

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ВОДЫ

Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

email: faitalina@yandex.ru

Исследован процесс механической активации воды в жидком и твердом фазовом состоянии. Показано, что выход водорода увеличивается при механическом диспергировании льда. Таким образом, количество выделяющегося при механоактивации водорода зависит от агрегатного состояния воды.

Ключевые слова: *механохимическая активация, конденсированные фазы воды, содержание водорода.*

В связи с сокращением запасов углеводородного сырья в конце прошлого и в начале текущего столетия во всех промышленно развитых странах интенсифицировались поиски альтернативных источников энергии. Так, на основе достижений науки и техники последних лет в области водородных топливных элементов открываются новые огромные перспективы применения водорода в качестве энергоносителя. Широкое применение водорода в качестве альтернативного энергоносителя более всего связываются с высокой энергетической отдачей и экологической чистотой процесса окисления водорода в топливных элементах.

Кроме того, в настоящее время наиболее крупными потребителями водорода являются многочисленные отрасли производства: нефтеперерабатывающая и пищевая промышленности, производство аммиака и метанола, нефтехимия, металлургия, производство синтетических топлив и другие отрасли. Нужды этих отраслей обеспечиваются водородом, синтезированным непосредственно из природного газа и метанола методами каталитического и некаталитического высокотемпературного риформинга и крекинга. Основными недостатками этих процессов являются необходимость глубокой предварительной очистки сырья от сопутствующих примесей, а также жесткие условия проведения реакций. Поэтому, в конечном счете, применение водорода сдерживается относительно высокой его себестоимостью. В этих условиях актуальной задачей является разработка нетрадиционных процессов получения недорогого водорода в соответствующих ко-

личествах для обеспечения постепенного развития и промышленного освоения принципиально новых технологических решений водородной энергетики и промышленности.

Одним из альтернативных источников водорода является вода. На сегодняшний день водород генерируют из воды путем электролиза. Однако этот процесс настолько энергоемок, что получение водорода с помощью данной технологии оправдано только при наличии источника дешевой электроэнергии. В настоящее время довольно активно изучаются вопросы использования новых технологий обработки воды при различных физических воздействиях, таких как: сонолиз, термолиз, электрогидравлический удар и др [1, 2]. Одним из таких нетрадиционных методов воздействия на вещество является механическая активация. При этом процесс механического диспергирования выгодно отличается следующими преимуществами: простотой инструментального исполнения, эффективностью процесса, низкими энергетическими затратами.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование зависимости количества водорода, выделяющегося при механоактивации конденсированных фаз воды.

Объектами исследований являлись дистиллированная вода и лед. Механическое диспергирование воды или льда проводили на центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в воздушной среде. Барабаны и частично заполняющие их воздействующие тела - шары изготовлены из стали. Диаметр шаров 0,008 м, объем барабанов – $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, скорость вращения барабанов — 18 об/с. Объекты исследований загружали в барабаны реактора при температуре 298 К в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло $\frac{1}{4}$. Механическую активацию как воды, так и льда осуществляли в течение 300 секунд.

В результате механической обработки, как воды, так и льда образовалось три фазы: газовая, жидкая и твердая. Полученную газовую фазу отбирали непосредственно после механоактивации исследуемых образцов методом вытеснения. Состав проб газа исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М» по ГОСТ 23781-87 в аккредитованной лаборатории (аттестат аккредитации РОСС.RU. 0001. 516690 от 17.12.2007г.). Определение компонентного состава га-

зовой смеси проводили с использованием колонки из нержавеющей стали 3 м×3 мм, наполнитель – цеолит СаА, газ-носитель – аргон, скорость потока газа 30 мл/мин, температура детектора – 190 °С, скорость подъема температуры – 10 °С/мин. Хроматограмма газовой смеси, полученной после механоактивации воды, представлена на рис. 1.

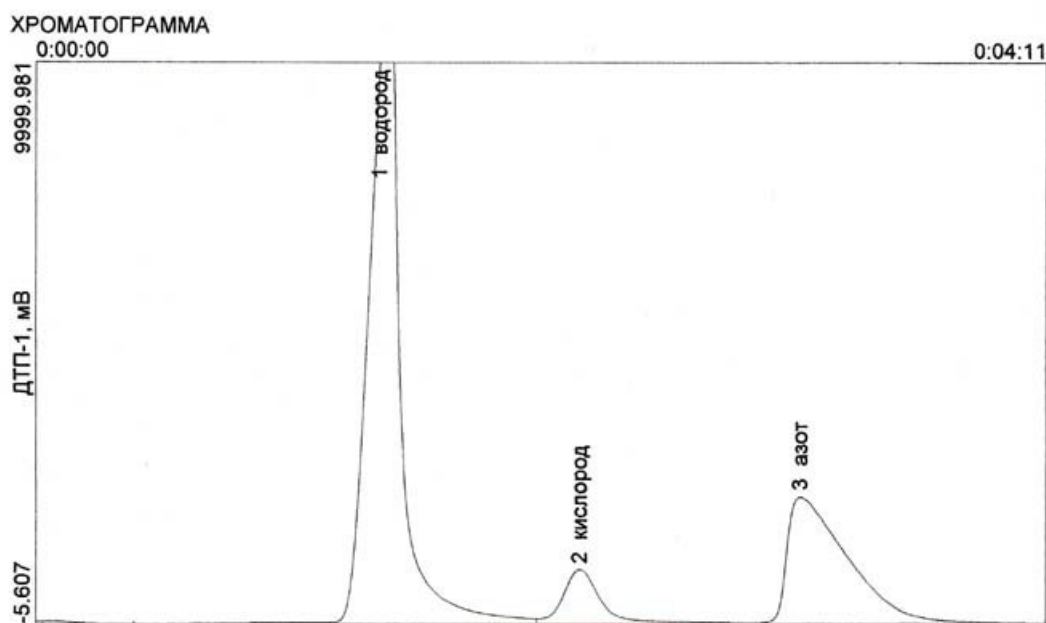


Рисунок 1. Хроматограмма газовой смеси, полученной после механоактивации воды

Твердый продукт механоактивации исследовали на ИК-Фурье спектрометре Paragon1000 Perkin Elmer. Спектры образцов, таблетированных с KBr, снимали в интервале волновых чисел 400-4000 см⁻¹ со скоростью 16 скан/мин и разрешением 4 см⁻¹ по KBr в качестве эталона.

Жидкую фазу, полученную в результате механического диспергирования исследовали на наличие пероксида водорода методом качественного анализа.

Установлено, что при механическом диспергировании льда образуется 20,8 мол. % водорода, что на 10 % больше, чем выход водорода при механоактивации воды (табл. 1). Возможно, что интенсивность процесса механодеструкции воды повышается при наличии жесткого структурного каркаса, то есть именно при механообработке льда.

Таблица 1

Компонентный состав газов после механообработки воды и льда

Объект механической обработки	Содержание в газовой фазе, мол.%		
	Водород	Кислород	Азот
Дистиллированная вода	18,7 ± 0,1	15,2 ± 0,1	66,8 ± 0,1
Лед	20,8 ± 0,1	13,4 ± 0,1	65,5 ± 0,1

Предположительно в начале процесса механообработки льда происходит искажение его кристаллической решетки, что способствует возникновению точечных дефектов и линейных дислокаций, как правило, несущих запас «избыточной» энергии. Избыток энергии, который накапливается в процессе образования и роста дефектов, расходуется затем непосредственно на разрушение внутри- и межмолекулярных связей воды. Одновременно протекает и таяние льда – разрушение дальнего порядка кристаллической решетки. Свободная энергия, запасенная на дефектных участках поверхности льда, перераспределяется между молекулами воды, снижая энергию механодеструкции. При этом механоразложение воды будет протекать интенсивнее. По мере таяния льда энергия мелющих тел будет дополнительно расходоваться на работу сил вязкого трения воды, что приведет к снижению эффективности процесса механодеструкции. Таким образом, возможно именно за счет первоначального протекания процесса твердофазной механоактивации воды выход водорода увеличивается.

На рис. 2 представлен ИК-спектр твердофазного продукта механоактивации воды. В спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3418 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ОН-группы, и при 709 см⁻¹ – полоса деформационных колебаний связей металл-гидроксогруппа.

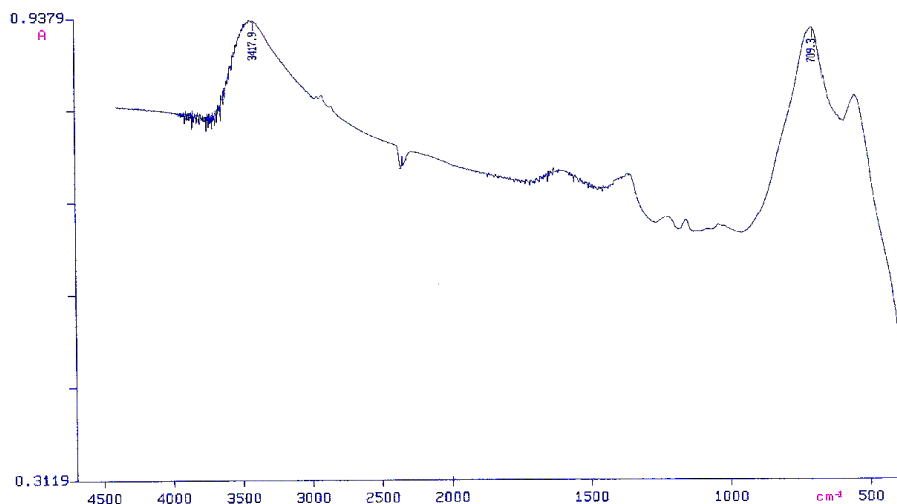
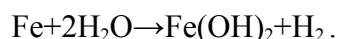


Рисунок 2. ИК-спектр твердой фазы, образованной в результате механообработки воды

Известно, что деструкция воды в процессах сонолиза, кавитации и др. протекает через этапы образования различных ионов, радикалов и перекиси водорода [3, 4]. Качественный анализ на пероксид водорода не подтвердил его наличия в жидкой фазе, полученной в результате механического диспергирования воды или льда. Установленное в работе отсутствие пероксида водорода в жидкой фазе свидетельствует о механоадсорбции воды на поверхности железосодержащих частиц, образующихся в процессе трения стальных мелющих тел о стенки барабана. В результате этого процесса происходит распад молекул воды на атомы водорода и радикалы ОН. Часть атомов водорода рекомбинирует и выделяется в газовую фазу в виде молекул водорода. Образование водорода при механоактивации воды и льда происходит за счет непосредственного взаимодействия тонкодисперсного железа, образующегося вследствие износа материала мелющих тел и стенок барабана, с водой [5]:



Таким образом, установлено, что количество водорода, выделяющегося при механоактивации, зависит от агрегатного состояния воды. При наличии жесткого структурного каркаса, т.е. при механообработке льда, выход водорода увеличивается на 10 %.

Литература

1. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. Механохимическое разложение воды в жидкой фазе // ДАН, 1993. т. 329, №2. С. 186-188.
2. Волков Д.А., Беккер Д.А., Кирколуп Д.А., Катраков И.Б., Иванов М.Г. Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках // Изв. АГУ, 3(55), 2007. С. 63-70.
3. Кулагин В.А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. КГТУ, Красноярск, 2004. 47 с.
4. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: «Высшая школа», 1984. 272 с.
5. Молчанов В.И., Шугурова Н.А. Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения // Сб. науч. тр. - Новосибирск: Наука: Сиб. Отд., 1966. С.131.