

УДК 662.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Новиков, Э.Р. Ногачева\*, И.В. Нечаев

(ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»;

\*e-mail: elv-86@mail.ru)

Исследована пиротехническая основа твердых топлив разного состава в целях получения водорода в режиме вынужденной конвекции продуктов сгорания. В качестве горючего применялся боргидрид калия, в качестве окислителя – оксиды и гидроксиды металлов. Для каждого случая отработана рецептура топлива с оптимальным процентным содержанием компонентов. Исследования показали, что среди применяемых в качестве окислителей оксидов металлов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ) наибольшей газопроизводительностью обладает  $\text{MnO}_2$ . При использовании в качестве окислителей гидроксидов металлов  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  максимальную газопроизводительность позволяет обеспечить  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ .

**Ключевые слова:** водород, твердые топлива, пиротехническая основа, оксиды и гидроксиды металлов, газопроизводительность.

В 70-е годы XX в. в технике появилось новое направление, получившее название «водородная энергетика» [1]. В водородной энергетике водород рассматривается как энергоноситель, способный заменить существующие природные энергоносители – нефть, природный газ, уголь. Основной предпосылкой служит то, что в природе имеются практически неограниченные сырьевые запасы водорода (преимущественно вода). Кроме того, при сгорании водорода вновь образуются пары воды и таким образом поддерживается кругооборот воды в природе, что создает условия для поддержания окружающей природной среды в сбалансированном состоянии. В этом заключаются уникальные, не имеющие аналогов свойства водорода.

Водород как эффективное горючее широко использовался в ракетно-космической технике по программе «Шатл» в США, в ракетах-носителях «Ариан» во Франции, в разгонных блоках в Индии и Японии. Применение жидкого водорода в ракетно-космической системе «Сатурн» по программе «Аполлон» позволило США в 60-е годы осуществить высадку человека на Луну. Кроме того, в ракетно-космической технике он использовался в электрохимических генераторах (ЭХГ) прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую.

В СССР жидкий водород в качестве ракетного горючего и топлива для ЭХГ использовался по программе «Энергия-Буран», а также в качестве топлива для экспериментального самолета ТУ-155. Впоследствии разрабатывались проекты

ракетных разгонных блоков с водородно-кислородными двигателями и гиперзвуковых самолетов, где жидкий водород незаменим не только как высококалорийное топливо, но и как эффективный хладоагент несущих поверхностей (удельная теплоемкость у водорода в 6,5 раза выше, чем у керосина).

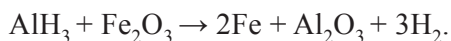
Основные способы получения водорода следующие: паровая конверсия метана и природного газа, газификация угля, электролиз воды, пиролиз, биотехнологии, частичное окисление и т.д. В случае стационарных систем для генерации водорода энергетически наиболее выгодно использовать электролизеры, а в случае автономных паровых аккумуляторов предпочтительнее применять гидрореагирующие металлы, реакцию взаимодействия которых с водой можно проводить как электрохимическую с получением не только водорода, но и электрической энергии, и тепла. В тех случаях, когда требуется получить небольшое количество водорода (до  $10 \text{ м}^3$ ) за время в пределах нескольких десятков секунд, возможно применение газогенераторов (ГГ) на твердотопливных и пиротехнических составах в автономных системах.

Основные компоненты пиротехнических составов: вещество, генерирующее водород и одновременно выполняющее функцию горючего, и окислитель, временно выполняющий функцию горючего и окислителя, выделяющего при разложении активный кислород. Водород с температурой  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и чистотой от 99,6 до 100 % теоретически можно получить, используя в качестве

горючего гидриды и боргидриды металлов ряда щелочных металлов и алюминия ( $\text{AlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ). Причинами их потенциального использования являются высокие объемная и массовая плотность водорода, а также мягкие условия его получения. Так, плотность водорода в боргидриде калия составляет  $0,083 \text{ г/см}^3$ , в боргидриде натрия –  $0,112 \text{ г/см}^3$ , в амминборане –  $0,145 \text{ г/см}^3$ , что превышает плотность жидкого водорода ( $0,07 \text{ г/см}^3$ ) [2]. В качестве окислителей предпочтительно использовать такие оксиды, как  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ , а также гидроксиды металлов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Штатные окислители из нитратов и перхлоратов щелочных металлов в целях увеличения скорости горения составов используются только в комбинированных окислителях.

С 70-х годов XX в. проведено много исследований в направлении применения гидридов и боргидридов металлов для получения водорода.

В 1976 г. была запатентована рецептура твердого топлива на основе  $\text{AlH}_3$  [3], где водород получали в результате взаимодействия в режиме горения по реакции (температура реакции  $3000 \text{ К}$ , удельное газовыделение водорода  $300 \text{ см}^3/\text{г}$ ):



Топливо такого состава имеет невысокую скорость горения, не способно к быстрому (взрывному) превращению и имеет достаточно высокую температуру воспламенения (не менее  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Наряду с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве окислителей боргидридов общей формулы  $\text{Me}(\text{BH}_4)$  использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , температура водорода в этом случае составляет от  $873$  до  $973 \text{ К}$ . Холодный водород с температурой от  $453$  до  $460 \text{ К}$  получали разложением  $\text{AlH}_3$  [4, 5].

Проведены исследования в направлении использования производных гидразина, где получение водорода осуществлялось при горении гидразинбисборана  $\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{BH}_3$  с разложением диаммонийдиборана  $\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$ . При этом выход водорода составлял от  $13,4$  до  $16,7 \text{ мас.}\%$  при содержании водорода от  $99,0$  до  $99,6 \text{ мас.}\%$  [6].

В дальнейшем проводили исследования с применением растворов органических кислот (муравьиной, уксусной, яблочной, лимонной, щавелевой, аскорбиновой, винной, янтарной и тауриновой) [7, 8] или растворов неорганических кислот (соляной, серной, азотной и фосфорной) [9–13]. Основным недостатком данных способов получения водорода за счет взаимодействия гидридов и боргидрида металлов с кислотами заключается

в сложности контроля скорости газогенерации, поскольку процесс протекает очень стремительно (в течение  $1\text{--}4 \text{ с}$ ).

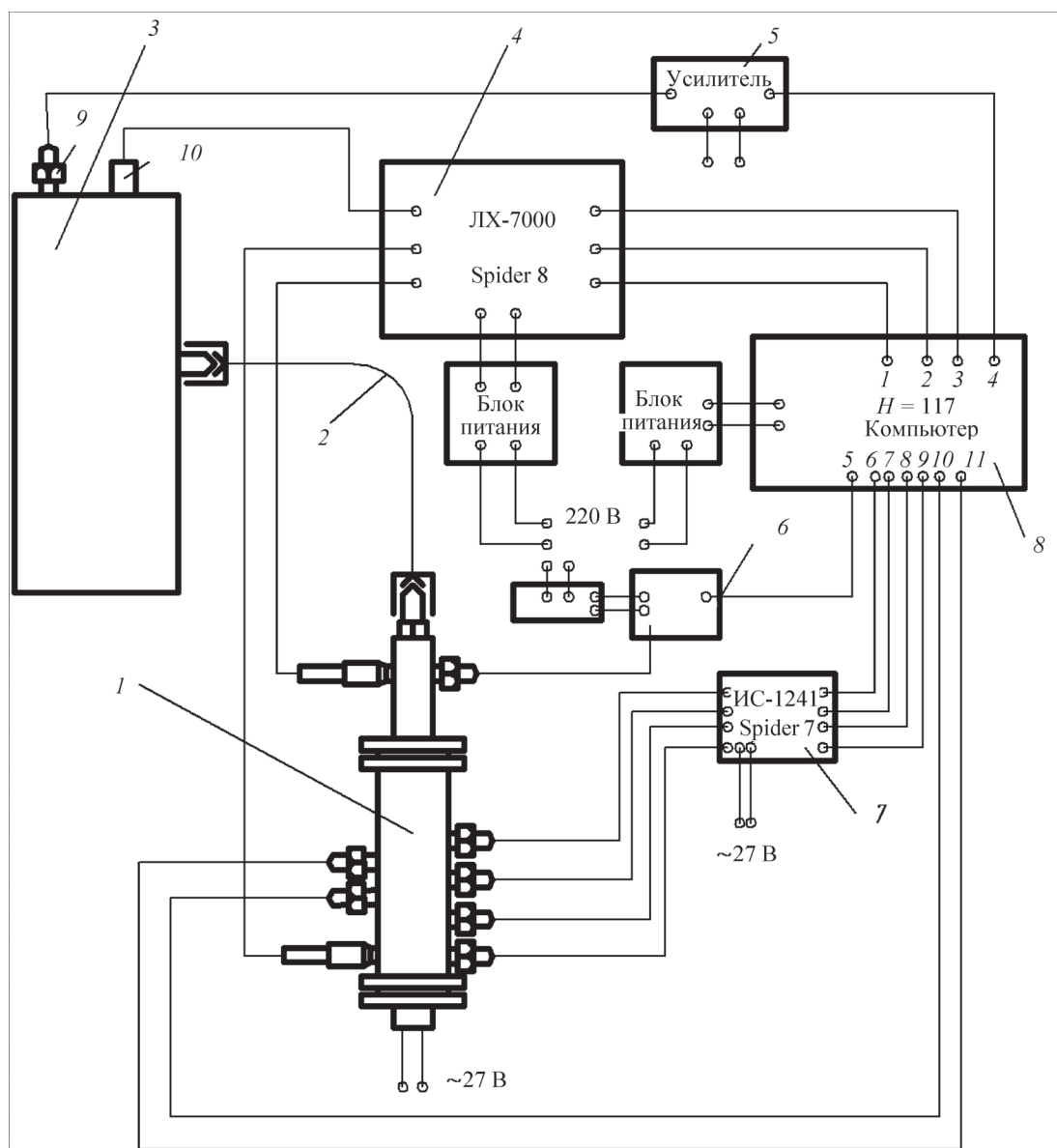
Одновременно проводили исследования по получению водорода из борогидридов металлов (боргидрид натрия, боргидрид калия) с применением различных катализаторов: хлорида железа [14, 15], хитозана [16], катализатора на основе бориды кобальта [17, 18], гидрокарбоната натрия [19, 20], фосфорной кислоты [21, 22], комплексного катализатора  $\text{Co}(\text{II})$  Schiff Base [23] и т.д. Недостатки этих способов получения состоят в образовании побочных продуктов реакции, загрязняющих водород, вредном воздействии на окружающую среду и высокой стоимости катализаторов.

В 90-е годы XX в., когда дальнейшее изучение твердотопливных составов потребовало прикладных исследований, возникла необходимость разработки испытательных стендов, позволяющих регистрировать характер изменения давления, а также температурного профиля в двух фазах ГГ и приемной емкости. Принципиальная схема такого испытательного стенда, разработанного и созданного специалистами СамГТУ, представлена на рисунке.

Стенд состоит из газогенератора (1) и газоведа (2), по которому генерируемый газ поступает в приемную емкость (3). Материальная часть размещается в бронекабине. В корпусе ГГ имеется шесть штуцеров под термодпары. В зависимости от газовой среды используются хромель-копеливые, хромель-алюмеливые, платино-родиевые и вольфрамо-рениевые термодпары с диаметром спая  $20 \text{ мкм}$ . Они позволяют установить характер изменения температуры по оси ГГ и скорость перемещения высокотемпературной зоны основной реакции горения.

Давление в донной части ГГ и предсопловом объеме регистрируется с помощью датчиков давления (10). Для датчиков давления вторичными приборами служат тензостанция (4) и осциллограф или компьютер (8), а для термодпар – усилители (5)–(7). Запуск осциллографа происходит в момент подачи тока на мостик накаливания воспламенителя. Показания термодпары (9) и датчика давления (10) используются для расчета удельной газопроизводительности.

Анализ патентной и научной литературы показал, что получение водорода в большинстве случаев протекает по реакции гидролиза гидридов металлов, что требует организации последующего хранения и транспортирования водорода. Авторы данной статьи предлагают использовать



Принципиальная схема испытательного стенда по определению характеристик твердотопливных составов: 1 – газогенератор, 2 – газовод, 3 – приемная емкость, 4 – усилитель датчиков давления типа ЛХ, (5–7) – усилители сигнала терморпар, 8 – осциллограф Н-117 или компьютер, 9 – терморпара приемной емкости, 10 – датчик давления ЛХ приемной емкости

для получения водорода метод горения твердых топлив. В твердое топливо при этом необходимо дополнительно вводить горючесвязующее, которое должно выполнять функцию источника водорода и создавать пористый коксовый остаток, фильтрующий продукты сгорания во всем объеме ГГ.

Испытание рецептов твердых топлив можно проводить в двух режимах горения: кондуктивном и конвективном. Испытания цилиндрических зарядов из твердого топлива в режиме торцевого кондуктивного горения, когда тепло от горящего слоя передается следующему за счет теплопроводности, показали, что топливо горит с небольшой скоростью от 0,5 до 3,0 мм/с. В целях увеличения

скорости горения составов (что увеличит также и расходные характеристики ГГ) предлагается использовать конвективное горение. В этом случае топливо перекрывает все сечение камеры ГГ, заряд воспламеняется с донного торца, продукты разложения состава проходят либо по порам заряда, либо по сформированным во время проходного прессования каналам, отдавая тепло их поверхности и охлаждаясь до температуры окружающей среды. Этот способ получения газов назван режимом вынужденной конвекции продуктов сгорания (ВКПС). Данный режим и конструкция ГГ были запатентованы [24]. Применение подобного способа позволяет увеличить газопроизводитель-

ность составов твердых топлив и обеспечить условия безопасного процесса получения газа в режиме вынужденной конвекции продуктов сгорания через исходное вещество.

### Экспериментальная часть

Цель настоящей работы – исследование влияния изменения состава пиротехнической основы твердых топлив на объем получаемого водорода с низкой температурой газа в режиме ВКПС. В качестве горючего применяли  $\text{KBH}_4$ , поскольку он обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с другими боргидридами, а также меньшей реакционной способностью по отношению к воде.  $\text{KBH}_4$  имеет следующие свойства:

$$T_{\text{пл.}} = 640 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{\text{разл.}} \text{ (в азоте)} = 584 \text{ }^\circ\text{C};$$

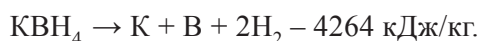
$$T_{\text{разл.}} \text{ (в водороде)} = 676 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{\text{разл.}} \text{ (интенсивного)} = 680\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$\rho = 1,175 \text{ г/см}^3;$$

$$Q_{\text{обр.}} = 54,7 \text{ ккал/моль или } 1019,56 \text{ ккал/кг};$$

$Q_{\text{разл.}} = 4264 \text{ кДж/кг}$ . Термическое разложение  $\text{KBH}_4$  протекает по уравнению [2]:



В качестве окислителей применяли оксиды и гидроксиды металлов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Термическое разложение пиротехнической основы твердых топлив изучали на установке «Thermoscan-2». При исследовании пиротехнической основы твердых топлив оценивали следующие параметры: плотность, удельная газопроизводительность, скорость горения, пористость.

На первом этапе экспериментальных исследований была проведена оценка возможности использования в качестве окислителей оксидов металлов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ).

1. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Получение водорода идет по реакции окисления  $\text{KBH}_4$ :



Результаты испытаний данной пиротехнической основы приведены в табл. 1.

2. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{CuO}$ .

Получение водорода идет по реакции окисления  $\text{KBH}_4$ :



Таблица 1

Результаты испытаний пиротехнической основы состава  $\text{KBH}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Состав, % $\text{KBH}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Удельная газопроизводительность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость, %
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$			$\rho_{\text{теор.}}$	$\rho_{\text{пр.}}$	
35/65	286	290,5	100,0	8,24	2,32	1,24	45
40/60	280	332,0	84,3	6,67	2,18	1,18	46
45/55	250	373,5	67,0	5,85	2,04	1,10	46
50/50	140	415,0	33,7	5,62	1,90	1,05	45

Таблица 2

Результаты испытаний пиротехнической основы топлива состава  $\text{CuO} + \text{KBH}_4$

Состав, % $\text{KBH}_4/\text{CuO}$	Удельная газопроизводительность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость, %
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$			$\rho_{\text{теор.}}$	$\rho_{\text{пр.}}$	
40/60	193,8	332,0	58,4	25,00	2,30	1,10	52
45/55	173,4	373,5	46,5	17,90	2,13	1,09	49
50/50	127,5	415,0	30,7	3,85	1,99	1,08	46
55/45	–	456,5	затухает	–	–	–	–

Результаты испытаний данной пиротехнической основы приведены в табл. 2.

3. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2$ .

Получение водорода идет по реакции восстановления:



Результаты испытаний данной пиротехнической основы приведены в табл. 3.

4. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{оксид металла} (\text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3)$ .

Результаты испытаний представлены в табл. 4.

По результатам проведенных испытаний пиротехнической основы твердых топлив на основе  $\text{KBH}_4$  и оксидов металлов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) видно, что наибольшей газопродуктивностью обладает пиротехническая основа с использованием в качестве окислителя  $\text{MnO}_2$ , поэтому дальнейшие исследования по изучению влияния давления прессования на рабочие характеристики заряда (удельная газопродуктивность, скорость горения, плотность, пористость) проводили на пиротехнической основе, состоящей из  $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2$  в соотношении 50/50. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Из анализа данных, приведенных в табл. 5, видно, что с ростом давления прессования наблюдается тенденция к увеличению удельной газопродуктивности с 330 до 367 л/кг, средняя скорость горения при этом составляет 47,3 мм/с, плотность возрастает до 0,98 г/см<sup>3</sup>, а пористость уменьшается на 13%, т.е. возрастает коэффициент заполнения камеры топливом. Таким образом, среди оксидов металлов  $\text{MnO}_2$  проявляет себя как наиболее перспективный окислитель  $\text{KBH}_4$ .

На втором этапе проводили оценку возможности использования в качестве окислителей гидроксидов металлов.

1. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{Ni}(\text{OH})_3$ .

Получение водорода идет по реакции восстановления:



Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 3

Результаты испытаний пиротехнической основы состава  $\text{KBH}_4 + \text{MnO}_2$ 

Состав, % $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2$	Удельная газопродуктивность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость, %
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$			$\rho_{\text{теор.}}$	$\rho_{\text{пр.}}$	
30/70	250	249,0	100,00	75,00	2,53	0,78	69
35/65	300	290,5	100,00	70,30	2,34	0,78	67
40/60	340	332,0	100,00	63,38	2,17	0,78	64
45/55	372	373,5	99,60	58,94	2,03	0,77	62
50/50	340	415,0	81,93	46,87	1,90	0,78	59
55/45	250	456,5	54,76	47,90	1,79	0,08	59
60/40	199	498,0	39,96	46,39	1,69	0,93	56
65/35	102	539,5	18,90	45,45	1,60	0,83	54

Таблица 4

Результаты испытаний пиротехнической основы состава  $\text{KBH}_4 + \text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3$ 

Состав, % $\text{KBH}_4/\text{Me}_x\text{O}_y$	Удельная газопродуктивность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$		
55/ $\text{MoO}_3$	266,0	456,5	58,3	1,8
55/ $\text{V}_2\text{O}_5$	—	—	не горят	—
55/ $\text{WO}_3$	—	—	не горят	—



Таблица 5

**Результаты испытаний пиротехнической основы состава  $\text{KBH}_4 + \text{MnO}_2$**

Удельное давление прессования, МПа	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Удельная газопроизводительность, л/кг	330,0±10	344,2±6	342,2±8	354,4±5	356,0±10	367,0±6
Скорость горения, мм/с	46,61	45,84	42,00	45,35	53,90	48,52
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,73	0,80	0,83	0,85	0,85	0,98
Пористость, %	61	58	56	55	52	48
Полнота выделения водорода $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	79,50	82,94	82,46	85,4	84,02	88,48

Таблица 6

**Результаты испытаний пиротехнической основы топлива состава  $\text{KBH}_4 + \text{Ni}(\text{OH})_3$**

Состав, % $\text{KBH}_4/\text{Ni}(\text{OH})_3$	Удельная газопроизводительность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup> ( $\rho_{\text{пр.}}$ )	Пористость, %
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$				
45/55	460,0	541,6	84,98	37,1	1,90	46
50/50	450,0	567,7	79,30	59,1	1,83	53
55/45	397,8	594,0	67,00	57,1	1,74	50

С увеличением количества  $\text{KBH}_4$  в топливе газопроизводительность падает, а скорость возрастает. Кроме того, при соотношении компонентов 45/55 наблюдается максимальное выделение водорода, что свидетельствует об участии  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  в окислительно-восстановительной реакции.

В целях увеличения газопроизводительности составов на основе  $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2$  в них вводили  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

2. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$

Результаты испытаний представлены в табл. 7.

3. Пиротехническая основа твердых топлив состава  $\text{KBH}_4/\text{MnO}_2/\text{Al}(\text{OH})_3$

Получение водорода осуществляется по реакции восстановления:



Результаты испытаний представлены в табл. 8.

Введение в состав пиротехнической основы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  практически не влияет на газопроизводительность состава, однако введение 10%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  оказывает существенное влияние на скорость горения, вызывая ее линейное снижение более чем в два раза за счет окислителя, не вступающего в реакцию горения.

Введение от 10 до 18% гидроксида алюминия сопровождается ростом газопроизводительности на 20%, при этом скорость горения остается практически на одном уровне, дальнейшее увеличение содержания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  приводит к снижению газопроизводительности и при 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  скорость горения уменьшается в 12 раз, а газопроизводительность составляет 50% по сравнению с теоретическими расчетами.

Максимальная газопроизводительность на основе  $\text{KBH}_4$  может быть получена при использовании в качестве окислителя  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ . В данном случае газопроизводительность составляет 460 л/кг.

**Заключение**

В настоящей статье по исследованию возможности разработки рецептуры топлива для генерации водорода было отмечено, что в основном для получения водорода высокой чистоты как в США, так и в нашей стране использовались гидриды металлов и оксиды или гидроксиды.

Получение водорода из пиротехнической основы твердых топлив проводили в режиме ВКПС. Испытания показали, что в данном режиме наблюдается многостадийность процесса

Т а б л и ц а 7

Результаты испытаний пиротехнической основы топлива состава  $\text{KВН}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$  в режиме ВКПС

Состав, % $\text{KВН}_4/\text{MnO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$	Удельная газопроизводительность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость, %
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$			$\rho_{\text{теор.}}$	$\rho_{\text{пр.}}$	
45/52,2/2,5	331,5	387	85,67	67,3	1,98	0,92	53
45/50/5	346,8	401	86,50	53,0	1,93	0,94	51
45/47,5/7,5	331,5	415	79,90	42,6	1,89	0,93	51
45/45/10	336,6	429	78,50	28,0	1,84	0,96	49

Т а б л и ц а 8

Результаты испытаний пиротехнической основы топлива состава  $\text{KВН}_4 + \text{MnO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  в режиме ВКПС

Состав, % $\text{KВН}_4/\text{MnO}_2/Al(\text{OH})_3$	Удельная газопроизводительность, л/кг		Полнота выделения водорода, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$	Скорость горения, мм/с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость, % $W_{\text{пр.}}/W_{\text{теор.}}$
	$W_{\text{пр.}}$	$W_{\text{теор.}}$			$\rho_{\text{теор.}}$	$\rho_{\text{пр.}}$	
45/52,5/2,5	341,7	384,2	89,0	52,10	2,0	0,87	56,5
45/50/5	357,0	395,4	90,3	54,60	1,99	0,85	56,0
45/47,5/7,5	359,9	406,6	87,8	64,00	1,97	0,86	56,0
45/45/10	377,4	417,8	90,3	63,30	1,95	0,87	55,0
45/40/15	418,3	438,1	95,5	20,35	1,90	0,87	54,0
45/35/20	234,0	462,4	50,6	5,10	1,87	0,88	53,0
45/25/30	180,0	507,4	3,5	Горение отсутствует	1,8	0,87	52,0

разложения  $\text{KВН}_4$  за счет пиролиза его остатков при контакте с высокотемпературными шлаками после прохождения волны горения, что подтверждается полнотой его разложения.

Наиболее перспективен (с точки зрения максимальной величины газопроизводительности и полноты разложения  $\text{KВН}_4$ ) состав, в котором в качестве окислителя используется  $\text{MnO}_2$ . Данный состав обладает удовлетворительной для режима ВКПС скоростью горения, которая в десятки раз выше, чем при кондуктивном режиме.

Применение в качестве окислителей гидроксида алюминия и борной кислоты не позволяет получить устойчивого горения в режиме ВКПС. Однако добавление до 15%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  к составу на основе  $\text{KВН}_4/\text{MnO}_2$  приводит к росту газопроизводительности примерно на 20% при сохранении постоянной скорости горения и полноты разложения компонентов с выделением водорода. Можно предположить, что на первом этапе  $\text{MnO}_2$  как перекисное соединение вступает в реакцию с  $\text{KВН}_4$ , на втором этапе происходит

разложение  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Введение до 10%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  не оказывает влияния на газопроизводительность, однако более чем в два раза понижает скорость горения.

Несомненным преимуществом перед составами на основе оксидов металлов обладают составы, содержащие  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , которые позволяют увеличить выход водорода.  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  характеризуется максимальной газопроизводительностью. Предварительная оценка показала, что уменьшение содержания  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  приводит к росту скорости горения, что требует более детальных исследований.

Кроме отмеченного направления дальнейших исследований необходимо более детально исследовать состав на основе  $\text{MnO}_2$  и гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  с подробным изучением влияния масштабного фактора, пористости заряда и вида связующего.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования ФГБОУ ВО «СамГТУ», инженерно-технологический факультет. Конфликта интересов нет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайд Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. М., 1984.
2. Хаин В.С., Мальцева Н.Н., Волков А.А. Борогидриды металлов. Т. 1: Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония. Ухта, 2001.
3. Orval E. Ayers, Roy E. Patrick. Pat. US № 3948700. Filed 8.11.1974, published 6.04.1976.
4. Orval E. Ayers, Roy E. Patrick. Pat. US № 3948699. Filed 8.11.1974, published 6.04.1976.
5. Chester W. Huskins, Roy E. Patrick. Pat. US № 3940474. Filed 6.08.1974, published 24.02.1976.
6. Louis R. Grant, Joseph E. Flanagan. Pat. US № 4381206. Filed 20.07.1981, published 26.04.1983.
7. Akdim O., Demirci U.B., Miele P. // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 7231.
8. Kim H.J., Shin K.-J., Kim H.-J., Han M.K., Kim H., Shul Y.-G., Jung K.T. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 12239.
9. Куц С.Д., Тарасов Б.П., Булычев Б.М. Пат. РФ № 2345829. Заявл. 10.05.2008, опублик. 10.02.2009.
10. Сгроу Э.Д., Степан К.Р., Курелло Э.Д., Курелло М. Пат. РФ № 2444472. Заявл. 20.07.2009, опублик. 10.03.2012.
11. Murugesan S., Subramanian V.R. // J. Power Sources. 2009. Vol. 187. P. 216.
12. Hsu L., Huang M., Anderson G., Rubio A., Kerber M., Putnam M., Phipps A. // ECS Transactions. 2016. Vol. 75. P. 515.
13. Abdul-Majeed W.S., Arslan M.T., Zimmerman W.B. // International Journal of Industrial Chemistry. 2014. Vol. 5. N 15. P. 1.
14. Asli Boran, Serdar Erkan, Inci Eroglu // International journal of hydrogen energy. 2019, Vol. 44. P. 18915.
15. Aman D., Alkahlawy A.A., Zaki T. // International journal of hydrogen energy. 2018. Vol. 43 P. 18289.
16. Fayaz Ali, Sher Bahadar Khan, Abdullah M. Asiri // International journal of hydrogen energy. 2019. Vol. 44. P. 4143.
17. Nainesh Patel, Antonio Miotello // A review and the perspectives to substitute noble metals. International journal of hydrogen energy. 2015. Vol. 40. P. 1429.
18. Нецкина О.В., Симагина В.И., Комова О.В., Озерова А.М. Пат. РФ № 2689587. Заявл. 09.04.2018, опублик. 28.05.2019.
19. Kim J.-H., Choi K.H., Choi Y.S. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. N 9. P. 4015.
20. Sim J.-H., Lee C.J., Kim T. // Energy Procedia. 2014. Vol. 61. P. 2058.
21. Asim Balbay, Cafer Saka // International journal of hydrogen energy 2018. Vol. 43. P. 21299.
22. Cafer Saka, Asim Balbay // International journal of hydrogen energy 2018. Vol. 43. P. 19976.
23. Dilek Kılinc, Omer Sahin // International journal of hydrogen energy. 2019. Vol. 44. P. 18848.
24. Новиков А.А., Самборук А.П. Пат. РФ № 2050966. Заявл. 22.04.1992; опублик. 27.12.1995.

Поступила в редакцию 10.09.2019

Получена после доработки 12.10.2019

Принята к публикации 14.11.2019

## RESEARCH AND DEVELOPMENT OF SOLID THREE COMPOSITIONS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN APPLICABLE

A.A. Novikov, E.R. Nogacheva\*, I.V. Nechaev

(Federal State Educational Institution of Higher Education “Samara State Technical University”; \*e-mail: elv-86@mail.ru)

The pyrotechnic basis of solid fuels of various compositions was studied with the aim of producing hydrogen in the mode of forced convection of combustion products. Potassium borohydride was used as fuel, and metal oxides and hydroxides as an oxidizing agent. For each case, the fuel formulation was tested with an optimal percentage of components. It was shown that of the metal oxides used as oxidizing agents – CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> has the highest gas productivity. When Ni(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> metal hydroxides are used as oxidizing agents, Ni(OH)<sub>3</sub> can provide maximum gas production.

**Key words:** hydrogen, solid fuels, pyrotechnic base, metal oxides and hydroxides, gas production.

**Сведения об авторах:** Новиков Александр Александрович – доцент кафедры химии и технологии полимерных и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», канд. техн. наук (htpkm@samgtu.ru); Ногачева Эльвира Раильевна – доцент кафедры химии и технологии полимерных и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», канд. техн. наук (elv-86@mail.ru); Нечаев Илья Владимирович – профессор кафедры химии и технологии полимерных и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», докт. техн. наук (tehpok@gmail.com).