд исследователей этого процесса обращали внимание на это обстоятельство, особенно при воспламенении и горении Al в парах воды, когда выделяющийся при реакции водород способствует разрушению оксидной пленки [42]. Там же утверждается, что скорость горения алюминиевой частицы в 5 раз больше, чем в воздухе, вероятно за счет того, что жидкий оксид Al разбрызгивается в виде капель диаметром до 10—15 мкм. Такие разрушения оксидной оболочки периодически повторяются. Это говорит о том, что значительная доля металла сгорает на поверхности частицы [42]. И наши, и зарубежные авторы здесь ссылаются на Блекберна и Гульбрассена [40], у которых водород при реакции твердого Al с водяным паром якобы скапливался под оксидом на поверхности и в одном случае вызывал образование пузырьков из оксида [44], а в другом — должен был периодически разрушать плёнку оксида уже при горении [42].

Обращаясь к первоисточнику [40], убеждаемся, что так называемые блистеры (в стали они называются флокенами) действительно могут быть заполнены водородом, но располагаются они где угодно — на поверхности или в толще металла. Об этом упоминается в ряде работ [33, 47—51]. Воспользуемся опытными данными приведенными в [33], когда плотность Al при 745 °C после выдержки во влажном воздухе, а затем закристаллизованном в вакууме снизилась с 2,7 до 2,2 г/см³.

Простейший пересчет через разность объемов 100 г Al при этих плотностях дает значение растворимости водорода в Al

$S = 8,5 \text{ см}^3/100 \text{ г Al}$ (в дальнейшем, для простоты, просто см^3).

Обычно, когда приводят растворимость водорода в Al, то руководствуются экспериментами, где «сухой» водород (без примеси водяного пара) взаимодействует с Al. Возьмем в качестве примера из [47] следующие опытные данные: при давлении 1 атм при 600°C значение $S = 0,033 \text{ см}^3$. В [40] при тех же условиях $S = 0,0314 \text{ см}^3$, т.е. почти абсолютное совпадение у разных авторов. Но в [40] для атмосферы паров воды приводится экспериментальное значение $S = 2,53 \text{ см}^3$, т.е. в 80 раз большее. В расплаве Al в [47] для «сухого водорода» при $T = 1050 \text{ К}$ растворимость $S = 1,0 \text{ см}^3$, а при $T = 1400 \text{ К}$ $S = 23 \text{ см}^3$. Б.А. Колачев [48], опираясь на свои эксперименты и работы советских авторов, подтверждает, что оксиды Al приводят к большому газонасыщению (имеется в виду водород) расплава, которое в десятки раз превышает равновесное ($0,9 \text{ см}^3$ при 700°C).

Г. Кострон [49] на основании термодинамических расчетов при 1000 К получил растворимость водорода в Al в условиях влажной атмосферы $324 \text{ дм}^3/100 \text{ г Al}$. Это значение фигурирует и у советских авторов [50, 51], что практически вряд ли достижимо. В несколько раз меньшее значение уже соответствует образованию неустойчивого газообразного продукта типа $\text{AlH} - \text{AlH}_2$. Существование его подтверждается работами [52, 53]. Время жизни AlH при данных температурах и невысоких давлениях составляет $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ [53]. Таким образом, наша физическая модель взрыва Al в парах воды сводится к образованию в процессе предельного растворения водорода в алюминии к образованию неустойчивого гидрида Al соответствующего $\text{AlH} - \text{AlH}_2$ (что будет показано ниже), которое может использоваться как экологически чистое взрывчатое вещество.

После изучения аномального взаимодействия взрывов расплава Al в металлургии [124] вернемся к результатам таких же катастрофических испытаний газогенераторов водорода на композитах, содержащих в основном алюминиевый порошок.

Простейший расчет энергетики взрыва при испытаниях с учетом только отброса стендовой матчасти (без учета катастрофического разрушения самого стенда) проводился согласно следующей системе уравнений:

$$mdv_x/dt = -C_x F_m \rho_B v_x^2/2; \quad (3.16)$$

$$m dv_y/dt = mg - C_y S \rho_v v_y^2/2, \quad (3.17)$$

где m — отбрасываемая масса матчасти; F_m и S — площадь поверхности матчасти в поперечном и меридиональном сечениях соответственно; ρ_v — плотность воздуха; C_x и C_y — коэффициенты аэродинамического сопротивления.

Согласно работе [98] для пластины круглой формы, движущейся поперек потока в широком диапазоне чисел Рейнольдса $C_x = 1,2$; для цилиндра при $Re < 3 \cdot 10^5$ $C_y = 1,2$; при $3 \cdot 10^5 < Re < 5 \cdot 10^5$ C_y почти линейно падает от 1,2 до 0,3. Последнее необходимо учитывать, так как при $v_y < 2$ м/с $C_y = 1,2$, а при $v_y = 3$ м/с $C_y = 0,5$.

После решения уравнений (3.16) и (3.17) получим начальную скорость

$$v_x = (\exp a_x L - 1)/(a_x t); \quad (3.18)$$

конечную скорость

$$v_y = a_y (\exp 2gt/a_y - 1)/(\exp 2gt/a_y + 1) = a_y \operatorname{th}(gt/a_y), \quad (3.19)$$

где L — дальность отбрасывания матчасти, м; $a_x = C_x F_m \rho_v / (2m)$ и $a_y = \sqrt{2} mg / (C_y S \rho_v)$ — коэффициенты.

Используя принцип независимости движения, по уравнению движения по оси y находим время движения матчасти до падения на землю:

$$t = (a_y/g) \operatorname{arcch} \exp(hg/a_y^2). \quad (3.20)$$

Подставляя все известные значения (высота падения $h = 1,5$ м), получаем даже для $mg = 100$ кгс и $C_y = 1,2$ значение $t = 0,553$ с, которое без учета сопротивления воздуха по оси y , получается практически таким же. Следовательно при небольших h , т.е. при невысоких v_y сопротивлением воздуха можно пренебречь.

Зная время движения, по формуле (3.18) вычисляют начальную скорость отделения фрагментов матчасти, а по ней кинетическую энергию $E = mv_x^2/2$.

Результаты расчета приведены в табл. 3.1.

На первом стендовом испытании, где взорвалась камера сгорания на алюминиевом топливе, так как не применялись еще разрывные болты, площадь разрыва по корпусу вместе с болтами была $S = 641 \text{ см}^2$. Сталь корпуса имела прочность на разрыв $\sigma_{вр} = 162$ кгс/мм², относительное удлинение $\varepsilon = 10$ %. Рабочая длина

болтов $x = 60$ мм. По этим значениям можно оценить работу по разрушению камеры сгорания в момент взрыва:

$$A = \sigma_{\text{вр}} S x \varepsilon = 62\,305 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 146 \text{ ккал} = 610 \text{ кДж}.$$

Таблица 3.1. Экспериментально-расчетные значения энергии взрывов газогенераторов

№ испытаний	$\tau_{\text{взр}}, \text{ с}$	$L, \text{ м}$	$m, \text{ кг}$	$v, \text{ м/с}$	$E_{\text{к}}, \text{ кДж}$	$D, \text{ м/с}$
1	11	100	187	184	6837	—
2	49	300	984	558	$15,26 \cdot 10^4$	—
3	52	400	577	749	$16,17 \cdot 10^4$	22470
4	130	150	577	285	$2,34 \cdot 10^4$	21003

По формуле разрыва оболочки рассчитываем давление в камере сгорания, зная ее площадь поперечного сечения $F = 1962 \text{ см}^2$ в момент взрыва:

$$p = \sigma_{\text{вр}} S / F = 5293 \text{ кгс/см}^2.$$

Во всех последующих испытаниях применялись разрывные болты, рассчитанные на давление расстыковки 70 кгс/см^2 . Энергия взрыва для такой расстыковки требовалась всего $A = p dv = 70 \cdot 10^4 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 14000 \text{ кг} \cdot \text{м} = 137 \text{ кДж}$.

Одна из гипотез, которая рассматривалась при взрыве — это взрыв гремучего газа в камере сгорания. Рассмотрим энергию взрыва гремучего газа. Для этого предположим, что весь объем камеры сгорания заполнен смесью гремучего газа при наиболее оптимальном соотношении водорода и кислорода (1г-моль H_2 и 0,5 моля O_2), т.е. 2 г водорода и 8 г кислорода. Газовая постоянная такой смеси $R = 105 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Из уравнения Клапейрона—Менделеева, зная объем камеры сгорания 12 дм^3 и максимально допустимое давление в камере сгорания при разрывных болтах 70 кгс/см^2 и температуре в камере сгорания 2000 К , находим массу гремучего газа 40 г. Если при образовании 1г-моля гремучего газа выделяется 242 кДж теплоты, то 40 г при взрыве выделится 538 кДж теплоты, что почти в 13 раз слабее самого слабого взрыва (табл. 3.1). Следует заметить сторонникам взрыва гремучего газа, что самого свободного кислорода в процессе горения Al в парах воды не существует.

Результаты расчетов по энергетике взрывов с учетом силы отбрасывания матчасти для нескольких испытаний приведены в табл. 3.1.

Самый слабый из зафиксированных взрывов дал значение работы метания 6837 кДж (отброс на 100 м массы 187 кг). Самый сильный из наблюдаемых взрывов при расчете дал значение работы метания 161 700 кДж (отброс на 400 м массы 577 кг). В последнем случае такую работу может произвести мгновенное сгорание 10,73 кг мелко распыленного Al в парах воды. А для мгновенного сгорания необходимо распылить и испарить мгновенно такое же количество воды. Ни по воде, ни по Al такие условия в камере сгорания не соблюдаются. С учетом толщины расплавленного слоя Al на реакционной поверхности и ее размеров максимальная масса составит не более 2 кг Al. Чтобы мгновенно рапылить хотя бы такое количество Al необходимо его взрывное горение, что обсуждалось выше, т.е. необходимо согласиться с ускоренным образованием значительного количества гидрида Al и его мгновенным распадом. Как упоминалось выше, при взрыве заряд выбрасывался из камеры без видимых разрушений и загасал, и не детонировал.

К детонации следовательно можно отнести тот Al, который скапливается в камере сгорания и насыщается водородом. Сколько такого Al может скопиться в камере сгорания? Конструктивно такой «карман» между горящим торцом заряда и нижним краем сопла имеет объем 1,275 дм³. Характерно, что перед взрывом наблюдается вылет искр из сопла газогенератора, что подтверждает наличие избыточного расплава Al в камере сгорания. Можно представить два варианта состояния расплава Al: в виде просто расплава и расплава насыщенного водородом.

В первом случае плотность расплава подсчитывается по формуле [99]

$$d_t = 2,385 - 0,28 \cdot 10^{-3}(t - 660),$$

где t — температура расплава, °C.

В данном случае $t \approx 2000$ °C. При этом расчетная плотность составит 2,0 г/см³, и масса расплава Al $1,275 \cdot 2,0 = 2,55$ кг. Следует заметить, что в опытах В.А. Чернова создавались и температура, и среда, аналогичные натурной камере сгорания, поэтому можно предположить, что перед взрывом Al был насыщен водородом до

состояния, близкого к AlH , и тот объем в «кармане» был уже увеличенным объемом примерно в 6—9 раз (так как в опытах В.А. Чернова диаметр проволочки из Al увеличивался в 2,5—3 раза). Следовательно, на самом деле Al в «кармане» по объему в лучшем случае было $1,275 : 6 = 0,2125 \text{ дм}^3$ и соответственно масса 425 г. Масса растворенного в нем водорода составляет $1/28$ часть, т.е. 15,2 г. Если учесть, что в таком расплаве водород перед взрывом находился в виде протонного газа [99], то, присоединяя электрон и рекомбинируя в молекулярный водород, на каждый 1 г-атом получаем энергию 1520 кДж [100] и соответственно для 15,2 г-атома 23 100 кДж. Это соответствует мощности испытаний №4 (см. табл. 3.1). Если предположить первый вариант, то водород в 2,55 кг Al в последний момент перед взрывом (а это порядка 0,1 с) мог диффундировать в количестве в 6—9 раз больше предыдущего варианта, т.е. энергия взрыва здесь увеличивается соответственно до 138 600—207 900 кДж. Как раз в этом диапазоне находятся испытания №2 и 3. Следует добавить еще к энергии взрыва окисление части расплавленного Al в парах воды. Как установили металлурги в своих опытах [38], процент окисления был невысок и составлял всего 7—8%. Кстати, именно такой процент Al добавляется во взрывчатые вещества для увеличения теплоты взрыва, а значит и энергетики взрыва, так как именно такой процент успевает сгореть во время действия взрыва. Следовательно, даже если взять по максимуму 2,55 кг Al , сгорит его всего 200 г, а это значит добавится 3000 кДж, что судя по испытанию №3 составляет не более 2%. Это еще раз подтверждает физическую модель взрыва расплава Al в парах воды, принятую автором данной работы.

Зная примерную массу взрывчатого вещества, можно по известной методике [100] определить скорость детонации

$$D = 2v \sqrt{\frac{1 - \alpha}{\alpha}},$$

где α — относительная масса, $\alpha = m/(m + M)$; M — масса отбрасываемой матчасти; m — масса взрывчатого вещества.

При $m = 2,55$ кг для испытания №3 $D = 22470$ м/с; при $m = 0,425$ г для испытания №4 $D = 21003$ м/с, т.е. полученные скорости детонации в несколько раз выше, чем у известных наиболее сильных взрывчатых веществ [101].

3.3. Экспериментально-аналитическое исследование растворимости водорода в алюминии в условиях влажного пара при повышенных давлениях и температурах

Рассмотрим подробнее металлургию Al и роль водорода в этом процессе. Эффект, который приписывают водороду при выплавке Al — это «высокотемпературное рыхление», называемое так же «высокотемпературным окислением» [47]. Наиболее вероятным источником происхождения пористости, которая развивается внутри металла в процессе отжига при высокой температуре, является водород, диффундирующий с поверхности и выделяющийся в молекулярном виде внутри металла. Водород присутствует во всех сплавах Al, составляя 70 — 90% суммарного содержания газа. Основным источником образования H_2 в Al — пары воды, всегда присутствующие в воздухе, которые при взаимодействии с Al образуют Al_2O_3 и выделяют H_2 .

Полностью удалить водород технически невозможно, но уменьшить его количество до определенных пределов можно различными способами, среди которых наиболее известен способ вакуумной обработки и барботирования газа, свободного от водорода, через расплав. Изучен метод ультразвуковой обработки для удаления H_2 из расплава [47]. В опытах, описанных выше, водород никак не удалялся и, следовательно, все процессы — нагрев Al в парах воды и тем более в среде с избытком водорода и последующее его горение — способствовали интенсивному поглощению H_2 нагретым и расплавленным Al.

Ниже представлены наиболее достоверные сведения растворимости H_2 в Al при атмосферном давлении [47]:

T, К	700	900	933 тв.	933 жид.	1000	11200	1400
S, см ³ на 100 г Al ...	0,0041	0,044	0,055	0,4	0,6	2,5	23

Диффузия H_2 в Al зависит в основном от состава поверхностных пленок и состояния H_2 (атомарного или молекулярного). Пористость в металле также увеличивает диффузию водорода. В [57] сообщается как установленный экспериментальный факт, что Al, выдержанный в течение месяца в растворе соды (мольная концентрация 0,01N) способен поглощать до 1 л водорода на 100 г

Al. И это никак не комментируется. Но если обратиться к другим источникам [47], то установлен другой факт. В присутствии Na и Mg поверхность становится более пористой, и адсорбция водорода увеличивается. Следовательно, находясь в растворе соды, где присутствуют ионы Na, разрыхляется поверхность металла, а вода является поставщиком водорода с одновременным окислением Al, что и способствует столь значительному насыщению водородом Al. Добавление в Al 7% Mg увеличивает диффузию водорода в Al в 100 раз.

Вышеперечисленные факторы в той или иной мере присутствуют в процессах горения гидрореагирующих топлив на основе Al. В модельных и в натурных испытаниях не менее важным фактором для увеличения насыщенности Al водородом является наличие оксидной пленки на его поверхности. В [48] так объясняется это явление: «Если расплав содержит оксиды активные по отношению к водороду, то водород из жидкого раствора будет адсорбироваться оксидами с образованием соединений типа $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Равновесие между жидким раствором и газовой фазой нарушается, водород начнет переходить в расплав, а из него снова адсорбироваться оксидами. Этот процесс будет протекать до тех пор, пока не установится равновесие в системе газовая фаза — жидкий раствор — оксиды. В итоге оксиды Al приведут к очень большому газонасыщению расплава, которое в десятки раз превышает равновесную растворимость H_2 в Al. Эти комплексы оказываются очень стойкими и обуславливают повышенную газонасыщенность».

Насыщение расплавленного Al водородом до сих пор изучалось при стационарном состоянии оксидной пленки. Многие исследователи, изучающие растворение H_2 в металлах [48, 67, 68, 69], пользуются зависимостью Борелиуса:

$$S = C \exp [-E_s / (2RT)], \quad (3.21)$$

где C — константа; E_s — теплота растворения, кДж/моль; R — газовая постоянная, кДж/(моль·К); T — температура раствора, К.

Обработав под это выражение данные по растворимости водорода, приведенные выше, получим следующую числовую зависимость, см³:

$$S = 2,795 \cdot 10^5 \exp(-13\,169/T). \quad (3.22)$$

Чтобы эту зависимость использовать для полученного результата в случае оксидной пленки ($S = 8,5 \text{ см}^3$), когда растворимость возросла при $T = 1018 \text{ К}$ в 12,6 раз, обратимся к работе Б.Н. Ощерина [70], где он объясняет энергетику миграции H_2 в металлах, расплавах и фазах внедрения, как работу против поля решетки, охарактеризованного осредненным модулем упругости. Следовательно на энергию активации E_s оксидная пленка, находящаяся в основном на поверхности, повлиять не может. Поэтому увеличение растворимости за счет оксидной пленки можно отнести к состоянию поверхности, т.е. к константе C . Поэтому в случае оксидной пленки растворимость H_2 в Al , см^3 ,

$$S = 3,52 \cdot 10^6 \exp(-13\,169/T). \quad (3.23)$$

Растворимость H_2 в Al до настоящего времени исследовалась практически только до $T = 1400 \text{ К}$, и как она поведет себя при дальнейшем росте T можно только предполагать. Ввиду аномальности многих свойств Al , (в ряду металлов III периода он стоит последним), отождествлять его поведение с другими металлами в случае растворимости при повышенных температурах следует с большой осторожностью. Можно только предположить, что при достижении температуры кипения металла T_k растворимость уменьшается или падает до 0. Следовательно вышеприведенное уравнение можно применять до T_k .

Известно, что с повышением давления T_k растет, согласно закону Сиверта растет и растворимость H_2 в Al пропорционально $\sqrt{p}$, поэтому окончательное расчетное уравнение примет вид, см^3 ,

$$S = 3,52 \cdot 10^6 \sqrt{p} \exp(-13\,170/T), \quad (3.24)$$

где p — давление, атм; T — температура, К.

На рис. 3.3 представлены изотермы растворимости подсчитанные по формуле (3.24). Если на эти кривые нанести точки кипения Al в зависимости от давления [52] и провести через них кривую насыщения для Al , то область справа от нее — область возможной растворимости водорода в жидком Al , а слева — область кипения Al , где растворимость водорода в Al вряд ли возможна [33]. Верхняя граница растворимости в основном будет зависеть от скорости растворения водорода в Al , но как было сказано выше, вряд ли рас-

творимость в жидком Al может превысить уровень AlH_2 , хотя известно соединение AlH_3 .

Но если даже нет кипения (область справа на рис. 3.3), то до какого предела растет растворимость водорода в Al? Логично предположить два случая — или растворенный водород своим давлением разорвет межмолекулярные связи расплава Al, переводя его практически в парообразное состояние (или разрывая его на микронные частицы), или, следуя закону перехода количества в качество, можно получить при каком-то предельном растворении вещество, которое неустойчиво при данной температуре и давлении, т.е. оно распадается со взрывом сразу после своего образования. Известны ли такие соединения Al с водородом? Известны. Это AlH , AlH_2 и AlH_3 [69, 52]. Наиболее известное из них AlH_3 .

Если теперь нанести на рис. 3.3 на изотермы растворимости результаты горения Al с дроблением по давлению и температуре для различных диаметров образцов по [54], то все экспериментальные точки попадут в область образования гидрида Al (AlH — AlH_2).

Доказывая диффузионный характер насыщения расплава Al водородом, интересно отметить тот факт, что показатель в скорости горения при диаметре частицы d составляет 1,5 [42, 43], а время начала дробления подчиняется квадратичному закону: при $d = 100$ мкм $\tau = 50$ мс, а при $d = 300$ мкм $\tau = 450$ мс [54], как при диффузии. Диаметр изменился в 3 раза, а время дробления в 9 раз. В [64] частицы Al в кислородно-водородной горелке воспламенялись в 7 раз быстрее при 30%-ном избытке в парах воды водорода. Такой же интересный результат был получен у Фридмана и Мачека еще раньше [62] при $T = 2510$ К в пламени пропан-кислородной горелки, когда $\text{O}_2 = 5,8\%$, $\text{H}_2\text{O} = 18\%$ и при этом время воспламенения $\tau_{\text{воспл}} = 1,6$ мс. В другом случае $\text{O}_2 = 7,9\%$, $\text{H}_2\text{O} = 0,5\%$ и $\tau_{\text{воспл}} = 10,7$ мс, т.е. воспламенение происходит быстрее тоже почти в 7 раз при значительном количестве в среде водяного пара.

Еще лучше сочетание пара и водорода, что неизбежно при реакции металла с парами воды. Объяснения данного результата не дано. По нашему же мнению — это лишнее подтверждение образования во всех этих процессах катализатора горения и воспламенения AlH — AlH_2 . Кроме того, скорость горения при давлениях больше 2—3 МПа на воздухе или в кислороде выходит на максимум и больше не повышается [42, 43, 54], скорость же диффузии растет

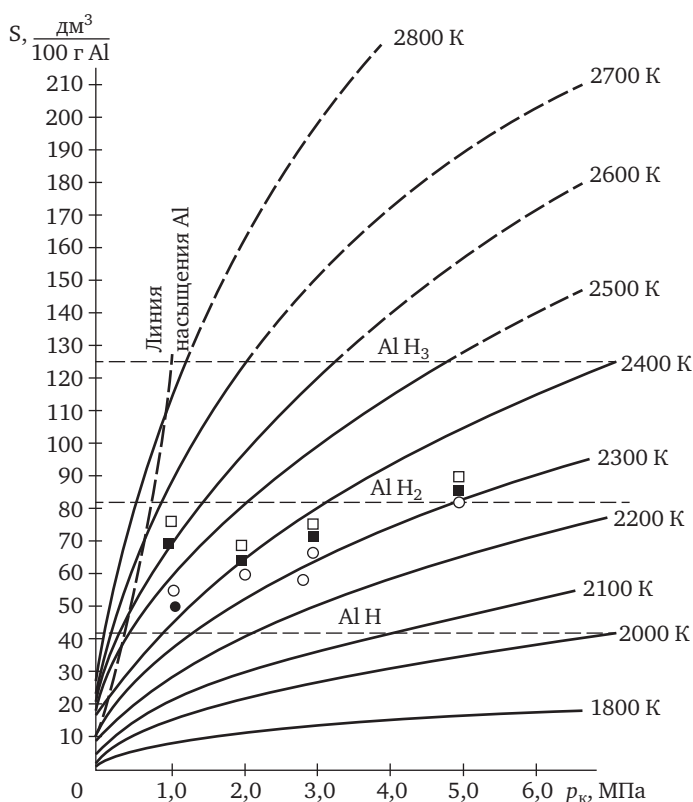


Рис. 3.3. Номограммы растворимости водорода в Al при наличии паров воды в зависимости от давления и температуры:

□ — Ø 300 мкм; ○ — Ø 200 мкм; ■ — Ø 100 мкм; ● — Ø 75 мкм

согласно квадратичному закону при любом изученном диапазоне давлений. Другими словами, когда скорость диффузии начинает превышать скорость горения, в образце начинается накопление водорода, и при достижении им уровня AlH — AlH_2 происходит фрагментация, т.е. взрыв образца [75, 134].

Подтверждением образования AlH служат спектроскопические данные, приведенные в [43] при давлении 0,5—1,0 МПа, когда Al сжигался в порохе марки Н, но, к сожалению, этот результат выпал из обсуждений в цитируемой работе. Проанализируем этот результат сами. При горении этого пороха выделяется до 20% паров воды, а диапазон давлений и температур, при котором наблюдались на

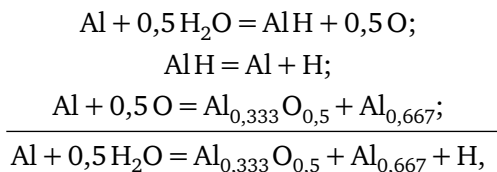
спектрограмме полосы AlH , вполне соответствует приведенному на рис. 3.3. Ещё одним подтверждением в пользу образования $\text{AlH}—\text{AlH}_2$ служит теплота образования в этом процессе горения, которую можно получить как сумму энтальпий Al и водорода при данной температуре горения и теплоты растворения водорода в жидком Al 105 кДж/моль [47]. По расчетам автора этой работы для AlH получено 160, а для AlH_2 соответственно 244 кДж/моль; по справочнику [52] в первом случае 249, во втором 250 кДж/моль. Для AlH_2 — совпадение до 2,5 %, для AlH и для AlH_2 — почти абсолютное совпадение, что, по нашему мнению, явно не соответствует любым способам получения этих веществ.

Таким образом, можно серьезно скорректировать пузырьковую модель горения [43—45], предложенную Бартлетом, Фейселом и др., где пленка оксида надувается парами металла, т.е. отделена газовой прослойкой из паров металла от расплавленной капли металла, расположенной в центре.

Эта модель встретила серьезную критику в [43, 44], так как вступила в противоречие со многими экспериментальными фактами. Гораздо логичнее принять, что пленка оксида постоянно лежит на расплаве металла, что подтверждается экспериментально и соответствует физике процесса. Если признать диффузию для через оксидную пленку паров металла и кислорода, а это необходимое условие для горения, то водород, который входит в металл в виде атома и даже протона [50], тем более должен свободно через неё проникать. При небольших концентрациях водорода, т.е. пониженном давлении, AlH образуется только в поверхностных слоях металла, вызывая ускоренное горение Al . При этом часть водорода диффундирует внутрь капли, и в каком-то слое, близком к центру, благодаря искривленной поверхности горения (шар, цилиндр), достигается его концентрация, достаточная для его рекомбинации и образования каверны, с которой и начинается раздувание пузыря расплавленного металла и его оксида.

Еще одним подтверждением образования (при горении Al в парах воды) сначала AlH , а потом уже оксида Al_2O_3 является установленное опытным путем содержание Al в полый оболочке оксида (после горения), равное $1/3$ начальной массы Al [43, 44]. Ни в одной известной модели горения Al в парах воды это никак не объясняется. Попробуем объяснить это теоретически, приняв нашу

модель горения за основу. Реакцию расплава Al с парами воды можно представить следующим образом:



т.е. третья часть Al идет непосредственно на образование полый оксидной оболочки, а остальные две трети Al после распада AlH окисляется вне Al в виде субдисперсного оксида, что и подтверждается экспериментом.

Отличие нашей модели горения от цитированной выше состоит в том, что раздувается внутренним давлением водорода не только оксидная пленка, но и слой металла под ней. Такая модель горения позволяет понять устойчивость капли при любом состоянии оксидной пленки и даже без нее в отсутствии дробления, резко очерченную зону горения и другие эффекты. Внутреннее давление от водорода помогает жидкому металлу лучше диффундировать через оксидную пленку на поверхность горения, где он также взаимодействует с атомами Al с образованием неустойчивых гидридных соединений, что существенно увеличивает скорость горения Al в парах воды. При распространении этого процесса (с увеличением давления или температуры, или того и другого) на весь объем образца происходит его дробление, т.е. взрыв.

Модель образования неустойчивых соединений типа MeH, когда водород эндотермически поглощается металлом, позволяет объяснить многие явления, такие как избирательный перенос (перенос меди на поверхность стали в узлах трения, где присутствуют смазки, содержащие водород), водородный износ стали, поведение расплава Al при литье его в воду, повышение скорости сгорания Al в детонационной волне и даже явление фрагментации палладиевого электрода в опытах Флейшмана и Понса. Последнее более подробно будет приведено ниже.

По заданию организации, в которой работал автор данной работы, в МВТУ (МГТУ) им. Н.Э. Баумана было проведено экспериментальное исследование горения микрообразцов алюминия в водяном паре в целях определения причин взрывов алюминия

в натуральных газогенераторах. В анализе этих испытаний принимал участие автор данной работы.

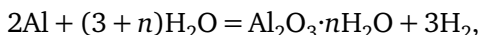
Результаты исследования изложены в [54]. Изучалось явление дробления алюминиевой проволоки в процессе ее горения в парах воды при температурах 2300 К и давлении больше 1,0 МПа. Оно носило характер взрывного горения, так как этот процесс проходил за время, меньшее 0,5 мс (предел разрешающей способности скоростной кинокамеры, применяемой в испытаниях). Заслуживает внимания тот факт, что при $p = 0,1$ МПа явление взрыва не наблюдается, но, начиная с давления 1,0 МПа, проволочка Al $d \geq 100$ мкм после стадии нормального (поверхностного) горения через несколько десятков миллисекунд взрывается. Воспламенение и взрыв проволочек меньшего диаметра (25 и 50) мкм происходит настолько быстро, что зафиксировать, характерную картину этого процесса на киноплёнку не удалось. В цитируемой работе взрывное горение объясняется двумя версиями. Это либо пары алюминия, либо аэродинамическое разрушение внешним потоком газа. Что касается паров Al, то сам автор [54] признает, что давление окружающей среды оказывает отрицательное влияние на скорость испарения металла.

Аэродинамическое воздействие газового потока может привести к дроблению частицы, если скорость газового потока относительно частицы жидкого Al диаметром 50—300 мкм составляет 200—300 м/с [61]. В анализируемых опытах скорости потока газа были на порядок меньше требуемых для дробления. Кроме того, как показывает киносъёмка, процесс дробления охватывает сразу весь образец, т.е. фиксируется характерный взрыв с разлетом продуктов взрыва в разные стороны, а не в сторону потока газа (как при дроблении). Таким образом, делаем вывод, что взрыв частицы осуществляется за счет внутренних сил. Но каких? В.А. Чернов приводит опыты Фридмана и Мачека [62], где частицы Al $\varnothing 35$ мкм сжигались в среде с повышенным содержанием O_2 (близким к стехиометрии). При этом частицы Al, сгорая, взрывались при давлении 0,1 МПа. В этом случае взрыв за счет внутренних паров Al вполне объясним, так как теплота реакции почти в 2 раза выше, чем при горении в парах воды. Вторым фактором взрывного горения в этом случае является горение в паровой фазе, что и подтверждается киносъёмкой. После горения в паровой фазе образец взрывается,

что вполне естественно, так как температура среды явно выше $T_{\text{исп}}$. Аналогичная картина наблюдается при горении капли серы в кислороде [63].

В опытах же В.А. Чернова, где Al горел в парах воды и взрывы наблюдались только при давлениях среды более 1,0 МПа и при температуре среды, меньшей температуры кипения Al, механизм взрывов объяснить кипением металла физически невозможно, тем более, что с ростом давления среды время индукции взрыва сокращалось и взрыв был более интенсивным.

В [64], кроме гипотезы парового взрыва и аэродинамического дробления, указывался дополнительный фактор, влияющий на механизм и скорость горения Al — это выделение водорода в результате реакции. Но тут же сделан вывод по «равенству молей расходуемого окислителя (H_2O) количеству молей образующегося водорода, что означает отсутствие во внешней зоне стефановского потока». И здесь же — «другой особенностью горения Al в парах воды является образование на поверхности капли гидроксида различной структуры ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т.п.). Поэтому в физической модели горения Al предполагается, что жидкая оксидная пленка при горении в водяном паре обладает более низкой плотностью, чем твердая и имеет пористую структуру типа псевдооживленного слоя». Но второе положение противоречит первому, так как вид химической реакции был бы следующий:



т.е. не соблюдается принцип равного количества молей.

Кроме того, даже при равном количестве молей диффузия все равно будет существовать по двум причинам — из-за резкого отличия в значении молекулярных весов воды и водорода. Вызывает сомнения также наличие соединений типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $T \geq 2000 \text{ K}$.

Явление подобное тому, что наблюдал В.А. Чернов, встречалось еще раньше в работе Л.Г. Селектора [65], когда он изучал горение частицы порошка алюминий—магний (ПАМ) в парах воды при $p = 0,1 \text{ МПа}$. На второй стадии горения (после выгорания Mg и частично Al) было замечено (так же по кинограмме), как при горении разбрызгивается горящая частица Al. Для объяснения этого явления Л.Г. Селектор обратил внимание на существование H_2 в этом

процессе горения. Он считал, что «выделяющийся при реакции водород способствует разрушению оксидной пленки, при этом расплавленный оксид Al разбрызгивается. В результате разрушающего действия H_2 скорость горения Al в среде водяного пара в 4—5 раз превосходит скорость горения в воздухе. Процесс разрушения оксидной пленки на поверхности горения периодически повторяется».

Картины вышеописанных процессов вроде бы сходны. Разница состоит в том, что в опытах Чернова из-за повышенного давления частица Al буквально взрывается, а у Селектора всего лишь разбрызгивается, т.е. речь идет о разной интенсивности процессов. Конечно, в опытах Селектора разбрызгивается не только оксид Al, как утверждает автор, но, по нашему мнению, и сам Al. Подтверждают это его же опыты, где установлено увеличение скорости сгорания Al в парах воды по сравнению с воздухом в 4—5 раз. Ведь и при сгорании на воздухе пленка оксида Al разрушается ничуть не хуже, так как коэффициент линейного расширения Al в 2 раза превосходит тот же показатель у Al_2O_3 . Кроме того, температура горения Al на воздухе выше чем в парах воды.

Влияние среды сказывается не только на процессе горения, но и на процессе воспламенения частицы. Так, при увеличении содержания и водорода, и кислорода (по сравнению со стехиометрией) на 20—30% время индукции воспламенения $\tau_{\text{и}}$ сокращается в 5—6 раз [66]. Что касается кислорода, то объяснение, что тепловой эффект реакции поверхностного окисления возрастает и приводит к сокращению $\tau_{\text{и}}$, вполне приемлемо, так как температура среды $T_{\text{г}}$ и температура воспламенения $T_{\text{в}}$ близки. Но вывод о том, что с увеличением содержания водорода в газе растет теплопроводность всей среды и это приводит к возрастанию теплового потока к частице и к изменению $\tau_{\text{и}}$, требует расчетной проверки.

Так, при $T = 2300$ К теплопроводность водяных паров $\lambda_{H_2O} = 0,28$ Вт/(м·К), а водорода $\lambda_{H_2} = 1,24$ Вт/(м·К) [19, 21]. При 30%-ном избытке водорода его мольная доля в смеси H_2O и $H_2X_{H_2} = 0,23$, а паров воды 0,77. По формуле Васильевой [19] для бинарной смеси газов находим $\lambda_{\Sigma} = 0,374$ Вт/(м·К). Значение λ связано с коэффициентом теплоотдачи известным соотношением через число Nu и характерный диаметр частицы d :

$$\alpha = Nu\lambda/d.$$

Имея в виду большую теплопроводность Al [400 Вт/(м·К)] и малый диаметр частицы (10^{-4} м), градиентом температуры по ее диаметру пренебрегаем, поэтому можно написать следующее уравнение нагрева частицы цилиндрической формы:

$$(\pi/4)d^2 l \rho C_p (dT/d\tau) = \alpha(T_r - T_q) \pi dl,$$

где d — диаметр частицы, м; l — длина, м; ρ — плотность, кг/м³; C_p — удельная теплоемкость частицы, кДж/(кг·К).

Проведя необходимые преобразования и интегрирование уравнения от начальной температуры частицы T_0 до температуры вспышки T_b , получим выражение для времени индукции воспламенения

$$\tau_{и} = \frac{\rho C_p d^2}{4Nu\lambda} \ln \frac{T_r - T_0}{T_r - T_b}. \quad (3.25)$$

Число Nu при анализируемом изменении состава смеси газов изменяется на 1,1%. Следовательно, если теплопроводность смеси газов (с добавлением 30% H₂ к парам воды) изменяется на 34%, то примерно также должно измениться и время индукции $\tau_{и}$, а не в 5—6 раз. Отсюда вытекает вывод о другой более интенсивной форме подвода тепла. Выше мы утверждали, что такой формой подвода тепла может быть диффузия водорода в металл.

Попробуем оценить для опытов В.А. Чернова [54] количество диффундирующего водорода в алюминиевую проволочку диаметром 0,1 мм при сжигании ее в атмосфере водяного пара при температуре 2500 К и давлении p . Для этого воспользуемся теорией тепломассообмена, изложенной в [19]. Расчет проводим для диаметра проволочки $d = 100$ мкм.

Формулу массообмена записываем следующим образом:

$$h_D d/D = 0,563 \sqrt[3]{v_{H_2}/D} \sqrt{Re}, \quad (3.26)$$

где h_D — коэффициент массообмена, см/с; D — коэффициент диффузии, см²/с;

Согласно справочным данным, кинематическая вязкость водорода при данной температуре и давлении $v_{H_2} = 3,4 \cdot 10^{-4}$ м²/с, кинематическая вязкость смеси водорода и водяных паров (при 30% H₂ и 70% H₂O) составляет $0,945 \cdot 10^{-4}$ м²/с. При известной скорости потока 25 м/с число $Re = 26,5$.

По [67] при высоте слоя металла $\Delta = 15$ мм и давлении водорода в среднем $p = 3,5$ мм рт. ст. получена зависимость для диффузии водорода в расплав Al при отсутствии оксидной пленки для случая холостой ванны:

$$D = 2,34 \exp[-1500/(RT)]. \quad (3.27)$$

Авторами последней работы получены результаты о влиянии толщины слоя металла на коэффициент диффузии, подтверждающий формулу Смиттелса [68], т.е. $D \approx 1/\Delta$.

Учитывая влияние оксидной пленки, давления (как было сделано выше), получим значение для коэффициента диффузии $D = 19554$ см²/с. Подставив соответствующие значения в формулу (3.26), получим значение коэффициента массообмена $h_D = 3,163 \cdot 10^5$ см/с. Тогда массовое количество водорода диффундирующее за 1 с через 1 см² поверхности можно выразить по формуле Э. Дальтона [19]

$$m_{1W} = \frac{h_D}{R_H T} (p_{1W} - p_{1S}), \quad (3.28)$$

где p_{1W} — парциальное давление водорода в окружающей среде с учетом реакции $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$; p_{1S} — парциальное давление водорода на поверхности частицы; R_H — газовая постоянная водорода.

Разность в скобках в среднем (при $p = 1,0$ МПа) составляет 0,3 МПа, поэтому подставив все известные значения в формулу (3.28), получим $m_{1W} = 8,95$ г/(см²·с) при плотности $\rho_{H_2} = 0,089$ кг/м³ [для сравнения, при 0,1 МПа диффузия водорода через объемные величины равна $q_{1W} = 1006$ см³/(мм²·с)].

Если учесть, что 1 мм длины проволоочки Ø100 мкм имеет площадь боковой поверхности $F = 0,314$ мм², массу 0,021 г, то простой пересчет дает растворимость водорода на 100 г Al $S = 1504$ дм³. При времени индукции взрыва 50 м (данные эксперимента) получим расчетное значение $S = 75,2$ дм³/100 г Al, что на 10% выше данных по номограмме рис. 3.18. Подобное несовпадение вполне приемлемо, показывая принципиальную возможность насыщения Al водородом до получения гидрида Al при повышенных давлениях и температурах. Растворимость водорода в Al, приведенная для этого эксперимента на рис. 3.18, получена по формуле (3.24) без учета

временного и масштабного фактора. Но для оценочных расчетов, в которых одним из главных факторов является диаметр (толщина), данная методика вполне приемлема, что и подтверждается результатами экспериментов [66].

Выводы

1. Экспериментально установлено, что создание постоянной длины зоны горения и смещения в газогенераторе, выполненное конструктивно с опорой горящего торца твердого топлива на неразрушаемую опору, приводит к увеличению скорости горения под опорой, а, следовательно, к увеличению удельной мощности и снижению габаритов ГГ.

2. Теоретически доказано, что увеличение скорости горения под опорой зависит от теплового разрушения прогреваемого слоя и напрямую связано с начальной прочностью заряда твердого топлива и ее изменении от температуры и что для подавления увеличения скорости горения под опорой необходимо применять охлаждаемые опоры. Автором разработана и предложена их конструкция.

3. Экспериментально установлено, что при переходе с магниевых топлив на алюминиевые увеличивается опасность взрывной работы газогенератора водорода, где окислителем служит вода. Исследованиями автора установлена причина взрывной работы газогенератора водорода (образование неустойчивых соединений $AlH-AlH_2$).

4. Для предотвращения взрывов расплава Al в парах воды необходимо осуществлять безопасные режимы его горения. Для выбора таких режимов автором разработаны и предложены номограммы.

5. Теоретически и экспериментально доказана жизнеспособность разработанной теории поведения алюминия при сгорании в парах воды, на основе которой могут быть созданы эффективные и безопасные образцы техники, перспективные вещества класса ЭАВ на основе алюминия.

Эксперименты по разработке энергетически активного водородонасыщенного алюминия

4.1. Гидриды алюминия и их свойства

Как было сказано выше, наиболее известным гидридом Al является AlH_3 , который из-за высокой химической активности и калорийности многие исследователи по горению металлизированных топлив пытались использовать в качестве ракетного топлива или хотя бы в виде добавки к ракетному топливу.

Тригидрид Al (AlH_3) — твердое вещество, но очень неустойчивое. Его температура разложения $T_p \geq 380 \div 440$ К. Температура разложения зависит от скорости нагрева [52]. Он энергично (с воспламенением) реагирует с кислородом, бурно разлагается водой и взаимодействует с очень многими органическими и неорганическими веществами [72]. Известны случаи, когда при малейшем встряхивании порошка тригидрида Al, находящегося в колбе, он мгновенно взрывался вместе с колбой. Вследствие нестабильности и высокой реакционной активности AlH_3 , физические свойства его изучены мало. А те сведения, которые сообщаются, весьма противоречивы. Так, в [72] плотность его $\rho = 1,5$ г/см³, в [69] $\rho = 2,2$ г/см³, что явно ошибочно, так как делается ссылка на [33], а это, как определено выше расчетом, составляет плотность раствора H_2 в Al при $S = 8,5$ см³/100 г Al. В [47] приводится плотность тригидрида Al равная 1,718 г/см³, что более правдоподобно, так как это плотность твердого вещества и она явно ниже предыдущей. Для последующих расчетов примем значение плотности равной 1,718 г/см³.

Согласно формуле AlH_3 , в гидриде содержится 90% Al, т.е. в 1 кг тригидрида Al содержится 900 г Al и при его плотности 2,7 г/см³ объем Al составляет $V_{\text{Al}} = 900/2,7 = 333$ см³. Если принять плотность AlH_3 равной 1,718 г/см³, удельный объем его составит соот-

ветственно 581см^3 и объем водорода, растворенного в кристаллической решетке Al $V_{\text{H}} = 581 - 333 = 248\text{ см}^3$. Теперь не составляет труда найти плотность водорода, заключенного в кристаллической решетке Al [135]:

$$\rho = m_{\text{H}}/V_{\text{H}} = 0,1/248 \cdot 10^{-6} = 400\text{ кг/м}^3.$$

Как было выяснено выше, водород в кристаллической решетке находится в виде атомарного газа, поэтому, применяя обычное уравнение Клапейрона, находим условное давление, под которым он там находится при 373 К:

$$p_{\text{H}} = \rho RT = 400 \cdot 848 \cdot 373 = 126 \cdot 10^6\text{ кгс/м}^2 = 1,26 \cdot 10^4\text{ кгс/см}^2.$$

В этом случае скорость разлета частиц распада тригидрида Al подсчитываем по известной формуле

$$c = \sqrt{\frac{RT}{M} \frac{2k}{k-1} \left[1 - (p_1/p_{\text{H}})^{\frac{k-1}{k}} \right]} = 3891\text{ м/с}, \quad (4.1)$$

где p_1 — давление окружающей среды, в данном случае принято равным 1 кгс/см^2 .

Фактически здесь расчетом показан случай неустойчивости не только AlH и AlH₂, но и тригидрида Al. Аналогично можно рассчитать скорость разлета частиц при взрыве моногидрида Al(AlH), взяв исходные данные из экспериментов В.А. Чернова. Если в предыдущем расчете мы рассматривали твердое вещество, то здесь перед взрывом рассматриваем жидкий Al, который насыщен водородом до концентрации AlH. Температура горячей капли Al в этом случае не ниже температуры плавления его оксида, т.е. 2320 К. Давление водорода подсчитываем по вышеприведенной схеме. В AlH по массе содержится 96,4% Al и 3,6% H. Выше для расчета был взят 1 мм проволоки Al диаметром 0,1мм соответственно массой 0,021г. Если определенная расчетная растворимость водорода (близкая к экспериментальной) равна $50\text{ дм}^3/100\text{ г Al}$, то в 0,021 г содержится водорода $10,5\text{ см}^3$. Зная массовую пропорцию водорода и Al, можно найти массу водорода, она будет равна 0,000784 г. Зная массу и объем, находим плотность водорода $74,7\text{кг/м}^3$. Используя, как и выше, уравнение Клапейрона — Менделеева, определяем для данной температуры давление перед взрывом проволоки. Расчет-

ное значение его перед взрывом 14690 кгс/см^2 . Используя формулу (4.1), для данной температуры горения 2320 К и заданного давления окружающей среды 10 атм рассчитываем скорость разлета продуктов сгорания AlH : $c = 9545 \text{ м/с}$, что значительно превосходит скорость разлета продуктов сгорания тротила (6700 м/с). Если учесть к тому же, что время жизни AlH доли микросекунд, то, распадаясь, он выделяет энергию, не только затраченную на его образование, но и на рекомбинацию атомов водорода в молекулы, не говоря уже и об энергии присоединения электрона к протону. Это значит, что температура должна явно превосходить температуру горения, о чем свидетельствует эффект атомно-водородной горелки. Следовательно, скорость разлета распадающихся частиц AlH будет явно выше рассчитанной, так как для расчета мы брали температуру горения, а при взрыве температура выше температуры горения за счет энергии рекомбинации и присоединения электрона.

Согласно расчетам (см. рис. 3.3) растворимость водорода $75,2 \text{ дм}^3/100 \text{ г Al}$ ближе к образованию дигидрида AlH_2 . В этом случае массовая доля водорода составляет $6,9\%$, а Al — $93,1\%$ (табл. 4.1).

Сопоставим полученные нами данные с приводимыми в литературе по условиям получения гидридов Al . В [72] сообщается о возможности получения AlH_3 прямым синтезом из элементов при 623 К и $p = 140 \div 350 \text{ МПа}$, однако экспериментальных данных, подтверждающих эту возможность не приводится.

В [73] приводятся другие параметры p и T для получения AlH_3 , рассчитанные теоретически по термодинамическим данным: $p_{\text{H}} = 2,8 \cdot 10^7 \text{ Па}$ при $T = 77 \text{ К}$ или $p = 5,7 \cdot 10^7 \text{ Па}$ при $T = 293 \text{ К}$. Осуществить получение AlH_3 также не удалось. Вероятно, причины неудач состояли в том, что все исследователи пытались произвести его при весьма низких температурах, надеясь получить AlH_3 в устойчивой фазе.

В литературе есть все-таки экспериментальная работа [74], где приводятся данные о синтезе AlH_3 из Al и водорода при $p = 2800 \text{ МПа}$ и $T = 673 \text{ К}$. Поставленные опыты были очень специфическими, так как в качестве начального материала был использован тригидрид Al , который сначала разложили при 623 К в течение 2 ч в свободной от кислорода атмосфере (на водород и Al), а затем, повышая давление до 2400 МПа и температуру до 673 К , выдерживали в тече-

ние 2,5 ч. В этом случае концентрация водорода в образце соответствует отношению $H/Al = 0,2$. Полнейшая конверсия Al в гидрид наблюдалась при 2800 МПа и 673 К при сохранении этих параметров в течение 3,5 ч и последующей выдержке при 473 К в течение 16 ч.

Результаты расчета для всех трех случаев приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Энергетические характеристики гидридов Al при взрывчатом разложении

Гидрид	Массовая доля g_{Al} , %	Массовая доля g_H , %	T , К	ρ , кг/м ³	p , МПа	c , м/с
AlH_3	90	10	373	1718	1260	3891
AlH_2	93,1	6,9	2320	98,5	1938	9318
AlH	96,4	3,6	2320	74,7	1469	9545

В этом случае концентрация водорода соответствует отношению $H/Al = 2,7$.

Здесь выявлено, по нашему мнению, то обстоятельство, что повышение давления всего на 16% увеличило поглощение водорода при одной и той же температуре с 0,2 Н до 2,7 Н, т.е. в 13,5 раз, что свидетельствует о явном нарушении общепринятого закона Сиверта, где растворимость пропорциональна корню квадратному из давления [см. формулу (3.24)].

Вместо объяснения этого несоответствия авторы приводят испытания с использованием алюминиевой фольги, которая никогда не подвергалась воздействию водорода, использовалась как вторичный образец в том же самом эксперименте, где не было перехода в гидрид, но было насыщение до уровня $H/Al = 0,05$. Если перевести на размерность, которая применяется обычно металлургии и в данной работе, то это составит 2,07 дм³/100 г Al, что, по нашему мнению, является тоже завышенным значением. Так, в цитируемой работе [47] при 600 К растворимость водорода в Al составляет 0,00044 см³/100 г Al и даже с учетом высокого давления составит всего 0,074 см³/100г Al. С другой стороны, ее можно было бы рассчитать теоретически по вышеприведенной методике, где коэффициент диффузии водорода в металл существенно зависит от толщины образца, но толщина фольги авторами не приводится.

Теплота образования AlH_3 , полученная авторами, составила 7,214 ккал/моль. Они тут же признают, что это значение ниже ранее ими измеренного калориметром примерно на 4 ккал/моль. Теплота образования AlH_3 по всем источникам, где она упоминается [52, 62, 72], везде одинакова и составляет 11,4 кДж/моль, т.е. к данным, приведенным в [74], следует относиться с осторожностью.

Про моногидрид алюминия (AlH) известно еще меньше. Так, в [52] он рассматривается только как газообразное соединение. В [62] сообщается, что в виде твердого раствора AlH вообще не существует и теплота образования его по зарубежным источникам равна 47 кДж/моль, а по другим — 90 кДж/моль, т.е. эта реакция его образования экзотермическая и идет со значительным выделением тепла. По фундаментальному справочнику [52] теплота образования равна 459 кДж/моль, т.е. реакция его образования эндотермическая. Отечественные источники заслуживают большего доверия, их данные совпадают с общепринятым мнением и с нашим анализом и подтверждают, что AlH получается растворением водорода в Al , а растворение водорода в Al — процесс эндотермический.

Анализируя вышеприведенные эксперименты, становится ясно, что растворение водорода в Al приводит сначала к образованию AlH , а затем при дальнейшем растворении частично — к AlH_2 и AlH_3 .

4.2. Эксперименты по насыщению алюминия и его сплавов водородом

Автором в подтверждение его синтезированной модели насыщения Al водородом в институте им. А.А. Бочвара (в 1990 г.) и затем в ВИЛС (1991 г.) было проведено несколько испытаний по изучению этого явления при повышенных давлениях и температуре.

В термокамере объемом 1 дм³ нагревалась капсула в виде трубки наружным диаметром 16 мм из стали 12Х18Н10Т толщиной стенки 1,5—2,0 мм. Внутри трубки помещался образец из Al чистоты 0,99. В трубку заливалась дистиллированная вода в количестве 100 и 7 мл. Трубка герметизировалась сваркой, в ней измерялось давление, а снаружи на ее стенке — температура. При нагревании вода испарялась и создавала давление внутри трубки. Планировалось,

что при температуре выше температуры плавления Al, т.е. 660 °С, начнется усиленная реакция окисления поверхностных слоев Al, выделение водорода и поглощение его под давлением внутренними слоями Al. Всего было проведено четыре испытания.

1-е испытание — наладка аппаратуры, подбор количества воды, выяснение скорости нагрева.

2-е испытание. Объем воды 100 мл, масса образца Al 0,741 г толщиной 0,5 мм. Нагрев шел 5 ч 22 мин. При этом была достигнута температура пара внутри капсулы 600 °С и давление 49 атм. По результату разборки после испытания обнаружено: капсулу разорвало, образец, как и следовало ожидать при зафиксированной температуре, не расплавился. Поверхность образца стала серой и очень пористой. Диаметр пор, как и их глубина, примерно 0,5 мм. В порах при увеличении замечены светлые блестящие чистого Al диаметром примерно 100 мкм. От образца отделились два небольших неровных куска. Сам образец неровный и с одного края сильно утоненный до 0,15 мм. С другого края половина поверхности образца вздулась до толщины 3,6 мм и здесь на поверхности, как и в порах, видны микрочастицы чистого Al. Во время опыта слышен удар. Блестки чистого Al можно расценивать как распад AlH на водород и Al. Также обнаружен внутри капсулы черный налет, такой же налет в складках образца Al, где он вздулся. Черный налет по цвету квалифицирован как гидрид железа.

3-е испытание. Образец Al толщиной 1,4 мм. Длина пластины Al 40 мм и ширина 12,2 мм, масса 1,716 г. В опыте взяли трубку толщиной 2 мм того же диаметра и длины, но количество воды уменьшили до 7 мл. После герметизации в автоклав подали водород при 25 атм для предотвращения разрыва трубки. Испытание началось в 11-00 ч, до 14-30 осуществлялся нагрев до температуры 760 °С, давление в капсуле при этом достигло 88 атм. После этого нагрев прекратили и капсулу вместе с печью охлаждали до 9-00 следующего дня. Остаточное давление в ней было 21 атм. Длина образца уменьшилась на 3 мм, а ширина на 1,2 мм. На половине длины образца толщина увеличилась до 7,5 мм, на остальной длине толщина 0,4—0,5 мм. Тонкая часть на просвет перфорирована и выглядела в виде мелкой сетки. Вздутая часть имела матовую поверхность, выпотевания Al не было. Масса практически не изменилась. В месте вздутия сечение выглядело в виде эллипса с полуосями 4 и 3,75 мм.

По формуле эллипса $S = \pi ab$ площадь сечения составляла $47,1 \text{ мм}^2$, а начальное сечение по большой оси эллипса — $8 \times 1,4 = 11,2 \text{ мм}^2$, т.е. в среднем произошло увеличение сечения в 4,2 раза. Вполне обоснованно будем считать, что и объем в этом месте увеличился в 4,2 раза, а плотность соответственно уменьшилась во столько же раз. В [33], где плотность слитка понизилась в 1,23 раза, растворимость водорода в слитке $S = 8,0 \text{ см}^3/100 \text{ г Al}$. В нашем случае соответственно $S = 27,3 \text{ см}^3/100 \text{ г Al}$.

4-е испытание. Масса образца 1,5 г; размер $51,7 \times 18,6 \times 0,7 \text{ мм}$, т.е. при той же массе толщина была уменьшена в 2 раза. Количество дистиллированной воды — 7 мл. Результат — взрыв и разрушение термокамеры.

Испытания были продолжены летом 1991 г. в ВИЛС. В.П. Митин — один из инициаторов изучения причин взрывов Al (начальник экспериментального отдела) — предоставил для испытаний вышеупомянутую установку УВ-1, предназначенную для работы с расплавом Al массой до 1 кг. Силу взрыва на ней до наших работ оценивали по степени деформации стенок камеры.

В камере устанавливалась индукционная печь, внутри индуктора которой располагался тигель с 80 г Al. После нагрева Al до 850°C в дне тигля открывалась заглушка и расплав Al выливался в стальной цилиндр (в виде стакана) с толщиной стенки 12 мм, внутренним диаметром 50 мм и высотой 120 мм. На дно цилиндра наливалось стехиометрическое количество воды для полного окисления Al, т.е. тоже 80 г. Для усиления эффекта взрыва диаметр сливного отверстия совпадал с внутренним диаметром цилиндра, чтобы расплав не растекался у дна в виде «гриба», а закупоривал в виде пробки объем воды у дна цилиндра.

Результаты испытания представлены на рис. 4.1—4.6. По шумовому эффекту был очень сильный взрыв. Почти полностью разрушено бронестекло с правой и с левой сторон камеры (рис. 4.1, 4.2). Разрушена индукционная печь (рис. 4.4). Бронированная дверь была сорвана с двух закручивающихся запоров (рис. 4.2). Вышибанная крыша камеры, была полностью оторвана и деформирована (рис. 4.3), а вытяжная труба, прикрепленная к крыше, смяла и растыковала верхнюю трубу (рис. 4.5). Осколки бронестекла отброшены на расстояние 6 м (рис. 4.6.). Стальной цилиндр, в который выливался расплав Al, не найден.

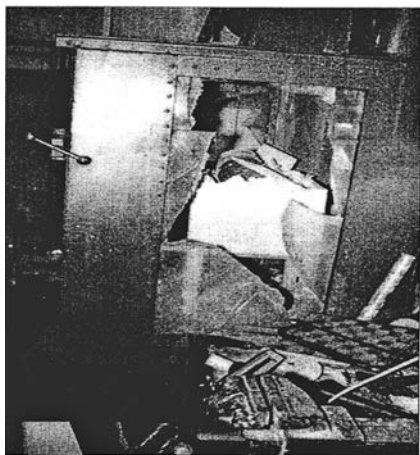


Рис. 4.1. Разрушение 40-миллиметрового бронестекла



Рис. 4.2. Металлическая бронедверь сорвана с мощных запоров

После испытаний в испытательном боксе найдены капли Al с различной степенью насыщения водородом, которые приведены на рис. 4.7 и рис. 4.8. После этих стадий наступает взрыв — мелкодисперсный Al и его оксид размером 1—5 мкм [134]. По результатам измерений следов разрушения бронекмеры суммарная площадь разрушения оргстекла составила примерно 0,48 м². Зная ударную прочность

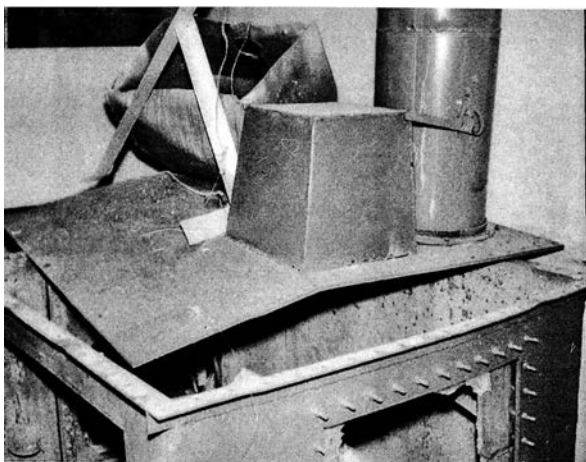


Рис. 4.3. Крыша бокса сорвана со всех болтов

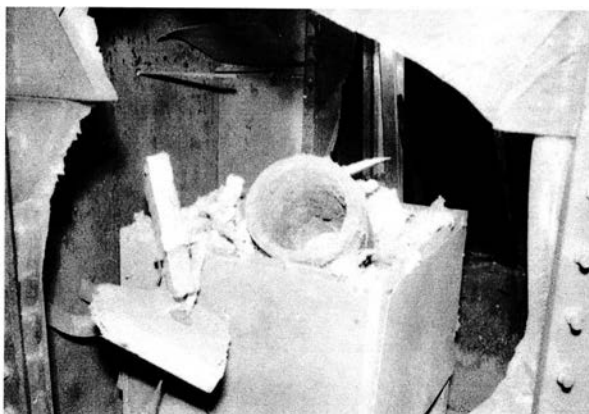


Рис. 4.4. Индукционная печь полностью разрушена



Рис. 4.5. Деформация
вытяжной трубы

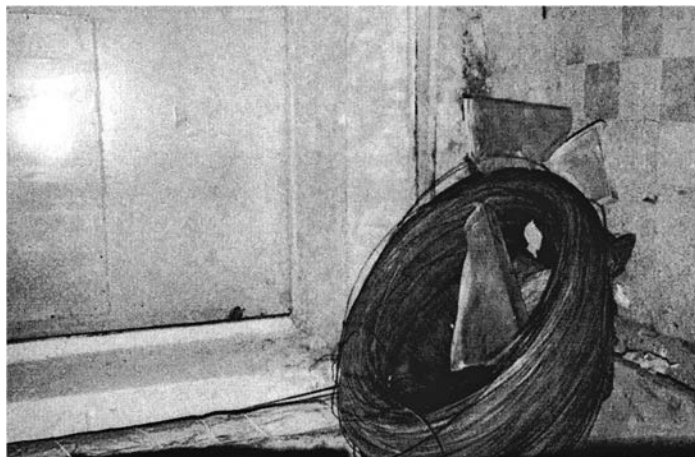


Рис. 4.6. Осколки бронестекла отброшены на расстояние 6 м

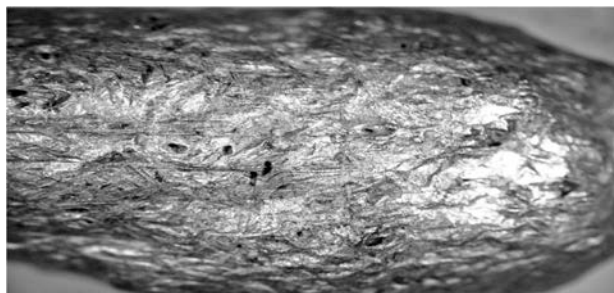


Рис. 4.7. Первая стадия насыщения расплавленной алюминиевой капли водородом. Видны мелкие поры выхода водорода из капли

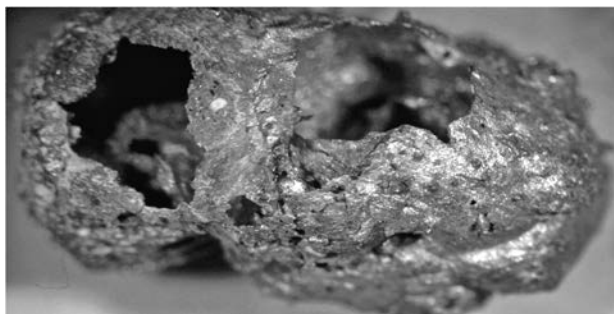


Рис. 4.8. Вторая стадия насыщения расплавленной алюминиевой капли водородом. Остается практически одна оболочка

оргстекла $a = 35$ кДж/м², находим работу разрушения оргстекла $A = aS = 16,8$ кДж. При отрыве крыши было разорвано 80 болтов М8, т.е. диаметр по резьбе 6 мм, и общее сечение разрушения составило 22,6 см². Если прочность металла болтов составляет $\sigma_{вр} = 45$ кгс/мм², то усилие разрушения болтов $N = 10\,1700$ кгс. Перемещение крыши при этом было примерно 0,1 м, т.е. работа перемещения — 10 170 кг·м или примерно 100 кДж. Если подсчитать по формулам (3.16)—(3.20) энергию по отбрасыванию кусков оргстекла на расстояние 6 м с высоты 1,5 м (рис. 4.6), то это значение составит 4 кДж. Значительная энергия идет на диспергирование расплава Al. Согласно экспериментальным данным [38], размер частиц после взрыва составляет от 1 до 5 мкм. Так как распределение частиц по размерам не указано, примем его линейным, т.е. средний размер 3 мкм. Тогда для 80 г общая поверхность таких частиц будет примерно 70 м². В [57] для расплава Al в диапазоне температур

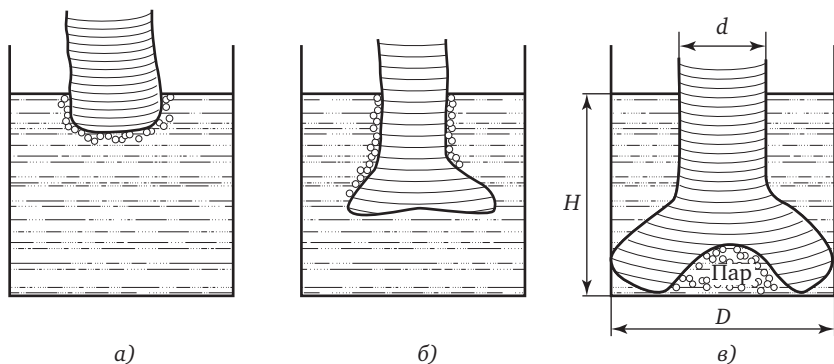


Рис. 4.9. Стадии захвата воды у дна изложницы:

а — вхождение расплавленной струи Al в воду; *б* — гидродинамическое сопротивление воды формирует расширенную переднюю часть струи расплава Al при её дальнейшем движении в воде ко дну изложницы; *в* — захват воды у дна изложницы и обращение её в пар

700—800 °С приводится значение поверхностного натяжения Al $\alpha = 520$ дин/см = $5,2 \cdot 10^4$ дин/м. Тогда, чтобы возникла начальная поверхность расплава Al на площади 70 м², потребуется энергия 3640 кДж. Суммирование всей учтенной энергии составит 3760 кДж. Сравнения энергию при взрыве генератора и рассчитывая ее на 80 г, получим 4350 кДж, т.е. несколько большую, чем на при микро-взрывах, так как теплотери при небольших количествах Al естественно выше.

При изучении причин взрывов в ВИЛС при помощи рентгеновской скоростной киносъемки было установлено, что вода захватывается у дна изложницы, наполненной водой, расплавом Al в виде «перевернутой вниз шляпки гриба» (рис. 4.9) и превращается в пар. В металлургической промышленности температура расплава в 2 раза ниже, чем в камере сгорания рассматриваемого генератора. Поэтому, чтобы растворить хотя бы в поверхностном слое водорода до уровня AlH₃, необходимы давления в тысячи атмосфер. Эти давления возникают в момент сцепления расплава с дном изложницы. Если такого сцепления нет, то, как показывает эксперимент, взрыва не происходит.

В момент сцепления расплава с дном изложницы (при определенном соотношении сечения струи расплава металла к сечению изложницы и толщине слоя воды) происходит захват придонного слоя воды по рис. 4.9. По мнению специалистов ВИЛС, взрыв про-

исходит из-за взрыва «паровой бомбы», образовавшейся между расплавом и дном изложницы.

Оценим энергетически эту гипотезу. По геометрии объем этой паровой бомбы составляет примерно $1,5 \text{ дм}^3$, а по тепловому балансу — $1,43 \text{ дм}^3$. Если принять мгновенное обращение в пар этого количества воды при 933 К (охлаждение в среднем при 190 К), то можно достигнуть давления около 4700 атм и соответственно при этом работа расширения составит 2680 кДж. Это в 20 раз меньше, чем идёт на дробление расплава Al от 1 до 5 мкм [75], а это всего лишь небольшая часть общей энергии взрыва. Для подтверждения бризантного, а не парового взрыва обратимся к экспериментам И.Е. Горшкова [34]. При сухой изложнице с расплавом Al ничего не происходит, при влажной изложнице действительно происходит паровой взрыв — расплав с шипением выбрасывается из изложницы, но, когда в изложницу наливают специально воду, то изложница разлетается на куски, как при бризантном взрыве. В камере сгорания газогенератора никакой жидкой воды нет, а взрыв происходит просто в перегретом паре, так же, как и в опытах В.А. Чернова [54, 66].

Подобный же эксперимент, только в меньшем масштабе, через несколько лет провели Ю.В. Фролов и Б.Е. Никольский [93]. Расплав Al они получали из состава ТН (с содержанием Al примерно 70%) и порошка алюминия АСД-1, расплавляемого этим составом. Экспериментальная установка представляла из себя камеру соплом вверх. Нижняя часть камеры заполнялась водой, в которую выливался расплав Al. Шашка из состава ТН крепилась внутри камеры при помощи кольца и шайбы.

При взрыве сильно деформировалось кольцо и шайба, а в камере не оставалось ни воды, ни заряда. При паровом взрыве заряд был бы выброшен из камеры.

Как и в металлургической промышленности, чтобы предотвратить взрыв, авторы экспериментов дробили струю расплава Al. В металлургии струю разбивали решеткой, нарушая ее целостность, и взрыва не происходило, здесь — введением в состав расплава 10—15% TiH_2 . Разложение гидрида титана вызывает разьединение агломерата Al, о чем говорят пористые капли после испытания $\varnothing 5\text{—}30 \text{ мм}$. Вероятно поэтому, т.е. из-за отсутствия расплава Al и его насыщения водородом, А.А. Шидловскому не удалось совершить взрыв порошка Al, смоченного по стехиометрии с водой [13].

Очень интересна попытка насыщения не Al, а сходного с ним в этом отношении Pd, водородом при помощи электролиза.

В 1989 г. появилось сообщение американского и английского электрохимиков Стенли Понса и Мартина Флейшмана [144,145] о том, что им удалось создать условия для проведения термоядерной реакции при комнатной температуре (так называемый «холодный термояд»). Но более осмотрительные физики, в их числе и наши соотечественники В. Смилга и А. Смолин [56], попытались оценить вероятность ядерной реакции при комнатной температуре. Из их расчетов следовало, что вероятность возникновения холодной термоядерной реакции составляет одно событие на 10^{-70} атомов дейтерия в секунду — исчезающе малая вероятность, иными словами такое событие, как «холодный термояд», практически невозможно.

Но, по нашему мнению, главное обстоятельство в этих опытах, на что совершенно никто не обратил внимание, кроме Флейшмана и Понса, — это избыточное в 4—5 раз выделение тепла по сравнению с подведенным, сопровождаемое в последнем опыте непонятным взрывом. Авторы этих опытов данные явления отнесли к обстоятельствам холодного термояда.

Сам опыт был предельно прост. Проводился электролиз подсолёной тяжелой воды. При этом на катоде по всем законам электрохимии выделялся водород. Катод был выполнен из Pd, который обладает таким замечательным свойством, что даже при комнатной температуре интенсивно поглощает H_2 , причем при вхождении в кристаллическую решетку Pd водород расщепляется не только до атомарного состояния, но до состояния протона, на что и рассчитывали Флейшман и Понс. Чем сильнее насыщение металла протонами, тем больше вероятность ядерной реакции, считали они. Но не учли одного, что на пути ожидаемого сближения протонов образуются неустойчивые гидриды палладия — они-то и взрываются, не давая осуществить термояд.

Катод из Pd испытатели варьировали то в виде стержня диаметром 0,4 см и длиной 10 см, то в виде пластины 8×8 см и толщиной 2 мм, то в виде кубика. Но вышеупомянутый взрыв произошел лишь на кубике с гранью 1 см. Плотность тока была 125 мА/см^2 и напряжение на ячейке 1,54 В. При этом вытяжной шкаф, где проводился опыт, был разрушен вместе с электролизной ячейкой, существенная часть катода расплавилась (точка плавления Pd равна $+1554^\circ\text{C}$), часть его

испарилась. С нашей стороны, здесь уместно добавить, что теплота плавления Pd 17 кДж/моль, а теплота испарения 353 кДж/моль при удельной теплоемкости $C_p = 25,9$ Дж/(моль · °C) и температуре испарения 2940 °C. Моль Pd равен 106,4 г, если масса кубика Pd 12 г, то масса его в молях составляет 0,11. Если предположить, что половина расплавилась и испарилась (как утверждают авторы — существенная часть), то на это было затрачено по нашим расчетам примерно 22 кДж. Теплота образования оксида палладия 85 кДж/моль, т.е. если бы половина кубика сгорела в кислороде, то при этом выделилось бы тепла всего 4,5 кДж, т.е. примерно в 5 раз меньше, чем было получено при наших расчетах. Можно сделать вывод — какая бы часть кубика не испарилась, это соотношение будет справедливым. Авторы этот расчет не сделали, но они экспериментально установили на основании своих не взрывных опытов: первое — наличие «избытка выработки энтальпии, заметно зависимого от прикладываемой плотности тока и пропорционального объему электродов, т.е. феномену вместимости палладиевого электрода; второе — выработка тепла может превышать 10 Вт/см³ палладиевого электрода. Это подтверждается в течение всего экспериментального времени — 120 ч, в течение которого выделилось больше, чем 4 МДж/см³ электродного объема». И тут же авторы восклицают: «Невероятно, что это могло быть благодаря чему-то другому, нежели ядерному процессу» [55].

В чем же причина взрывного эксперимента? Не только в плотности тока, но и в размерах электрода. Ни стержни размером 0,4×10 см, ни пластина толщиной 2 мм и 10×10 см не взрывались, а вот куб 1×1×1 см взорвался.

Чтобы разобраться, что же является причиной взрыва, вспомним, что материал катода — палладий. Известным фактом является его насыщение водородом при электролизе воды [92], причем не просто водородом, а ионами водорода, т.е. протонным газом.

В.П. Смилга и А. Смолин [56] предположили, что описанные явления сводятся к «неравновесным процессам в гидридах металлов», на чем к сожалению и окончили свою статью, никак не комментируя и даже не упоминая заинтересовавших нас ни тепловых эффектов, ни взрывов, к которым по нашему мнению, «физика неравновесных процессов в гидридах металлов» может иметь самое прямое отношение. В работе [44,124,134] автор изучал взрывы расплава Al

в воде и относительные эффекты по энергетике были не хуже, чем у палладия.

Но опыты Флейшмана и Понса настолько взбудоражили научную общественность, что даже по прошествии почти четверти века до сих пор находятся поклонники холодного термояда, которые, правда, переименовали его в холодную трансмутацию ядер, ссылаясь на тот факт, что могут же растения в молекуле воды превращать кислород в углерод. Да, но пока недоступна технология, как из травы делать молоко, не прибегая к помощи коров. Может в будущем этой технологией мы и овладеем, но это явно не холодный термояд. И даже опыты итальянца Росси на эту тему с водородом и порошком никеля — это всего лишь из физики неустойчивых гидридов. И, видимо, правы были Смилга и Смолин, что «холодный термояд» таким способом получить нельзя. Свою статью они закончили следующей фразой: «Но если «эффектик» и есть (имеется в виду тепловой эффект — *автор*), рассчитывать на чудо не стоит. В лучшем случае — это любопытная новая главка из физики неравновесных процессов в гидридах металлов» [56]. Здесь можно полностью согласиться со Смилгой и Смолиным, так как мной почти за три года до опубликования вышеупомянутой статьи Флейшмана и Понса и отклика на нее Смолина и Смилги было установлено ранее неизвестное свойство образования взрывчатых гидридов на основе металлов (например, Al), эндотермически поглощающих водород (и образующих, по принятому мнению, раствор водорода в металле, но не гидрид), при взаимодействии металла с парами воды при давлении свыше 10 атм и температуре больше 2300 К, когда образующийся оксид металла способствует усиленному насыщению металла водородом, выделяющимся при реакции окисления металла водой, и степень насыщения металла водородом доходит до уровня образования неустойчивых газообразных гидридов, время жизни которых сравнимо со временем взрывных процессов [44, 75] (Заявка на открытие №1287 от 16.06.1986).

Опыты Флейшмана и Понса подтверждают подобный процесс в случае насыщения Pd водородом в процессе электролиза и обычной воды. В монографии М.П. Славинского [57] высказывается мнение «о возможности образования гидрида Al». Так, еще в 1889 г. было высказано предположение, что это соединение образуется при электролизе дистиллированной воды между алюминиевыми электрода-

ми, причем водородистый Al, образующийся на катоде, немедленно разлагается водой.

Через 100 лет выяснилось, что водородистый Al разлагается немедленно и без воды. Существование гидрида AlH впоследствии подтверждено спектроскопическим анализом, при этом также определена энергия связи этого гидрида. Изучением причины падения с течением времени напряжения гальванического элемента, составленного из угольного и алюминиевого электродов в растворе KOH, установлено также, что причина падения обусловлена образованием пленки гидрида Al, располагающейся между пленкой оксида и металлом [58,59].

Автор сделал экспериментальную попытку с помощью электролиза осуществить насыщение водородом некоторых сплавов и металлов в обычной воде [131, 132].

Целью исследования ставилась возможность получения водорода из воды на различных сплавах без активизации их химическим способом. Существует большое количество работ, в которых экспериментально показано, что при получении сплавов Al с In, Ga, Hg и другими редкоземельными активными металлами прочная оксидная пленка Al разрушается в воде и идет основная реакция: $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$, при которой выделяется водород. Но в данном исследовании необходимо было экспериментально выявить известные пассивные сплавы, способные при электролизе насыщаться водородом.

Для опытов использовалась электролизная ячейка, где катодом служили различные металлы. Для сравнения в опытах использовались протекторные сплавы на основе Al. Их специально разработали для катодной защиты морских судов от коррозии [89]. Самый распространенный из них сплав АП с содержанием Zn 4—6%, Ti, Zr, Tl до 0,1% в сумме, Fe 0,1%, Cu 0,01% и Si 0,1%, остальное Al. За 1 мес пластина такого сплава теряет в морской воде примерно 1 мм своей толщины, что соответствует значению $q = 0,077 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ при условии полного теоретически возможного выделения водорода. Даже такое мизерное выделение водорода осуществляется при постоянном движении в морской воде, т.е. с учетом гидроэрозийного эффекта, который помогает удалению с реакционной поверхности прореагировавшего материала и подготовке свежих слоев к реакции. При извлечении подобных образцов из пресной воды они

обычно пассивируются (при повторном помещении их в пресную воду реакция выделения водорода не идет). Поэтому при использовании подобных сплавов для получения водорода, тем более в пресной воде, возникают проблемы с удалением пассивных оксидов, мешающих реакции сплава с пресной водой.

Основным разработчиком подобных сплавов является Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиево-магниевого и электродной промышленности ВАМИ (исп. Б.П. Нечаев), который предоставил ряд сплавов и с повышенной газопроизводительностью для испытания их в обычной воде. У этих сплавов помимо Zn, усиливающего коррозию Al, имелись в небольших количествах добавки Ga, In, Sn, Mg.

Для изучения процесса выделения водорода в основном использовались образцы в виде «сигары» $\varnothing 17,7$ и длиной 135 мм с эффективной площадью реакционной поверхности $S = 76 \text{ см}^2$ и в виде цилиндра $\varnothing 16$ мм, длиной 25 мм и $S = 16,5 \text{ см}^2$, начальная температура воды всегда 17°C .

Газопроизводительность, л/(м²·мин), подсчитывалась по формуле

$$q = V/(tS),$$

где V — объем выделившегося водорода, мл или л; t — время выделения водорода, мин; S — реакционная площадь поверхности образца, см².

Опыты проводились в емкости из прозрачного оргстекла с внутренними размерами 137×137×90 мм в обычной водопроводной воде. Исследуемый образец служил катодом и располагался в случае «сигары» вертикально, когда происходило измерение газопроизводительности, или горизонтально, когда исследовалась равномерность выделения водорода по длине образца. Электролиз осуществлялся непосредственно от источника постоянного тока $U = 30 \text{ В}$ или от сети переменного тока 220 В через диод Д245, в результате чего на расстоянии между электродами 40 мм получили $U_{\text{эф}} = 110 \text{ В}$ и ток $I = 200 \div 300 \text{ мА}$ в зависимости от размеров исследуемого образца.

Газопроизводительность измерялась методом вытеснения воды из мерного цилиндра объемом 200 мл и с ценой деления шкалы 0,5 мл. Схема установки представлена на рис. 4.10.

В опытах также подсчитывалась плотность тока, мА/см²: $i = I/S$.

Измерение температуры воды осуществлялось водным термоме-

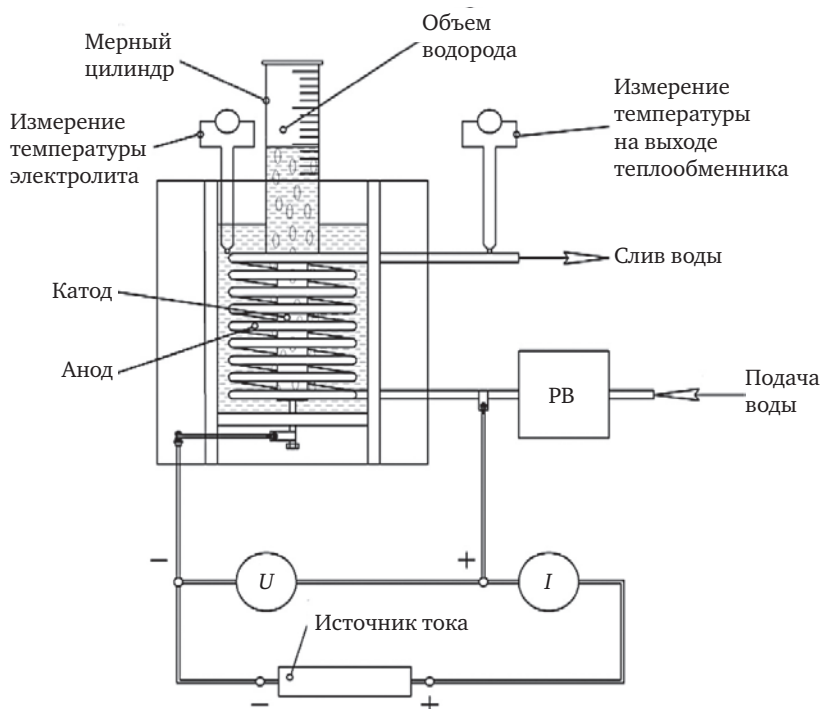


Рис. 4.10. Схема установки для электролиза воды с различными катодами

тром с точностью 1°C . В опытах использовались сплавы: Д16, АД1м, АП, №90 (ВАМИ), АМГ-6, сталь 20 и др.

Результаты экспериментов приведены в табл. 4.2 и показаны на рис. 4.11 и 4.12. Из представленных экспериментальных результатов наиболее интересны опыты, когда выделение водорода можно осуществлять в обычной воде, используя инертный сплав Д16, активируя его электрическим током, например в течение 20 мин с плотностью тока всего 4 мА/см^2 при напряжении 110 В. После этого процесс выделения водорода идет непрерывно в течение нескольких суток. Активация в течение более короткого промежутка времени приводит к процессу выделения водорода с постепенным ослаблением. Как показали опыты, другие исследуемые материалы при исследуемых параметрах электролиза активации почти не поддавались, т.е. при снятии напряжения выделение водорода тут же прекращалось, или было незначительным.

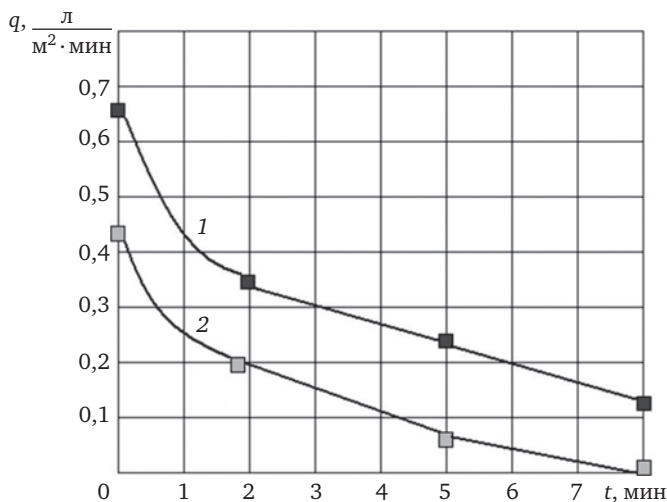


Рис. 4.11. Изменение избыточной газопродуктивности, полученной электролизной активацией, по времени:
1 — сплав Д16; 2 — сплав ВАМИ Al+Ga+In+Sn

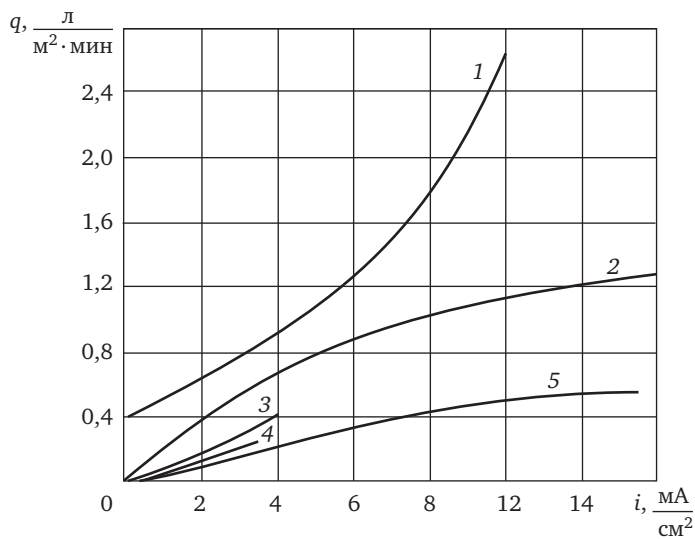


Рис. 4.12. Зависимость газопродуктивности от плотности тока для различных образцов:
1 — сплав ВАМИ Al+Ga+In+Sn; 2 — Al+Zn; 3 — Д16;
4 — Al+Mg; 5 — чистый Al марки АД1М

В [91] авторы изучали подобные эффекты на специально технологически подготовленном образце Al марки АД1-м, где получена газопроизводительность по водороду 0,005 мл/(см²·мин) при плотности тока 4 мА/см². При такой же плотности тока в наших опытах на сплаве Д16 было получено 0,066 мл/(см²·мин), т.е. в 13 раз выше. Этот сплав отличается от исследованных в этой работе материалов тем, что содержит два основных элемента — Al и Cu, образующих при определенных условиях неустойчивые гидриды. Этим условиям, т.е. наличию воды и подводу энергии извне, и соответствует в данном случае процесс электролиза воды с катодом из Д16. Сплав Д16, имеющий в своем составе Al и Cu, кроме того, образует микрoгальваноэлементы, также способствующие этому процессу.

Какая связь между Pd и Al? Дело в том, что ни Pd, ни Al при прямом соединении их с водородом не дают устойчивых гидридов при обычных условиях. Это относится также и к железу, меди, олову, никелю и другим металлам, которые, как принято считать, гидридов не образуют, а образуют лишь твердые растворы водорода в металле. Вопрос в том, много ли может раствориться водорода в таком металле? Например, если растворение эндотермическое, т.е. идет с поглощением тепла, и как правило, чем выше давление (при электролизе — чем выше плотность тока), тем больше водорода растворяется в металле.

Естественно при этом предположить, что накачать металл водородом можно так, что он лопнет, т.е. взорвется, как взорвется любой сосуд, рассчитанный на определенное давление. Причем металл, накаченный водородом, взорвется уже на стадии образования неустойчивых гидридов, не достигнув стадии сближения протона с ядрами атомов металла.

При меньших плотностях тока, чем при взрыве у Флейшмана и Понса, происходило растрескивание электродов (на что обратили внимание и авторы [92]) из-за внутренних напряжений, возникающих при проникновении протонов в решетку металла.

Представим, что скорость диффузии водорода в металл меньше скорости растрескивания. При этом будет как бы послойное растрескивание, что мы и наблюдали в опытах с «сигарой» из Д16 — отслаивание черных чешуек от реакционной поверхности, послойный износ поверхности металла. Причем, чем толще тело, тем больше степень релаксации поверхностных напряжений, т.е. поглощение

их внутренними слоями, а вместе с тем и протонов внутрь толщи металла, а не выбрасывания их наружу, когда на поверхности образуются трещины. В опытах упомянутые черные чешуйки при самопроизвольном отскакивании всплывают вверх (вероятно из-за насыщения их водородом). Если же их насильно соскабливать, то они тонут, падая на дно, не успевая поглотить достаточное количество водорода.

Если увеличить скорость диффузии водорода вышеупомянутыми средствами таким образом, чтобы не успевало произойти растрескивание, при достижении критического значения насыщения водородом металл просто взорвется от переполнения протонами, которые образуют неустойчивые гидридные соединения с данным металлом. Причем при взрыве за счет рекомбинации протонов сначала в атомарный, а потом в молекулярный водород и распада самого гидрида должно выделяться (по теоретическим оценкам) в 20 раз больше тепла, чем при сгорании бензина и почти в 7 раз больше, чем при сгорании водорода в кислороде. Сама теплота растворения водорода в металле (например в Al — 6% выделяющегося тепла). Это одна из разгадок не нейтронного, а теплового феномена опытов Флейшмана — Понса. Ведь без взрывов они получали в 4—5 раз больше тепла, чем подводили энергии на осуществление электролиза воды и этот феномен никто не опроверг.

Почему в 4—5 раз, а не больше? Потому, что происходило выделение энергии от рекомбинации, но как мы отмечали выше, возникало послойное растрескивание поверхности, т.е. неполное и неодновременное выделение энергии. При взрыве Флейшману и Понсу энергию измерить не удалось (взрыв был неожиданным, и к нему они не были готовы).

Энергия взрыва, как описано выше, охарактеризована была только результатами разрушений и остатками оплавленного электрода, часть которого, как утверждают авторы, испарилась. При растрескивании идет разрушение макрочастицами, а при взрыве — разрушение на атомарном уровне. По нашим оценкам энергии выделилось в 2 раза больше, чем при опыте без взрыва, и всего в два раза меньше, чем при теоретических оценках (и в 5 раз больше, чем если бы палладий сгорел в чистом кислороде).

Приведя все подобные рассуждения и оценки и сравнивая их с опытами в описываемой работе, легко объяснить феномен после-

Таблица 4.2. Экспериментальные результаты по насыщению металлов водородом

Номер испы- таний	t , мин	V , см ³	U , В	I , мА	i , мА/см ²	T , °С	q , л/(м ² ·мин)	Примечание
Образец — «сигара» из сплава Д16								
1	1	6,6	30	90	1,2	25	0,086	Довольно хорошее выделение Н ₂ . После снятия U выделение сразу прекращается
2	5	20	110	300	4	25	0,526	Бурное выделение Н ₂ . После отключения слабое выделение там, где образец почернел
3	2	8	110	300	4	25	0,53	Бурное выделение. Образец постепенно чернеет по всей поверхности
4	6	24	110	300	4	30	0,53	Бурное выделение водорода. Образец почти весь черный
5	4	16	110	300	4	40	0,53	После отключения очень хорошее выделение водорода. При этом процессе, вливая холодную воду, доводим ее до 25 °С. Интенсивность выделения практически не нарушается. Начинают отскакивать черные чешуйки
6	1	4	110	300	4	25	0,53	После отключения выделение средней интенсивности. Извлечение анода на процесс не влияет. Через 10 мин выделение водорода прекратилось
7	10	60	110	300	4	25	0,53	Активируем уже полностью черный образец. Значения V и q — экстраполированы. После отключения вода не нагрелась и идет хорошее выделение Н ₂ , как при первом испытании под напряжением. Сверху образца отскакивают местами черные чешуйки и всплывают наверх, вероятно от насыщения Н ₂ . Под ними поверхность тоже черная
8	1	—	110	300	4	25	—	Бурное выделение. После отключения выделение прекратилось только через 15 мин

Продолжение табл. 4.2

Номер испы- таний	t , мин	V , см^3	U , В	I , мА	i , $\text{мА}/\text{см}^2$	T , $^{\circ}\text{C}$	q , $\text{л}/(\text{м}^2\cdot\text{мин})$	Примечание
9	10	—	110	300	4	40 конеч- ная	—	Бурное выделение водорода. После отключения выделения водорода с протуберанцами, т.е. выделение пузырьков водорода не ламинарное, а турбулентное — очень сильное и это в течение 10 мин после отключения. Далее идет сплошная стена пузырьков (ламинарное течение) — бесконечно долго, сутками (был проведен отдельный опыт)
10	1	—	110	300	4	40	—	После отключения — протуберанцы в течение 3 мин. Далее как и в исп. №9
11	3	—	110	300	4	40	—	После отключения — протуберанцы в течение 6 мин. Далее как в исп. №9
12	6	—	110	300	4	40	—	После отключения — протуберанцы в течение 9 мин. Далее как в исп. №9
13	3	—	110	300	4	22	—	В холодной воде протуберанцы длились 3 мин, что и при активации
14	3	10	110	300	4	22	0,438	Вода не нагрелась, поэтому заниженное значение q
15	3	2,5	0,88	1	0,01	22	0,109	Опыт с отключением тока.
16	3	1	—	—	—	22	0,043	Опыт с отключением тока
17	10	50	110	300	4	40	0,658	К началу опыта кончик сигары был под водой. К концу над водой — 24 мм
18	2	5	0,88	1	0,01	39	0,327	Опыт с отключением тока
19	3	5	—	—	—	38	0,22	Опыт с отключением тока
20	3	2,5	—	—	—	36	0,11	Опыт с отключением тока

Продолжение табл. 4.2

Номер испы- таний	t , мин	V , см ³	U , В	I , мА	i , мА/см ²	T , °С	q , л/(м ² ·мин)	Примечание
21	10	10	30	90	1,2	22	0,131	Опыт в режиме исп. №1, но q в 1,5 раза выше, чем в исп. №1 (образец не активируется). После отключения слабое выделение водорода
22	10	10	30	90	1,2	22	0,131	Повторное испытание через 2 мин для достоверности результата — совпадение 100%
23	10	12,5	110	270	3,6	22	0,164	Начальная ЭДС = 0,6 В на расстояние между электродами 100 мм, на расстоянии 30 мм — 0,64 В. Конечная ЭДС = 1,24 В
24	10	12,5	110	270	3,6	22	0,164	Повторное испытание для воспроизводимости (100%). После отключения едва заметно выделение водорода в течении 10 мин
Образец — цилиндр из Al-AД-1М								
25	10	10	110	225	13,6	22	0,606	Образец не активируется
26	10	5	30	120	7,27	22	0,303	Образец не активируется
Образец — цилиндр из Al—Zn								
27	10	20	110	230	13,9	22	1,212	После отключения тока — слабое выделение
28	10	17,5	110	120	7,27	22	1,06	Снижение I почти в 2 раза существенно не повлияло на q
29	10	2	1,24	1	0,06	22	0,121	Для этих сплавов типа АП значение q после активирования возросло почти в 1,5 раза
Образец — цилиндр из сплава Al—Mg								
30	10	2,5	30	50	3	22	0,15	При снятии напряжения тут же прекращается выделение водорода

Окончание табл. 4.2

Номер испы- таний	t , мин	V , см ³	U , В	I , мА	i , мА/см ²	T , °С	q , л/(м ² ·мин)	Примечание
Образец — цилиндр из стали 20								
31	10	2	30	40	2,4	22	0,12	Образец не активизируется
Образец — цилиндр из Al—Ga—In—Sn								
32	10	7	1,24	1	0,06	22	0,42	Характеристики как и без активации электрическим током
33	2,5	11	110	200	12,1	22	2,67	Настолько бурное выделение водорода, что пришлось сократить время опыта в 4 раза. После снятия напряжения выделение водорода измерили в следующем испытании
34	10	9	1,24	1	0,06	22	0,545	Активация увеличила q всего на 30% по сравнению с исп. №32
35	10	14	30	70	4,2	22	0,85	Снижение плотности тока примерно в 3 раза (при электролизе воды этим сплавом) на столько же снижает значение q

действия выделения водорода из образца сплава Д16, после прекращения зарядки его электрическим током. При зарядке образца электрическим током, т.е. при непосредственном электролизе воды часть водорода, не выделяясь в воду, диффундирует в поверхностные слои образца. Чем выше плотность электрического тока и чем продолжительнее идет накачка водородом, тем толще слой, в котором образуются неустойчивые гидриды. Одновременное разложение этих гидридов с выделением при этом тепла поддерживает новое растворение водорода в металле и при определенных условиях, которые были найдены экспериментально, процесс выделения водорода становится самоподдерживающимся, т.е. идет и после отключения электрического тока [131, 132].

Предполагается, что для сокращения времени зарядки возможно увеличение плотности тока. В этом случае для безопасности опыты необходимо проводить в бронированном шкафу.

Выводы

1. Теоретически и экспериментально исследованы свойства гидридов Al, выявлена природа взрывных явлений при насыщении Al водородом до состояния AlH — AlH_2 .

2. С позиций этой теории пересмотрены воззрения на результаты испытаний различных авторов по горению Al в парах воды и взрывным эффектам Al и Pd объяснена их истинная природа.

3. Экспериментальной работой автора доказано, что водородонасыщенный алюминий можно получать не только за счет повышенных давлений и температуры в присутствии паров воды, но и с помощью электролиза в обычной воде на сплаве Al — Cu .

4. Экспериментально показано, что, создавая различные режимы активации электрическим током под специально разработанные катоды, можно получать различные графики подачи водорода в сеть потребителя. Это открывает возможности создавать электролизеры для получения водорода с меньшими затратами энергии, а также использовать это явление для разработки эффективных и экологически безопасных транспортных двигателей.

Разработка энергетических электролизных установок на основе активированного алюминия в качестве катода

5.1. Получение водорода

В 2011—2012 гг. по техническому заданию Госконтракта 2011-1.6-516-004 «Разработка основ расчёта и проектирования низконапорных приливных установок в сочетании с системами производства и аккумулирования водорода и тепла» автором был разработан и изготовлен качественно новый опытный образец конструкции электролизера с теплообменником. Особенность устройства для утилизации тепла при электролизе (патент РФ № 123412 от 27.12.12) состоит в том, что в качестве анода применена витая трубка [133], расположенная вокруг катода, по которой пропускается теплоноситель вода, охлаждающая электролит в электролизной ячейке. Такая конструкция выполняет две полезные функции: во-первых, предотвращает электролит от перегрева (в противном случае он может даже закипеть, что совершенно недопустимо), во-вторых, отведенное тепло может быть включено в систему отопления производственных помещений.

Цель работы — проведение экспериментальных исследований макета электролизера с теплообменником по определению функциональных показателей качества.

Исследование функциональных показателей макета электролизера с теплообменником производилось с катодами, изготовленными из четырех различных материалов: технического сплава Д16Т в отожженном состоянии, алюминия, легированного индием и галлием, экспериментальных сплавов (Al, Cu, Mg) и (Al, Cu, Zn, Fe) (табл. 5.1). Испытания проводились при использовании в качестве электролита водопроводной воды и воды с различным содержанием

Таблица 5.1. Химический состав катода и площадь реакционной поверхности

Показатель	Маркировка катода			
	№1	№2	№3	№4
Состав катода	98% Al, 1% In, 1% Ga	4% Cu, 1,5% Mg, 94,5% Al	94% Al, 4% Cu, 1% Zn, 1% Fe	Д16Т (отожжённый)
Площадь реакционной поверхности катода, см ²	66,71	45,84	42,25	88,36

соли NaCl — 3,5; 20 и 40 г/л. Содержание соли в воде, равное 20 г/л, соответствовало морской воде Черного моря.

Кроме того, в данной конструкции катод изготавливается из сплава алюминия, что дает прирост выработки водорода и экономию электроэнергии, так как даже после отключения электрического тока на таком катоде продолжает выделяться водород. Электролизер с таким катодом также защищен патентом РФ «Способ получения водорода» № 2438966 от 10.01.2012 [133].

На рис. 5.1 приведена конструкция разработанного электролизера и фото опытной установки в работе, а на рис. 5.2 показана зависимость нагрева воды от расхода теплоносителя.

Результаты исследований макета электролизера с различными катодами и степенью солености воды и их влиянием на производительность получения водорода приведен в табл. 5.2.

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом №1 (см. табл. 5.1) в водопроводной воде за время эксперимента представлено на рис. 5.3, а. Визуальный осмотр катода после эксперимента (рис. 5.3, б) показал наличие гладкой поверхности, однородной по цвету, без пленок коррозии, что свидетельствует о постоянном удалении оксидов с поверхности во время испытаний.

Оксидные пленки с поверхности могут удаляться двумя способами: или образуются растворимые в электролите фракции, или выделяющийся водород своим газодинамическим воздействием способствует отделению образующихся коррозионных слоев. Своевременное удаление поверхностных оксидных пленок освобождает доступ окислителя к свежим, непрореагировавшим слоям, и реакция идет более равномерно и с высокой скоростью. Среднее значение газопроизводительности в конце процесса испытания составляет 0,24 мл/(см²·мин).

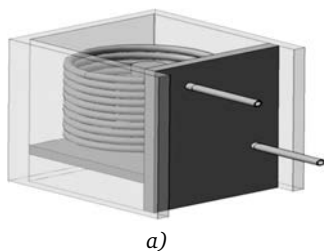


Рис. 5.1. Электролизная ячейка в формате 3D (а) и фото электролизной установки во время эксперимента (б)

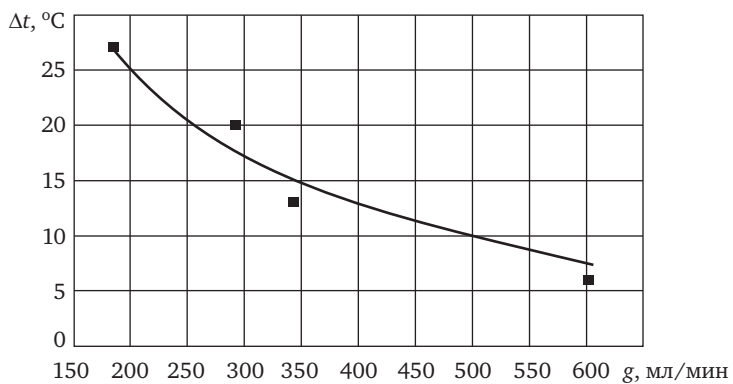


Рис. 5.2. Нагрев воды в зависимости от расхода теплоносителя

Таблица 5.2. Параметры процесса получения водорода

Номер испытания	Химический состав катода	$U_{эф}, В$	$I_{ср}, А$	Соленость, г/л	$t, мин$	Объем полученного водорода $V, л$	Удельная газо-производительность* $q, мл/(см^2 \cdot мин)$
1	98% Al, 1% In, 1% Ga	97,5	0,472	0	15	0,241	0,24
2	94,5% Al, 4% Cu, 1,5% Mg	97,5	1,14	0	55	0,19	0,075
3	94% Al, 4% Cu, 1% Zn, 1% Fe	97,5	0,674	0	40	0,12	0,071
4	Д16Т	97,5	2,52	0	20	0,166	0,19
5	Д16Т	10,8	3,36	3,5	30	0,35	0,16
6	Д16Т	11,62	1,95	20	25	0,5	0,225
7	Д16Т	3,74	2,22	40	20	0,445	0,25

* Удельная производительность газовыделения в период установившегося процесса.

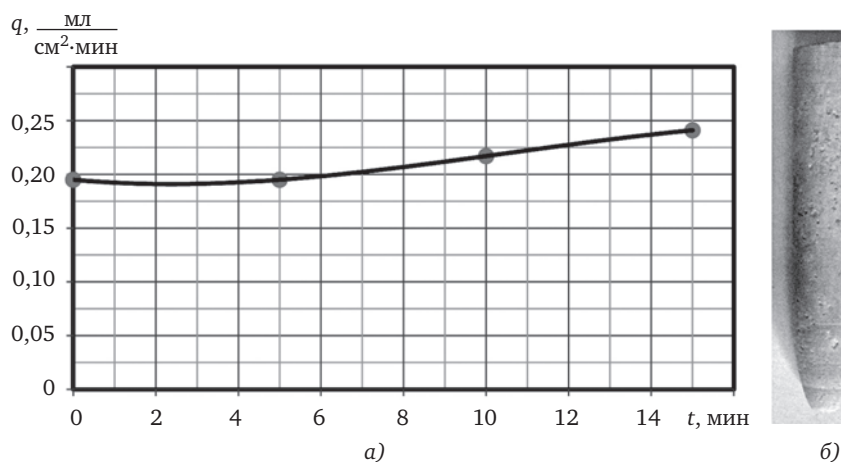


Рис. 5.3. Зависимость удельной газопроизводительности для катода №1 из сплава алюминия с индием и галлием от времени испытания (а) и внешний вид поверхности катода (б)

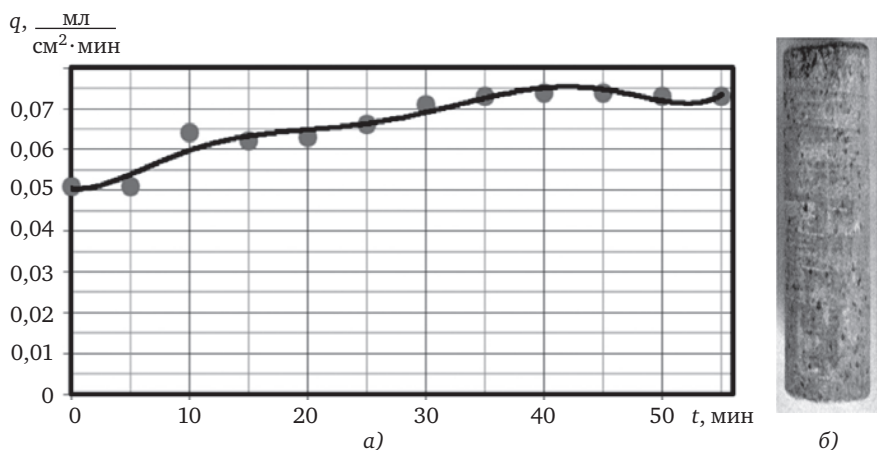


Рис. 5.4. Зависимость удельной газопроизводительности для катода №2 из сплава алюминия с медью и магнием от времени испытания (а) и внешний вид поверхности катода (б)

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом №2 (см. табл. 5.1), содержащем магний и медь, в водопроводной воде за время эксперимента представлено на рис. 5.4, а.

Среднее значение газопроизводительности в конце процесса испытания составляет $0,075 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Данное испытание показывает, что присутствие в одном составе алюминия и магния оказывает со временем пассивирующее действие на материал катода. Образующиеся на поверхности катода два оксида связывают друг друга и их нарастающая пленка плохо удаляется с поверхности. Нижележащие свежие слои сплава плохо взаимодействуют с водой, что приводит к падению газопроизводительности. Визуальный осмотр катода после эксперимента (рис. 5.4, б) подтвердил наличие на поверхности пленок коррозии.

При следующем испытании (рис. 5.5) из материала катода был исключен магний и на его место введен цинк (образец №3, см. табл. 5.1). Это привело к стабилизации процесса, в конце испытания удельная газопроизводительность составляла $0,07 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Первые испытания новой электролизной ячейки с теплообменником на водопроводной воде естественно было начать с того же напряжения, которое было зарегистрировано в предыдущих испытаниях, т.е. в электролизной ячейке без теплообменника. После диода это напряжение составляло примерно половину напряжения

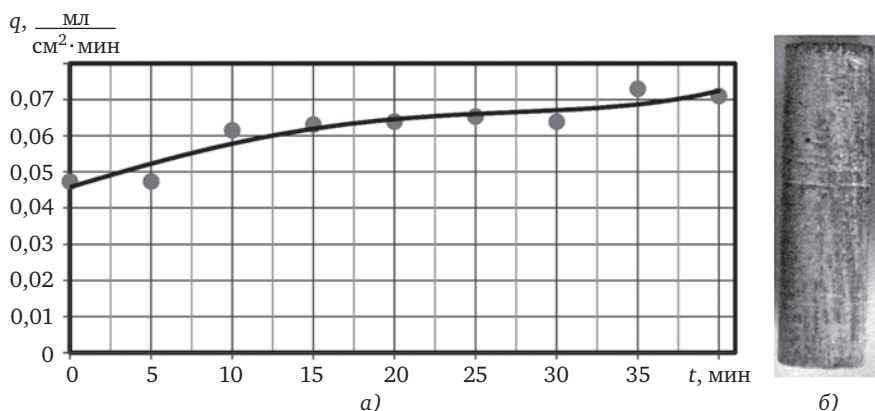


Рис. 5.5. Зависимость удельной газопроизводительности от времени для катода №3 из сплава алюминия с 4% Cu, 4% Zn, 1% Fe (а) и внешний вид поверхности катода (б)

сети 110 В. В новых испытаниях измеренное напряжение равнялось 97,5 В, этого значения и придерживались при испытаниях на водопроводной воде.

В первом же испытании на морской воде при данном напряжении процесс газовыделения и нагрева воды шел настолько интенсивно, что испытание прекратили на первых же секундах. И в последующих испытаниях постепенно уменьшали начальное напряжение и также постепенно от опыта к опыту увеличивали соленость воды, так как на штатных электролизерах рабочее напряжение составляет 2 В.

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом №4 (см. табл. 5.1) в водопроводной воде за время эксперимента представлено на рис. 5.6, а. Визуальный осмотр катода после эксперимента (рис. 5.6, б) показал наличие гладкой поверхности, однородной по цвету, без пленок коррозии, что свидетельствует о постоянном удалении оксидов с поверхности во время испытаний. Среднее значение удельной газопроизводительности в конце испытания составляло 0,11 мл/(см²·мин).

Следующая серия испытаний была проведена на воде различной солености. Для сравнения результатов опытов с опытами на водопроводной воде был выбран катод из материала Д16Т.

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом из Д16Т (см. испытание №5 в табл. 5.2) в воде с содержанием морской соли NaCl 3,5 г/л за время эксперимента представлено на

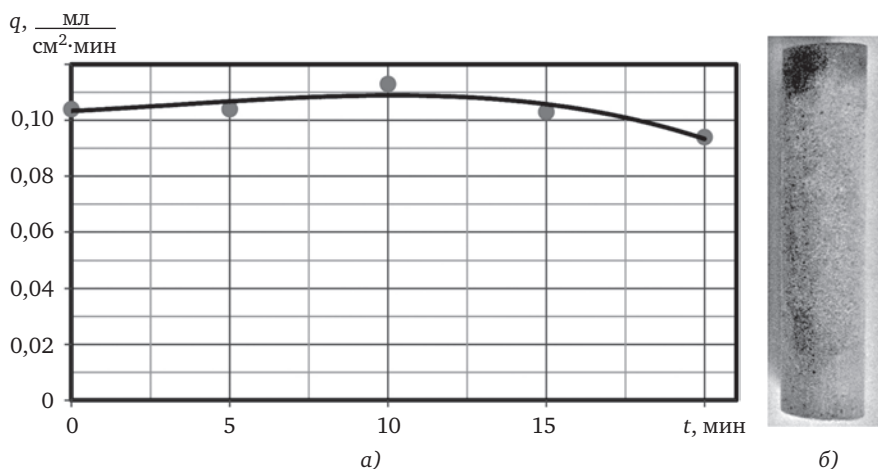


Рис. 5.6. Зависимость удельной газопроизводительности для катода из сплава Д16Т от времени испытания (а) и внешний вид поверхности катода (б). Электролит — водопроводная вода

рис. 5.7. Среднее значение удельной газопроизводительности в конце испытания составляло $0,16 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. С середины испытания был зафиксирован небольшой рост удельной газопроизводительности, связанный с ростом в этот момент значения тока.

По окончании эксперимента, после отключения тока процесс выделения водорода продолжался, и за 5 мин было зафиксировано

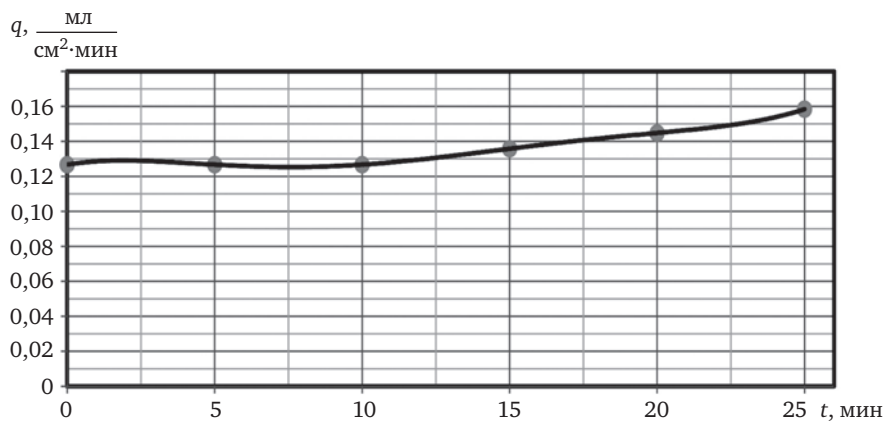


Рис. 5.7. Зависимость удельной газопроизводительности для катода из сплава Д16Т от времени испытания. Электролит — вода с содержанием морской соли 3,5 г/л

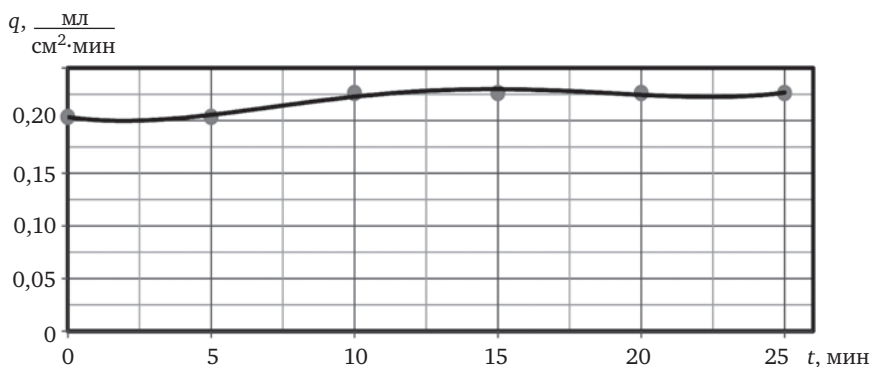


Рис. 5.8. Зависимость удельной газопроизводительности для катода из сплава Д16Т от времени испытания. Электролит — вода с содержанием морской соли 20 г/л

еще 24 мл водорода или 0,055 мл/(см²·мин), что составляет 30% среднего значения газопроизводительности при электролизе. Напряжение на электродах после отключения тока составило 1,2 В.

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом из Д16Т (см. испытание №6 в табл. 5.2) в воде с содержанием морской соли NaCl 20 г/л за время эксперимента представлено на рис. 5.8. Среднее значение удельной газопроизводительности в конце испытания составляло 0,225 мл/(см²·мин).

С увеличением степени солёности электролита до 20 г/л почти в 1,5 раза увеличилась газопроизводительность и быстрее наступила стабилизация выделения водорода по времени независимо от колебания тока. После выключения тока зафиксировано наличие напряжения на ячейке в 1,2 В и выделение водорода. За 5 мин было получено 30 мл водорода. Это соответствует удельной газопроизводительности 0,068 мл/(см²·мин), что составляет, как и в предыдущем опыте, 30% удельной газопроизводительности при прохождении электрического тока от источника питания. Напряжение на электродах после отключения тока составило также 1,2 В.

Изменение удельной газопроизводительности электролизёра с катодом из Д16Т (см. испытание №7 в табл. 5.2) в воде с содержанием морской соли NaCl 40 г/л за время эксперимента представлено на рис. 5.9. Среднее значение удельной газопроизводительности в конце испытания составляло 0,25 мл/(см²·мин). Концентрация соли 40 г/л — это максимальная степень солёности естествен-

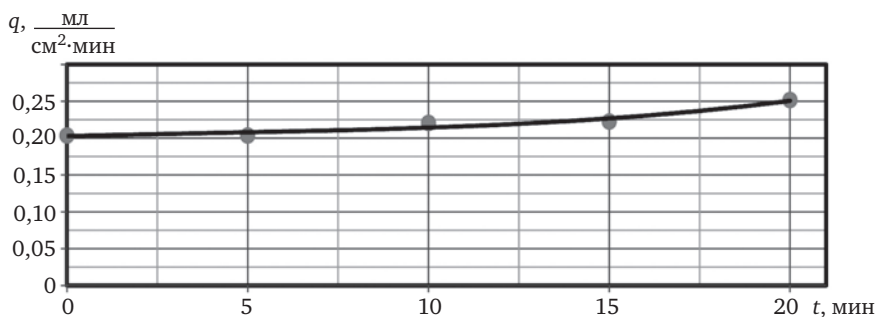


Рис. 5.9. Зависимость удельной газопроизводительности для катода из сплава Д16Т от времени испытания. Электролит — вода с содержанием морской соли 40 г/л

ной морской воды (соответствует солёности например «Мертвого моря»). Обычно морская вода содержит около 35 г соли на 1 л).

С увеличением в 2 раза степени солёности электролита по сравнению с предыдущим опытом (испытание № 6) удельная газопроизводительность быстро выходит на стабильный во времени режим, почти такой же по уровню, как и в предыдущем опыте, но уже на 15-й мин выделения водорода проявилась тенденция к росту газопроизводительности. После отключения источника питания выделение водорода не прекратилось и, как и раньше, напряжение между электродами составило 1,2 В.

Результаты проведенных в данной работе исследований по производительности электролизного процесса получения водорода с помощью катодов на основе алюминия и при использовании в качестве электролита водопроводной воды и воды с различной степенью солёности приведены для наглядности на диаграмме (рис. 5.10). Там же для сравнения приведены некоторые известные результаты ранее проведенных исследований.

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что с незначительным увеличением солёности электролита на морской воде (с 0 до 3,5 г/л) расход электроэнергии на производство 1 м³ водорода существенно уменьшается. При дальнейшем увеличении солёности с 3,5 до 20 г/л расход электроэнергии уменьшается в 2 с небольшим раза. Увеличение солёности с 20 до 40 г/л, т.е. в 2 раза, приводит к уменьшению расхода электроэнергии всего на 16%. По сравнению же с традиционными методами получения водорода с использованием электролиза воды (для которых характерно энер-

гопотребление в 5,1—5,8 кВт·ч) использование предлагаемого материала катода и морской воды в качестве электролита позволяет значительно снизить энергопотребление.

5.2. Эксперименты по нагреву электролита в электролизной ячейке (Пассивная система отвода тепла из объема с внутренним тепловыделением)

В основе ряда промышленных технологий лежат процессы, связанные с выделением тепла в ограниченном объеме. Существует много различных систем, активно отводящих оставшееся после применения или выделяющееся при технологическом процессе тепло. Одна из задач энергосбережения состоит в полезном использовании этого тепла (вторичных энергоресурсов) прежде чем произойдет передача сбрасываемого тепла либо сточным водам, либо в атмосферу. В данной работе изучается пассивная система отвода тепла, основанная на самопроизвольном переходе тепла от горячего рабочего тела, заполняющего объем, к циркулирующему внутри

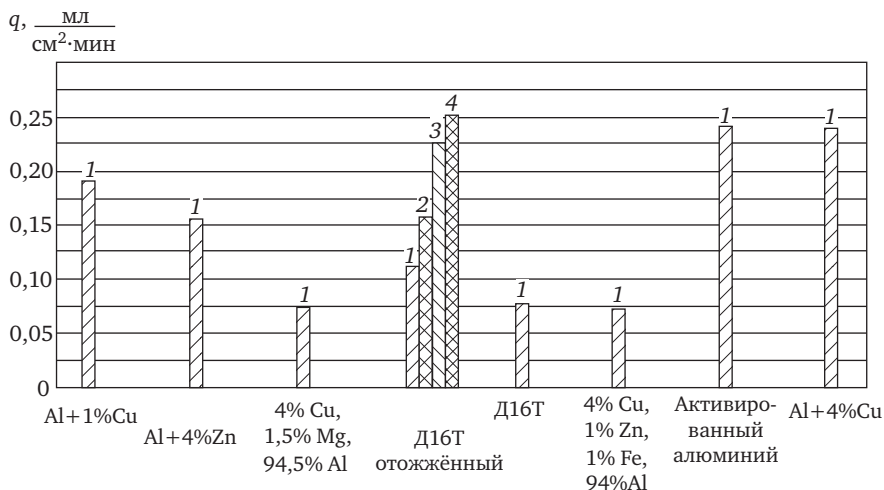


Рис. 5.10. Показатели удельной газопроизводительности для различных катодов.

Для Д16Т дополнительно указана удельная газопроизводительность при различной степени солёности электролита:
1 — 0 г/л; 2 — 3,5 г/л; 3 — 20 г/л; 4 — 40 г/л

объема холодному теплоносителю. При хорошей теплоизоляции ограниченного объема отводимое тепло практически без потерь передается охлаждающему агенту и в дальнейшем может быть использовано.

В качестве объекта исследования был выбран процесс электролиза, сопровождающийся при определенных условиях заметным тепловыделением.

Предложена конструкция электролизера, где для компактности анодом является сама конструкция теплообменника. А так как катод от любой части теплообменника-анода должен располагаться на одинаковом расстоянии, то напрашивается конструкция двух коаксиальных цилиндров один в другом. Внутренний цилиндр — катод. Наружный цилиндр — анод.

Внутренний цилиндр — катод может быть как трубчатой конструкции, так и сплошным цилиндром. Наружный цилиндр — теплообменник. Классическая конструкция теплообменника, когда тепло отбирается от объема жидкости при помощи витой медной трубки в виде спирали, помещенной в этот объем. Таких спиралей, вставленных одна в другую, может быть несколько, чтобы коэффициент заполнения объема был максимальным. Но для первой конструкции такого электролизера использовали однозаходную схему.

В качестве рабочего объема была взята рабочая ячейка в виде прямоугольного параллелепипеда (см. рис. 5.1), в который была встроена спираль, изготовленная из медной цилиндрической трубки с внутренним диаметром 4 мм, внешним диаметром 6 мм и толщиной 1 мм, по которой циркулировала охлаждающая жидкость.

Исследование эффективности макета электролизёра с теплообменником по таким же функциональным показателям (производительность тепла и коэффициент полезного действия), как у предложенной конструкции электролизера для производства тепла, проводилось с теми же материалами катодов и видами электролитов, что и при изучении газопроизводительности электролизера (рис. 5.11 — рис. 5.17).

Результаты экспериментов по нагреву водопроводной воды и теплосъему через спиральный теплообменник при использовании в электролизере катода из технического сплава Д16Т и различных значениях расхода воды через теплообменник представлены в табл. 5.3 и на рис. 5.2.

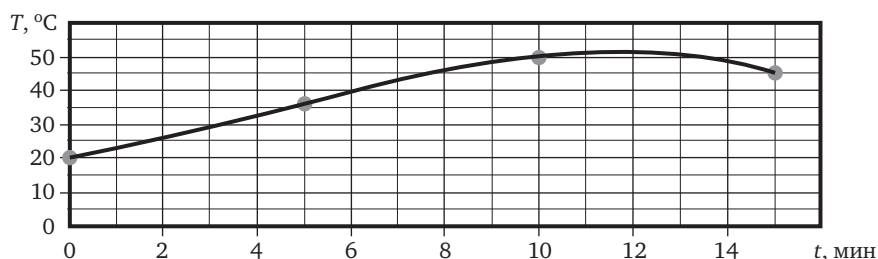


Рис. 5.11. Изменение температуры по времени в электролизной ячейке для катода №1 (активированного алюминия с индием и галием). Электролит — водопроводная вода

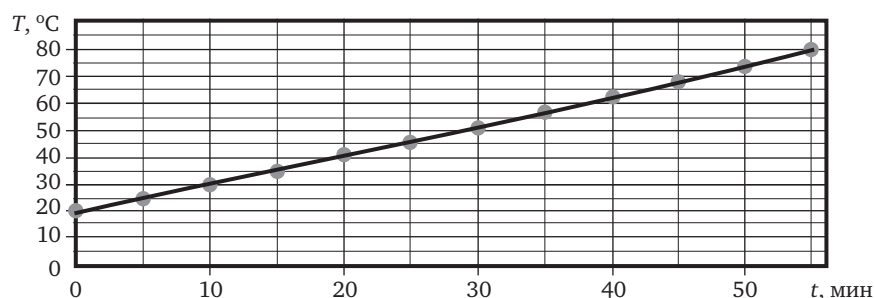


Рис. 5.12. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №2 (4% Cu, 1,5% Mg, 94,5% Al)

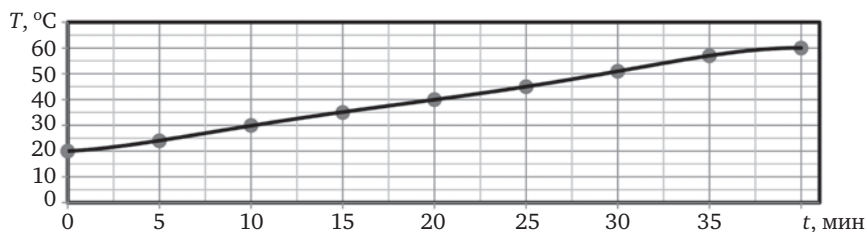


Рис. 5.13. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №3 (4% Cu, 1% Zn, 1% Fe, 94% Al). Электролит — водопроводная вода

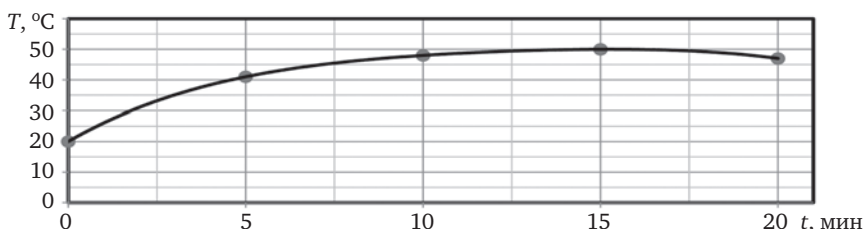


Рис. 5.14. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №4 (технический сплав Д16Т). Электролит — водопроводная вода

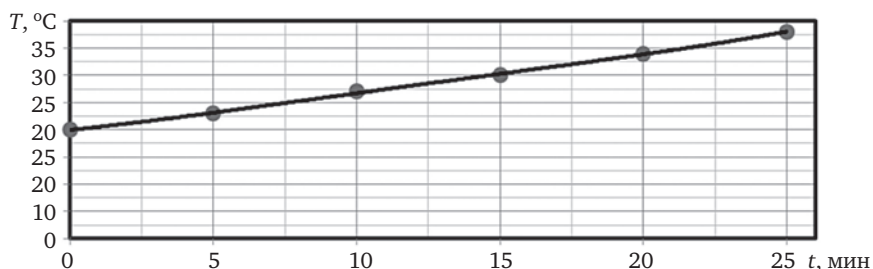


Рис. 5.15. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №4 (технический сплав Д16Т). Электролит — вода с содержанием морской соли 3,5 г/л

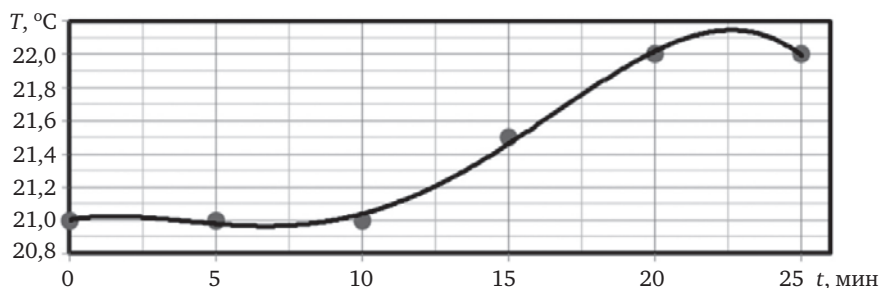


Рис. 5.16. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №4 (технический сплав Д16Т). Электролит — вода с содержанием морской соли 20 г/л

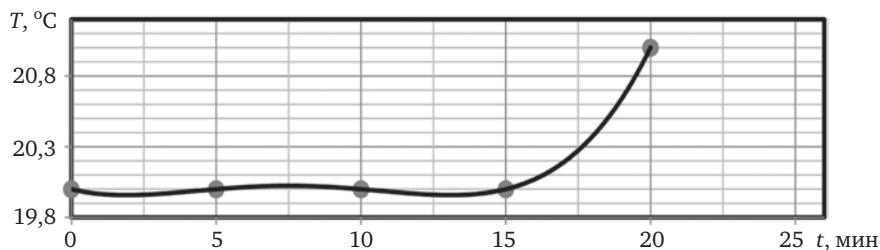


Рис. 5.17. Изменение температуры в электролизной ячейке по времени для катода №4 (технический сплав Д16Т). Электролит — вода с содержанием морской соли 40 г/л

Представленные в табл. 5.3 и на рис. 5.2 результаты определяют расход воды через теплообменник, используемой для проведения дальнейших экспериментов, позволяющих оценить эффективность электролизера с теплообменником при производстве полезного тепла. Такой расход воды (185 мл/мин) обеспечивает максимальный отбор тепла из

электролита. Для принятого расхода воды через теплообменник были установлены значения отбора тепла для исследуемых в работе материалов катода и видов электролита. Оценку провели по максимально достигаемой температуре электролита в течение эксперимента.

Анализ приведенных результатов показывает, что электролиты на водопроводной воде имеют хорошие перспективы для производства полезного тепла при одновременном производстве водорода, а электролиты на морской воде не перспективны для получения тепла, зато они более чем на порядок эффективнее известных на современном этапе электролизеров для производства водорода.

Исследование эффективности системы электролизер — теплообменник были проведены с применением катодов из ранее указанных материалов при использовании в качестве электролита водопроводной и слегка подсоленной (3,5 г/л) воды.

Результаты экспериментов по количеству производимого тепла и оценке полезного действия системы электролизер — теплообменник представлены в табл. 5.3.

Анализ полученных результатов (см. табл. 5.3) показывает, что максимальное значение произведенного тепла показал электроли-

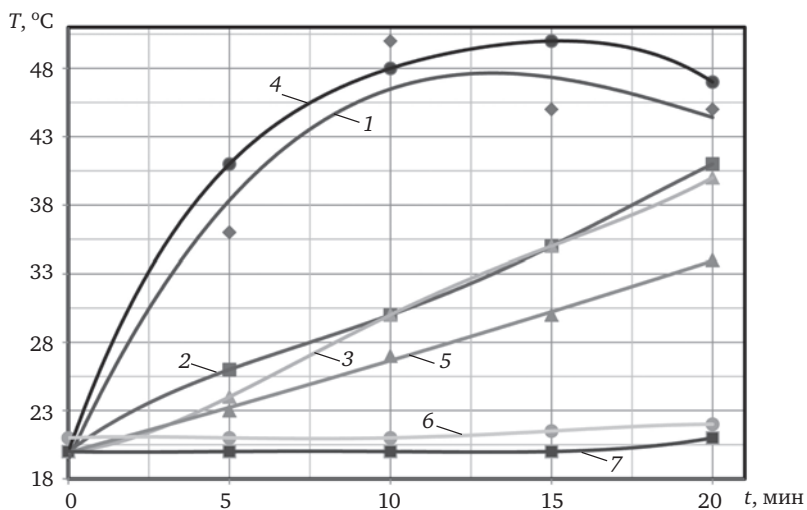


Рис. 5.18. Сводный график для различных катодов по нагреву электролита:

- 1 — 98% Al, 1% In, 1% Ga; 2 — 4% Cu, 1,5% Mg, 94,5 % Al;
 3 — 4% Cu, 1% Zn, 1% Fe, 94% Al; 4 — Д16Т; 5 — Д16Т соль 3,5 г/л;
 6 — Д16Т соль 20 г/л; 7 — Д16Т соль 40 г/л

Таблица 5.3. Параметры процесса теплообразования, затраты энергии на создание и производство тепла

Но- мер опы- та	Хими- ческий состав катода	$U_{\text{эф}},$ В	$I_{\text{ср}},$ А	Соле- ность, г/л	$t,$ мин	Масса нагре- ваемой воды $M,$ кг	Затрачен- ная элек- трическая энергия $E,$ ккал	Коли- чество теплоты $Q,$ ккал	Кэффи- циент избы- точного тепла K
1	98% Al, 1% In, 1% Ga	97,5	0,472	0	15	3,15	37,5	94,5	2,52
2	94,5% Al, 4% Cu, 1,5% Mg	97,5	1,14	0	35	1,5	70,15	87	1,24
3	94% Al, 4% Cu, 1% Zn, 1% Fe	97,5	0,674	0	40	1,5	37,44	60	1,6
4	Д16Т	97,5	2,52	0	20	5,52	70	149	2,13
5	Д16Т	10,8	3,36	3,5	30	1,2	12,9	21,6	1,67
6	Д16Т	10,4	1,95	20	25	1,5	9,88	1,5	0,15
7	Д16Т	2,54	2,22	40	20	1,5	2,2	1,5	0,68

зер с катодом из технического сплава Д16Т (7,45 ккал/мин против 6,3 ккал/мин — сравнить в табл. 5.3 опыт №4 с опытом №1). Кроме этого по показателю коэффициента полезного действия системы электролизер — теплообменник катод из технического сплава Д16Т показал второй результат, уступив первое место катоду из алюминия, легированного индием и галием, который считается сегодня наиболее эффективным материалом в мире при производстве водорода электролизом. Однако алюминий, легированный галием и индием, не может и близко конкурировать с техническим сплавом Д16Т по цене изготовления.

5.3. Проведение испытаний на электролизной установке МРТИ РАН

5.3.1. Измерительные приборы и методика измерений

Для подачи постоянного однопериодного пульсирующего тока на катод подсоединен диод марки Д2485 0478.

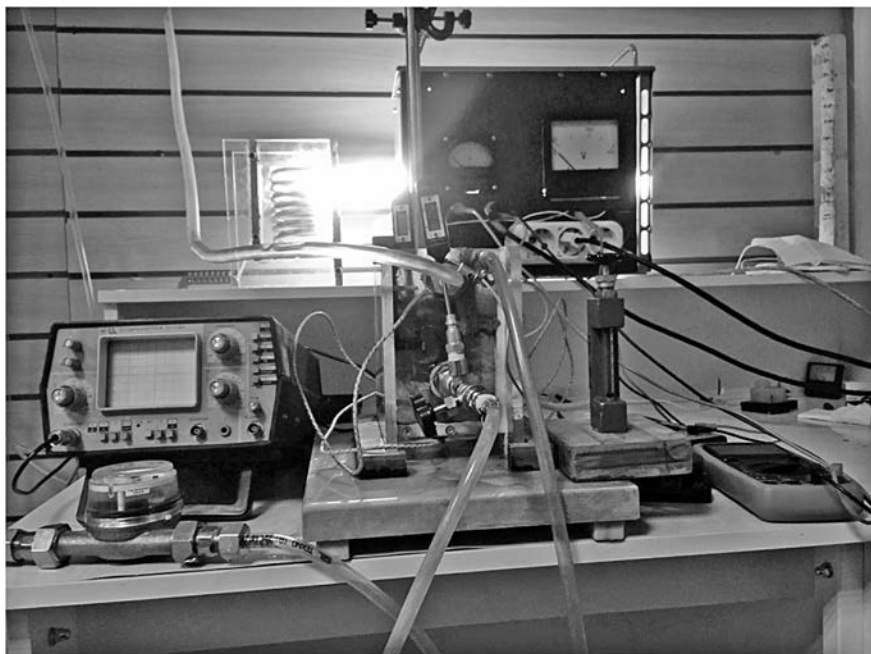


Рис. 5.19. Фото экспериментальной установки

Перед каждым испытанием и после него измерялись параметры водопроводной воды рН-метром и кондуктометром: перед опытом $\text{pH} = 7,4$ и $\mu\text{S} = 509$, после опыта $\text{pH} = 8,3$ и $\mu\text{S} = 285$.

Для измерения тока и напряжения использовались мультиметры EXCEL DT 9205B и DT 9208A с точностью измерения постоянного напряжения $\pm 0,5\%$ от 2 до 200 В и с точностью измерения постоянного тока $\pm 2\%$ при токе до 20 А.

Для измерения расхода воды применялся бытовой расходомер СВК 15-3-2 с ценой деления 50 мл. Для этого расходомера максимальный результат измерения — $3 \text{ м}^3/\text{ч}$, номинальный — $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, при котором точность измерения $\pm 2\%$. Минимальный расход определялся экспериментально по минимальному вращению крыльчатки, по показанию счетчика и результатам измерений действительного расхода воды мерным цилиндром за единицу времени.

Экспериментально установлено: при расходе воды 60 л/ч погрешность составляет 15%, при расходе воды 30 л/ч погрешность уже 30%, т.е. расходомер показывает меньше, чем на самом деле. При за-

казе расходомера воды на диапазон расхода воды 2—20 л/ч отечественная фирма «ЭМИС-Комплект» может поставить расходомер в виде ротаметра для визуального отсчета стоимостью 4,4 тыс. руб., для электронной записи на компьютер — ротаметр с блоком питания стоимостью 67 тыс. руб., но срок изготовления составляет 65 рабочих дней со дня поступления оплаты, не считая доставку из Екатеринбурга.

Расходомеры газа на малые расходы до 5 л/ч в России не производят. Зарубежный производитель через фирму «Сигма плюс Инжиниринг» предложил поставить измеритель расхода газа за 3 тыс. евро, но срок изготовления и доставки составляли те же 65 дней, что по стоимости и по срокам оказалось неприемлемо, поэтому испытатели на данном этапе вынуждены были применять имеющиеся в наличии отечественные бытовые измерительные приборы.

Время отсчитывалось по электронному секундомеру с точностью 1с.

Расход выделяющегося водорода определялся методом вытеснения воды из мерного цилиндра вместимостью 500 мл с ценой деления 5 мл.

Температура в электролизной ячейке и на выходе из теплообменника измерялась электронными цифровыми термометрами WT-1 ($-50 \div 300$ °C) с точностью 0,1 °C.

Каждое измерение проводилось с интервалом 2 мин. Результаты испытаний в виде графиков и их обработки по избыточному теплу приводятся ниже.

5.3.2. Результаты испытаний

Пробное испытание от 14.12.15.

Собрана и апробирована электролизная установка. Данное испытание было пробным с катодом Д16Т в виде сплошного цилиндра: $L = 130$ мм и $D = 24,7$ мм. Визуально (без измерения) было отмечено бурное выделение водорода на катоде при напряжении на ячейке 100 В и токе 2,8 А. За 5 мин пробного испытания вода в электролизной ячейке в количестве 1670 мл нагрелась с 16 до 35 °C. Температура измерялась ртутным термометром с точностью до 0,1 °C.

Испытание №1 от 17.12.15.

Пробное испытание по измерению тепла и газопроизводительности по водороду проводилось на том же катоде в течении 9 мин.

За это время без снятия тепла с ячейки вода нагрелась с 16 до 70 °С. Водорода выделилось 350 мл, т.е. к объему воды в ячейке 1,67 л из мерного цилиндра добавилось еще 0,35 л. Таким образом полученная энергия на нагрев воды:

$$E_{\text{получ}} = M_{\text{воды}}(T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}})C_p = 109,08 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{затр}} = IUt/60 = 52,5 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 44,87 \text{ ккал}.$$

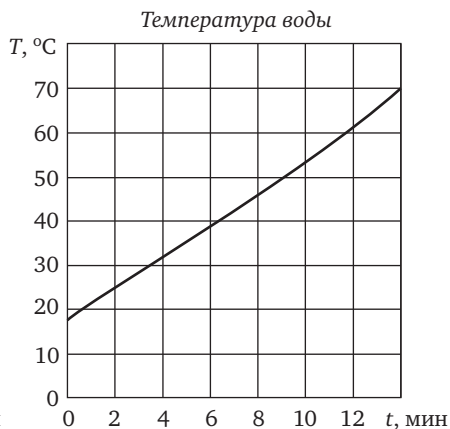
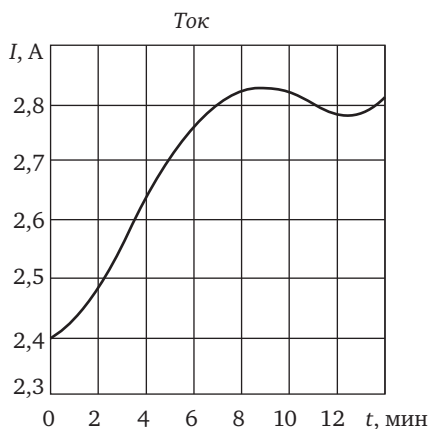
Коэффициент прироста энергии:

$$K = 109,08/44,87 = 2,43.$$

Испытание №2 от 21.12.15.

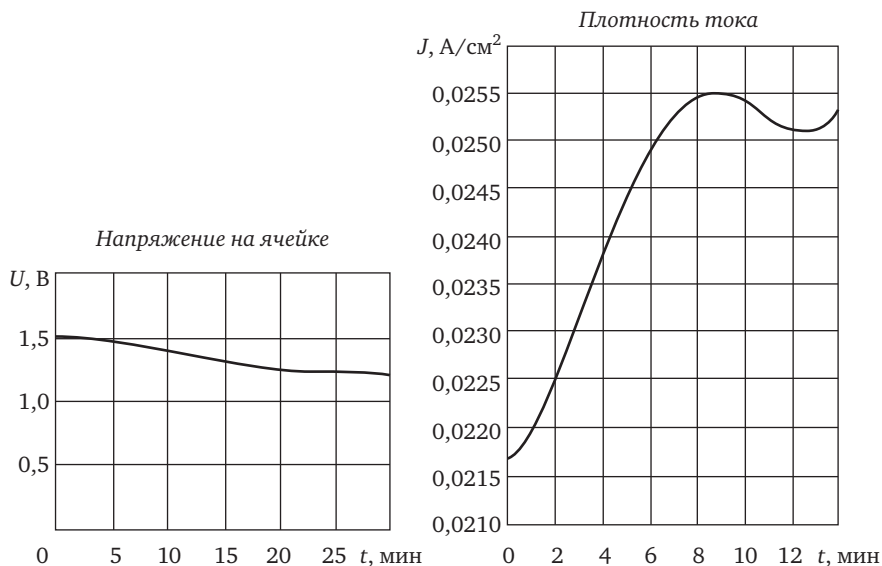
Образец Д16Т, размер: 2,43×13 см; $S = 110,83 \text{ см}^2$. Объем электролизной ячейки $V = 1670 \text{ мл}$.

t , мин	Q , мл	ΔQ , мл	U , В	I , А	T , °С
0	0	0	100	2,4	18
2	30	30	100	2,5	25
4	100	70	100	2,6	32
6	150	50	100	2,8	38
8	200	50	100	2,8	45
10	275	75	100	2,8	54
12	350	75	100	2,8	60
14	450	70	100	2,8	70



После отключения тока водород продолжает интенсивно выделяться и на ячейке сохраняется напряжение от 1,5 до 1,2 В в течение получаса, что представлено ниже:

t , мин	U , В	Q , мл	T , °C
0	1,5	0	70
5	1,46	10	67
10	1,36	0	64
15	1,28	0	61
20	1,24	0	61
25	1,21	0	58
30	1,2	0	58



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 53,597 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 112,84 \text{ ккал};$$

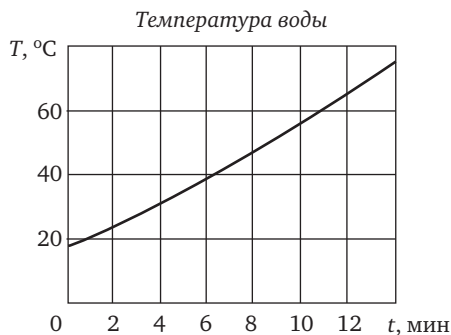
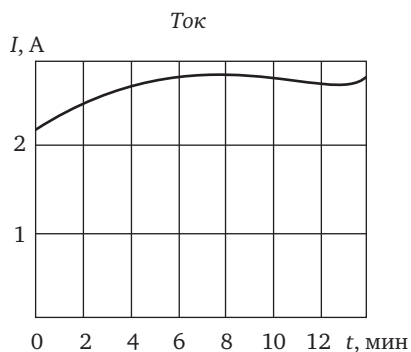
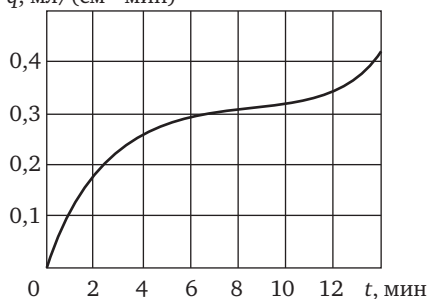
$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 2,105.$$

Испытание №3 от 23.12.2015.

Образец Д16Т, размер $2,43 \times 13$ см; $S = 110,83$ см². Объем электролизной ячейки $V = 1670$ мл.

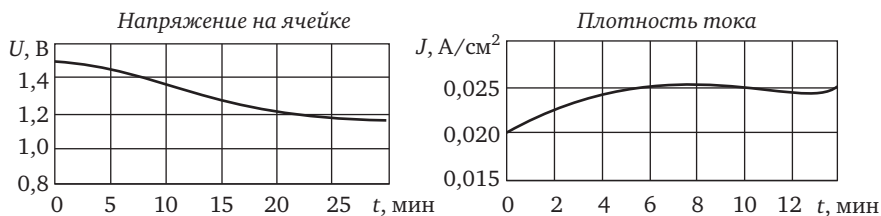
t , мин	Q , мл	ΔQ , мл	U , В	I , А	T , °С
0	85	0	100	2,2	18
2	130	45	100	2,5	25
4	180	50	100	2,6	31
6	250	70	100	2,8	42
8	310	60	100	2,8	49
10	380	70	100	2,8	58
12	460	80	100	2,7	66
14	550	90	100	2,8	75

Удельная
газопроизводительность
 q , мл/(см²·мин)



После отключения питания:

t , мин	U , В	Q , мл	T , °C
0	1,5	0	75
5	1,46	10	71
10	1,35	0	68
15	1,27	0	65
20	1,22	0	64
25	1,18	0	62
30	1,16	0	61



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 52,85 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 193,5 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 3,66.$$

Испытание №4 от 24.12.15.

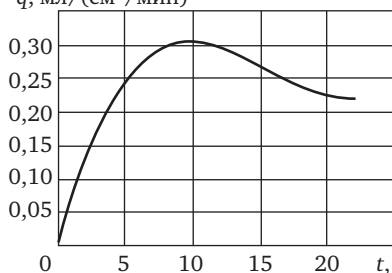
Образец Д16Т, размер: 2,4×13,5 см; $S = 110,83 \text{ см}^2$; объем электролизной ячейки $V = 1670 \text{ мл}$.

На 11-й минуте электролиза включена подача воды в змеевик.

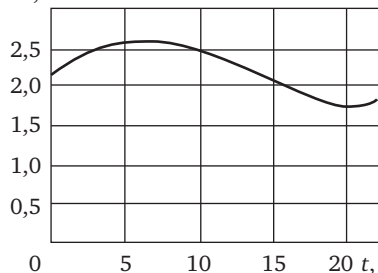
t , мин	Q , мл	ΔQ , мл	U , В	I , А	T , °C
0	0	0	100	2,2	17
2	40	40	100	2,4	21
4	80	40	100	2,5	28
6	140	60	100	2,6	34
8	200	60	100	2,6	43
10	270	70	100	2,6	54
12	340	70	100	2,3	55
14	410	70	100	2,1	51
16	460	50	100	2	50
18	510	50	100	1,9	55
20	560	50	101	1,8	53
22	610	50	101	1,8	55

Температура воды на выходе из змеевика $T_{\text{yx}} = 50 \text{ °C}$.

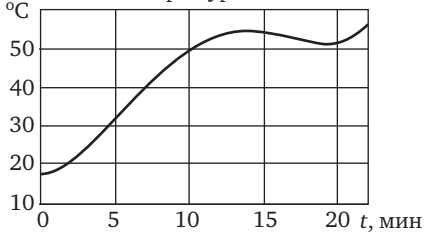
Удельная газопроизводительность

 q , мл/(см²/мин)

Ток

 I , А

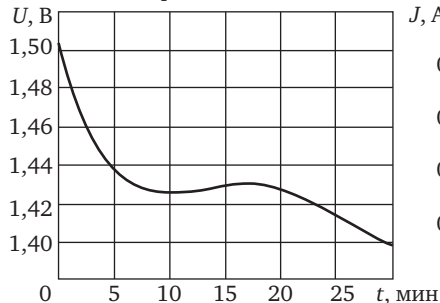
Температура воды

 T , °С

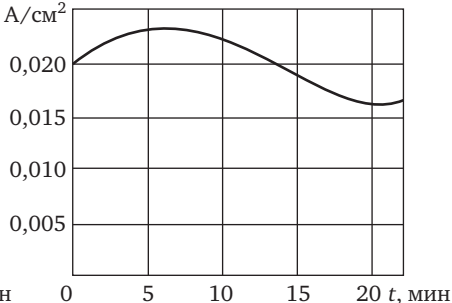
После отключения питания:

t , мин	U , В	Q , мл	T , °С
0	1,5	0	55
5	1,44	10	48
10	1,42	20	47
15	1,43	0	46
20	1,43	0	45
25	1,41	0	44
30	1,4	0	43

Напряжение на ячейке

 U , В

Плотность тока

 J , А/см²

$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 70,1 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 265,96 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 3,794.$$

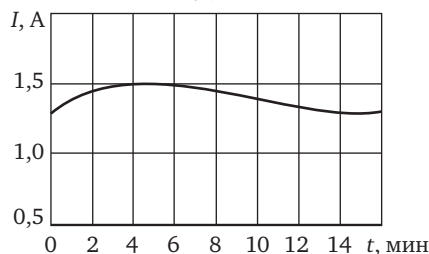
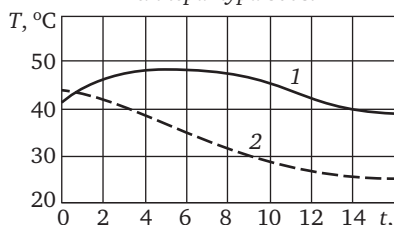
Испытание №5 от 28.12.15.

Образец Д16Т, размер $2,43 \times 13$ см; $S = 110,83 \text{ см}^2$. Объем электролизной ячейки $V = 1670 \text{ мл}$.

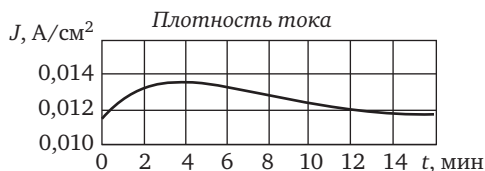
t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С
0	100	1,3	42	44
2	100	1,4	45	42
4	100	1,6	50	40
6	100	1,4	49	33
8	100	1,4	47	32
10	100	1,4	44	29
12	100	1,3	43	26
14	100	1,3	41	26
16	100	1,3	39	25

Температура воды

Ток



1 — температура воды в ячейке;
2 — температура на выходе из теплообменника



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 31,4 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 175 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 5,57.$$

Испытание №6 от 11.01.16.

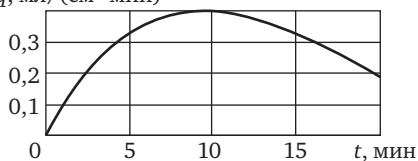
Образец Д16, отожженный, размером $2,45 \times 10 \text{ см}$; $S = 86,4 \text{ см}^2$.
 Объем электролизной ячейки $V = 1640 \text{ мл}$.

$t, \text{ мин}$	$Q, \text{ мл}$	$\Delta Q, \text{ мл}$	$U, \text{ В}$	$I, \text{ А}$	$T, \text{ }^\circ\text{С}$
0	15	0	100	2,2	19
2	50	35	100	2,3	21
4	100	50	100	2,4	34
6	150	50	100	2,2	37
8	235	85	100	2,1	41
10	300	65	100	2	43
12	360	60	100	1,8	44
14	430	70	100	1,7	45
16	470	40	100	1,5	45
18	515	45	100	1,5	45

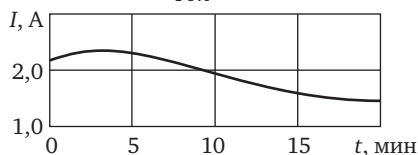
Температура воды на выходе из змеевика $T_{\text{ух}} = 34 \text{ }^\circ\text{С}$.

Удельная газопроизводительность

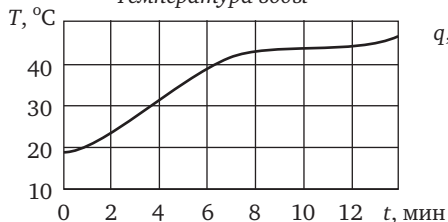
$q, \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$



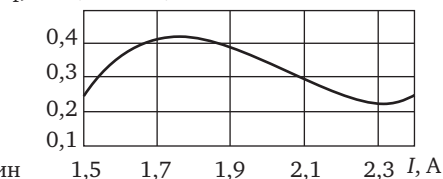
Ток



Температура воды

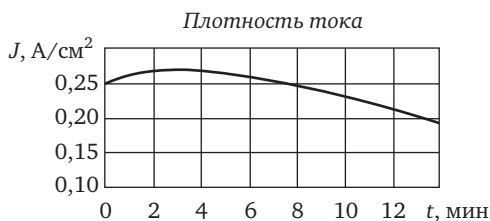


Удельная газопроизводительность
от тока



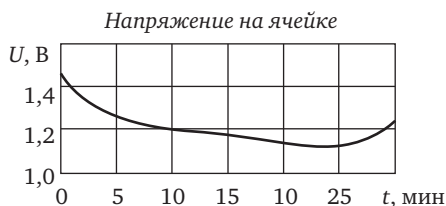
С уменьшением тока газопроизводительность падает, а ток падает с ростом температуры воды в ячейке, так как растет ее электрическое сопротивление.

Плотность тока при неизменной площади поверхности катода также падает, что отражено на следующем графике.



После отключения питания:

t , мин	U , В	Q , мл	T , °С
0	1,45	0	45
5	1,24	5	44
10	1,2	5	43
15	1,16	0	43
20	1,14	0	42
25	1,12	0	42



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 50,512 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 206,62 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 4,09.$$

Пробное испытание от 14.01.16.

Установка электронных датчиков температуры WT-1 в ячейке и на выходе из теплообменника при наполненной ячейке водопроводной водой в количестве 1,67 л в режиме обычного нагрева $U = 100$ В и $I = 2,8$ А.

При наборе в ячейке температуры 35 °С включили охлаждение электролита: при температуре в ячейке 35,2 °С на выходе из теплообменника 29 °С; при 40 °С в ячейке, на выходе, соответственно, 35 °С.

Наладочное испытание от 15.01.16.

Сравнение показаний цифровых мультиметров на постоянном и переменном токе.

На постоянном токе $U = 100$ В, $I = 2,8$ А; на переменном токе $U = 118$ В, $I = 2,8$ А.

Но на переменном токе после отключения тока мультиметр не реагирует на остаточное напряжение. Следовательно для точности измерений на испытаниях измерять ток и напряжение следует как постоянный.

Испытание от 20.01.16.

Проверка работоспособности бытового расходомера СВ 15-3-2 на малых расходах. При расходе воды 1 л/мин погрешность составляет 15%, при расходе воды 0,5 л/мин погрешность соответственно 30%, т.е. показания меньше, чем на самом деле.

Испытание от 21.01.16.

Тарировка рН-метра контрольным раствором $\text{pH} = 6,86$. Тарировка показала $\text{pH} = 6,8 \div 6,9$, т.е. результат удовлетворительный.

Испытание №7 от 25.01.16.

1. Поставлен увеличенный на выходе из теплообменника запорный и регулировочный вентиль для регулирования расхода воды через теплообменник.

Проведена повторно проливка расходомера воды. При показании расходомера в течение 1 мин — 0,85 л; измерение мерным цилиндром — 1000 мл, т.е. на малых расходах применяемый нами расходомер показывает на 15% меньше, чем на самом деле.

После проливок тут же проведено пробное испытание на катоде от 11.01.16, который ранее проработал почти 7 ч. За 18 мин работы выделилось 375 мл водорода, затрачено 59 ккал и в результате нагрева почти 5 л воды с температурой 33 °С получено 165 ккал, т.е. коэффициент превышения полученного тепла над затраченной энергией составил: $K = 2,77 \cdot 1,15 = 3,2$.

На последних испытаниях использовался катод, изображенный на рис. 5.4. По внешнему виду поверхности катода видно выделение оксида магния, т.е. в данном образце увеличено содержание магния, в отличие от образца на рис. 5.3, где явно повышенное содержание Al (98%).

Поэтому следующее испытание проведено на специально выплавленном образце с 8% Си в ИВТАН РАН, но, к сожалению, его длина почти в 2 раза короче, чем образца на рис. 5.3. Длина образца в предыдущем испытании — 100 мм.

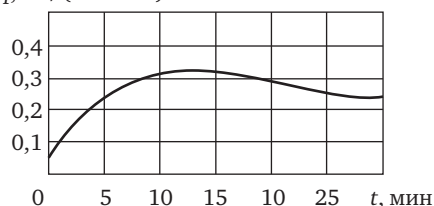
Испытание №8 от 26.01.16.

Образец 8% Си + 92% Al, размеры образца: $2,47 \times 7,23$ см; $S = 65,686$ см². Объем электролизной ячейки $V = 1670$ мл.

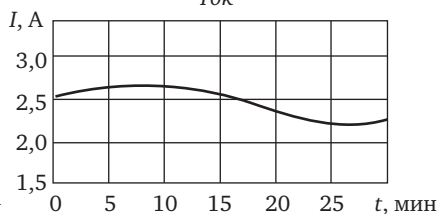
t , мин	Q , мл	ΔQ , мл	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С
0	25	0	100	2,5	17,2	—
2	50	25	100	2,6	22,4	—
4	75	25	100	2,65	27,5	—
6	120	45	100	2,65	32,8	—
8	160	40	100	2,7	38,1	—
10	200	40	100	2,75	43,4	—
12	250	50	100	2,7	42	28,3
14	275	25	100	2,4	40	27,3
16	310	35	100	2,4	39	30
18	350	40	100	2,4	40,8	33,8
20	375	25	100	2,55	46,7	34,5
22	440	65	100	2,5	50,3	33,8
24	470	30	100	2,2	49,6	31,4
26	500	30	100	2,1	47,2	33,6
28	530	30	100	2	45	36,4
30	560	30	100	2,4	50,8	35,5

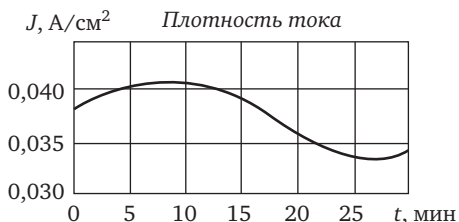
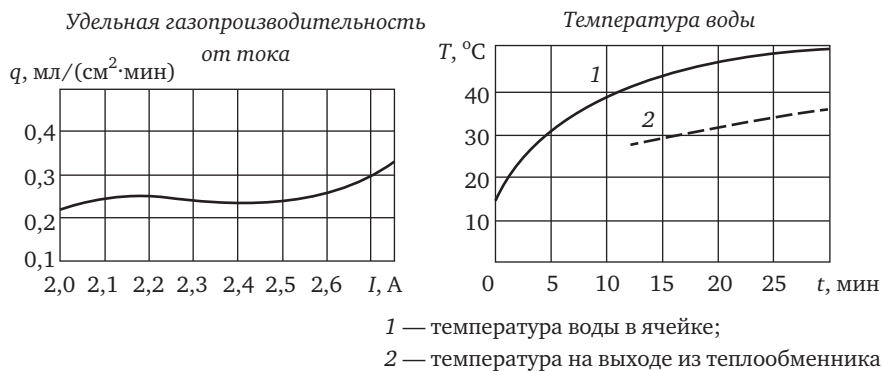
Удельная газопроизводительность

q , мл/(см²·мин)



Ток





$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 106,84 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 302,11 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 302,11 / 106,84 = 2,9.$$

Испытание №9 от 03.02.16.

Испытание проводилось во время непрерывной работы в течение 2 ч.

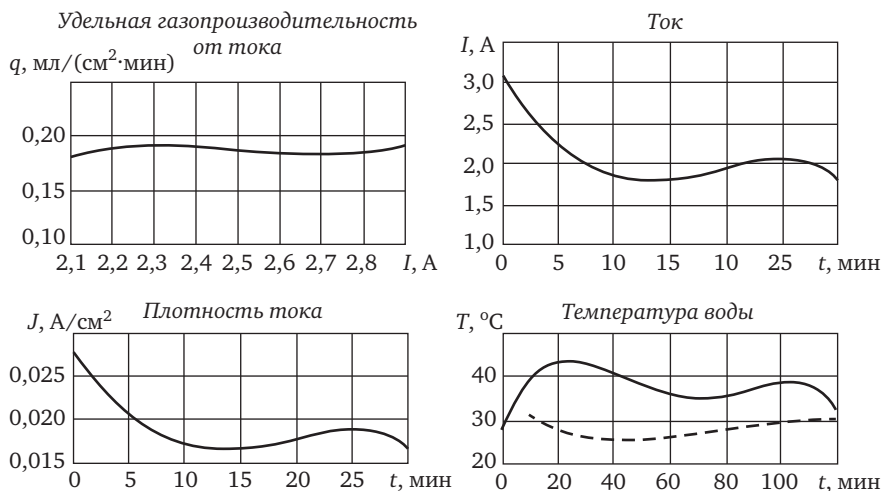
Образец Д16Т, размер: 2,43×13 см; $S = 108,518 \text{ см}^2$. Объем электролизной ячейки $V = 1670 \text{ мл}$.

Впервые при данном испытании параллельно фиксировалось потребление энергии из сети бытовым прибором, по показаниям которого вносилось в таблицу конечное значение W . Особенность этого прибора состоит в том, что в течение работы он показывает только текущую потребляемую мощность и только в конце работы — затраченную мощность, Вт·ч.

t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С	V , мл	ΔV , мл	W , Вт·ч
0	100	2,8	20	—	—	—	509
2	100	2,8	25,7	—	—	—	541
4	100	2,9	33	—	—	—	556
6	100	2,9	39	—	—	—	546
8	100	2,9	44,4	—	—	—	543
10	100	2,75	42,4	28	800	800	480
12	100	2,6	41,6	27,2	1600	800	440
14	100	2,6	46	31	2200	600	440
16	100	2,5	45	38	2700	500	400
18	100	2,4	43,3	28,7	3800	1100	390
20	100	2,3	42,7	27,8	5000	1200	372
22	100	2,1	42,3	27,3	6000	1000	355
24	100	2,2	42,2	27,1	6900	900	350
26	100	2,1	42	26,9	7800	900	340
28	100	2	41,6	26,5	8650	850	325
30	100	2	41,6	26,3	9500	850	320
32	100	2	41,6	26,5	10200	700	310
34	100	1,9	40,3	26,7	10900	700	300
36	100	1,9	40	26,5	11700	800	300
38	100	1,8	39,2	26,2	12300	600	300
40	100	1,8	38,8	26	13000	700	290
42	100	1,8	38,4	25,9	13700	700	290
44	100	1,8	38,1	25,9	14300	600	280
46	100	1,8	37,8	25,8	14800	500	280
48	100	1,8	37,2	25,3	14800	0	280
50	100	1,8	37,8	25,9	15500	700	280
52	100	1,8	37,4	25,7	16300	800	280
54	100	1,8	37,1	25,8	17100	800	280
56	100	1,8	36,8	25,7	18000	900	280
58	100	1,8	36,6	25,7	18800	800	280
60	100	1,8	36,5	25,7	19500	700	280

Окончание табл.

t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С	V , мл	ΔV , мл	W , Вт·ч
62	100	1,75	36,3	25,7	20300	800	275
64	100	1,8	36,2	26	21000	700	280
66	100	1,8	36,1	26	21700	700	275
68	100	1,8	36	25,7	22100	400	280
70	100	2	35,7	26,2	22700	600	333
72	100	2,1	36,1	26,3	23500	800	345
74	100	2,15	36,2	26,4	25200	1700	346
76	100	2	36,4	27,4	26800	1600	330
78	100	2,1	36,7	26,9	27900	1100	340
80	100	2	37	29,1	28600	700	330
82	100	2	37,2	29,2	29000	400	330
84	100	2	37,2	29,2	29700	700	320
86	100	2	37,2	29,1	30400	700	330
88	100	1,9	37,2	29,2	31200	800	310
90	100	2	37	29,3	32000	800	320
92	100	2	37	29,3	32800	800	320
94	100	2	37	29,3	33600	800	315
96	100	2	36,8	29,3	34500	900	315
98	100	2	36,8	29,3	35400	900	310
100	100	2	36,5	29,1	36400	1000	320
102	100	2	36,3	29,2	37400	1000	320
104	100	1,9	36,2	29,3	38400	1000	310
106	100	2	35,9	29,4	39300	900	315
108	100	1,95	35,9	29,6	40300	1000	310
110	100	2	35,9	29,7	41000	700	315
112	100	2	37,2	32,7	41300	300	315
114	100	2	36,2	29,6	43300	2000	315
116	100	2	35,7	29,3	44800	1500	310
118	100	1,9	35,5	30	46000	1200	310
120	100	1,9	35,6	30,2	47000	1000	310



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 341,8 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 1363 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 3,98.$$

Если учесть точность измерения воды, то на самом деле воды прошло через теплообменник не 47 л, а $47 \cdot 1,15 = 54$ л, то и $E_{\text{получ}} = 1567,45$ ккал и соответственно $K = 4,58$.

Прибор, который непосредственно измеряет количество потребленной электроэнергии из сети, через 2 ч показал значение 310 Вт·ч или 265 ккал и соответственно $K = 5,9$.

Испытание №10 от 10.02.16.

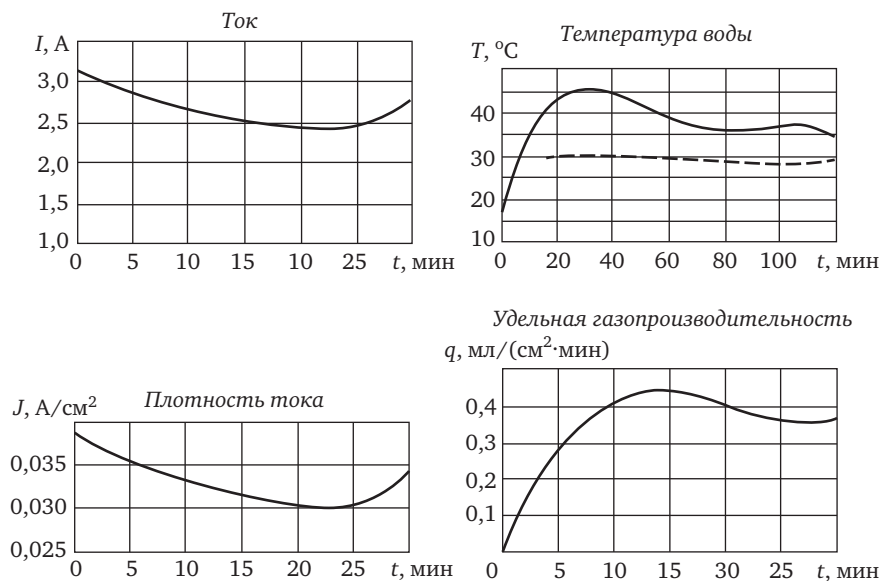
Образец пористый алюминий $11,2 \times 3,0 \times 2,4$ см. $S = 80,64 \text{ см}^2$. Объем электролизной ячейки $V = 1670$ мл.

t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С	V , мл	ΔV , мл	W , Вт
0	100	3	16,3	—	—	—	631
2	100	3	23,7	—	—	—	631
4	100	3	31,2	—	—	—	651
6	100	3,2	39	—	—	—	664
8	100	3	47,4	29,5	0	0	630
10	100	2,9	45,6	29,8	1000	1000	540
12	100	2,75	44,5	30,5	2000	1000	495

Окончание табл.

t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °С	$T_{\text{ух}}$, °С	V , мл	ΔV , мл	W , Вт
14	100	2,6	43,7	30,1	2800	800	460
16	100	2,5	43	29,6	3600	800	420
18	100	2,4	42,2	29,2	4400	800	410
20	100	2,9	41,6	30,2	5100	700	520
22	100	2,8	41,9	30,4	5800	700	500
24	100	2,7	41,7	30,4	6300	500	490
26	100	2,7	41,5	30,4	7000	700	470
28	100	2,6	40,9	30,2	7600	600	460
30	100	2,6	40,1	29,7	8100	500	440
32	100	2,5	39,4	29,5	8700	600	430
34	100	2,5	38,6	29,2	9200	500	410
36	100	2,4	37,9	29	9600	400	400
38	100	2,4	37,4	28,8	10100	500	400
40	100	2,4	37,1	28,7	10700	600	410
42	100	2,4	36,5	28,7	11100	400	410
44	100	2,4	36,5	28,7	11700	600	410
46	100	2,4	36,5	28,6	12200	500	410
48	100	2,4	36,2	28,6	12800	600	420
50	100	2,5	36,3	28,7	13400	600	420
52	100	2,5	36,3	28,7	14000	600	420
54	100	2,5	36,3	28,9	14400	400	430
56	100	2,6	36,3	28,8	15000	600	430
58	100	2,6	36,4	28,8	15600	600	430
60	100	2,8	36,4	28,8	16200	600	430

t , мин	Q , мл	q , мл/(см ² ·мин)
0	0	0
2	40	0,249
4	90	0,311
6	150	0,373
8	230	0,497
10	300	0,435
12	370	0,435
14	420	0,311
16	480	0,373
18	540	0,373



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 226 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 475,5 \text{ ккал};$$

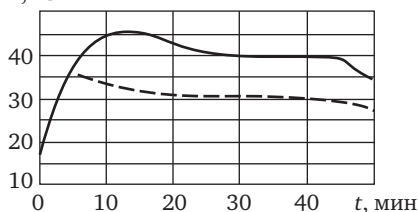
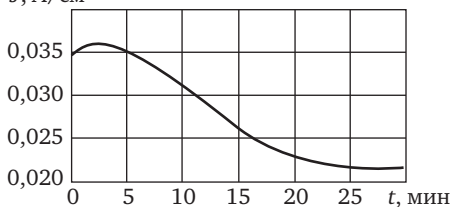
$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 2,835.$$

Испытани №11 от 16.02.16.

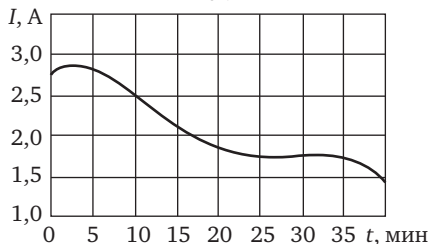
Образец Д16Т, диаметр 24,3 мм, длина 130 мм; $S = 80,64 \text{ см}^2$.
Объем электролизной ячейки $V = 1670 \text{ мл}$.

t , мин	U , В	I , А	$T_{\text{яч}}$, °C	$T_{\text{ух}}$, °C	W , Вт·ч
0	100	2,79	18	—	584
4	100	2,85	37	34,2	550
8	100	3,04	42	35	523
12	100	2,8	43	30	459
16	100	2,55	43	31	418
20	100	2,4	43	33	386
26	100	2,1	42	29	352
30	100	2,3	40	34	365
40	100	2,1	39	31	300
48	100	2	38	28	273
60	100	1,8	34	27	320

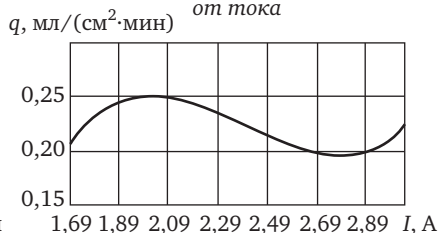
Т, °С Температура воды

J, А/см² Плотность тока

Ток



Удельная газопроизводительность от тока



$$E_{\text{затр}} = U_{\text{эф}} I_{\text{ср}} \Delta t / 1,17 = 275 \text{ ккал};$$

$$E_{\text{получ}} = m C_p \Delta t = 920 \text{ ккал};$$

$$K = E_{\text{получ}} / E_{\text{затр}} = 3,345.$$

Ниже приведена сводная табл. 5.4 всех испытаний.

Таблица 5.4. Параметры процесса теплообразования, затраты энергии на создание и производство тепла

Номер испытания	Катод	$U_{\text{эф}}, \text{В}$	$I_{\text{ср}}, \text{А}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	Коэффициент избыточного тепла системы K
1	Д16Т $L = 130 \text{ мм}$	100	3,5	70	9	2,43
2		100	2,69	70	14	2,1
3		100	2,85	63	15	3,66
4	Д16Т	100	2,23	55	22	3,79
5		100	1,38	50	16	5,57
6	Д16Т, $L = 100 \text{ мм}$	100	1,97	45	18	4,09
7		100	2,29	42	18	3,2
8	8% Cu, $L = 130 \text{ мм}$	100	2,26	51	30	3,25
9	Д16Т	100	2,0	44	120	4,58/5,9
10	Пористый Al (рис. 5.20)	100	2,5	45	60	2,8
11	Д16Т	100	2	45	60	3,345

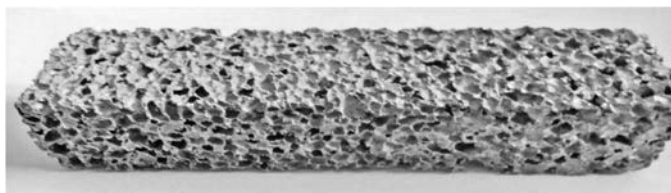


Рис. 5.20. Пористый образец алюминиевого катода с 1,5% CaO (исполнение №10)

Ниже представлены фото испытанных образцов (рис. 5.21).



Рис. 5.21. Катоды после испытаний:
а — термообработанный Д16Т; б — отожженный Д16Т;
в — сплав 8% Cu + 92% Al

На рис. 5.21, а светлые пятна — оксид алюминия, темные — оксид меди; на рис. 5.21, б светлые объемные выделения в виде порошка — оксид магния; наиболее чистая поверхность после испытаний у образца с 8% Cu, 92% Al (рис. 5.21, в).

Выводы

1. На уровне потенциального патента предложена конструкция электролизера, в котором в качестве катода используется цилиндр из активированного алюминия, а в качестве анода — окружающий его цилиндрический спиральный теплообменник для снятия тепла, образующегося в растворе электролита.

2. Впервые в мировой практике проведены эксперименты на электролизере, где применили не только катод из активированного алюминия, но и анод в виде теплообменника.

3. Получены уникальные экспериментальные результаты как по экономии электроэнергии на выработку 1 м^3 водорода, так и по теплосъему из объема электролита на водопроводной и морской воде различной солености.

4. Анализ экспериментальных результатов выявил, что электролиты на водопроводной воде имеют хорошие перспективы для производства полезного тепла при одновременном производстве водорода, а электролиты на морской воде с соленостью более 20 г/л не перспективны для получения тепла, зато они более чем на порядок эффективнее известных на современном этапе электролизеров для производства водорода.

5. Газопроизводительность на морской воде при использовании катода Д16Т увеличилась в 2 раза по сравнению с водопроводной водой, а экономия электроэнергии увеличилась на порядок. Причем чем менее соленая вода, тем больше эффект по избытку тепла при нагреве воды, но меньше экономия электроэнергии на выработку $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$.

6. Выявлен специально изготовленный сплав на основе Д16Т, где изъят марганец, тормозящий процесс выделения водорода, а магний заменен на цинк, усиливающий коррозию сплава, на котором одновременно получен положительный результат и по экономии электроэнергии почти в 3 раза и выигрыш в отводе тепла в 1,6 раза.

7. Для сравнения был проведен эксперимент на сплаве А1, слабо активированном индием и галлием (всего по 1%), который только после активации электрическим током, показал на водопроводной воде максимальный теплосъем, больше в 2,5 раза, и почти в 4 раза экономии электроэнергии. Однако индий и галлий дорогостоящие

добавки к сплаву А1, поэтому их следует заменять на медь, цинк, железо, как выявлено в п.6.

8. Рассмотренный пример технологической системы с внутренним тепловыделением имел целью разработку теоретических основ методики, которую можно положить в основу как инженерных расчетов, так и исследований по оптимизации использования пассивных систем охлаждения как источника тепла. В частности, отводимое тепло может быть использовано в системах отопления и горячего водоснабжения.

9. Проведенные испытания показали возможность получения избыточного тепла при использовании активного электрода, на котором не только выделяется водород, но он также является генератором тепла за счет образования и распада неустойчивых гидридов в поверхностном слое. Причем на образование расходуется меньше энергии, чем на их распад.

10. Желательно использовать катоды с известным химическим составом, так как Д16Т даже по ГОСТу имеет большой разброс по компонентам сплава, или использовать сплав алюминия только с медью от 4 до 8% (большее содержание меди не рекомендуется, так как потери в газопроизводительности превысят 10%).

11. Для стабильности результатов необходимо выдерживать постоянное значение тока.

12. Для использования полученного эффекта на практике следует проводить процесс выделения тепла только на одном оптимально выбранном электроде.

13. За время испытаний изменение размеров электродов не удалось определить, так как точность измерений не превышала долей миллиметра. Это подтверждает малый износ активного катода.

Разработка установок для использования водородогенерирующих материалов в стационарных условиях

6.1. Разработка скважин газового конденсата с помощью водорода

В районах Сибири находятся немало скважин газового конденсата, которые закупорены замерзшими гидратными пробками, представляющими собой смесь газов и льда. Существует простой способ их размораживания — при помощи перегретого пара. Для этого необходимо иметь в нужном месте и в нужное время парогенератор, надлежащего качества воду и подвод достаточного количества энергии. Чаще всего для парогенераторов используется солярка, что нарушает экологию, необходимо также учитывать трудности ее доставки. Кроме того, при применении данного способа появляется увеличивающееся количество воды в скважине за счет конденсации пара, которую необходимо извлекать из той же скважины. По идее И.Л. Варшавского автором данной работы предложено устройство по удалению гидратных пробок с помощью ЭАВ (рис. 6.1). Конкретно для этой цели использовались заряды гидрореагирующего твердого топлива (ГРТТ) торцевого горения (в разработке и испытании которых принимал участие автор [102]) в составе водородного газогенератора.

Работа проводилась на стендах НИИ прикладной химии (г. Загорск, Московская обл.) по техническому заданию автора.

Цель испытания — определение удельного объема плавления льда при использовании 1 кг топлива (W , $\text{дм}^3/\text{кг}$) и скорости плавления льда (V , мм/с) при различных схемах воздействия продуктов сгорания пиротехнического состава на поверхность льда, а также предварительная оценка возможности использования изделий из пиротехнического состава (ЭАВ) для удаления гидратных пробок

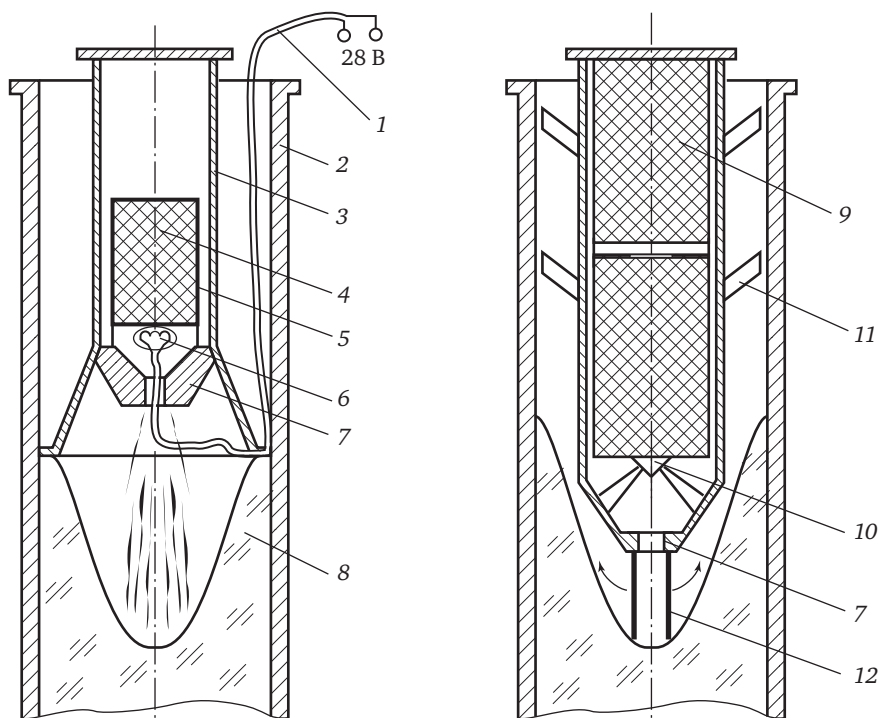


Рис. 6.1. Варианты установок для плавления гидратных пробок с помощью ЭАВ:

1 — электрический провод инициатора; 2 — имитатор скважины; 3 — генератор; 4 — изделие из ЭАВ; 5 — изолирующее покрытие; 6 — инициатор; 7 — сопло; 8 — лёд; 9 — группа изделий из ЭАВ; 10 — термический инициатор; 11 — стабилизаторы; 12 — стержень контактного плавления

в газовых скважинах. За неимением настоящего замороженного состава вещества гидратных пробок, состоящих из замороженной воды (более 75%), смешанной с углеводородами (метан, пропан, бутан и т.п.), использовался обычный замороженный лёд в трубах диаметром 154 мм, длиной 1000 мм. Лёд замораживался в естественных условиях при 267 К и в морозильной камере при 233 К.

Средняя плотность такого льда находилась в пределах от 0,8 до 0,91 г/см³. В качестве источников тепла использовались изделия из магниевого топлива (МТ) диаметром 68 мм и длиной 180 мм, массой 1 кг. Тепловыделение при горении за счет окислителя в составе МТ составляет 2930 кДж/кг, а при полном дожигании с водой —

11137 кДж/кг. Скорость горения состава при давлении 0,1 МПа — 10 мм/с. Время горения изделия определяли по записи на осциллограмму изменения освещённости.

Полученная максимальная скорость плавления при таком впервые в мире опробованном способе составила 20 мм/с, а удельный объем плавления льда $W = 5 \text{ дм}^3/\text{кг}$.

6.2. Использование водородогенерирующих материалов в экологии

Результаты приведенных исследований свойств ЭАВ могут быть использованы для очистки природных водоемов от сероводорода. Для этого осуществляется подъем к поверхности придонных вод, насыщенных сероводородом, выделение из них сероводорода и разложение его на элементы с помощью электролиза.

Известно, что верхняя граница сероводородосодержащих вод Мертвого, Красного и Черного морей со временем поднимается (в Черном море она достигает глубины всего 80 м), а выход сероводорода на поверхность грозит экологической катастрофой. Поэтому регулирование этого процесса имеет большое экологическое значение.

Поставленная задача достигается тем, что подъем воды осуществляется вертикальным трубопроводом, в нижней части которого устанавливают вертикальные пластины активированного Al, а разложение сероводорода на элементы осуществляют в электролизере.

Установка (рис. 6.2) работает следующим образом. В верхней части вертикального трубопровода 1 для разделения газожидкостной смеси устанавливают устройство 2, из которого очищенную воду возвращают в водоем, а сероводород компрессором 3 (если давление ниже давления окружающей среды) подают в электролизер 4, где его разлагают на элементы.

Трубопровод в нижней части снабжают или насосом 7 для начального движения воды вверх и клапаном 6 для начала и конца работы насоса, или же, что эффективнее, зарядом гидрореагирующего вещества, например пластинами активированного алюминия 5, который применяется при протекторной защите корпусов судов. Выделяемый им водород создает эффект аэролифта (газ-лифта) для движения воды вверх по трубе. При взаимодействии с морской водой такой сплав частично разлагает воду, выделяя при этом водо-

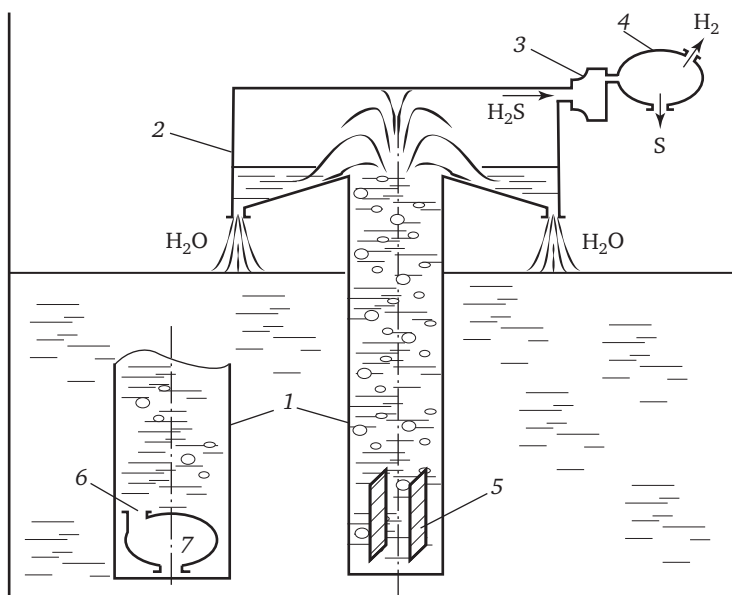


Рис. 6.2. Конструктивное решение способа очистки природных водоемов от сероводорода при помощи водородогенерирующих материалов:

1 — трубопровод; 2 — разделительная емкость; 3 — компрессор; 4 — электролизер; 5 — пластины активированного Al; 6 — клапан; 7 — насос

род. Из движущегося к поверхности водоема потока суспензии за счет падения давления начинает выделяться растворенный сероводород, что усиливает эффект аэролифта.

Полученную после электролизера часть водорода используют для получения энергии вспомогательных установок [121], а оставшуюся часть в качестве экологически чистого горючего.

Серу используют как товарный продукт, а очищенную воду возвращают в водоем, увеличивая глубину раздела между чистой и отравленной сероводородом водой, а также увеличивая при этом глубину проникновения в воду аэробных бактерий.

Предлагаемое решение реализовано в патенте РФ №2123476, с приоритетом от 02.07.92 [114].

Автором было проведено множество испытаний по электролизу воды с различными анодами и катодами. На эту же тему было предложено новое изобретение, но с применением электролиза (патент РФ №2671724 от 06 ноября 2018 г. [139, 140].

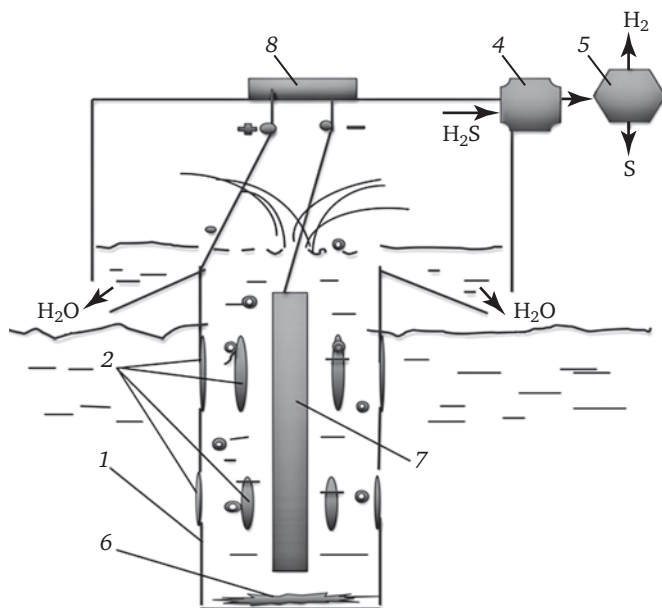


Рис. 6.3. Схема конструкции для способа очистки природных водоемов от сероводорода:

1 — корпус трубы (анод); 2 — щелевые окна; 3 — ресивер; 4 — компрессор; 5 — электролизер; 6 — осадок; 7 — катод; 8 — аккумулятор постоянного тока

Способ очистки природных водоемов от сероводорода (рис. 6.3) включает подъем к поверхности сероводородсодержащих вод за счет аэролифта и выделение из них сероводорода с последующим разложением его на элементы. Способ отличается тем, что подъем воды осуществляют вертикальным трубопроводом, в рабочей части которого происходит электролиз воды с растворенным в ней сероводородом, причем анодом является корпус трубопровода. В боковой рабочей поверхности трубопровода расположены окна для забора воды при его тралении в слое растворенного сероводорода, нижняя часть трубы плотно закрыта крышкой для сбора нерастворимых в морской воде продуктов электролиза, которые тяжелее воды, а катодом является сплошной цилиндр из алюминиевого сплава с содержанием меди 5—8%, расположенный по оси трубопровода в его рабочей части.

Вторым изобретением автора является морской буй циклического всплытия и погружения (рис. 6.4) [Пат. 2701293 РФ от 25.09.2019].

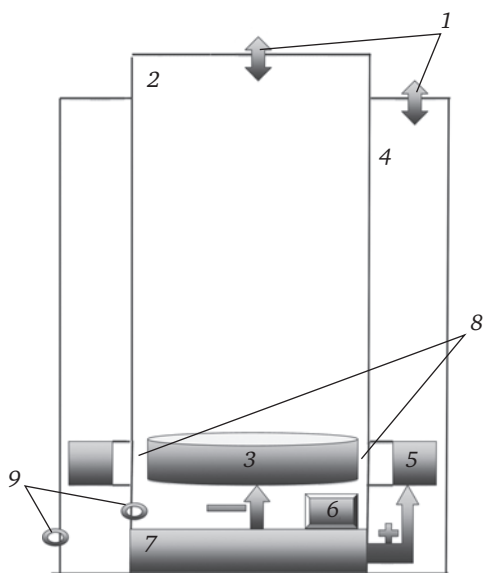


Рис. 6.4. Схема устройства для циклического погружения и всплытия морского буя:

1 — электроклапан; 2 — балластная емкость водорода; 3 — катод; 4 — балластная емкость кислорода; 5 — анод; 6 — датчик глубины и блок управления; 7 — аккумулятор; 8 — щелевые окна; 9 — отверстия для слива и заполнения морской водой

Устройство работает следующим образом. При погружении в воду вначале устройство сохраняет небольшую положительную плавучесть так, что на поверхности видна верхняя часть буя с клапанами сброса 1. По команде от датчика давления открываются клапаны сброса 1 и все полости буя заполняются морской водой. Буй теряет положительную плавучесть и погружается на нужную глубину, которую отслеживает датчик давления по глубине 6. Верхние клапаны закрываются, а нижние отверстия 9 всегда остаются открытыми. Нижние отверстия конструктивно располагаются ниже катода и анода.

В датчике давления 6 устанавливается запрограммированное реле времени. В нужный момент реле времени датчика давления включает аккумуляторную батарею 7 и начинает выделяться водород и кислород, которые вытесняют морскую воду через нижние отверстия сброса 9 в окружающую среду. Верхние клапаны 1 в этот момент закрыты. Вытеснение воды из полостей буя происходит

вследствие скапливания в верхней части полостей 2 и 4 кислорода и водорода, которые своим давлением, немного превосходящим давление окружающей среды, выдавливают воду через нижние отверстия 9, после чего буй приобретает положительную плавучесть и поднимается к поверхности.

Для дальнейшего погружения буя по команде датчика давления 6 открываются верхние стравливающие клапаны 1 и водород уходит в атмосферу, а через нижние отверстия и открытые верхние клапаны буй заполняется водой и идет на погружение.

По дальнейшему усовершенствованию данного изобретения получен пат. 2733550 РФ от 05.10.2020 г., где водород и кислород не выбрасываются в атмосферу, а сгорают в камере сгорания и через сопло Лавали создают реактивную тягу для горизонтального перемещения на поверхности воды после всплытия в новую точку погружения.

Перспективы использования водородогенерирующих материалов в транспортной энергетике

7.1. Исследование и анализ способов снижения гидродинамического сопротивления движущегося объекта в водной среде

Одной из основных проблем обеспечения скоростного движения объекта в водной среде является не только обеспечение повышения мощности и эффективности энергосиловой установки (ЭСУ) объекта, но и снижение сопротивления движению объекта в воде. Способов снижения сопротивления за всю историю решения этой проблемы предложено немало. Вот основные из них:

- 1) улучшение обводов судна;
- 2) отсос пограничного слоя;
- 3) вдув газа в пограничный слой;
- 4) создание искусственной кавитации;
- 5) использование полимерных добавок;
- 6) разложение воды на корпусе электрическим током;
- 7) применение упругих покрытий;
- 8) организация ледяной смазки судна;
- 9) организация кипения воды на корпусе;
- 10) создание растворимого или снашиваемого покрытия на корпусе объекта;
- 11) химический вдув газа в пограничный слой — использование ЭАВ.

Все вышеперечисленные способы в различных вариантах запатентованы у нас и за рубежом, а некоторые испытаны и даже внедрены [90,112,113]. Вкратце остановимся на каждом из них.

1. Улучшение обводов изделия к настоящему времени, благодаря копированию живой природы, практически полностью себя исчер-

пало и в дальнейшем здесь вряд ли можно добиться существенных результатов.

2. Отсос пограничного слоя (как вариант — сдвиг пограничного слоя [86]), применяемый в авиации, в нашем случае практически неприменим из-за высокой плотности воды по сравнению с воздухом.

3. Вдув газа в пограничный слой получил распространение на надводных судах, но для подводных рассматривался только в стендовых вариантах, поскольку на практике встают вопросы снижения прочности корпуса из-за применения пористых оболочек. Кроме того, энергетически это явно не выгодно, так как на борту надо иметь значительный запас газа и обеспечивать немалую энергетическую мощность для его подачи [111]. Но теоретические и экспериментальные исследования в этой области представляют исключительную ценность для всех видов газонасыщения жидкостного пограничного слоя [103,104].

4. В настоящее время на практике успешно применяется способ создания искусственной кавитации почти вокруг всего корпуса движущегося изделия (данные из интернета по торпеде «Шквал»). Этот способ позволяет снизить сопротивление в несколько раз. Но этот способ имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, ограниченность глубины хода. Во-вторых, невозможность маневра — движение только по прямой. В-третьих, довольно значительный запас энергии (ЭАВ) на борту для поддува каверны.

5. Попытка использовать полимерные добавки, наподобие смазки на коже рыб [80], в лучшем случае дает снижение сопротивления не больше чем на 30%, но технически в автономном режиме пока не осуществлено. Трудности здесь в устройстве системы подачи на значительных глубинах, в постоянном и равномерном распределении смазки по поверхности омывания.

6. Разложение воды на корпусе электрическим током рассмотрено только в стендовой постановке и пока получено относительное снижение ГДС всего на 14% [107].

7. Влияние упругих покрытий на турбулентный пограничный слой имеет самый противоречивый характер: способствует как уменьшению, так и увеличению ГДС по сравнению с твердым эталоном [108]. Желание скопировать кожу дельфина без затрат энергии, на наш взгляд, столь же нереально, как и изобретение вечного двигателя.

8. Система ледяной смазки судна, пока может быть рассмотрена в виде идеи [109], так как создать равномерную толщину ледяной прослойки в диапазоне температур мирового океана $-2 \div +35^\circ\text{C}$ нужной плотности, гладкости и прочности, а главное лишенной хрупкости при малейших изгибных напряжениях, технически и энергетически очень трудно.

9. Организовать кипение воды на корпусе по расчетным оценкам можно при подаче тепла к корпусу не менее 1000 кВт/м^2 со скоростью 40 м/с , что под силу только ядерной энергетической установке.

10. Создание растворимого или снашиваемого покрытия сейчас находится в самой начальной стадии лабораторных исследований [110].

11. Снижение ГДС химическим способом предложено впервые в СССР рядом авторов, как было сказано выше, еще в 1964 г. [76]. К сожалению по разным причинам эта заявка не прошла отечественную экспертизу, чем воспользовались американцы и через 20 лет получили патент на сходную идею [77]. Сведений о практической реализации этого способа нет ни у нас, ни за рубежом, если не считать намек на него в работе [78], где буквально сказано следующее. Корпус торпеды МК-24 «Тайгерфиш» (Великобритания) изготовлен из алюминиевого сплава (какого — неизвестно). Обводы корпуса, особенно его головной части, обеспечивают торпедой малую шумность и небольшое сопротивление при движении в воде. В сводной таблице данных по тактико-техническим характеристикам торпед различных стран, приведенных в работе [78], сведения по скорости и дальности отсутствуют. Попробуем эти небольшие сведения проанализировать.

Ссылка на небольшое сопротивление при движении в воде за счет обводов корпуса и особенно его головной части вряд ли заслуживает серьезного отношения, а вот малая шумность торпеды скорее всего говорит о том, что уменьшено трение в пограничном слое то ли за счет полимерных добавок (например, природного происхождения; «Тайгерфиш» переводится дословно — тигровая рыба или тигровая акула), то ли вследствие применения не просто сплава Al, а специального сплава, при взаимодействии с водой которого выделяется водород и создаются условия, как при вдуве газа в пограничный слой. Кстати, после испытаний подобных сплавов их по-

верхность после взаимодействия с водой приобретает вид, похожий на раскраску кожи у тигровой рыбы.

И в заявке СССР [76], и в патенте США [77] речь идет о специальном сплаве Al, т.е. об активированном Al. В первом случае — это сплав Al с литием, во втором случае — это сплав Al с ртутью (если это не дезинформация), так как в патенте указывается марка сплава Al совершенно неизвестная специалистам в нашей стране по виду маркировки, принятой в США. Кроме того, сплав Al с ртутью (известный еще со времен Д.И. Менделеева) по оценкам наших специалистов-металлургов крайне неустойчив, и ртуть может использоваться в виде незначительной добавки к сплаву Al с другими более существенными по массе добавками, но какими — неизвестно. Активированным Al в России занимаются несколько организаций, но ни одна не использует ртуть даже в микроскопических дозах в виду ее токсичности.

Сплав Al с литием в виде порошка $AlLi_2$ воспламеняется даже на воздухе, т.е. очень активен, в виде куска реагирует с водой настолько бурно, что теряет сплошность, т.е. рассыпается в порошок. К тому же сплавы $AlLi$ и $AlLi_2$ чрезвычайно хрупки и поэтому не годятся для покрытия судов. Вероятно поэтому до сих пор на практике не подтверждено их положительное действие. Эти и последующие сплавы активированного Al обладали сильной межкристаллитной коррозией, т.е. разваливались буквально на глазах при опускании их в воду, о чем говорилось выше. Дело в том, что сплавы активированного Al создавались в основном для получения водорода, но не для покрытий судов для снижения ГДС. В начале 60-х годов прошлого века не было даже известно какие требования должны предъявляться к подобным сплавам, хотя бы по удельной газопроизводительности q , как она связана с давлением, скоростью, состоянием поверхности корпуса и т.п. Поэтому одной из задач данной работы явилось выявление подходящего сплава, обладающего достаточной газопроизводительностью и не разрушающегося не только в спокойной воде, но и при значительной скорости омывания. Кроме того, сплав при работе должен сохранять гладкую поверхность.

Очевидно, сильная межкристаллитная коррозия известных образцов активированного Al связана была с тем, что создатели этих сплавов стремились почему-то к исключительной интенсивности выделения водорода (тысячи и десятки тысяч литров с 1 м^2 в мину-

ту), что и вело к разрушению образцов самим выделяющимся водородом по границам зерен. Выделение шло настолько интенсивно, что разрушаясь по зернам, сплав продолжал выделять водород уже в разрушенном состоянии (в виде порошка), постепенно теряя интенсивность выделения, что приводило к неравномерному процессу по газопроизводительности и, естественно, не годилось для снижения ГДС.

К тому же для снижения ГДС даже в 10 раз вовсе не нужно создавать пленочный режим течения. Так, по мнению авторов работы [111] осуществить пленочный режим течения в широком диапазоне параметров невозможно из-за неустойчивой границы раздела фаз. Вполне достаточно создать вблизи стенки устойчивый слой с высокой концентрацией пузырьков малого диаметра, образующих ячеистую структуру [90], которая ограничивает турбулентный обмен количеством движения между смежными слоями в несущей фазе. Доля кинетической энергии потока, передаваемая пульсационному движению уменьшается за счет вязко-упругих эффектов плотноупакованного слоя малых пузырьков. Течение у обтекаемой стенки стабилизируется, т.е. приближается к ламинарному. Чтобы подтвердить это обратимся опять к работе [111], где вдув газа в пограничный слой осуществлялся через поры на поверхности плоской пластины.

Вдув газа осуществлялся нормально к поверхности трения, но силы трения измерялись с помощью плавающих элементов, расположенных за местом вдува вблизи пористого участка пластины. Недостатком подобного способа для практики является то, что, во-первых, измерялось сопротивление трения отдельных участков, а не всего образца в целом. Во-вторых, то, что эти участки сами не генерировали газ, а там, где газ вдувался, сопротивление не измерялось. В-третьих, за местом вдува, как установлено [88], концентрация газа в пограничном слое падала по экспоненте по длине пластины, т.е. так же падал и эффект по снижению ГДС от вдува газа.

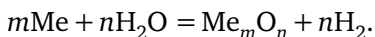
Кроме того, чистота опыта нарушалась тем, что чем больше подавался газ через фиксированные поры, тем больше была его скорость, т.е. тем выше был его динамический напор, а это значит из-за сильной турбулизации разрушался пограничный слой над местом вдува. Следовательно за местом вдува вновь формировался пограничный слой, отличный и от начального ламинарного (так как на

него подавался спутный поток), и от классического турбулентного. Поэтому в данном случае для расчета можно использовать классическую турбулентную теорию только в первом приближении. В реальном случае сильные радиальные струи газа только увеличат сопротивление объекта при его автономном движении. По этой же причине результаты измерений концентрации газа по толщине пограничного слоя являются в данном случае очень специфическими и при использовании нуждаются в корректировке.

Изобретение [112] по снижению ГДС заключается в образовании газового слоя на поверхности движущегося объекта в водной среде. На этой поверхности предварительно создается покрытие из материала на основе сплава, включающего активированный Al, причем, газовый слой получают путем коррозии в водной среде с выделением водорода. Одновременно с этим создают смазочный слой из образующихся при коррозии гидроксидов компонентов сплава. При этом регулирование интенсивности коррозии материала покрытия осуществляют путем частичного разрушения и удаления смазочного слоя из гидроксидов компонентов сплава с поверхности движущегося объекта водной средой за счет гидроэрозионного эффекта. Гидроэрозионный эффект тем выше, чем выше скорость движения объекта. Скорость газовыделения также зависит от глубины погружения. Чем больше глубина погружения, тем сильнее давление воды на стенку, тем выше скорость реакции и интенсивнее выделение водорода в пристеночный слой, таким образом происходит саморегуляция процесса по оптимизации снижения ГДС.

Рассмотрим химическое взаимодействие материала корпуса водного объекта с окружающей средой (водой), когда за счет окисления металла в воде образуется водород, служащий газовой смазкой для снижения гидродинамического сопротивления. Теоретически возможность снижения ГДС для самолетов в условиях обтекания воздухом за счет вдува газа в поверхностный слой (ПС) была предсказана в ЦАГИ К.К. Федяевским еще в 1940 г. [81], а впервые идея газовой смазки (путем вдува воздуха в ПС) была высказана еще Фрудом в 1875 г. Возможность же снижения ГДС за счет выделения водорода с помощью ЭАВ впервые экспериментально исследована автором и впервые была предложена теория, которая позволяет определить расход газа, требуемого для снижения ГДС на заданное значение в зависимости от скорости хода водного объекта.

Химическая реакция получения водорода из воды при помощи металла (Me):



Чем больше валентность у металла, тем больше соответственно выделяется молекул водорода. Немаловажным фактором здесь является скорость реакции, т.е. скорость выделения водорода. Обращаясь к ряду активностей металлов видим, что самыми активными являются: Li, K, Na, Ca, Mg, Al. Применение щелочных металлов в первых проектах этого способа не могло привести к успеху, так как их реакционная способность так велика, что из-за их разогрева и плавления они теряли механическую прочность и покрытие разрушалось раньше времени. Автору пришлось подбирать менее активный металл, обладающий достаточной прочностью в течение всего времени работы и теоретически дающий нужную газопроизводительность [112, 113]. Идеальным в этом случае оказался Al, но для того, чтобы разрушить его прочную оксидную пленку, т.е. заставить его вступить в реакцию с водой необходимо было вводить в него соответствующие элементы [39].

По данным работы [82] удельная газопроизводительность для Al без оксидной пленки теоретически может достигнуть $40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ при нормальных условиях. По данным работы [83] при применении дорогостоящих добавок In и Ga практически получено значение $3,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. Подобные материалы, обладая столь высоким значением q , при взаимодействии с водой за счет интенсивной межкристаллитной коррозии [84] распадаются буквально на глазах в порошок и реагируют уже в порошке, что в данном случае совершенно неприемлемо, так как нарушается равномерность выработки водорода. Необходимо подобрать такую скорость коррозии (при соответствующей величине добавок к Al), чтобы обеспечить и нужное значение q и необходимые прочность и эластичность материала покрытия.

В [85] расход вдуваемого воздуха C_q для различных степеней снижения ГДС

$$R = C_f/C_{f0},$$

где C_f и C_{f0} — коэффициенты сопротивления с вдувом газа в ПС и без вдува соответственно, дан в безразмерном виде:

$$C_q = \dot{Q}_r / vS,$$

где $\dot{Q}_r$ — объемный удельный расход газа, м³/с; v — скорость потока воды, м/с; S — смоченная поверхность проникаемого покрытия, м².

Например, для семикратного снижения сопротивления, но при максимальной скорости потока воды 10,9 м/с на омываемой стенке, было зарегистрировано $C_q = 0,001$. Проницаемое покрытие пластины составляло около 30% полной смоченной поверхности (0,233 м²), т.е. $S = 0,07$ м². Отсюда $\dot{Q} = 0,046$ м³/мин, или $q = 0,657$ м³/(м²·мин) при скорости 10,9 м/с.

Как видно из экспериментов работы [85], с ростом скорости наблюдается снижение расхода вдуваемого газа, необходимого для такого же снижения сопротивления. Для того, чтобы проэкстраполировать необходимый расход газов, который может понадобиться на практике, на скорость в несколько раз большую, потребовалось получить зависимости расхода газов для данного снижения сопротивления от скорости.

Для серии опытов, приведенных в [85], составим следующие уравнения.

Масса смеси газов с водой:

$$G_\Sigma = \rho_r V_r + V_o \rho_o = \rho_\Sigma V_\Sigma, \quad (7.1)$$

где V_r — объем газа; ρ_r — плотность газа; V_o — объем воды; ρ_o — плотность воды; ρ_Σ — плотность смеси; V_Σ — объем смеси.

Из уравнения (7.2) получим:

$$\rho_\Sigma = (\rho_r V_r + \rho_o V_o) / (V_r + V_o). \quad (7.2)$$

Обозначим объемы в относительных величинах:

$$V_r^* + V_o^* = 1 \text{ или } V_o^* = 1 - V_r^*.$$

Тогда

$$\rho_\Sigma = \rho_r V_r^* + \rho_o (1 - V_r^*). \quad (7.3)$$

Разделив уравнение (7.3) на плотность воды, получим плотность смеси по отношению к воде

$$\rho_\Sigma / \rho_o = V_r^* (\rho_r / \rho_o - 1) + 1.$$

Выразим объемную долю газа через плотности

$$V_r^* = (\rho_o - \rho_\Sigma) / (\rho_o - \rho_r).$$

Оценим плотность газа (водорода)

$$p\rho_r = (p_\sigma - p_H) / (RT),$$

где избыточное давление в пузырьке газа от сил поверхностного натяжения

$$p_\sigma = 2\sigma/r = 0,014 \text{ МПа}$$

при радиусе пузырька водорода $r = 10 \text{ мкм}$ (замеры автора).

Даже при глубине $H = 1000 \text{ м}$, т.е. при $p_H = 10 \text{ МПа}$ и $T = 300 \text{ К}$ получим плотность газа $\rho_r = 8 \text{ кг/м}^3$, т.е. плотность водородного пузырька меньше 1% плотности воды. Поэтому можно принять разность $\rho_o - \rho_r \approx \rho_o$, тогда

$$V_r = (\rho_o - \rho_\Sigma) / \rho_o = 1 - \rho_\Sigma / \rho_o = 1 - V_o,$$

откуда

$$V_o = \rho_\Sigma / \rho_o. \quad (7.4)$$

Если следовать экспериментам работы [85], когда весь секундный расход газа $\dot{Q}_r$, полученный с пористых вставок, подается в определенное место за ними в сечение шириной B и толщиной δ_Σ (толщина пограничного слоя), которое заполнено кроме того водой, текущей со скоростью v , близкой к скорости основного потока воды (при насыщении газом), то ρ_Σ можно выразить аналогично уравнению (7.2) следующим образом:

$$\rho_\Sigma = (\dot{Q}_r \rho_r + v \delta_o B \rho_o) / (\dot{Q}_r + v \delta_o B). \quad (7.5)$$

Из формулы (7.5) видно, что плотность смеси в пограничном слое является функцией скорости объекта в воде. Кроме того, сама толщина пограничного слоя является тоже функцией скорости и в зависимости от вида течения имеет различное выражение. Отсюда снижение сопротивления [81] в зависимости от вязкости пограничного слоя μ_Σ и вязкости окружающей среды μ_o имеет свое выражение:

для турбулентного режима

$$R = (\rho_\Sigma / \rho_o)^{0,6} (\mu / \mu_o)^{0,2}; \quad (7.6)$$

для ламинарного режима [86]

$$R = \rho_{\Sigma} \mu / (\rho_o \mu_o)^{0,5}. \quad (7.7)$$

Следовательно, найдя максимальное уменьшение плотности и вязкости при газонасыщении, можно вычислить значение R по формулам (7.6) и (7.7) и сравнить с результатами экспериментов.

Минимальное значение $\dot{V}_o$ по формуле (7.4) будет соответствовать объему воды между четырьмя плотно соприкасающимися сферическими пузырьками газа, центры которых образуют вершины правильного тетраэдра:

$$\dot{V}_o = (V_T - 4V_c) / V_T \quad (7.8)$$

где V_T — объем тетраэдра с ребром d ; V_c — совместный объем части тетраэдра и сферы диаметром d (при их пересечении):

$$V_T = \sqrt{2}d^3/12; V_c = \pi d^3/30.$$

Подставив эти значения в (7.8), получим $V_o = 0,111$ или согласно [65]

$$\rho_o / \rho_{\Sigma} = 9.$$

По мнению Р.В. Поля [87], трение в жидкости можно сравнить со сдвигом и срезом в твердых телах, с той лишь разницей, что с ростом деформации в жидкостях напряжение не растёт. Распространяя это вполне справедливое положение и на наш случай, заключаем: чем больше слой воды заполнен, например пузырьками газа, тем меньше он сопротивляется срезу или сдвигу. В связи с вышесказанным, запишем известное уравнение для жидкостного трения:

$$\tau = \mu_{\Sigma} S dv/dx = \mu_o S_o S^* dv/dx,$$

где $S = S_o S^*$ — площадь трения (здесь S_o — площадь скольжения слоев жидкости без пузырей газа; S^* — относительная площадь действия сдвиговых сил);

$$\mu_{\Sigma} = \mu_o S^*. \quad (7.9)$$

Обозначим $S_{\min}^*$ наименьшую площадь между тремя плотно прижатыми друг к другу окружностями $S_{\min}$, центры которых — вершины правильного треугольника, отнесенную к площади этого треугольника S_{Δ} , т.е.

$$S_{\min}^* = S_{\min}/S_{\Delta} = [(\sqrt{3}/4) - 0,125\pi](d^2/\sqrt{3})(d^2/4) =$$

$$= 1 - (\pi/2)\sqrt{3} = 0,0935. \quad (7.10)$$

Отсюда согласно выражению (7.9) $\mu_o/\mu_{\Sigma} = \mu_o/(\mu_o S_{\min}^*) = 10,7$.

Подставляя полученные значения в формулы (7.6) и (7.7), получим для турбулентного режима снижение ГДС в 6 раз, а для ламинарного (максимально) в 10 раз. Дальнейшее увеличение расхода газа в пограничном слое ведет к турбулизации потока, а значит и к снижению эффекта от вдува, что и наблюдается в экспериментах работы [85].

В общем виде формулы (7.9) и (7.10) записываем следующим образом:

$$\mu_{\Sigma}/\mu_o = S_o^* = 1 - (2\pi/\sqrt{3})n^2, \quad (7.11)$$

где n — относительное расстояние между центрами пузырьков, т.е. $n = 2$.

Аналогично получим

$$\rho_{\Sigma}/\rho_o = \dot{V}_o = 1 - (16\pi/5)\sqrt{2}n^3. \quad (7.12)$$

Из (7.11) и (7.12) можно вывести полезное соотношение

$$S_{\Gamma}^* = (5\sqrt{2})\dot{V}_{\Gamma}n/(8\sqrt{3}) \quad (n \geq 2);$$

или в конечном итоге:

$$S_o^* = \mu_{\Sigma}/\mu_o = 1 - (1 - v_o)5\sqrt{2}n/(8\sqrt{3}).$$

Задавая в этом соотношении ряд значений $n \geq 2$, можно получить зависимость $S_o^* = f(\dot{V}_o)$. В исследуемом диапазоне $0,1 \leq V_o \leq 0,8$ данная зависимость почти линейна и достаточно точно аппроксимируется формулой $S_o^* = 0,8V_o$. Поэтому и уравнения (7.6) и (7.7) в общем виде (при объединении их) можно записать следующим образом

$$R = (0,8\rho_{\Sigma}/\rho_o)^m (\rho_{\Sigma}/\rho_o)^n = 0,8^m (\dot{V}_o)^k, \quad (7.13)$$

где $k = m + n$.

Обозначим $\rho_{\Sigma}/\rho_o = \dot{V}_o$, преобразуя уравнение (7.5), получаем

$$\dot{V}_o = [(\dot{Q}_{\Gamma}(\rho_{\Gamma}/\rho_o) + v\delta_o B)/(\dot{Q}_{\Gamma} + v\delta_o B)], \quad (7.14)$$

где δ_o — толщина условного сплошного слоя жидкости в слое δ_Σ смеси жидкости и газа.

Так как вода является несущим потоком, в котором находятся газовые пузырьки, то скорость является общей для воды и газа. Уравнение (7.14) можно упростить, сравнив два слагаемых числителя. Первый, как минимум, на два порядка меньше второго, поэтому им можно пренебречь (сравнивая расход по массе газа и расход по массе воды в слое δ_Σ).

После преобразований и упрощений получаем:

$$\dot{V}_o = 1/[1 + \dot{Q}_r/(\nu\delta_o B)] = 1/(1 + C_q L/\delta_o) = 1/[1 + qL/(\nu\delta_o)], \quad (7.15)$$

где $q = \dot{Q}_r/(BL)$ — удельный расход газов с единицы поверхности (L — длина поверхности).

Подставляя (7.15) в (7.13), получаем:

$$R = 0,8^m (1/[1 + C_q L/(\delta_o)^k]). \quad (7.16)$$

Неизвестными здесь являются величины: m , k и δ_o . Первые две найдем из экспериментального графика работы [85] $R = f(\dot{V}_r)$. Используя экспериментальные точки этого графика для выведения зависимости (7.13), получаем, $k = 2,0$ и $m = -1,0$. Теперь из (7.16) выразим δ_o :

$$\delta_o = C_q L/[1/(0,894\sqrt{R} - 1)] = \delta_r/(1/0,894\sqrt{R} - 1), \quad (7.17)$$

где $\delta_r = \dot{Q}_r/(B\nu)$.

Из экспериментальной зависимости $R = f(C_q, \nu)$, работы [85], находим δ_o или δ_r для одних и тех же значений R .

Выдвигаем гипотезу, что одно и то же значение R может быть достигнуто при одной и той же кинетической энергии газового потока в слое, т.е.

$$Q_r \rho_r v^2 / 2 = \text{const} \quad (7.18)$$

или

$$C_q B L \nu^3 / 2 = \text{const.}$$

Проверим данную гипотезу экспериментальными данными.

Возвращаясь к уравнению (7.16) для двух зависимостей $R = f(C_q)$, составленных для двух значений скоростей $\nu = 10,9$ и $8,7$ м/с по работе [85], найденные значения δ_o и δ_r (при одних и тех же R) умножаем на соответствующее значение ν^3 . Несовпадение при этом не

превышает 10%, что вполне удовлетворительно соответствует разбросу точек на экспериментальных кривых.

Следует заметить, что в расчетах при меньших скоростях v (ламинарные потоки) лучше использовать равенство не энергий, а импульсов mv , что логично, так как происходит переход от турбулентного режима к ламинарному.

Имея зависимость (7.18), для любой скорости потока воды можно определить потребный расход газа $\dot{Q}_r$. Так, например, для скорости 100 м/с составим тождество: $\dot{Q}_r v_{10,9}^2 = \dot{Q}_r v_{100}^2$, из которого используя рассчитанное из экспериментов работы [85] значение $\dot{Q}_r = 46$ л/мин для скорости 10,9 м/с, получим $\dot{Q}_r = 0,55$ л/мин для скорости 100 м/с.

Если предположить, что при описанных в работе [85] экспериментах произойдет снижение ГДС и над пористыми вставками, т.е. на общей длине 0,36 м (при этом $S = 0,088$ м²), получим требуемый удельный расход газа при семикратном снижении сопротивления ($R = 0,16$) $q = 0,55/0,088 = 6,25$ л/(м²·мин). Поэтому в испытаниях по химическому газонасыщению пограничного слоя вполне обоснованно воспользовались образцами активированного Al, обеспечивающими $q = 2,0$ л/(м²·мин). Для сравнения испытания проводились параллельно на пассивных образцах такой же формы и размера, сделанных из обычного Al.

При испытаниях с физическим газонасыщением [85] неясным оставался вопрос о сопротивлении формы (опыты проводились на пластине и локально измерялся коэффициент трения). Поэтому в данной работе были проведены испытания на двух образцах:

- цилиндре диаметром 16 мм и длиной 25 мм, установленном поперек потока (рис. 7.1);
- хорошо обтекаемом сигарообразном образце диаметром 17,7 мм и длиной 135 мм, установленном вдоль потока воды.

Образцы располагались в прозрачной трубе из оргстекла длиной 600 мм и внутренним диаметром 45 мм. В трубе обеспечивался поток воды до скоростей 10,6 м/с. Измерение гидродинамического сопротивления F всего образца осуществлялось пружинным силомером с точностью до 25 г при максимальном нагружении до 2 кг. Результаты прямого измерения: $F = f(U)$ приведены на рис. 7.2. Пересчет по сравнению с ранее упомянутой работой [85] в функции $R = f(C_q)$ представлен на рис. 7.3.

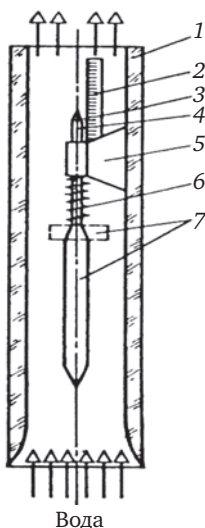


Рис. 7.1. Установка для измерения гидравлического сопротивления:

- 1 — прозрачный корпус из оргстекла; 2 — шкала измерения перемещения; 3 — обтекатель; 4 — стержень; 5 — кронштейн; 6 — пружина динамометра; 7 — испытываемые образцы

Интересен наблюдаемый факт (см. рис. 7.2): при определенном диапазоне скоростей на пассивном образце явно чувствуются колебания образца (турбулентный режим), а на образцах из активированного Al они отсутствуют во всем исследованном диапазоне скоростей потока воды (постоянный ламинарный режим), что может иметь важное прикладное значение.

На образце 1 при скорости менее 7 м/с турбулентный режим постепенно сходит на нет, что можно объяснить гидроэрозийным и кавитационным эффектами, в результате которых происходит частичное разрушение оксидной пленки и чистый алюминий (без защитной оксидной пленки) при взаимодействии с водой начинает выделять в небольших количествах водород, снижающий ГДС, что также может иметь важное прикладное значение.

Предлагаемый химический способ газонасыщения еще более экономичен, чем физический способ, так как можно выполнить покрытие из активированного Al по всей поверхности корпуса, не нарушая его прочности зонами поддува [88], при этом поддув линейно растет по длине корпуса.

Так для получения одного и того же значения R , поддув можно выполнить не на трети поверхности, как в работе [85] при физическом газонасыщении, а на всей длине, при этом q можно уменьшить в 3 раза, т.е. удельное значение поддува довести до $2 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ (но это при скоростях 100 м/с). При меньших скоростях (10,9 м/с) даже при снижении ГДС в 2 раза (по данным работы [85]) необходим относительный поддув $C_q = 0,5 \cdot 10^{-3}$ или $Q = 328 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. Пользуясь формулой (7.18), можно спрогнозировать требуемое значение $Q_r = 109 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, если вся поверхность, а не ее треть, производит газ.

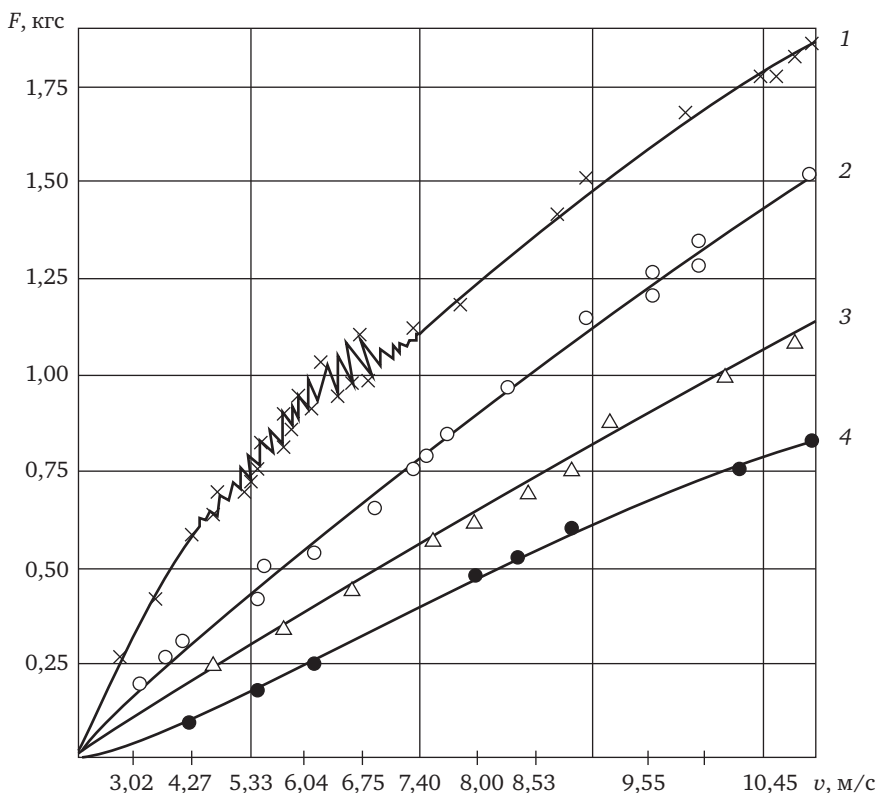


Рис. 7.2. Результаты прямого измерения гидравлического сопротивления образцов в зависимости от скорости набегающего потока воды:

- 1 — пассивный цилиндрический образец из Al;
 2 — активированный Al — цилиндр; 3 — «сигара» — нейтральный;
 4 — «сигара» — активированный Al

При скоростях 6,55 м/с и двукратном снижении ГДС $C_q = 1,45 \cdot 10^{-3}$ или $\dot{Q}_r = 570$ л/(м²·мин) и, соответственно сказанному выше, с поправкой $\dot{Q}_r = 190$ л/(м²·мин).

При проведении испытаний по химическому газонасыщению (см. рис. 7.2) для двукратного снижения ГДС вполне хватило поддува $\dot{Q}_r = 2,0$ л/(м²·мин), т.е. на два порядка меньше, чем при физическом газонасыщении ПС.

Этот результат вполне объясним, если обратиться к формуле (7.15), из которой видно, что сопротивление однозначно зависит

только от концентрации газа в пограничном слое ($\dot{V}_o = 1 - \dot{V}_r$). Чтобы сохранить неизменную концентрацию газа в газонасыщенном слое, необходимо при уменьшении q при той же скорости во столько же раз уменьшить и δ_o . Данный способ, во-первых, это вполне обеспечивает, так как поверхностная пористость при химическом газонасыщении приближается к 100% на всей поверхности корпуса (а не 1%, как в работе [85] на одной трети).

Во-вторых, устраняется эффект радиальной составляющей скорости потока газа (в работе [85] она составляет 1 м/с, т.е. соизмерима с основной скоростью), поэтому нет необходимости увеличивать скорость потока для прижатия пузырьков газа к стенке при повышении их концентрации в прилегающем слое.

При химическом способе они всегда прижаты, на стенке всегда максимальная концентрация.

Во всех способах газонасыщения немаловажным фактором является шероховатость Δ оmyаемой поверхности. Назначение минимального поддува должно быть таким, чтобы суммарная толщина газонасыщенного слоя $\delta_\Sigma = (\delta_r + \delta_o) > \Delta$. Используя уравнения (7.13)—(7.17), получаем расчетное уравнение для δ_Σ :

$$\delta_\Sigma = qL(1 + 0,894)\sqrt{R}/(1 - 0,894\sqrt{R})^2 > \Delta. \quad (7.19)$$

На проведенных испытаниях образцы имели шероховатость $\Delta \approx 10$ мкм. Такую же шероховатость имел нейтральный образец. Из формулы (7.19) видно, что чем большую протяженность L имеет судно, тем меньше требований при данном R предъявляется к шероховатости. В настоящее время получены образцы в виде пластин толщиной 0,5 мм и $q = 40$ л/(м²·мин), не разрушающиеся от межкристаллитной коррозии. При таких q вполне можно при реальных шероховатостях покрытий добиться десятикратного снижения сопротивления ($R = 0,1$) при десятикратном увеличении скорости по сравнению с модельной.

Таким образом, расширенный анализ экспериментов по физическому газонасыщению позволил вывести простые универсальные уравнения для расчета ГДС и параметров газонасыщенного слоя при различных скоростях и поддувах, и спрогнозировать химическое газонасыщение для модельных испытаний. Проведенные эксперименты выявили очень небольшие расходы водорода при химическом газонасыщении ПС для снижения ГДС.

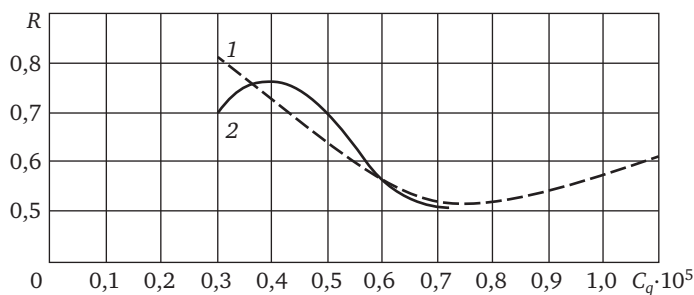


Рис. 7.3. Степень снижения ГДС в зависимости от относительного значения расхода газа;

1 — цилиндрический образец; 2 — образец в виде сигары

Способ снижения ГДС при помощи ВГК может быть применим и при движении глубоководных аппаратов, двигательной частью которых является пульсирующий гидрореактивный двигатель на гидрореагирующем топливе, предложенный автором [116], работающий по принципу кальмара, т.е. забор воды осуществляется не с носовой части подводного аппарата, а с кормовой. Вода проходит далее по центральной трубе через заряд ГРТТ в форсуночный блок (ФБ) камеры сгорания. В форсуночном блоке установлен клапан открытия и закрытия. Клапан штоком связан с шаровым клапаном в критическом сечении сопла так, что они работают в противофазе (клапан ФБ открыт, а клапан «критики» закрыт и наоборот). Причем диаметр клапана ФБ должен быть больше диаметра клапана «критики». В начальный момент «сухого горения» клапан «критики» закрыт, а клапан ФБ открыт и вода поступает под давлением окружающей среды.

Порция воды создает повышенное давление при реакции с ГРТТ и клапан ФБ закрывается, а клапан «критики» открывается. Смесь продуктов сгорания, паров воды и неиспаренной воды выбрасываются через сопло, создавая реактивную тягу, после чего давление в камере сгорания падает. Наступает «сухое горение», и скоростной напор и давление окружающей среды опять открывает клапан ФБ и закрывает сопло и т.д.

Попутно заметим, что опубликованные отечественными и зарубежными исследователями экспериментальные результаты, нацеленные на решение конкретных задач, представляют обширное поле деятельности для теоретических обобщений и получения

практического выхода в других областях техники. Такой подход экономит время и средства, обычно значительно ограниченные в реальных условиях.

Полученные результаты исследований могут быть применены не только в судостроении, но также в ракетостроении, военной области [117], при создании высокоэффективных образцов трубопроводного транспорта [113].

Выводы

1. Экспериментально и теоретически подтверждена возможность снижения гидравлического сопротивления (в несколько раз) при движении различных объектов в водной среде с помощью ЭАВ, выделяющими при соприкосновении с водой водород. Экспериментально получено снижение в 2 раза.

2. Экспериментально исследованы предложенные автором различные способы получения водорода в электролизере с помощью Al и его сплавов. Выявлено значительное последствие выделения водорода и после отключения электрического тока при электролизе, зависящее от природы сплава.

3. По предложению автора изготовлены специальные сплавы и композиты на основе Al для получения водорода при взаимодействии их со слабощелочной и дистиллированной водой. Получена экспериментальная зависимость газопроизводительности от температуры, состава воды и рецептуры сплава.

4. На прессованных образцах по технологии, предложенной автором, получена газопроизводительность в 6 раз выше, чем на образцах, содержащих дорогие редкоземельные металлы (индий и галлий).

5. Исследовано влияние температуры на процесс выделения водорода на образцах с пониженной газопроизводительностью. При повышении температуры с 20 до 50 °C скорость выделения водорода увеличивалась в 10 раз. Данное явление позволяет осуществить регулирование газоприхода в реальных установках в широких пределах.

Перспективы использования водорода и водородонасыщенных материалов в авиации

15 апреля 1988 г. самолет Ту-155 совершил первый полет (экипаж под руководством летчика-испытателя В.Севанакаева). Это была одна из глобальных программ советского времени по замене нефтяного углеводородного топлива альтернативным и экологически чистым, т.е. водородом. В самолете была установлена емкость объемом $17,5 \text{ м}^3$, частично заполненная жидким водородом. Весьма опасные последствия его возможных утечек должны были нейтрализоваться азотом, ёмкость с которым разделяли кабину пилотов и эксплуатационно-топливный комплекс (ЭТК). Эксплуатационно-топливный комплекс включал также и сложную систему управления, основной контроль за которой осуществлял В.В. Архипов — ведущий инженер и бортовой руководитель полета.

Валерий Владимирович Архипов входил в состав экипажа из пяти человек того исторического полета Ту-155.

Генеральным конструктором опытно-конструкторского бюро по созданию двигателя на водородном топливе НК-88 был дважды Герой социалистического труда генерал-лейтенант Николай Дмитриевич Кузнецов.

По итогам огромной работы создателей летающей лаборатории Ту-155 выпущена книга «Внимание, газы. Криогенное топливо для авиации».

Вот выдержка из этой книги: «...Тема криогенных топлив вышла из моды. Бесценные наработки в этой области, как и во многих других, где российские специалисты занимали ведущие мировые позиции, могут быть безвозвратно утеряны. Но переход на новые альтернативные источники энергии является жестокой необходимостью. Ученые могут ошибаться на 50 и даже на 100 лет, однако ископаемые топлива в какой-то момент будут исчерпаны. Потеря

довательно нагревают при помощи солнечной радиации, а затем охлаждают посредством собственного теплового излучения в окружающее пространство.

Устройство для реализации способа изменения аэростатической подъемной силы теплового дирижабля содержит фюзеляж 1 переменного объема (рис. 8.1), верхнюю эластичную часть 2 фюзеляжа, нижнюю жесткую часть 3 фюзеляжа, жесткую герметичную перегородку 4, которая в головной части аппарата является частью корпуса турбины 5, где расположена сопловая решетка 6, через которую газ из эластичной полости высокого давления 2 перетекает в жесткую полость низкого давления 3, вращая турбину 5, на оси которой прикреплен толкающий винт 7, как дополнительный движитель.

Рабочие пластины 8 термосорбционного компрессора (ТСК) выполнены в виде каркасно-пористых гидридов в составе интерметаллических соединений (La-Ni, Fe-Ti и др.) и располагаются с внутренней стороны эластичной оболочки 2. Эластичная оболочка с наружной стороны имеет черный цвет, а жесткая оболочка 3 с наружной стороны имеет серебристо-белый цвет.

От солнечной радиации нагревается черная эластичная оболочка 2, а от нее пластины ТСК, которые начинают выделять водород, увеличивая в объеме фюзеляж 1, что создает подъемную архимедову силу. При перетекании газ вращает турбину 5, т.е. винт 7, за счет чего создается дополнительное тяговое усилие по оси дирижабля (восходящая часть полета), после чего он начинает планировать.

При предельном увеличении объема дирижабля и при выравнивании давления в обеих полостях происходит переворот самолета вокруг его продольной оси на 180° , из-за смещения центра тяжести в верхнюю часть фюзеляжа, так как туда же смещаются и пластины ТСК. Черная поверхность оказывается внизу в теневой стороне и начинает охлаждаться. Пластины ТСК поглощают водород, и объем дирижабля уменьшается. При этом вес дирижабля превосходит архимедову силу и он начинает планировать вниз по нисходящей части траектории и при смещении центра тяжести в первоначальное положение он опять переворачивается в исходное положение, т.е. черной поверхностью к солнцу, цикл повторяется и движение происходит по синусоиде.

Перспективы использования ВГМ в автомобильном транспорте

В США и Японии в последние годы разрабатываются автомобили на водородном топливе. Из анализа имеющейся информации можно заключить, что транспортные средства имеют топливный бак, скорее всего с жидким водородом, и непосредственно сжигают водород в цилиндрах двигателя или перед газовой турбиной или используют в топливных элементах, вырабатываемый ток которых подается на электродвигатель, осуществляя движение транспортного средства.

Компания «Хонда» выпустила первую пробную модель такого автомобиля в конце октября 2002 г. Его двигатель приводится в движение электричеством, вырабатываемым топливными элементами в процессе реакции соединения водорода, находящегося в баке, с кислородом, поступающим из воздуха. Этот четырехместный автомобиль, оборудованный 157-литровым топливным баком, развивает максимальную скорость 150 км/ч и имеет пробег между заправками 355 км (что соответствует по характеристикам обычным «Жигулям» с бензиновым двигателем при стандартном топливном баке в 40 л).

Оценим достоверность приведенной информации. При сжигании 1 кг водорода выделяется 142 360 кДж тепла. Калорийность бензина составляет 46 000 кДж/кг, т.е. водород превосходит по калорийности бензин более чем в 3 раза. Плотность жидкого водорода в 10 раз ниже плотности бензина. Эти обстоятельства требуют увеличения стандартного бака в 40 л (при одинаковом КПД) до объема 130 л при стандартном пробеге 355 км. Разница в объеме в 27 л вероятно связана с размещением в этом же баке батареи топливных элементов.

В 1985 г. сообщалось, что патентное бюро США выдало японскому изобретателю Кендзи Ватанабе патент на автомобиль с роторно-

поршневым двигателем (РПД), работающем на водороде, который впервые был продемонстрирован публично в том же году. Двигатель РПД был установлен на легковом автомобиле и имел объем 1,2 л. В качестве топлива использовалась смесь водорода и воды. Дальность хода — 200 км при объеме водорода 70 м³. (Наверно имеется в виду 70 м³ при нормальных условиях). Изобретатель утверждает, что 1 м³ газообразного водорода эквивалентен 0,5 л бензина, но нужен еще 20-литровый бак с водой. В камеру сгорания ДВС во время такта сжатия непосредственно подается водород и водяная пыль, которые перемешиваются в камере со сжатым воздухом.

Проанализируем данную информацию. Емкость водорода 70 м³ на борту легкового автомобиля можно представить только в жидком состоянии, так как плотность жидкого водорода в 790 раз выше плотности газообразного водорода при нормальных условиях, т.е. объем топливного бака на самом деле был примерно 90 л. Если брать соотношение из предыдущего случая, когда на 355 км требуется бак 157 л, то получим объем бака для преодоления 200 км примерно 88,5 л, т.е. КПД в приведенных примерах примерно одинаков. Утверждение изобретателя об эквиваленте водород—бензин в его двигателе вполне реально, так как теоретически эта величина составляет 0,4 л. Бак с водой на 20 л предполагает соотношение 3,17 расхода воды по массе к расходу водорода по массе, что вполне допустимо для снижения высокой температуры в камере сгорания двигателя при взаимодействии водорода с кислородом воздуха.

Еще более ранние обоснования создания автомобильного двигателя на водородном топливе изложены в монографии И.Л. Варшавского, изданной в 1980 г. [2], когда в багажник автомобиля «Москвич-412» были установлены два бака-реактора, в которые засыпался порошок активированного Al, подавалась обычная водопроводная вода и происходила реакция с выделением водорода и тепла. Такой генератор водорода работал не более 20 мин, что вполне достаточно для демонстрационных целей.

Идея, воплощаемая в отечественной конструкции, заключалась в том, что водородный двигатель должен работать без водорода на борту, так как с точки зрения безопасности и эксплуатации вряд ли безопасно и удобно иметь на борту баки с жидким водородом емкостью 100—150 л или баллоны сжатого водорода еще большей массы и объема. Гораздо удобнее во всех отношениях вырабатывать его

на борту столько, сколько нужно в данный момент, например при помощи активированного Al и воды. Плотность водорода в воде в 1,5 раза выше, чем в жидком виде, а хранение воды не представляет никаких сложностей, то же относится и к активированному Al, что экспериментально доказано автором.

Таким образом, за рубежом предпочли наиболее простой, но громоздкий, неудобный в эксплуатации и малонадежный способ создания водородного автомобиля (что видно по последним публикациям о рекламациях из-за утечек водорода), в то время как отечественные конструкторы выбрали путь, связанный с большей надежностью.

До последнего времени активированный Al использовался в виде спеченного порошка с добавками индия, галлия, олова (по 5% каждой добавки), которые разрушают прочную оксидную пленку Al в обычной воде. Подобные материалы, обладая столь высокой скоростью реакции с водой, из-за усиленной межкристаллитной и межзеренной коррозии распадаются за несколько минут в порошок и реагируют уже во фрагментированном состоянии, что во многих технических случаях совершенно неприемлемо из-за сильной неравномерности выделения водорода и его значительных потерь.

Требовалось подобрать такую скорость газовыделения (коррозии), чтобы обеспечить и рабочее потребление водорода, и необходимую прочность и эластичность сплава Al. Выполним аналитическую оценку этой ситуации.

Если при скорости в 100 км/ч на 100 км пути мы расходует 9 л бензина, то в 1 мин расход составит 0,15 л. И если 0,5 л бензина соответствует 1 м³ водорода, то 0,15 л соответствует 0,3 м³ водорода или газовыделению 300 л/мин.

Чтобы снизить скорость газовыделения q достаточно уменьшить процент дорогих добавок, например, индия и галлия. Известно, что уменьшение каждой из этих добавок до 1% снижает q до 1500 л/(м²·мин). [83, 84].

Ниже приводятся результаты экспериментов по измерению газопроизводительности для автомобильного транспорта как на известных водородогенерирующих образцах, так и на образцах, специально изготовленных по техзаданию автора (рис. 9.1).

Для начального эксперимента был взят сплав ВАМИ №5 следующего состава: Al 92%, Ga 3%, In 3%, Zn 1%, Sn 0,5%, Mg 0,5% .

Газопроизводительность,
мл/см²

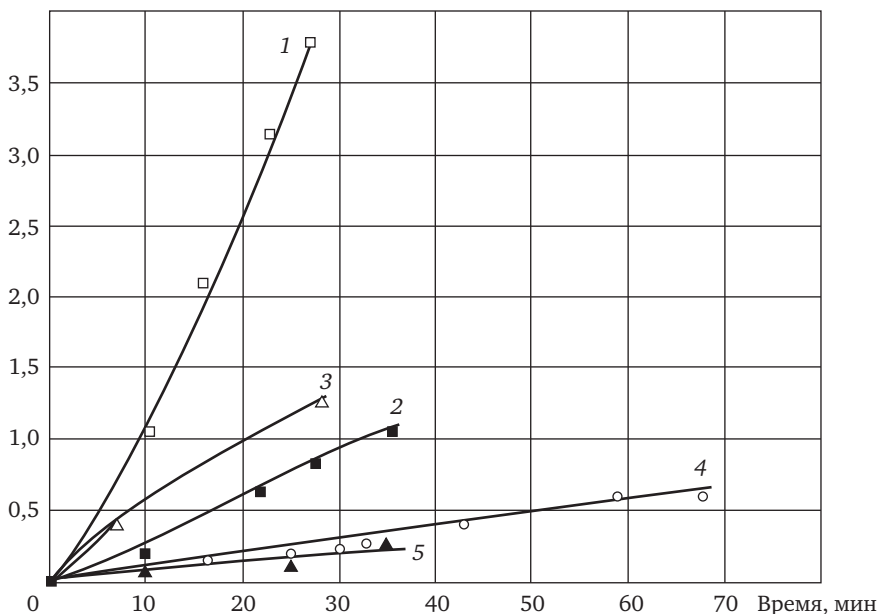


Рис. 9.1. Газопроизводительность различных сплавов на воде с различным значением pH:

1 — 5Нд (сплав ВАМИ №5 с дистиллированной водой); 2 — 5НвК (тот же сплав на воде с pH=4,2); 3 — 5НвГ (на воде с pH=8); 4 — 1Кд (сплав Al+4% Cu с дистиллированной водой); 5 — МЭИ-д (сплав МЭИ с дистиллированной водой)

Образец представлял собой цилиндр диаметром 24 мм с площадью реакционной поверхности 47,5 см² массой 65,4 г.

Первый эксперимент был проведен на дистиллированной воде. Количество воды в колбе, куда был помещен испытуемый образец, на всех опытах выдерживалось примерно одинаковым и составляло 700 мл. В процессе испытаний измерялась температура воды в колбе вблизи образца с точностью 0,1 °С термопарой с выводом показаний на жидкокристаллический экран. Начальная температура воды обычно соответствовала комнатной. Измерение выделяющегося водорода проводилось методом вытеснения воды из мерного цилиндра с точностью до 2,5 мл за фиксированный отрезок времени. Образец перед испытанием никак не обрабатывался, хранился в бумажном негерметичном пакете 15 лет при обычных комнатных

условиях. Тем не менее, при взаимодействии образца с водой реакция пошла сразу.

В результате испытания за 27 мин выделилось 180 мл водорода, потеря массы составила 0,18 г. Если учесть, что чистого Al в сплаве 92%, значит в реакции участвовало 0,165 г. Теоретически 1 г алюминия выделяет 1244 мл водорода, т.е. полнота выделения водорода составила 88%. Температура воды при этом повысилась с 17,9 до 18,6 °C.

Следующее испытание с этим же образцом было проведено на водопроводной воде с $\text{pH} = 4,2$. Обнаружено снижение скорости газовыделения q в 3,5 раза. Для сравнения на том же образце были проведены испытания на воде с $\text{pH} = 8$, при этом газопроизводительность оказалась в 2 раза выше, чем на воде с $\text{pH} = 4,2$. На дистиллированной воде были проведены такие же испытания сплавов МЭИ (Al с Ga 0,6%) и Al с Cu 4% (изготовленных по техзаданию автора специально для этих испытаний).

Проведенная серия испытаний показала значительную зависимость газовыделения водорода от состава воды. Существует распространенное мнение, что прочная оксидная пленка Al растворяется только в растворе 30 % концентрированной щелочи. Но последняя опасна в эксплуатации, поэтому было интересно проследить поведение Al при использовании слабых растворов щелочей, тем более, что слабощелочные растворы (мягкая вода) приближаются по своим качествам к естественным природным условиям [142].

Чтобы не зависеть от состава воды, специально каждый раз приготавливался свежий раствор 0,1 нормального раствора NaOH в дистиллированной воде (4 г на 1 л воды или 0,4% по массе). Первые испытания были проведены на чистом Al марки АД00 (стружка); на гранулированном Al ЧДА (с истекшим гарантийным сроком хранения — хранился в негерметичном полиэтиленовом пакете при комнатных условиях); на листовом электротехническом Al толщиной 0,5 мм. Наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось на последнем образце, где выделение началось сразу же.

Чуть похуже реакция шла со стружкой, но за счет легкости стружки (толщина 0,3 мм) она при выделении водорода, постоянно всплывала и приходилось постоянно встряхивать реакционную колбу, чтобы от стружки отделились прилипшие пузырьки водорода, и она опять могла погрузиться в раствор.

Гранулы Al в среднем имели толщину 3,5 мм и диаметр 12 мм. Выделение водорода началось только через 19 мин, и скорость выделения была настолько мала по сравнению с предыдущими образцами, что во время опыта приходилось постоянно повышать температуру с 15 до 50 °С. При этом скорость газовыделения увеличилась почти на два порядка. Результаты испытаний приведены на рис. 9.2.

Известно, что чем чище металл, тем он меньше подвержен коррозии, но в случае с Al автору пришлось пойти на создание специальных алюминиевых сплавов. По нашему мнению, создание известного сплава Д16Т началось с простейшего сплава Al-Cu, так как его создатели обнаружили значительное увеличение прочности Al именно при добавках меди к Al. Оптимальное количество меди, найденное экспериментально, составляет 4%. Но такой сплав ока-

Газопроизводительность,
мл/см²

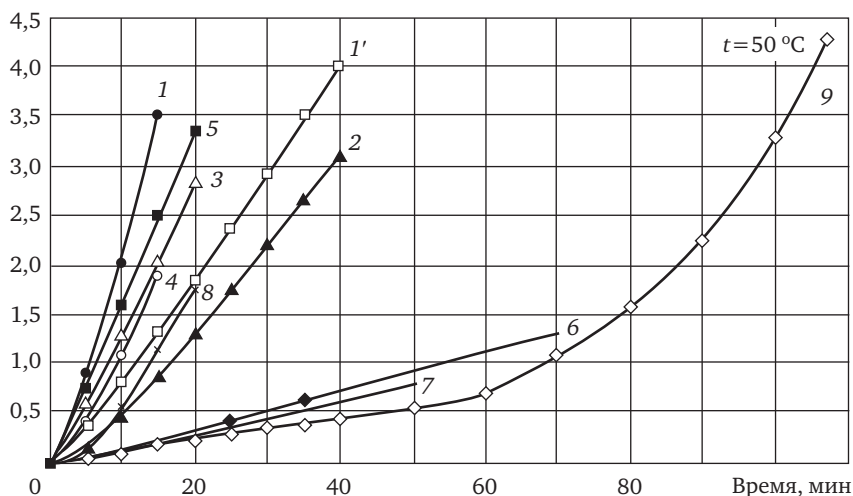


Рис. 9.2. Газопроизводительность по водороду для различных алюминиевых сплавов в растворе 0,1 Н NaOH:

1—5 соответствуют сплавам, приведенным в табл. 9.1; 1' — соответствует сплаву №1, испытанному в растворе 0,05Н NaOH; 6 — стружка Al марки АД00; 7 — листовой электротехнический Al; 8 — сплав Д16Т; 9 — Al ЧДА в гранулах, испытанный в диапазоне температур 15—50 °С (результат по образцу №6 на графике не приводится, чтобы не загромождать соседние кривые — он проходит ровно между результатами образцов №1 и 5)

зался слишком подвержен коррозии в различных средах, поэтому его создатели сразу же начали вводить в него различные добавки в целях ее снижения.

Коррозия в основном изучалась по потере массы с единицы площади поверхности или по глубине проникновения коррозии в толщу образца по времени, но при этом не интересовались количественным выделением водорода. Задача наших исследований — получение водорода при реакции с водой алюминиевых сплавов — состояла в обратном (по сравнению с создателями некорродируемых алюминиевых сплавов), т.е. в получении и испытании алюминиевых сплавов, которые корродировали бы с наибольшим эффектом по выделению водорода. Для этого автором были заказаны сплавы на основе Al с добавками Cu, Mg, Zn и Fe, которые увеличивают коррозию Al, и сплавы, исключаяющие стабилизирующие добавки — Mn, Ti, Ni, содержащиеся в Д16Т. Составы заказанных сплавов приведены в табл. 9.1.

Для сравнения в растворе такой же концентрации NaOH был испытан сплав Д16Т, тоже в виде стружки. Реакционная площадь поверхности стружки оценивалась через массу образца, удельный вес сплава и толщину стружки. Результаты испытаний представлены на рис. 9.2.

Как видно из представленных результатов испытаний, самым газопроизводительным оказался специально изготовленный сплав №1 с содержанием в Al только Cu в количестве 4%. Поэтому на этом сплаве был проведен отдельный опыт, где концентрация раствора щелочи была снижена в 2 раза (0,05N NaOH).

Таблица 9.1. Химический состав специально изготовленных сплавов для получения водорода, %

Номер сплава	Al	Cu	Mg	Zn	Fe
1	96	4	—	—	—
2	99	1	—	—	—
3	94,5	4	1,5	—	—
4	90,5	4	1,5	4	—
5	92	4	—	4	—
6	91	4	—	4	1

По разности массы образца в начале и в конце каждого испытания находилось теоретическое значение объема водорода и сравнивалось с количеством, которое получалось в эксперименте. После каждого испытания образец тщательно высушивался при температуре 40—50 °С.

На всех экспериментах полнота выделения водорода была близка к 100 %, за исключением Д16Т, где она составила 87%.

Анализируя результаты экспериментов, представленных на рис. 9.2, можно заметить, что полученные зависимости четко разделяются на две группы: группа сплавов Al-Cu с повышенной газопроизводительностью от 3,5 л/(м²·мин) (сплав №1) до 0,9 л/(м²·мин) (сплав №2) и группа чистого Al от 0,02 л/(м²·мин) (пластины электротехнического Al до 0,01 л/(м²·мин) (гранулированный Al), отличающийся по газопроизводительности на два порядка при одной и той же температуре (15—20 °С).

Как показали испытания, уменьшение содержания меди в сплаве с 4 до 1% примерно во столько же раз снижает газопроизводительность.

Уменьшение концентрации раствора щелочи в 2 раза приводит к тройному уменьшению газопроизводительности, т.е. на одном и том же составе можно в широких пределах регулировать газопроизводительность за счет концентрации раствора и за счет изменения его температуры.

В процессе этой серии экспериментов пассивации образцов не было выявлено, что и должно быть, так как в подобных растворах щелочь с оксидной пленкой образует растворимый в воде тетрагидроксоалюминат натрия.

Интересным результатом экспериментов является идеальное изготовление заказанных сплавов, когда стружка корродировала настолько равномерно, что оставалась гладкой и после опыта — никаких следов язвенной, питтинговой, растрескивающейся коррозии не было обнаружено. Данный результат дает надежду на равномерную выработку водорода в генераторах водорода [122].

Следующая серия опытов была проведена для оценки газопроизводительности образцов с содержанием In 3% и Ga 3% в сплаве с Al, изготовленные в ВАМИ 15 лет назад. Тем интереснее было получить результаты по газопроизводительности после столь длительного хранения в обычных комнатных условиях в бумажном, негерметичном пакете.

Газопроизводительность,
мл/см²

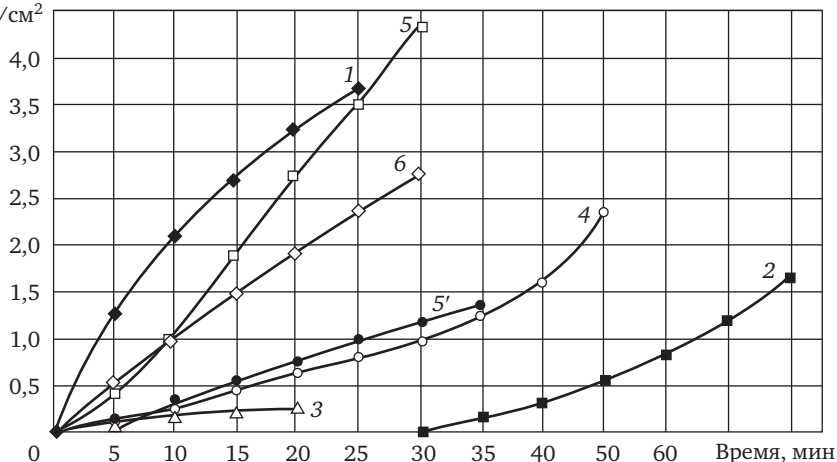


Рис. 9.3. Газопроизводительность сплавов ВАМИ на дистиллированной и водопроводной воде:

1, 3, 4, 5' — водопроводная вода; 2, 5, 6 — дистиллированная вода

В нашем распоряжении оказалось шесть образцов, состав которых по содержанию различных добавок приведен в табл. 9.2. На рис. 9.3 приводятся результаты измерений газопроизводительности шести различных составов на дистиллированной и водопроводной воде.

Таблица 9.3. Содержание добавок в активированном Al сплавов ВАМИ, %

Номер сплава	Ga	In	Zn	Sn	Mg
1	3	3	—	0,5	0,1
2	3	3	5	0,1	0,5
3	3	3	5	0,5	0,5
4	3	3	1	0,1	0,5
5	3	3	1	0,5	0,5
6	3	3	1	0,15	0,5

Из анализа результатов экспериментов на рис. 9.3 просматривается тенденция пассивации даже очень активных образцов в начале опытов, когда их испытывают на водопроводной воде (сплав №1), и в то же время не очень активные сплавы №5, 6 и 2 при испытании в дистиллированной воде повышают свою активность с течением времени.

Самый слабый по газовыделению сплав №3 больше всего перегружен добавками Zn и Mg, которые подавляют коррозию.

Сплав №2 от сплава №3 отличается меньшим содержанием олова (вместо 0,5% здесь всего 0,1%). Тем не менее даже в дистиллированной воде он «молчал» 30 мин прежде чем началось выделение водорода.

Из этой серии испытаний можно сделать вывод, что присутствие цинка наряду с более активными по коррозии металлами нежелательно. И с точки зрения экологии он нежелателен, так как в любом цинке содержится еще и свинец.

По данной серии испытаний можно заключить, что для активизации Al вовсе необязательно использовать редкоземельные металлы, такие как In и Ga, содержание которых в земной коре составляет 10^{-5} %. К тому же In плохо растворяется в Al и это ведет к неравномерному его распределению в основном металле во время плавки.

Для получения такой же газопроизводительности, как и при использовании редкоземельных металлов, и даже выше, как показали эксперименты, достаточно использовать сплав Al + 4%Cu. При этом для такого сплава необязательно брать сверхчистый Al и медь. Для коррозии, т.е. для выделения водорода, чем «грязнее» компоненты, тем лучше и, естественно, тем дешевле будет получение водорода.

Из проведенных экспериментов также выясняется, что газопроизводительность даже сверхактивных сплавов ВАМИ (с индием и галлием) очень сильно зависит от состава используемой воды, кроме того от водопроводной воды даже эти сплавы пассивируются, т.е. выделение водорода через несколько часов может дойти до 0. Не пассивируются они на дистиллированной воде. Но необходимость иметь всегда под рукой достаточное количество дистиллированной воды усложнит эксплуатацию, да и повысит стоимость выделения водорода. А если подщелачивать воду, то и не нужны эти сплавы [123].

Надежное выделение водорода, как показали эксперименты, наблюдалось на наших сплавах (без использования редкоземельных металлов) при применении сильноразбавленных растворов щелочей (0,05—0,1N). Варьируя концентрацией раствора и его температурой можно в сотни раз изменять скорость газовыделения водорода из сплава Al с 4% Cu.

Максимально разумное содержание меди в сплаве не более 8%, так как с увеличением скорости реакции выделения водорода падает удельная газопроизводительность. Медь, воздействуя как катализатор скорости реакции за счет образования гальванопары, сама не взаимодействует с реакционным раствором. Ниже приводится результат испытания такого сплава в виде стружки. Стружка удобна тем, что она имитирует пластину, на которой практически сохраняется постоянство площади реакционной поверхности. Увлечение многих порошками не дает постоянства газовыделения. В этом случае необходимо прессовать его в виде заряда торцевого горения или дозированно подавать через форсунки.

Как видно из обработки результатов данного эксперимента выделение водорода по времени носит постоянный характер. Стружка, полученная из сплава 8% меди и 92% алюминия, взаимодействовала в воде с раствором NaOH 4 г/л.

Как показала пока одна единственная пробная плавка Al с безводной щелочью, можно создавать сплавы для получения водорода, которые совсем не будут зависеть от состава используемой воды, т.е. щелочная среда сама будет создаваться самим сплавом.

Кроме того, полученные и испытанные сплавы обладают достаточной прочностью и эластичностью, а главное столь равномерной гладкой коррозией, что позволяют надеяться на получение листового материала из этих сплавов для создания реакторов водорода, по конструкции похожих на пластинчатые или трубчатые теплообменники.

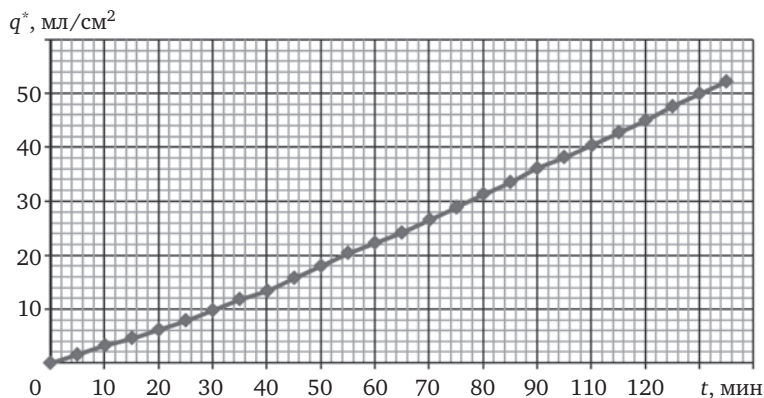


Рис. 9.4. Выделение водорода из стружки составом 8% Cu и 92% Al

Проведенные эксперименты выявили четкую закономерность, что чистый Al и промышленные сплавы на его основе имеют газо-производительность на два порядка меньшую, чем специально разработанные автором сплавы в ИМАШ РАН для этой цели [137].

Проведенные экспериментальные исследования позволяют провести расчет массогабаритных характеристик газогенератора водорода для легкового автомобиля класса «Жигули» [125].

Исходные данные: расход бензина — 10 л/100 км, т.е. существующий объем бака в 40 л обеспечит дальность пробега 400 км. При скорости 100 км/ч — это 4 ч езды.

Известно, что с 1 г алюминия можно получить 1,244 л водорода.

Выше было рассчитано, что для эквивалентной мощности по бензину необходимо вырабатывать на борту 300 л/(м²·мин) водорода, т.е. расход Al должен быть

$$300/1,244 = 241 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин}),$$

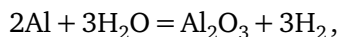
т.е. на 4 ч работы газогенератора необходимо 57,6 кг Al.

Если мы предполагаем рабочую часть газогенератора в виде пластин Al, то их объем составит 57,6/2,7 = 21,3 л (плотность Al 2,7 кг/л).

Рассчитаем толщину пластин. Если массовый расход Al составляет 241 г/(м²·мин), то объемный расход равен 241/2,7 = 90 см³/(м²·мин) и соответственно линейный унос массы с 1 м² составит 90/10 000 = 0,009 см/мин и за 4 ч (240 мин) этот унос составит 2,16 мм. Так как унос будет с двух сторон пластины, то ее толщина должна быть 4,32 мм. Такой же величины (это будет уточнено экспериментально) можно сделать и зазор между пластинами. Тогда требуемый объем генератора будет равен 42,6 л, т.е. столько же сколько и на штатных «Жигулях».

Сколько нужно воды, чтобы прореагировало 57,6 кг Al?

Составим соответствующее уравнение реакции:



в соответствии с балансом по массе 27 + 3·18 или на 54 кг Al приходится ровно столько же воды, т.е. на 57,6 кг Al нужно 57,6 кг воды.

Сам генератор, как уже подсчитано выше, вмещает 22 л воды, а остальные 35 л будут находиться в ресивере и трубопроводах. Но

удобство состоит в том, что водой можно заправляться в любом месте — у реки, озера, магазина, ларька, колодца, водопроводной колонки, из-под крана и т.д., т.е. необязательно всю воду брать с собой (ну разве, что при пересечении безводной пустыни).

Большим преимуществом подобного газогенератора будет полная его горюче- и взрывобезопасность, не говоря уже об абсолютно экологической безопасности выхлопных газов и суспензии оксида Al с водой.

Схема и модель такого газогенератора приведена на рис. 9.5 и 9.6.

В феврале 2007 г. в МГИУ по предложению автора были изготовлены прессованные образцы $\text{Al} + \text{NaOH}$, которые прошли успешные испытания по выделению водорода в обычной водопроводной воде без нарушения первоначальной формы. При этом после получасовой работы образец извлекался из воды, т.е. процесс выделения водорода прекращался, а через сутки тот же образец помещался в воду и выделение водорода возобновлялось.

Пластины для такого газогенератора могут быть изготовлены как методом плавления, так и прессованием (рис. 9.7).

Эти же пластины в МГИУ были изготовлены методом прессования стружки сплава АМг-6 с 4% NaOH [126, 127]. Шлиф с этого прессованного образца представлен на рис. 9.8.

Сравнительная газопроизводительность различных составов по водороду приведена на рис. 9.9.

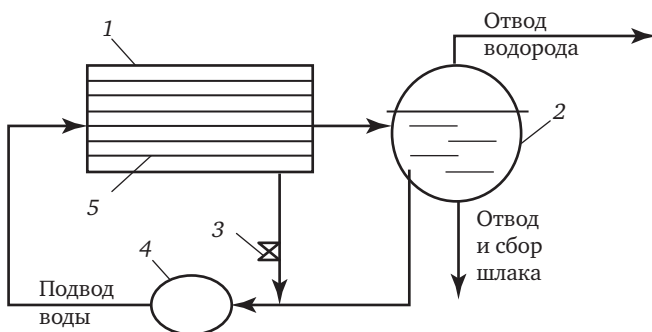


Рис. 9.5. Схема газогенератора водорода:

1 — корпус газогенератора; 2 — ресивер; 3 — кран слива воды,
4 — насос; 5 — пластины активированного Al

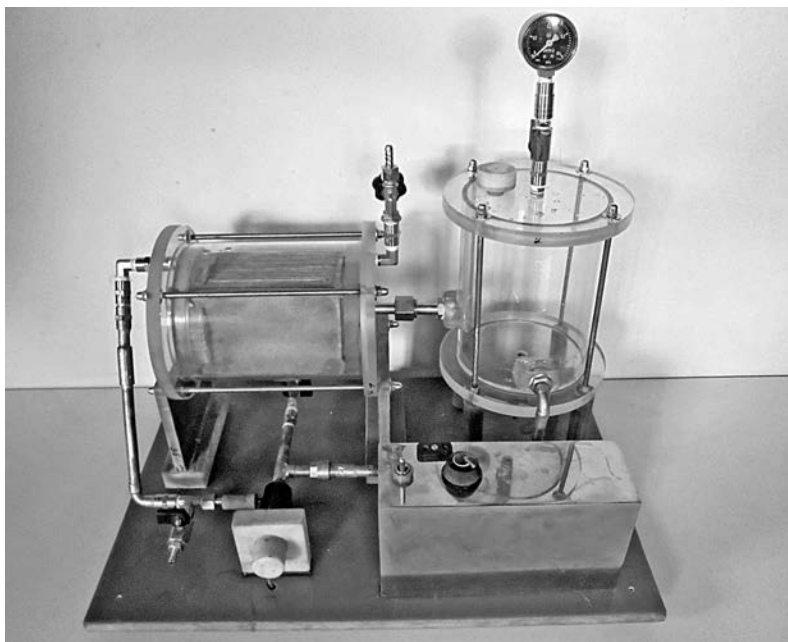


Рис. 9.6. Модельная установка, представленная на Международной выставке «Архимед-2019»

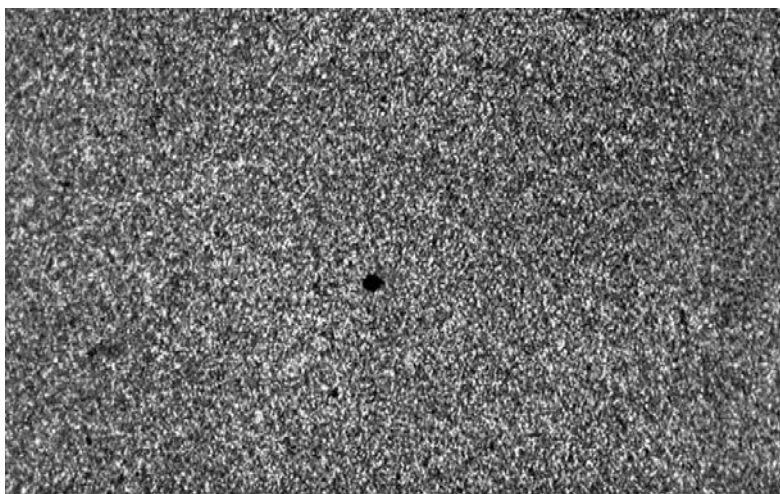


Рис. 9.7. Шлиф с пластины композита, изготовленного методом плавления в индукционной печи; сплав $\text{Al} + \text{NaOH}$. Увеличение 500×

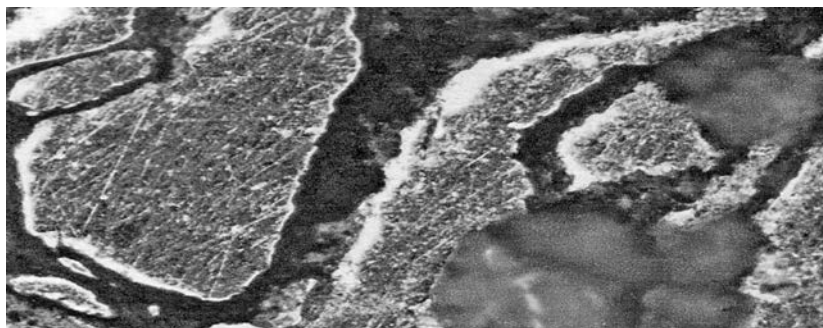


Рис. 9.8. Шлиф прессованного образца стружки сплава АМг-6 с NaOH; светлые фрагменты — АМг-6, темные включения — NaOH. Увеличение 100х

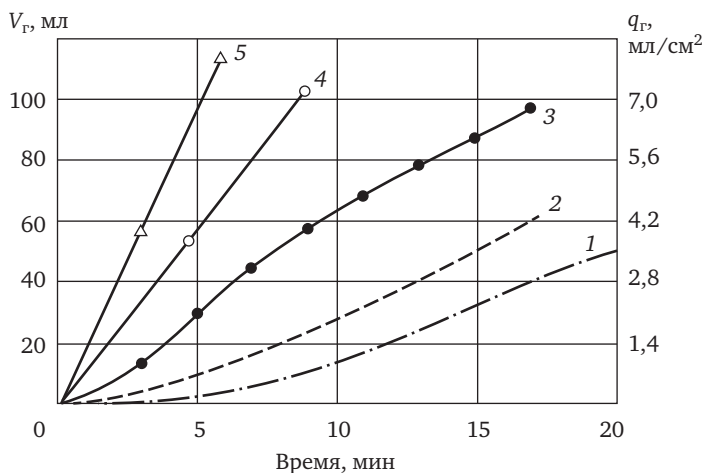


Рис. 9.9. Сравнительные характеристики по газопроизводительности для различных образцов:

1 — образцы ВАМИ с In и Ga при взаимодействии с водой; 2 — сплав автора — 4% Cu с Al в слабом растворе щелочи; 3, 4, 5 — прессованные образцы (стружка АМг-6 с сухой щелочью)

В табл. 9.3 приведены массогабаритные характеристики различных вариантов питания обычной модели ВАЗ с пробегом на 400 км и различных схем размещения емкости водорода на борту автомобиля.

При сравнении результатов, приведенных в табл. 9.3, видно, что из всех систем питания автомобиля водородом самым приемлимым является газогенератор на активированном Al.

Таблица 9.3. Массогабаритные характеристики различных схем питания автомобиля класса «Жигули»

Система питания автомобиля	Объем топливного бака (ТБ), л	Масса топлива + масса ТБ, кг
Сжиженный водород	157	12 + 164
Газобаллонная система	620	12 + 1078
Термособойонный ком-прессор на LaNi_5	310	12 + 826
Активированный Al	43 + 30 (ресивер)	57,6 + 57,6 (доп. вода)
Бензин	43	40

В МГИУ выпущена лабораторная партия в количестве 80 образцов активированного Al в виде пластин размером 100×30×5 мм, изготовленных по улучшенной технологии. Выполнено определение газопроизводительности и состава примесей в получаемом водороде. Химический состав используемых алюминиевых сплавов приведен в табл. 9.4.

В процессе экспериментальных исследований прессованных образцов активированного Al на газопроизводительность на третьем этапе было выявлено, что наиболее перспективными для дальнейшей работы являются образцы: № 3, 5, 6 и 7 (образцы отличаются друг от друга количеством активированных добавок к Al).

Таблица 9.4. Химический состав алюминиевых сплавов, %

Номер сплава	Al	Cu	Fe	Mg
1	81	18,67	0,2	—
2	90,44	—	2,86	6,7
3	99,3	—	—	—

На образце №3 (табл. 9.5) получена газопроизводительность в 2 раза выше (измерения проводились на кафедре химии МГИУ), чем на образцах с индием и галлием (образцы ВАМИ). На образце №6 получена газопроизводительность еще в 3 раза выше, чем на образце № 3 (см. рис. 9.9).

В образцах, которые имели пониженную газопроизводительность, при повышении температуры от 20 до 50 °С скорость газоразделения увеличивалась в 10 раз. Данная зависимость позволяет осуществить регулирование газоприхода в реальных установках в широких пределах.

Таблица 9.5. Общая характеристика брикетов первой партии

Номер образца	Номер сплава	Состав композита Al—NaOH—Cu, %	M, г	H, мм	D, мм	Относительная плотность, %
1	1	90—10—0	10	11,5	20,8	95
2		95—5—0	19	24	20,8	86
3		96—4—0	10	11,5	20,8	95
4		90—10—0	19	22,7	20,4	95
5	2	90—10—0	10	11,5	20,8	95
6		96—4—0	10	12	20,8	91
7		90—10—0	20	25,7	20,9	84
8		95—5—0	17	20,5	20,8	90
9		90—10—0	14	18	20,4	88 ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)
10	3	90—10—0	17	20,7	20,5	92
11		95—5—5	20	24,3	20,6	91
12		90—10—0	10	12,4	20,5	90
13		95—5—0	10	12,1	20,5	93
14		90—5—5	11	13	20,5	95
15		90—10—0	10	12,7	20,5	89



Рис. 9.10. Фото установки водородного газогенератора

Образец № 6 взят за основу проектирования газогенератора, где расчетная толщина пластин из активированного Al должна быть 3—5 мм (ширина пластин 20—40 мм, длина пластин 100—200 мм).

Создан демонстрационный образец резервного источника энергии максимальной электрической мощностью 1 кВт, включающий генератор водорода и энергетическую установку (рис. 9.10).

Газогенератор может быть использован в автомобилях, а также в других подвижных и неподвижных системах, вырабатывающих газообразное топливо для питания ДВС, турбин и других устройств и установок, для работы которых необходимо газообразное топливо. Этот газогенератор может работать на твёрдых металлах, композитах из металлов и других твердых материалах, взаимодействие которых с водой или другими жидкостями (за исключением жидкостей с очень высокой токсичностью и химической активностью), способно в результате общей химической реакции производить газы (водород).

Выводы

1. Проанализированы зарубежные и отечественные попытки создания водородного автомобиля и предложен вариант конструкции водородного газогенератора с учетом полученных автором результатов исследований для автомобиля класса «Жигули», не меняющий объемы ни пассажирского, ни багажного отделений.

2. На примере нескольких изобретений автора показано возможное использование водородогенерирующих материалов для различных, в том числе и для оборонных отраслей техники.

3. Водородогенерирующие материалы могут быть использованы в автомобилях, а также в других мобильных и стационарных системах, вырабатывающих газообразное топливо для питания ДВС, турбин и других устройств и установок, для работы которых необходимо газообразное топливо.

Это открывает широкие перспективы внедрения водородной энергетики в промышленность.

Пористый алюминий как генератор водорода [136,138]

10.1. Ведение

Пористый алюминий (рис. 10.1) получается при использовании в шихте порошкообразного алюминия в смеси с гидридом титана или с гидридом магния, которые при разложении в расплаве этой шихты выделяют водород и образуют поры в расплаве алюминия. При охлаждении эти поры сохраняются, поэтому пористый алюминий имеет уникальную плотность 245 кг/м^3 , т.е. в 4 раза легче воды, и теплопроводность, близкую к теплопроводности воздуха, поэтому является прекрасным теплоизоляционным материалом при повышенных температурах использования.

Так как испытываемые образцы легче воды, то каждый раз различными способами обеспечивалось их полное погружение в реакционный раствор.

Данный пористый алюминий для испытаний на газопроизводительность любезно был предоставлен зав. кафедрой МИСИС А.Н. Солониным. В этом образце кроме гидрида титана было заложено 1,5% оксида кальция.

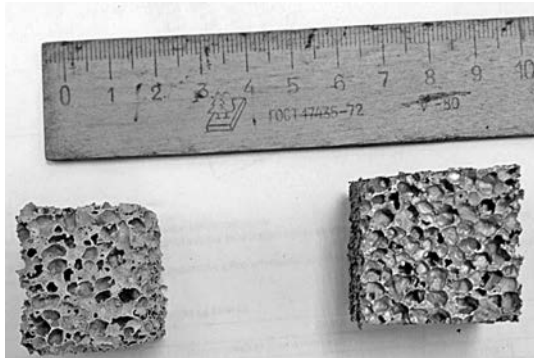


Рис. 10.1. Пористый алюминий после испытаний слева, до испытаний справа

10.2. Теоретический анализ

К настоящему времени существует множество работ, посвященных получению водорода с помощью алюминия и его сплавов [1, 2, 3]. Интересующихся можно отослать к одному из последних исследований на эту тему ОИВТ РАН в 2012 г. [143]. Но в отличие от предлагаемой в данной работе методики в этих исследованиях использовались образцы в виде порошков, стружки, пластин, стержней, сплошность которых ненарушена. В данной главе рассматривается газопроизводительность по водороду пористого алюминия в различных средах при различных температурах, используемого в качестве материала для катода при электролизе.

За счет пор он имеет сложную для определения площадь реакционной поверхности, поэтому для оценки результатов экспериментов будем условно принимать поверхность образца без учета пор.

10.3. Методика эксперимента

Первое испытание пористого образца было проведено на водопроводной воде с $\text{pH} = 7,2$ методом погружения в течение 2 ч. Результат — абсолютно нейтрален — никакого выделения водорода.

Второе испытание проведено на образце размером $1,5 \times 1,5 \times 1,5$ см с площадью поверхности $13,5 \text{ см}^2$ без учета пористости. Масса такого образца 1 г. Для испытания был приготовлен раствор 4 г NaOH на 1 л воды с $\text{pH} = 7,2$. После растворения щелочи $\text{pH} = 11,6$. Начальная температура раствора 21°C .

На рис. 10.2 приведен график зависимости удельной газопроизводительности от времени выделения водорода в течение 145 мин.

Так как за это время выделилось всего 220 мл водорода, а ожидалось около 1 л, то до полного выделения водорода при такой скорости химической реакции требовалось еще около 20 ч. Поэтому оборудование было оставлено в рабочем состоянии на следующий день, в результате выделилось еще 710 мл водорода.

При этом измеренный остаток образца имел массу 0,4 г с чуть увеличенными порами и размер $1,45 \times 1,45 \times 1,45$ см, т.е. объем уменьшился всего на 10%, а масса — на 60%. Это значит толщина стенок между порами значительно уменьшилась за счет расходования алюминия. Весь алюминий не может израсходоваться из-за

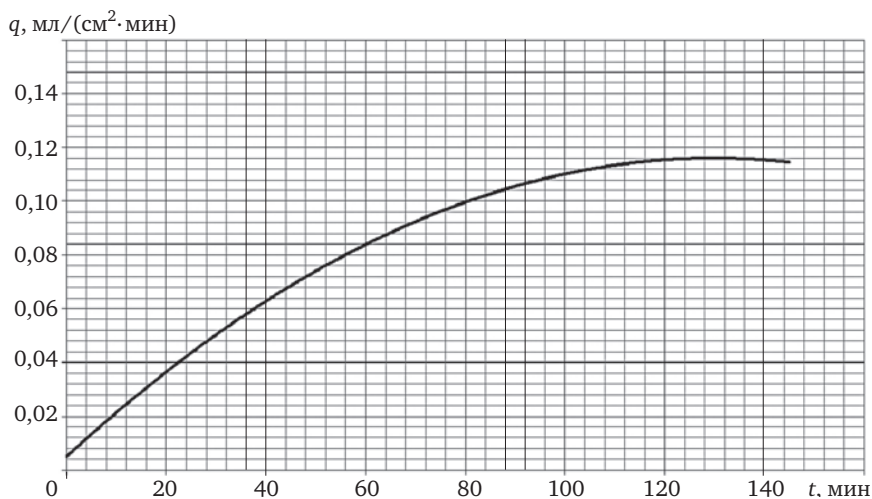


Рис. 10.2. Зависимость идеальной газопроизводительности от времени выделения водорода

образования антикоррозионного сплава Al+Ti, который не склонен к инициированию выделения водорода из воды.

Неожиданным является результат по образованию 0,925 л водорода из 0,6 г израсходованной части образца: $0,925/0,6 = 1,541$ л/г вместо теоретических 1,244 л/г для чистого Al, т.е. это или добавка от кальция, или ошибка измерения из-за недостаточно просушенного образца, и на самом деле остаток меньше и соответственно масса израсходованной части образца больше. При этом надо учитывать, что при образовании пор гидрид титана теряет водород, который остается частично в порах и по мере расходования образца этот водород, добавляется к измеренному. Так же надо учитывать, что частично водород от гидрида титана растворяется в алюминии и по мере расходования алюминия выделяется из него и добавляется к измеряемому водороду. Не исключено и образование гидрида кальция, который тоже хорошо растворяется в воде с выделением водорода. Примечательным является и скорость выделения водорода в начале и в конце опыта. В начале 125 мл за полтора часа, а в конце за те же полтора часа всего 5 мл. Это говорит о почти полном расходовании реакционной части образца в конце опыта.

Следующий опыт проводился с образцом, начальная масса которого составляла 7,3 г. В образце такого же размера, как и в предыду-

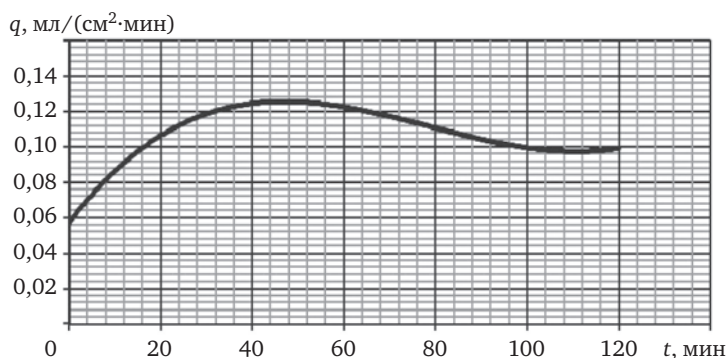


Рис. 10.3. Газопроизводительность образца с высверленными полостями

щем опыте, с четырех сторон были высверлены полости, в которые поместили сухую щелочь в количестве 2,76 г на 0,5 л воды.

Как видно из рис. 10.3, выделение водорода происходит плавно с постепенным уменьшением. В данном испытании опыт прекратили через 2 ч, скорость выделения водорода составляла 6 мл/мин.

Следующее испытание было проведено на недоиспользованном образце, где сухая щелочь была помещена в порах. На этом испытании образец выполнял роль катода при электролизе. Анодом служила медная пластина. В качестве электролита была применена обычная водопроводная вода. После опыта: $G = 600 \text{ } \mu\text{S}$, $\text{pH} = 8,5$. Напряжение между анодом и катодом $U_{\text{вх}} = 120 \text{ В}$. Схема опыта такая же как в работе [5].

Результаты данного испытания представлены в табл. 10.1 и на рис. 10.4, где Q — количество водорода, выделившееся к данному моменту времени; ΔQ — количество водорода, выделившееся за данный промежуток времени.

Таблица 10.1. Результаты испытаний (катод — пористый алюминий)

t , мин	ΔQ , мл	Q , мл	I_a , А	T , °С	q , мл/(см ² ·мин)	J , А/см ²
0	0	0	1,1	24	0	0,017
5	40	40	1,1	27	0,127	0,017
10	90	130	1,1	30	0,286	0,017
15	70	200	1,1	36	0,222	0,017
20	80	280	1,1	40	0,254	0,017
35	30	310	—	—	—	—

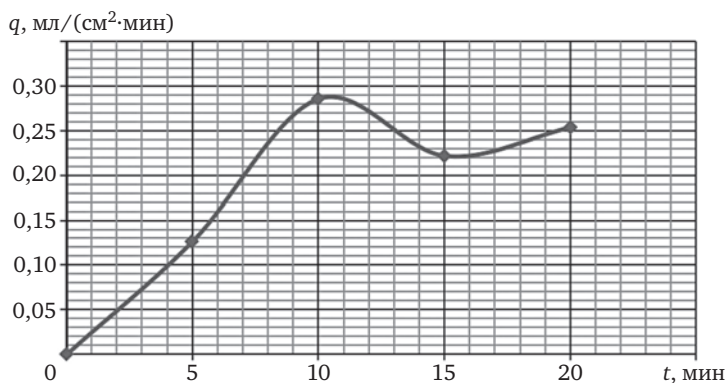


Рис. 10.4. Газопроизводительность при электролизе на водопроводной воде, катод — пористый образец

По сравнению с предыдущим испытанием газопроизводительность после 10 мин примерно в 2 раза выше.

Следующее испытание было проведено на образце массой 1,92 г с площадью поверхности 20,5 см² в растворе щелочи концентрацией 4 г/л. В течение опыта раствор нагревался до 70 °С. Испытание было закончено на 19-й минуте при переполнении измерительного цилиндра (до 1150 мл). Результаты представлены в табл. 10.2 и на рис. 10.5 (рН = 11,6; в конце опыта $m_k = 0,98$ г, израсходовано 0,94 г образца).

Если считать, что израсходовано 0,94 г алюминия с теоретической газопроизводительностью 1,244 л/г, то теоретически должно выделиться 1,169 л, а выделилось 1,150 л, т.е. полнота выделения водорода 98%. В данном испытании газопроизводительность четко

Таблица 10.2. Испытание образца с нагревом

Δt , мин	t , мин	ΔQ , мл	Q , мл	T , °С	q , мл/(см ² ·мин)
0	0	0	0	58	0
5	5	250	250	66	2,439
3	8	280	530	74	4,552
2	10	150	680	74	3,658
2	12	200	880	72	4,878
1	13	70	950	72	3,415
1	14	50	1000	70	2,439
5	19	150	1150	53	1,463

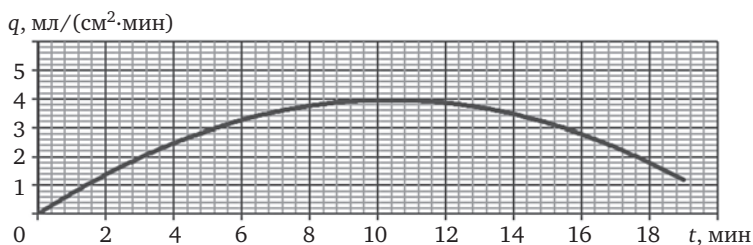


Рис. 10.5. Газопроизводительность пористого Al с нагревом щелочного раствора до 70 °С

зависит от температуры раствора и естественно происходит уменьшение реакционной площади поверхности и реакционного состава образца.

Последнее испытание было проведено на образце массой 5,38 г размером 30×30×24,5 мм и площадью поверхности 48 см² в качестве катода. При этом электролиз проводился в электролите с концентрацией щелочи 4 г/л и с подогревом до 70 °С.

Так как выделение водорода происходило очень интенсивно, то при каждом максимальном наполнении мерного цилиндра водородом до 1200 мл приходилось каждый раз прерывать испытание и снова готовить измерительную аппаратуру для следующего испытания. Таких испытаний на одном и том же образце было три, что представлено в табл. 10.3—10.5 и на рис. 10.6.

Межэлектродное напряжение установлено 19,8 В, расстояние между электродами 45 мм.

Таблица 10.3. Результаты испытаний с электролизом и нагревом.
Испытание №1

t , мин	ΔQ , мл	Q , мл	I_a , А	T , °С	q , мл/(см ² ·мин)	J , А/см ²
0	0	0	2,7	37	0	0,056
2	30	30	2,8	40	0,312	0,058
5	120	150	2,9	45	0,833	0,060
8	180	330	3,2	60	1,25	0,066
11	210	540	3,4	60	1,46	0,071
13	250	790	3,7	70	2,6	0,077
15	290	1080	3,7	70	4,02	0,077

Таблица 10.4. Результаты испытания №2

t , мин	ΔQ , мл	Q , мл	I_a , А	T , °С	q , мл/(см ² ·мин)	J , А/см ²
0	0	0	3,0	45	0	0,062
2	110	110	3,0	62	1,146	0,062
4	150	260	3,0	60	1,562	0,062
6	140	400	3,2	59	1,458	0,066
8	180	580	3,2	67	1,875	0,066
10	200	780	3,2	70	2,083	0,066
12	270	1050	3,2	70	2,815	0,066

Таблица 10.5. Результаты испытания №3

t , мин	ΔQ , мл	Q , мл	I_a , А	T , °С	q , мл/(см ² ·мин)	J , А/см ²
0	0	0	2,4	60	0	0,05
2	120	120	2,4	63	1,25	0,05
4	130	250	2,4	65	1,354	0,05
6	110	360	2,4	65	1,146	0,05
8	110	470	2,3	65	1,146	0,048
10	90	560	2,25	66	0,937	0,047
12	90	650	2,2	66	0,937	0,046
14	80	730	2,2	67	0,833	0,046
16	70	800	2,1	68	0,729	0,044

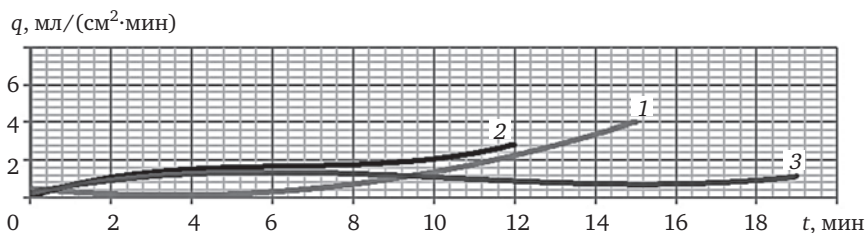
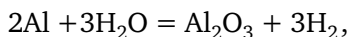


Рис. 10.6. Зависимость газопроизводительности от времени:
 1 — полиномиальный (опыт 1); 2 — полиномиальный (опыт 2);
 3 — полиномиальный (опыт 3)

Суммирование выделения водорода на химически активном катоде за счет электролиза и выделения водорода за счет самой химической реакции:



дает в результате 1,244 л водорода на 1 г Al.

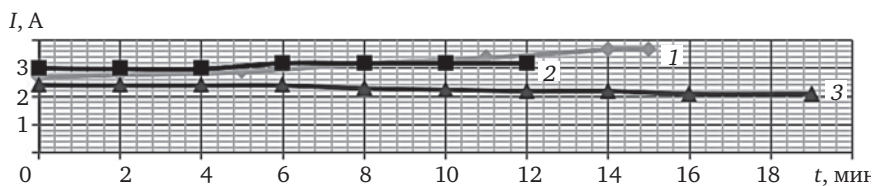


Рис. 10.7. Изменение тока в электролизной ячейке:
1 — опыт 1; 2 — опыт 2; 3 — опыт 3

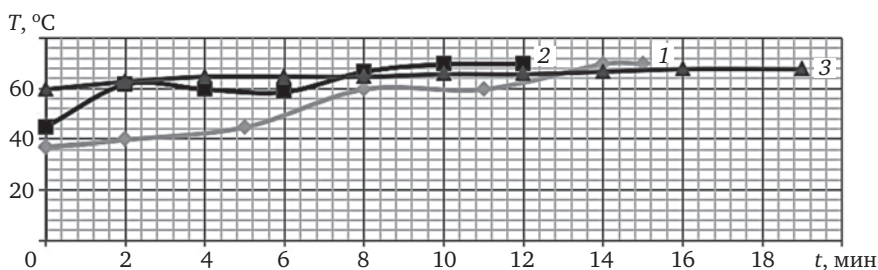


Рис. 10.8. Изменение температуры электролита по времени:
1 — опыт 1; 2 — опыт 2; 3 — опыт 3

Интересно, что измерение напряжения на ячейке после отключения тока показало 1,62 В.

Но после отключения тока выделение водорода продолжалось, оно было измерено и составило 0,48 л, при этом через 2 ч после отключения тока температура снизилась с 65 до 32 °С. В начальный момент за 1 мин выделялось 10 мл водорода. Если учесть, что между опытом 1 и опытом 2 на подготовку ушло 18 мин, то за это время выделилось как минимум 180 мл водорода. Между опытом 2 и опытом 3 тоже прошло 18 мин, выделилось еще 180 мл водорода, и между опытом 3 и опытом 4 прошло 16 мин, т.е. выделилось еще 160 мл водорода. Итого за всё время испытаний выделилось: $1,03 + 1,05 + 0,95 + 0,48 + 0,18 + 0,18 + 0,16 = 4,03$ л.

После всех этих испытаний в остатке после просушки и взвешивания образец имел массу 3,29 г, т.е. было израсходовано 2,09 г пористого Al. Теоретически с такого количества максимум должно было выделиться 2,6 л водорода, а выделилось на 1,43 л больше, т.е. это количество выделилось за счет электролиза.

Выводы

1. Данные испытания показали эффективность выделения водорода при использовании в качестве катода пористого алюминия, а в качестве электролита безопасного раствора щелочи концентрацией 4 г/л и при ее нагреве до 70 °С.

Добавление в процесс получения водорода электролиза делает процесс выделения водорода более равномерным.

2. Важным результатом является незначительное изменение размеров и массы образца при его максимальном использовании по водороду с сохранением достаточной его прочности, что позволяет изготавливать из него картриджи для газогенераторов водорода и использовать их в различных областях техники для энергетических установок.

Данные испытания являются уникальными и не имеют аналогов в мировой практике.

Основные результаты и рекомендации

1. Проведены фундаментальные исследования по разработке научных основ получения и промышленного использования водородогенерирующих композитов на основе активных энергоаккумулирующих веществ.

2. Теоретически выявлена неустойчивость горения топлив из чистых активных металлов, связанных с толщиной прогретого слоя и скоростью его стекания. Показана целесообразность использования топливных композитов, создающих незначительную толщину прогретого слоя.

3. Теоретически определено и экспериментально подтверждено оптимальное отношение аэродинамических сил к гравитационным, показывающее при каких размерах конденсированных частиц не происходит их оседания на стенки камеры.

4. Разработана математическая модель перемещения частиц разного диаметра по горизонтали и вертикали в зависимости от давления в камере, позволяющая выявить полноту сгорания активных частиц не осевших и осевших на стенку камеры сгорания. Экспериментально подтверждено, что опытные точки, характеризующие недогорание, лежат близко к теоретической зависимости.

5. Выявлено теоретически и подтверждено экспериментом, что при сгорании активных металлов в парах воды полнота сгорания зависит от соотношения длины камеры к ее диаметру.

6. Создана математическая модель зашлаковки камеры сгорания для струйного и центробежного распыла воды при неподвижном заряде. Показано, что для центробежного распыла зашлаковка в 2 раза превышает зашлаковку при струйном распыле воды.

7. Экспериментально установлено, что создание постоянной длины зоны горения и смещения в газогенераторе, выполненное конструктивно с опорой горящего торца твердого топлива на неразрушаемую опору, приводит к увеличению скорости горения под опорой, а следовательно к увеличению удельной мощности и снижению габаритов ГГ.

8. Теоретически доказано, что увеличение скорости горения под опорой зависит от теплового разрушения прогретого слоя и напрямую связано с начальной прочностью заряда твердого топлива и ее изменением от температуры и что для подавления увеличения скорости горения под опорой необходимо применять охлаждаемые опоры. Автором разработана и предложена их конструкция.

9. Экспериментально установлено, что при переходе с магниевых топлив на алюминиевые увеличивается опасность взрывной работы газогенератора водорода, где окислителем служит вода. Исследованиями автора установлена причина взрывной работы газогенератора водорода (образование неустойчивых соединений $AlH-AlH_2$).

10. Для предотвращения взрывов расплава Al в парах воды необходимо осуществлять безопасные режимы его горения. Для выбора таких режимов автором разработаны и предложены номограммы.

11. Теоретически и экспериментально доказана жизнеспособность разработанной теории поведения алюминия при сгорании в парах воды, на основе которой могут быть созданы эффективные и безопасные образцы техники, перспективные вещества класса ЭАВ на основе алюминия.

12. Теоретически и экспериментально исследованы свойства гидридов Al , выявлена природа взрывных явлений при насыщении Al водородом до состояния $AlH-AlH_2$.

13. С позиций этой теории пересмотрены воззрения на результаты испытаний различных авторов по горению Al в парах воды и взрыв-

ным эффектам Al и Pd, объяснена их истинная природа. Теоретические и экспериментальные результаты автора позволили уточнить недостаточно обоснованные гипотезы иностранных исследователей.

14. Экспериментальной работой автора доказано, что водородонасыщенный алюминий можно получать не только за счет повышенных давлений и температуры в присутствии паров воды, но и с помощью электролиза в обычной воде на сплаве Al–Cu.

15. Экспериментально показано, что, создавая различные режимы активации электрическим током под специально разработанные катоды, можно получать различные графики подачи водорода в сеть потребителя. Это открывает возможности создавать электролизеры для получения водорода с меньшими затратами энергии, а также использовать это явление для разработки эффективных и экологически безопасных транспортных двигателей.

16. Экспериментально и теоретически подтверждена возможность снижения гидравлического сопротивления (в несколько раз) при движении различных объектов в водной среде с помощью ЭАВ, выделяющими при соприкосновении с водой водород. Экспериментально получено снижение в 2 раза.

17. Проведенные эксперименты, обоснованные автором, доказали возможность плавления льда, где это необходимо, и гидратных пробок в условиях крайнего Севера при использовании твердого гидрореагирующего топлива в соответствующих устройствах, предложенных автором. На первых же испытаниях, которые были проведены впервые в мировой практике при таком способе плавления льда достигнута скорость плавления 20 мм/с.

18. Экспериментально исследованы предложенные автором различные способы получения водорода в электролизере с помощью Al и его сплавов. Выявлено значительное последствие выделения водорода и после отключения электрического тока при электролизе, зависящее от природы сплава.

19. По предложению автора изготовлены специальные сплавы и композиты на основе Al для получения водорода при взаимодействии их со слабощелочной и дистиллированной водой. Получена экспериментальная зависимость газопроизводительности от температуры, состава воды и рецептуры сплава.

20. На прессованных образцах по технологии, предложенной автором получена газопроизводительность в 6 раз выше, чем на об-

разцах, содержащих дорогие редкоземельные металлы (индий и галлий).

21. Исследовано влияние температуры на процесс выделения водорода на образцах с пониженной газопроизводительностью. При повышении температуры с 20 до 50 °С скорость выделения водорода увеличивалась в 10 раз. Данное явление позволяет осуществить регулирование газоприхода в реальных установках в широких пределах.

22. Проанализированы зарубежные и отечественные попытки создания водородного автомобиля и предложен вариант конструкции водородного газогенератора с учетом полученных автором результатов исследований для автомобиля класса «Жигули», не меняющей объемы ни пассажирского, ни багажного его отделений.

23. На примере нескольких изобретений автора показано возможное использование водородогенерирующих материалов для различных, в том числе и для оборонных, отраслей техники.

24. Водородогенерирующие материалы могут быть использованы в автомобилях, а также в других мобильных и стационарных системах, вырабатывающих газообразное топливо для питания ДВС, турбин и других устройств и установок, для работы которых необходимо газообразное топливо.

Это открывает широкие перспективы внедрения водородной энергетики в промышленность.

25. Научные и производственные организации (НПО «Регион», завод «Дагдизель», ЦАГИ, ИВТАН РАН, МГИУ) используют теоретические и экспериментальные наработки автора для практических целей.

Расчетные и теоретические выкладки по экспериментальным данным электролиза морской воды

Теоретическое значение количества электроэнергии необходимое для получения 1 м³ водорода электролизом воды

По закону Гесса количество тепла, необходимое для разложения данного вещества, равно количеству тепла, выделившегося при его образовании.

Согласно справочным данным при сгорании двух молей водорода с одним молем кислорода образуется 2 моля паров воды и выделяется 484 кДж тепла. Но, так как разложение воды при электролизе идет из жидкого состояния, то теплота образования жидкой воды составляет

572 кДж на 2 моля жидкой воды. 2 моля водорода согласно закону Авогадро это 44,8 л газообразного водорода при нормальных условиях. А для получения 1000 л водорода соответственно необходимо затратить в 22,32 раза больше энергии, т.е. 12768 кДж или 3,5466 кВт·ч.

Экспериментальное значение прироста газопроизводительности при использовании активного катода по сравнению с пассивным катодом

На испытании с катодом из сплава Д16 с соленостью воды 40 промилей было получено за 20 мин 0,53 л водорода и затрачено 1,88 Вт·ч электроэнергии. Соответственно для получения 1000 л водорода потребуется 3547 Вт·ч электроэнергии, т.е. получен КПД 100% за счет дополнительного водорода вследствие химических реакций активированного электрическим током алюминия с водой.

Для прямого выявления доли химических реакций в выделении

водорода был проведен сравнительный опыт с никелевым электродом, который не вступает в химические реакции с водородом при активировании его электрическим током. При тех же условиях выделилось 325 мл водорода, т.е. прирост газопроизводительности при применении активного катода составляет 63%.

Выявление зависимости газопроизводительности от времени после отключения электрического тока

На предварительных испытаниях с катодом из сплава Д16 при отключении электрического тока была получена экспериментальная зависимость газопроизводительности по времени (приведена в первой части отчета данного проекта). Характер кривой очень похож на экспоненту вида

$$V_t = V_0 \exp(-At), \quad (1)$$

где V_t — текущее значение газопроизводительности в данный момент времени t ; V_0 — значение газопроизводительности перед отключением тока. Константа A находится при подстановке экспериментальных данных в формулу (1). По нескольким экспериментальным точкам находим значение $A = 0,223$. Для последних испытаний третьего этапа проекта характер кривой спада газопроизводительности по времени принимаем аналогично рассмотренным экспериментам, так как в обоих случаях использовался один и тот же материал катода — Д16. Отличным будет только значение $V_0 = 0,225$ мл/(см²·мин).

При интегрировании данного выражения можно получить суммарное значение газоприхода по окончании подачи тока, например за время $t = 15$ мин :

$$V_{\Sigma} = V_0 \int e^{-At} = V_0 e^{-At} 1/A. \quad (2)$$

Интегрируя от 0 до 15 мин, получаем за это время 0,965 мл/см².

Если распространить на весь образец площадью 88,36 см², то получим за это время прирост в 82 мл водорода после отключения тока.

Износ катода за время испытаний

Износ катода за время испытаний составил по диаметру 0,5 мм, по глубине образца 0,25 мм за время семи испытаний на данном

катоде, которое в общей сложности составило 160 мин, т.е. 2 ч 40 мин. Скорость износа $u = 0,0937$ мм/ч.

Нагрев катода

Для сплава Д16, например, можно по нескольким экспериментальным точкам вывести зависимость температуропроводности κ от температуры T в диапазоне до 473 К, которая будет иметь вид: $\kappa = A \cdot T^{1/3}$, где коэффициент $A = 0,036$ м²/ч.

Начальное уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$AT^{1/3} \cdot \partial^2 T / \partial X^2 = \partial T / \partial \tau. \quad (3)$$

Реакционная поверхность движется со скоростью u_0 , поэтому необходимо ввести координату подвижной системы $\zeta = x - u_0 \tau$. Проведя ряд необходимых преобразований и подстановок, и используя граничные условия при $T = T_0$ $\partial T / \partial \zeta = 0$ и при $\zeta = 0$ $T = T_s$. Сначала приводим выражение к виду, удобному для интегрирования:

$$\int \frac{3x^2 dx}{c^2 - x^2} = -3x + 3 \int \frac{c^2 dx}{c^2 - x^2}, \quad (4)$$

где $c = T_0^{1/3}$ и $x = T^{1/3}$.

После интегрирования получим окончательное выражение для толщины реакционного слоя:

$$X_1 = \frac{2a}{u} \left[\sqrt[3]{T_s} - \sqrt[3]{T} + \left(\sqrt[3]{T_0} / 2 \right) \cdot \ln \frac{(\sqrt[3]{T_0} + \sqrt[3]{T}) / (\sqrt[3]{T_0} - \sqrt[3]{T})}{(\sqrt[3]{T_0} + \sqrt[3]{T_s}) / (\sqrt[3]{T_0} - \sqrt[3]{T_s})} \right], \quad (5)$$

где $T_0 = 293$ К начальная температура катода и электролита, T_s — температура на поверхности катода во время электролиза, которую определяем расчетом по экспериментальным данным по формуле

$$T_s = T_b + Qb / \lambda F, \quad (6),$$

где T_b — температура электролита у стенки электролизной ячейки на расстоянии $b = 4$ см, $T_b = T_0 + \Delta t = 311$ К; Q — количество тепла, полученное от нагрева электролита от нагретого катода, ккал; $\lambda = 0,535$ ккал/(м·ч·К) — теплопроводность воды; $F = 88,36 \cdot 10^{-4}$ м² — площадь поверхности образца.

Подставив все найденные и известные значения в формулу (6), получим $T_s = 494$ К = 221 °С.

Принимая $T = T_b$ в формуле (5), находим для X_1 , что при столь низкой скорости коррозии и высокой теплопроводности катода, температура на поверхности и внутри образца за время порядка 20 мин практически одинакова. Это подтверждается испытаниями. После снятия напряжения наряду с выделением водорода происходит кипение электролита на поверхности катода, а после слива воды катод в течение 10...15 мин остается горячим.

Диффузия водорода в катод

Дополнительно оценим количество диффундирующего водорода в катод из сплава Д16 с начальным диаметром 25 мм и длиной 100 мм (общая реакционная площадь 88,36 см²) при температуре 494 К и атмосферном давлении. Для этого воспользуемся теорией теплообмена, изложенной в монографии [19].

Формулу массообмена запишем следующим образом:

$$h_D \cdot d/D = 0,563 \sqrt[3]{V_{H_2}/D} \cdot \sqrt{Re}, \quad (7)$$

где h_D — коэффициент массообмена, мл/(см·с); D — коэффициент диффузии, см²/с.

Согласно справочным данным Эккерта и Дрейка, кинематическая вязкость водорода при данной температуре и давлении $V_{H_2} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ м²/с, при замеренной скорости потока пузырьков 1 см/с число $Re = 7,35$.

В работе [67] получена зависимость для диффузии водорода в Al при отсутствии оксидной пленки:

$$D = 2,34 \exp(-1500/RT). \quad (8)$$

При учете оксидной пленки согласно работе [41] диффузия увеличивается в 12,6 раза, т.е. расчетная формула записывается в виде

$$D = 29,48 \exp(-1500/RT). \quad (9)$$

Подставляя значения газовой постоянной для молекулярного водорода $R = 424$ кг·м/(кг·К) и найденной температуры $T_s = 494$ К, получим $D = 29,5$ см²/с.

Подставив соответствующие значения в формулу для определения коэффициента массообмена (7), получим $h_D = 8,65$ см/с. Тогда весовое количество водорода, диффундирующее за 1 с через 1 см² поверхности, можно выразить по формуле Э. Дальтона [19]:

$$m_{1w} = h_D(P_{1S} - P_{1w})/R_{H_2}T_S, \quad (10),$$

где P_{1w} , P_{1S} — парциальное давление водорода в окружающей среде и на поверхности катода соответственно.

Разность в скобках приближается к 1. Поэтому, подставив все известные значения в формулу (10), получим $m_{1w} = 0,413 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, а при плотности $\rho_{H_2} = 0,089 \text{ кг}/\text{м}^3$ получаем $D = 0,0046 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Если распространить на всю площадь образца $88,36 \text{ см}^2$, то получим $D = 0,4 \text{ мл}/\text{с}$. В течении 1 мин диффузия составит 24 мл, в течение 5 мин соответственно 120 мл. Если сравнивать результат не при 494 К, а при температуре электролита (водород при замере барботируется через воду, которая нагревается до 70 °С), то соответственно результат уменьшится на $494/343 = 1,44$ раза и составит соответственно за 5 мин 83 мл. Прежнее значение при интегрировании экспоненты из опытных данных составило 82 мл. Следует учитывать, что десорбция по экспоненте за 15 мин будет близка к последнему опытному результату.

Обсуждение результатов взрывов гидридов алюминия

В главе 4 представлены экспериментальные результаты взрывов. В этом дополнении автор сделал попытку теоретически объяснить столь мощный энергетический эффект. Образовавшиеся протоны при взрыве присоединяют электроны образуя атомы, затем атомы рекомбинируются в молекулы. Присоединение электрона при расчете на 1 кг водорода дает 315 000 ккал/кг или 1 318 905 кДж/кг. При рекомбинации атомов в молекулу получаем еще 52000 ккал/кг и того: 367 000 ккал/кг или 1 536 629 кДж/кг. Если учесть теплоту образования даже по максимуму (250 кДж/моль [52]), то на 1 кг AlH она будет равна 8929 кДж/моль.

В AlH доля водорода составляет 0,0357, поэтому при распаде 1 кг AlH тепловой эффект от присоединения электрона и рекомбинации атомов в молекулу водорода составит 54 880 кДж/кг AlH , а с учетом теплоты образования AlH — соответственно 45 950 кДж/кг AlH .

В AlH_2 доля водорода составит уже 0,069 и соответственно окончательный тепловой эффект реакции распада AlH_2 составит 97 120 кДж/кг AlH_2 .

Если учесть к тому же, что водород сгорит в кислороде воздуха, то в первом случае прибавка будет в 5100 кДж, а во втором случае — 9858 кДж, т.е. на порядок меньше, чем от физического распада гидрида Al.

Алюминий, как показывают экспериментальные данные, даже в распыленном состоянии в кислороде воздуха успевает сгореть всего 8%, поэтому тепловой эффект от его сгорания в обоих случаях еще меньше, чем от взрыва «гремучего газа» (кислород + водород).

Выводы

1. При распаде неустойчивых гидридов $AlH-AlH_2$ физический тепловой эффект в несколько раз превосходит химический тепловой эффект от обычного сгорания водорода и металла в кислороде.

2. Энергию распада неустойчивых гидридов можно использовать для осуществления взрывных работ, проходки тоннелей. При этом гарантируется полная экологическая безопасность, что проверено на практике.

3. При порционном расходовании такой энергии она может быть использована в любой энергетической установке.

Список литературы

1. **Субботин В.И.** Будущее ядерной энергетики. Дубна: Сообщения объединенного института ядерных исследований, 2000.
2. **Варшавский И.Л.** Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев: Наукова Думка, 1980.
3. **Патент №2253606 РФ.** Сплав на основе Al для генерирования водорода, способ его получения и газогенератор водорода / В.С. Терещук. От 10.06.2005.
4. **Менделеев Д.И.** Основы химии. — 10-е изд. М.-Л.: ГНТИ, 1929. Том I.
5. **Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.** Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983.
6. **Справочник** по горнорудному делу. М.: Недра. 1983.
7. **Кондратюк Ю.В.** Завоевание межпланетных пространств. М.: Оборонгиз, 1947.
8. **Цандер Ф.А.** Проблема полета при помощи реактивных аппаратов. М.: ЦАГИ, 1932.
9. **Волков Е.Б.** Ракетные двигатели. М.: Изд-во Минобороны СССР, 1969.
10. **Стечкин Б.С.** Избранные труды: Теория тепловых двигателей. М.: Физматлит, 2001.
11. **Отработка** двигательных установок на жидком и твердом топливе / Отчет Калининградского отделения института двигателей. 1956.
- 12/ **Шидловский А.А.** Вода как окислитель в пиротехнических составах // ДАН СССР. 1946. №2. Том 51.
13. **Шидловский А.А.** Взрывчатые смеси воды и метилового спирта с магнием и алюминием // ЖПХ. 1946. №4. Т. 19.
14. **Вулис Л.А., Натанзон М.С., Мальберг Н.А.** Технический отчет №778 и 923. МАП СССР. НИИ-1. 1948.

15. **Гречнев В.И.** Исследование возможности использования твердых высококалорийных гидрореагирующих горючих в гидрореактивных двигателях при употреблении забортной воды в качестве окислителя: Автореф. дис. ... канд.техн. наук / М.: ВЗПИ. 1964.
16. **Гетерогенное горение:** Сб. науч.ст. АИАА / Отв. ред. В.А. Ильинский и И.Н. Садовский. М.: Изд-во МИР, 1967.
17. **Fleishmann M., Pons S.** Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // *Electroanal. Chem.* 1989. Vol. 261. P. 301—308.
18. **Максименко А.И.** Исследование некоторых путей применения энергоаккумулирующих веществ в двигательных установках подводных аппаратов. Харьков: ИПМ, 1979.
19. **Эккерт Э.Р. и Дрейк Р.М.** Теория тепло- и массообмена. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961.
20. **Литий** / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдов, М.Н. Ивановский и др. М.: ИздАТ, 1999.
21. **Цедерберг Н.В.** Теплопроводность газов и жидкостей. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963.
22. **Капура И.М.** Исследование гидрореагирующих горючих: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 1960.
23. **Серебрянников В.И.** Исследование некоторых металлов при реакции их с водой: Дис. ... канд. техн. наук. МВТУ им. Н.Э. Баумана. 1959.
24. **Терещук В.С.** Газогенератор водорода на металлизированном топливе // *Вестник машиностроения*, 2011. №12. С. 54—62.
25. **Фарберов И.Л., Рогайлин М.И., Лисюткина Л.И.** Исследование углей пеков и других органических веществ. Отчет ИГИ, 1970.
26. **Зенин А.А.** Структура температурного распределения при стационарном горении баллиститного пороха // *ФГВ*. 1966. №3.
27. **Зенин А.А.** О характеристиках зоны горения смесевых порохов // *ГТП ВВ*, 1969. №1.
28. **Пономарев С.Д.** Расчеты на прочность в машиностроении. М.: Машгиз, 1958.
29. **Яковлев В.Т.** Горение топлива под опорой: Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛВМИ.
30. **Терещук В.С.** Решение теплоконтактной задачи разрушения композита под нагрузкой // *Материаловедение*, 2009. №1. С. 60—64.

31. **Кашин Б.А.** Теоретическое и экспериментальное исследование регулирования тяги на твердом топливе: Дис... канд. техн. наук. ЛВМИ.
32. **Шлыков Ю.П.** Контактный теплообмен. Л.: Госэнергоиздат, 1963.
33. **Watermeier L.A., Aungst W.P., Pfaff S.P.** Proc. Of the 9th Symposium on Combustion, Academic Press, N.Y. 1963.
34. **Горшков И.Е.** Литье слитков цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1952.
35. **George Long.** Explosion of molten Al in water-cause and prevention // Metal Progress, May 1957. P. 107—112.
36. **Paul D. Hess and Kenneth J. Brondyke.** Causes of molten Al — water explosions and their prevention // Metal Progress. April 1969. P. 93—100.
37. **Митин В.П., Коняев Е.Г.** Конструкция установок и методики для исследования характера взаимодействия расплавленного Al с водой. М.: ВИМИ, 1975. ДР 1909.
38. **Митин В.П., Коняев Е.Г.** О механизме взрыва при взаимодействии расплавленного Al с водой. М.: ВАМИ, 1975. ДР 1908.
39. **Митин В.П.** Меры по предупреждению взрывов расплавленного Al с водой. М.: ВАМИ, 1975. ДР 1910.
40. **Blackburn P.E., Gulbransen E.A.–J.** // Electrochem. Soc., 1960. Vol. 107. №12. P. 944—950.
41. **Терещук В.С.** О возможных причинах фрагментации горящих частиц Al // ДАН СССР. 1990. №5. Т. 312. С. 1122—1125.
42. **Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я.** Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
43. **Горение** порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.В. Фролов и др. М.: Наука, 1972.
44. **Терещук В.С.** Причины взрывного горения Al в парах воды // Боеприпасы. 1986. №10.
45. **Исследование** ракетных двигателей на твердом топливе / Под ред. М. Саммерфильда. М.: ИЛ, 1963.
46. **Гордон А.С., Дрю К.М., Прентис Д.Л. и др.** // Ракетная техника и космонавтика. 1968. №4. Т. 6. С. 3—11.
47. **Мондольфо Л.Ф.** Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Мир, 1979.

48. **Колачев Б.А.** Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Металлургия, 1972.
49. **Kostron H.-Z.** Metallkunde, 1952. Bd. 43. №8. S. 269—284.
50. **Газы и окислы** в алюминиевых и деформируемых сплавах / В.И. Добаткин, Р.М. Габидуллин, Б.А. Александрович и др. М.: Металлургия, 1976.
51. **Альтман М.Б.** Неметаллические включения в алюминиевых сплавах М.: Металлургия, 1965..
52. **Термодинамические свойства** индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 1,2.
53. **Baltayan P, Nedelek O.-J.** // Chem. Phys., 1979/ V. 70. № 5. P. 2399—2403.
54. **Чернов В.А., Кудрявцев В.М., Сухов А.В.** Исследование закономерностей горения алюминия // Изв. вузов. Сер. Машиностроение. 1976. №1. С.111—114.
55. **Fleishmann M., Pons S.** Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // Electroanal. Chem. 261(1989). P. 301—308.
56. **Смилга В., Смолин А.** Чудо в стакане воды // Знание и сила. 1989. №6.
57. **Славинский М.П.** Физико-химические свойства элементов. М.-Л.: Металлургиздат, 1952.
58. **Баукло В., Реджали М.** Металлвиртшафт, 1942. Т. 21. Вып. 45/46. С. 68.
59. **Парсхад Р. Нейчер**, 1944. Т. 154. Вып. 3901. С. 178.
60. **Моро Л., Шодрон Ж.** Комт рандю, 1944. Т. 219. С. 507, 555.
61. **Мяндин А.Ф.** Теория и методы расчета ЭСУ на ТГРТ: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МАИ, 1984.
62. **Fridman R., Machek A.** Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combustion and flame, 1962. №6.
63. **Воротников А.Г., Васильев Б.Т. Шелякин А.П.** Исследование взрывного горения капель серы при повышенных температурах // Физика горения и взрыва. 1980. № 3. С. 139.
64. **Чернов В.А.** Исследование процессов воспламенения и горения Al в водяном паре: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МВТУ, 1973.
65. **Селектор Л.Г.** Исследование горения частиц ПАМа в парах воды. Загорск: НИИПХ, 1965.
66. **Чернов В.А.** Особенности воспламенения и горения Al в среде водяного пара // Вопросы спецмашиностроения, 1980. Сер. 3. Вып. 4(75).

67. **Диффузия** водорода в жидком Al / К.И. Ващенко, Д.Ф. Чернега, Г.А. Ремизов и др. // Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия. 1972. №1. С.50.

68. **Галактионова Н.А.** Водород в металлах. М.: Металлургия, 1966.

69. **Антонова М.М.** Свойства гидридов: Справочник. Киев: Наукова Думка, 1965.

70. **Ощерин Б.Н.** Некоторые вопросы природы и расчета активационных процессов при диффузии водорода в металлах и фазах внедрения // Сб. статей «Физика и химия гидридов». Киев: ИПМ АН УССР, 1972.

71. **Терещук В.С.** Новая модель горения твердого топлива под опорой // Вопросы спецмашиностроения. 1979. №6.

72. **Жигач А.Ф., Стесневич Д.С.** Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.

73. **Водород в металлах: Прикладные аспекты** / Под ред. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981.

74. **Барановский Б., Ткач М., Филипек С.** Исследование при высоком давлении системы Al-H // Труды 9-го AIRAPT Международной конференции по высокому давлению / г. Олбени, Нью-Йорк, США, июль 24—29, 1983.

75. **Терещук В.С.** Энергетические аспекты взрывного горения Al // Вопросы спецмашиностроения. 1988. № 2.

76. **Варшавский И.Л., Капура И.М., Орлов П.П.** Способ снижения гидродинамического сопротивления. Заявка № 956373 СССР от 07.02.64.

77. **Способ снижения** гидродинамического сопротивления / Международная заявка № 84/03265 от 30.08.84. (Приоритет США от 28.02.83).

78. **Дородных В., Кожевников М.** Крупногабаритные торпеды // Техника и вооружение. 1986. № 12. С. 36—37.

79. **А.с. №364493.** Способ снижения гидродинамического сопротивления / И.Л. Повх, А.Б. Ступин, В.Б. Совпель и др. От 22.06.70.

80. **Кобец М.Л., Кобец Г.Ф.** Биополимеры, снижающие гидродинамическое сопротивление // Исследование по управлению пограничным слоем. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. С. 71—86.

81. **Федяевский К.К.** Поверхностное трение в турбулентном пограничном слое сжимаемого газа // Тр. ЦАГИ. Вып. 516. 1940. С.14.

82. **Сахаренко В.А.** Активизация Al металлами для реакции выделения водорода из воды: Автореф. дис.... канд. техн. наук / ИОНХ АН УССР. Киев: 1984.

83. **Информационный** листок / КАЗНИИНТИ. Сплав на основе Al для получения водорода. Казань. 1984. №120. Сер. 0.3.08.

84. **Козин Л.Ф., Городыцкий А.В., Сахаренко В.А.** Повышение реакционной способности Al в процессе сплавообразования // Материалы 8-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Ташкент—Черноголовка, октябрь 1986.

85. **Богдевич В.Г., Евсеев А.Р.** О влиянии газонасыщения на пристеночную турбулентность: Исследование по управлению пограничным слоем. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. С.49—61.

86. **Басин А.М., Короткин А.И., Козлов Л.Ф.** Управление пограничным слоем судна. Л.: Судостроение, 1968.

87. **Поль Р.В.** Механика, акустика и учение о теплоте. М.: Наука, 1972.

88. **Малюга А.Г., Богдевич В.Г.** Распределение поверхностного трения в турбулентном пограничном слое в воде: Исследование по управлению пограничным слоем. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. С.62.

89. **Люблинский Е.Я.** Электрохимическая защита от коррозии. М.: Металлургия, 1987.

90. **Терещук В.С.** Снижение гидродинамического сопротивления энергоаккумулирующими веществами (ЭАВ) // Сб. науч. докл. II Международного совещания по использованию ЭАВ в экологии, машиностроении, энергетике, транспорте и в космосе. М.: ИМАШ РАН, 2001. С. 134—142.

91. **Григорьев В.П., Гонтмахер Н.М., Кравченко В.М., Гершанова И.М.** Влияние температуры на дифференц-эффект для Al марки АД-1М // Защита металлов. 1975. Т. XI. №3.

92. **Голубничий П.И., Царев В.А., Чечин В.А.** К вопросу об ускорительном механизме холодного ядерного синтеза. Препринт 1989. №149, ФИАН им. П.Н. Лебедева.

93. **Фролов Ю.В., Никольский Б.Е.** Об аномальном горении высокотемпературных систем. Черноголовка: АН СССР, 1979.

94. **Инами Ю.Г., Шенфилд Г.** Низкочастотные пульсации при горении Al в ПХА // Ракетная техника и космонавтика. 1964. Т. 2. №7.

95. Frankенburger W., Mayrhoffe K., Z. Electrochem., 35, 590, (1929).
96. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Энергоатомиздат. Сб. статей. 1988. Вып. №8.
97. http://ecso-ecosys.narod.ru/2003_5/art58.htm
98. Путилов К.А. Курс физики. Т. 1. М.: Физматгиз, 1962.
99. Бочвар О.С., Беляев А.И., Фридляндер И.И., Колачев Б.А. Металловедение алюминия и его сплавов. М.: Металлургия, 1983.
100. Одинцов В.А. Метание и разрушение оболочек продуктами детонации / Обзор ЦНИИНТИ, 1976.
101. Анискин А.И. Детонация взрывчатых веществ с Al // Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, октябрь 1986г. Ташкент—Черноголовка.
102. А.с. №34243 СССР. Гидроуреагирующее твердое топливо (ЭАВ) / В.С. Терещук, Е.В. Демпт, В.П. Ивашков и др. 07.07.66.
103. Исследование по управлению пограничным слоем // Сб. статей. Новосибирск: СО АН СССР, 1976.
104. Проблемы теплофизики и физической гидродинамики // Сб. статей. Новосибирск: СО АН СССР, 1974.
105. Пат. США №3205846 от 07.01.1964.
107. А.с. №364493 от 22.06.1970.
108. Семенов Б.Н. Влияние упругих покрытий на турбулентный пограничный слой // Сб. статей. Новосибирск: СО АН СССР, 1976.
109. Пат. №4543900 США от 21.05.1982.
110. А.с. №1591510 СССР. Композиционный материал на основе алюминиевого сплава для получения водорода / В.С. Терещук, И.Л. Варшавский, Л.Ф. Козин, В.А. Сахаренко. 08.05.90.
111. Мигренко Г.С., Евсеев А.Р. Турбулентный пограничный слой с газонасыщением // Проблемы теплофизики и физической гидродинамики. Новосибирск: СО АН СССР, 1976.
112. А.с. №1624880 СССР. Способ снижения гидродинамического сопротивления движущегося объекта в водной среде / В.С. Терещук, В.П. Бармин, И.Л. Варшавский. 08.07.88.
113. Терещук В.С. Снижение гидравлического сопротивления водородогенерирующими материалами // Вестник машиностроения. 2008. №2. С. 20—24.
114. Пат. №2123476 РФ. Способ очистки природных водоемов от сероводорода / В.С. Терещук, И.Л. Варшавский, А.И. Максименко. 02.07. 92.

115. **А.с. №1686781 СССР.** Способ изменения аэростатической подъемной силы теплового дирижабля /В.С. Терещук, И.Л. Варшавский, В.О. Соловьев, М.Г. Баргамов. 12.01. 89.

116. **А.с. №196232 СССР.** Пульсирующий всеглубинный подводный аппарат на водородогенерирующем топливе / В.С. Терещук, В.А. Кузнецов, А.Ф. Мяндин, А.С. Дубенец. 05.12.83.

117. **А.с. №272002 СССР.** Глубоководная ракета-торпеда / В.С. Терещук, С.А. Петрунькин, В.А. Машинистов и др. 01.04.88.

118. **Терещук В.С., Есьман В.И., Козляков В.В., Казновский С.П.** Водородное аккумулирование энергии на АЭС для наработки водорода в качестве топлива для автотранспорта // Интеграл. 2005. №4(24). С. 26—32.

119. **Терещук В.С., Есьман В.И., Козляков В.В., Казновский С.П.** Энергоаккумуляция энергии на АЭС в период суточных, недельных и сезонных снижений графиков нагрузки для наработки водорода в качестве топлива для автотранспорта // Тезисы докладов на I Международной конференции «Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов». М., 2005. С. 45—46.

120. **Терещук В.С., Есьман В.И., Козляков В.В.** Водород и альтернативная энергетика // Тезисы докладов на II Международной конференции «Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов». М., 2006. С.60.

121. **Производство** электроэнергии из растворенного H_2S в водоемах с использованием технологии топливных элементов / В.С. Терещук, В.В. Козляков, А.В. Синев и др. // Сб. науч. трудов и инженерных разработок на 7-й специализированной выставке «Изделия и технологии двойного назначения. Диверсификация ОПК». М., 2006. С. 155—159.

122. **Терещук В.С., Есьман В.И., Козляков В.В., Раков Д.Л.** Разработка технологии получения водорода на основе активированных алюминиевых композитов без редкоземельных металлов для применения в энергетике и на транспорте // Сб. науч. трудов и инженерных разработок на 7-й специализированной выставке «Изделия и технологии двойного назначения. Диверсификация ОПК». М., 2006. С. 144—149.

123. **Терещук В.С.** Особенности взаимодействия Al в окислительных средах // Сб. науч. докл. V Международного совещания по

проблемам энергоаккумулирования и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. М.: ИМАШ РАН, 2006. С. 327—341.

124. **Терещук В.С.** Проблемы охлаждения расплава алюминия в воде // Машиностроение и инженерное образование. 2007. №2(11). С. 2—11.

125. **Терещук В.С.** Материаловедческие основы создания автомобиля на водородном топливе // Автомобильная промышленность. 2008. №3. С. 22—24.

126. **Технологии** водородной энергетики на основе применения энергоаккумулирующих веществ / В.С. Терещук, В.И. Субботин, Ю.В. Баранов и др. // Интеграл. 2008. №5 (часть I). С. 32—34.

127. **Технологии** водородной энергетики на основе применения энергоаккумулирующих веществ / В.С. Терещук, В.И. Субботин, Ю.В. Баранов и др. // Интеграл. 2008. №6 (часть II). С. 24—26.

128. **Анализ** систем, использующих возобновляемые источники энергии и водородогенерирующие материалы / В.И. Есьман, В.С. Терещук, В.В. Козляков и др. // Тяжелое машиностроение, 2010. №10. С. 11—13.

129. **Пат. №2407701 РФ.** Газогенератор для производства водорода / В.А. Демин, В.С. Терещук, В. Козляков. А.А. Буров. 27.12.2010.

130. **Пат. №2410325 РФ.** Композит на основе алюминия для генерирования водорода и способ его получения / Ю.С. Авраамов, В.А. Демин, В.С. Терещук, В.В. Козляков. 27.01.2011.

131. **Пат. №2438966 РФ.** Способ получения водорода / В.С. Терещук. От 10.01.2012.

132. **Терещук В.С.** Неравновесные процессы в гидридах металлов // Альтернативная энергетика и экология. 2015. №17-18. С. 64—69.

133. **Пат. № 123412 РФ.** Устройство для утилизации тепла при электролизе / В.С. Терещук, А.А. Ковалев, Д.Л.Раков, А.В. Синев. 27.12.12.

134. **Терещук В.С.** Гидриды алюминия, как альтернативные эффективные источники энергии: Передача, обработка, отображение информации // Сб. материалов 29-й Всероссийской научно-практической конференции. Краснодар - пос. Терскол, К-БР, 24—30 апреля 2016 г. / Под ред. проф. А.М. Попова. М.: ИНЭП, 2016. С. 146—151.

135. **Терещук В.С.** Анализ свойств гидридов алюминия. Передача, обработка, отображение информации // Сб. материалов 29-й

Всероссийской научно-практической конференции. Краснодар — пос. Терскол, К-БР, 24–30 апреля 2016 г. / Под ред. проф. А.М. Попова. М.: ИНЭП, 2016. С.152—156.

136. **Терещук В.С., Троицкий О.А., Ковалев А.А.** Использование пористого алюминия для получения водорода // ACTUALSCIENCE. 2016. Т. 2, №1(6). С. 56—60.

137. **Пат. №2602905 РФ.** Способ получения водорода / В.С. Терещук, И.Н. Стаценко, А.Б. Гармашов. От 27.10.2016.

138. **Пат. №2632815 РФ.** Способ получения водорода на основе химической реакции алюминиевого сплава и щелочного раствора (пористый алюминий) / В.С. Терещук, О.А. Троицкий, А.А. Ковалев, С.Д. Самуйлов. 10.10. 2017.

139. **Терещук В.С.** Особенности очистки природных водоемов с морской водой от сероводорода // Технические науки. Евразийский Союз Ученых, 2018. С.69—71.

140. **Пат. №2671724 РФ.** Способ очистки природных водоемов от сероводорода / В.С. Терещук, И.Н. Стаценко, И.Н. Степанов. 06.11.2018.

141. **Терещук В.С., Ковалев А.А., Раков Д.Л., Синев А.В.** Транспортные рабочие машины, использующие двигательные установки на морской воде // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2017. №3. С. 51—57.

142. **Терещук В.С.** Генерация водорода при окислении алюминия в воде // Сб. научных докладов IV Международного совещания по проблемам энергоаккумулирования и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. М.: ИМАШ РАН. 2004. С. 158—177.

143. **Окисление** алюминия водой для эффективного производства электроэнергии / Е.И. Школьников, А.З. Жук, Б.М. Булычев и др. М.: Наука, 2012. С. 173.

144. **Терещук В.С.** Было ли открытие в опытах М. Флейшмана и С. Понса? // Сб. трудов Конференции СКТБЭ «Роль электрохимии в развитии энергетики страны. Водородные технологии-2018», 21—22 сентября 2018 г. Севастополь. С. 65—76.

145. **Fleishmann M., Pons S.** Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // Electroanal. Chem. 1989. Vol. 261. P. 301—308.

Оглавление

Предисловие	3
Введение.....	5
Глава 1. Состояние и перспективы использования металлов в стационарной и транспортной энергетике	9
Глава 2. Первичные испытания газогенераторов водорода	18
2.1. Анализ модельных испытаний при использовании чистых металлов для газогенераторов водорода	18
2.2. Теоретические основы отработки натуральных газогенераторов водорода на водородогенерирующих композитах на основе сплавов Al-Mg	22
Выводы.....	41
Глава 3. Особенности отработки натуральных газогенераторов водорода	43
3.1. Создание постоянной длины зоны смешения и горения	43
3.2. Сравнительный анализ взаимодействия алюминия с водой в агрегатах металлургии и в газогенераторе водорода	50
3.3. Экспериментально-аналитическое исследование растворимости водорода в алюминии в условиях влажного пара при повышенных давлениях и температурах.....	66
Выводы.....	78
Глава 4. Эксперименты по разработке энергетически активного водородонасыщенного алюминия.....	79
4.1. Гидриды алюминия и их свойства.....	79
4.2. Эксперименты по насыщению алюминия и его сплавов водородом	83
Выводы.....	104
Глава 5. Разработка энергетических электролизных установок на основе активированного алюминия в качестве катода	105
5.1. Получение водорода	105
5.2. Эксперименты по нагреву электролита в электролизной ячейке (Пассивная система отвода тепла из объема с внутренним тепловыделением).....	114

5.3. Проведение испытаний на электролизной установке МРТИ РАН	119
5.3.1. Измерительные приборы и методика измерений	119
5.3.2. Результаты испытаний	121
Выводы	140
Глава 6. Разработка установок для использования водородогенерирующих материалов в стационарных условиях	142
6.1. Разработка скважин газового конденсата с помощью водорода	142
6.2. Использование водородогенерирующих материалов в экологии	144
Глава 7. Перспективы использования водородогенерирующих материалов в транспортной энергетике	149
7.1. Исследование и анализ способов снижения гидродинамического сопротивления движущегося объекта в водной среде	149
Выводы	166
Глава 8. Перспективы использования водорода и водородонасыщенных материалов в авиации	167
Глава 9. Перспективы использования ВГМ в автомобильном транспорте	170
Выводы	187
Глава 10. Пористый алюминий как генератор водорода [136,138]	188
10.1. Введение	188
10.2. Теоретический анализ	189
10.3. Методика эксперимента	189
Выводы	196
Основные результаты и рекомендации	196
Приложение	200
Список литературы	206

Научное издание

ТЕРЕЩУК ВАЛЕРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**Применение энергетически активных
металлов и водорода**

Редакторы: *Л. Л. Жданова, Н. В. Ольшанская*
Компьютерная верстка и художественное
оформление *В. В. Дёмкин*

Подписано в печать с оригинал-макета 25.12.20.
Формат 60×88/16. Бумага офсетная № 1.
Усл.-печ. л. 13,25. Уч.-изд. л. 13,41. Тираж 300 экз.

ООО Издательство «Инновационное машиностроение»
107076, Москва, Колодезный пер., 2а, стр. 2
www.mashin.ru

Отпечатано в типографии ООО «Галлея-принт»

ISBN 978-5-907104-56-3



9 785907 104563