

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Жук А.З., Власкин М.С., Дудолодов А.О., Буряковская О.А., Мешков Е.А.

*Объединенный институт высоких температур РАН,*

*Россия, Москва, 125412, Ижорская ул. 13 стр.2*

*эл. почта: vlaskin@inbox.ru*

## Аннотация

В связи с планами Российской Федерации по расширению своего влияния в арктической зоне возникла необходимость в разработке новых решений для генерации тепловой и электрической мощностей. В данной работе предлагается использовать алюминий в качестве энергоносителя и водные растворы, устойчивые к замерзанию при низких температурах, в качестве окислителя с последующим использованием генерируемого водорода для производства тепловой и/или электрической энергии.

Генерация водорода при окислении алюминия в воде или водных растворах осложняется, главным образом, следующими факторами: во-первых, на поверхности алюминия формируется защитная оксидная пленка, которая препятствует дальнейшему окислению алюминия; во-вторых, при снижении температуры системы скорость окисления алюминия значительно уменьшается. Тем не менее, в данной работе приведены методы, позволяющие решить вышеуказанные проблемы, а также результаты ряда удачных экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах в интервале температур от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ .

## 1 Введение

На сегодняшний день Российская Федерация планирует расширять свое присутствие в Арктике, в связи с этим стал актуальным вопрос энергоснабжения объектов инфраструктуры, которые будут функционировать в арктической зоне. На сегодняшний день для автономного тепло- и электроснабжения в арктической зоне РФ используются, в основном, энергетические установки, использующие дизельное топливо. Однако данные установки имеют неудовлетворительные экологические характеристики и характеризуются относительно малой эффективностью преобразования химической энергии топлива в полезные виды энергии.

В настоящее время ведется обсуждение перспектив водородной энергетики, но у водорода, имеющего высочайший энергетический потенциал, есть два серьезных недостатка: чрезвычайно малая плотность газа и его взрывоопасность. Алюминий, который по энергетическому потенциалу близок к водороду, этих недостатков не имеет. По распространенности в природе он занимает первое место среди металлов и третье среди химических элементов. На сегодняшний день стоимость водорода при крупных оптовых поставках лежит в диапазоне 2-5 долл./кг, в будущем возможно снижение до 3 долл./кг. Высшая теплота сгорания водорода в кислороде составляет 142 МДж/кг. Мировые цены на алюминий технической чистоты в настоящее время составляют 1,2-1,5 долл./кг. Энтальпия реакции окисления алюминия в кислороде с образованием окиси алюминия — 31,3 МДж/кг. Однако необходимо учесть, что получаемые в ходе окисления алюминия водой продукты реакции (гидроксид и оксид алюминия) являются самостоятельными товарными продуктами. При условии их реализации стоимость алюминия как энергоносителя оказывается близкой к

аналогичной величине для водорода. А при условии возвращения оксида алюминия в цикл производства металла отпадает необходимость в значительном расширении добычи бокситов и других алюмосодержащих ископаемых, по крайней мере, в условиях стабильного уровня потребления алюминия в качестве энергоносителя. Получение энергии обеспечивается при полной регенерации исходных компонентов (алюминия и воды) без выбросов токсичных компонентов в атмосферу. Если электролиз алюминия будет происходить за счет возобновляемой энергии гидростанций или других возобновляемых источников, функционирование «алюминиевой энергетики» не должно приводить к значительному увеличению негативного воздействия на окружающую среду. Наконец, широкое распространение энергоустановок, использующих в качестве энергоносителя алюминий и его сплавы, позволит энергетически эффективно решить проблему утилизации вторичного алюминия [1].

На сегодняшний день проведено большое количество исследований, посвященных генерации водорода в ходе реакции окисления алюминия. Прямое окисление алюминия водой при стандартных условиях невозможно ввиду мгновенного образования на его поверхности оксидной пленки. Применение высокотемпературных методов окисления алюминия снижает экономическую эффективность его использования. Таким образом, возникает проблема поиска методов активации алюминия, которые бы позволили провести его окисление в обычных условиях, а также в условиях низких температур.

Основные методы активации алюминия включают следующие: изготовление нанопорошка алюминия, активированного солью NaCl [2]; использование активационных добавок, как то: порошки кремния, графита, висмута, хлорида натрия [3]; добавление к порошку алюминия оксидов -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ; амальгамирование алюминия растворами солей ртути [4]; активация алюминия галлами Ga-In-Sn-Zn и Ga-In (эффект Ребиндера) [5,6]; использование активаторов на основе лития [7].

В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных генерации водорода путем окисления алюминия водой или водными растворами при нормальном атмосферном давлении и температурах от комнатных (20-25 °C) до температур, близких к температуре кипения воды (90-95 °C). Не так много работ посвящено окислению алюминия при повышенных давлениях и температурах. Каких-либо опубликованных материалов, в которых бы освещались процессы окисления алюминия при низких температурах, авторам данной статьи обнаружить не удалось.

В рамках данного проекта разрабатываются научно-технические основы создания энергетических установок, использующих в качестве топлива твердые неорганические энергоносители, как то: алюминий, кремний и магний, а в качестве окислителя – воду, для использования в условиях низких температур. Основными преимуществами данных энергоносителей являются относительно высокая плотность энергии, удобство и безопасность их хранения и транспортировки, а также возможность регенерации продуктов их окисления (или безопасной утилизации на месте их использования). В результате взаимодействия энергоносителей с водой выделяется тепловая энергия реакции и водород, химическая энергия которого может быть с высокой эффективностью преобразована в полезное тепло (например, с помощью инфракрасных горелок) или электрическую энергию (например, с помощью топливных элементов).

Целями данной работы являются: исследование различных способов, позволяющих в течение короткого времени инициировать интенсивную реакцию окисления алюминия с выделением водорода при отрицательных температурах;

проведение ряда экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах, устойчивых к замерзанию в выбранном интервале температур; исследование влияния температуры системы на скорость окисления алюминия и выход водорода.

## **2 Экспериментальная часть**

В экспериментах исследовалось окисление гранул алюминия и алюминия в виде активированного порошка в различных водных растворах. Использовались гранулы алюминия (99,96%) диаметром  $\sim 5$  мм. Окисление алюминия в виде гранул проводилось для водных растворов KOH, HCl, FeCl<sub>3</sub>.

### *2.1 Активация алюминия*

Для приготовления порошка активированного алюминия в качестве исходного материала были использованы гранулы алюминия (чистота 99,3%). Активация алюминия заключалась в механическом измельчении гранул алюминия с добавкой галламы. Для приготовления галламы использовались галлий (99,9999%), индий (99,999%) и цинк (99,96%) в соотношении 60:20:20 соответственно. Измельчение проводилось в шаровой мельнице S 100 Retsch в течении 10 минут при скорости вращения 550 об/мин в атмосфере аргона.

### *2.2 Установка*

Окисление активированного алюминия с целью определения количества выделившегося водорода проводилось в водных растворах, имеющих низкую температуру замерзания: гидроксида калия (чда), гидроксида натрия (чда), хлорида калия (чда), хлорида цинка (чда). Указанные эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Реактор, выполненный из стекла Simax, имеет рубашку, вход и выход которой соединены с криотермостатом, который обеспечивает постоянство температуры в реакторе. Внутри реактора находится мешательный элемент, реактор находится на подставке магнитной мешалки, которая регулирует скорость вращения мешательного элемента, задавая интенсивность перемешивания. Выделяющийся в процессе окисления водород по силиконовым трубкам поступает к измерителям расхода газа Bronkhorst. Так же при проведении эксперимента регистрируется температура среды термометром сопротивления. Показания обоих приборов передаются на компьютер для визуализации получаемых данных в режиме реального времени.

### *2.3 Методика проведения экспериментов*

Методика экспериментов содержала в себе следующие этапы:

1. приготовление водного раствора (300 мл) и заполнение им реактора;
2. охлаждение реактора до необходимой температуры;
3. добавка в реактор необходимой навески алюминия (2,5 г гранул или 0,25 г активированного порошка)
4. регистрация объема выделившегося водорода в течении трех часов.

## **3 Результаты и их обсуждения**

Химическая стойкость алюминия обуславливается образованием на его поверхности тончайшей, но плотной беспористой пленки окиси алюминия (толщина пленки окиси алюминия на поверхности металлического алюминия  $\sim 200$  нм). На коррозионную активность алюминия влияют следующие факторы: чистота металла, коррозионная среда, концентрация агрессивных примесей в среде, температура, pH раствора – инертная оксидная пенка образуется только в интервале pH от 3 до 9, она устойчива в водных растворах, в которых уровень pH составляет 4,5-8,5 [8].

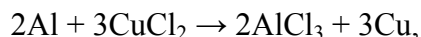
Сцепление окисной пленки с алюминием в местах нахождения примесей в металле значительно уменьшается, и эти места уязвимы для коррозии. Скорость коррозии алюминия значительно увеличивается при наличии в нем примесей меди, галлия и рения [9].

Алюминий неустойчив к действию кислот (исключение – концентрированные азотная и серная). При взаимодействии с такими кислотами, как соляная (HCl), бромистоводородная (HBr) и плавиковая (HF), алюминий и его сплавы активно корродируют.

Оксидная пленка на поверхности алюминия и его сплавов разрушается под воздействием щелочей, и он вступает в реакцию с водой с выделением водорода и образованием алюминатов.

При механохимической активации алюминия имеет место эффект Ребиндера, представляющий собой изменение механических свойств твёрдых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной энергии тела. Проявление эффекта Ребиндера при контакте твёрдого металла или сплава с жидким металлом довольно распространено, подверженные ему пары металл (сплав)-расплав металла включают следующие: цинк-олово, сталь-индий, сталь-кадмий, алюминий-галлий. Таким образом, при покрытии алюминия расплавом происходит его растрескивание, при этом трещины заполняются расплавом, вытесняющим оксидный покров с межзеренных поверхностей алюминия. Далее под воздействием механической обработки алюминий превращается в порошок, частицы которого оказываются покрыты галлалами. После такой обработки алюминий способен вступать в реакцию с водой и водными растворами щелочей и солей [10].

Как известно, при комнатных температурах даже неактивированный алюминий активно реагирует с водным раствором  $\text{CuCl}_2$ , в результате чего некоторая часть алюминия участвует в реакции обмена:



(данная реакция сопровождается выделением большого количества тепла, в результате ее протекания часть алюминия переходит в раствор, а медь, в свою очередь, осаждается); другая часть алюминия реагирует с водой, в результате чего происходит выделение водорода:



Водный раствор  $\text{FeCl}_3$  взаимодействует с неактивированным алюминием схожим образом, но несколько менее интенсивно. Ввиду того, что реакции обмена с данными солями протекают (при комнатных температурах) с очень высокой интенсивностью и сопровождаются значительным нагревом – было решено исследовать влияние добавления данных солей на скорость протекания реакции окисления и в условиях низких температур.

### **3.1 Работа с активированным алюминием**

#### **3.1.1 Влияние раствора**

Одним из главных критериев выбора раствора была достаточно низкая температура замерзания. В таблице 1 приведены характеристики растворов, использованных в работе:

На рисунке 2 приведен график объема выделившегося водорода при  $-40^\circ\text{C}$  в зависимости от выбранного раствора (на 0,25 г порошка активированного алюминия).

Как видно из графика, при  $-40^\circ\text{C}$  объем водорода, выделившегося при взаимодействии алюминия с водным раствором гидроксида калия, значительно выше, чем с растворами хлорида цинка и хлорида кальция. Поэтому для дальнейших исследований использовали именно раствор КОН.

### **3.1.2 Влияние температуры**

Температура оказывает значительное влияние на протекание реакции. В качестве примера на рисунке 3 показаны кривые степени превращения алюминия для реакции 0,25 г порошка активированного алюминия с гидроксидом калия в интервале температур  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Видно, что с увеличением температуры степень превращения алюминия растет. Причем снижение температуры от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $-30^{\circ}\text{C}$  эта величина уменьшается существенно – с 67 до 17%. Подобные опыты проводили с раствором гидроксида натрия (рисунок 4).

По полученным данным, можно судить, что окисление активированного алюминия в растворе гидроксида калия идет активнее, кроме того водные растворы гидроксида натрия не обладают достаточно низкой температурой замерзания. В таблице 2 представлены количественные результаты экспериментов, такие как степень превращения алюминия (в %), а также максимальная скорость выделения  $\text{H}_2$  (мл/мин).

### **3.1.3 Адиабатический режим**

С целью установления скорости разогрева реакционной среды и влияния на эту скорость экзотермического эффекта реакции окисления алюминия проводили серия экспериментов, в которой измеряли температуру реакционной среды во время реакции с различными навесками активированного алюминия. Полученные температурные кривые сравнивали с кривой нагрева раствора в результате теплообмена с окружающей средой без добавления алюминия. Полученные кривые представлены на рисунке 5.

Видно, что с увеличением навески возрастает разогрев реакционной среды, что обусловлено протеканием экзотермической реакции. Соответственно, увеличение отношения массы алюминия к массе раствора, можно добиться интенсификации процесса. Навеску алюминия возможно увеличивать и дальше, но в связи с невозможностью контроля над скоростью протекания реакции, возникло опасение, что стеклянный реактор не выдержит, поскольку не рассчитан на большие давления.

## **3.2 Работа с гранулами алюминия**

При добавлении гранул алюминия в раствор щелочи КОН выделение водорода при  $-40^{\circ}\text{C}$  также не было зарегистрировано, как и при использовании в качестве окислителя раствора соляной кислоты. Однако после добавления в раствор соляной кислоты с гранулами небольшого количества соли  $\text{CuCl}_2$  (2,5 г соли на 300 мл раствора и 2,5 г алюминия в гранулах) началось относительно интенсивное (по сравнению с другими комбинациями) протекание реакции окисления алюминия с выделением водорода. Зависимость выделения водорода от времени для данного случая представлена на рисунке 6.

Была также получена зависимость выделения водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе  $\text{FeCl}_3$ : несмотря на то, что в процессе охлаждения раствор частично замерз, небольшое выделение водорода наблюдалось. Зависимость объема выделившегося водорода для данного случая изображена на рисунке 7.

## **Заключение**

В ходе работ в рамках проекта по разработке тепло- и электрогенерирующей энергоустановки для работы в арктических условиях была проведена серия экспериментов по окислению оксида алюминия в виде активированного порошка и гранул с использованием в качестве окислителя различных растворов с низкими

температурами замерзания. Как следует из приведенных зависимостей, скорость реакции окисления значительно уменьшается при понижении температуры. На сегодняшний день наилучший результат был получен при использовании гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли  $\text{CuCl}_2$ .

Тем не менее, необходим дальнейший поиск методов интенсификации процесса окисления алюминия в условиях низких температур.

### Список литературы.

1. Б.В. Клейменов, Ю.А. Мазалов, А.В. Берш, В.Е. Низовцев. *ИНФОРМОСТ радиоэлектроника и телекоммуникации*, 2005, **3(39)**, 58-60.
2. Babak Alinejad, Korosh Mahmoodi. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 7934–7938.
3. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 5227–5232.
4. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. *J Power Sources*, 2013, **229**, 133-140.
5. A.V. Parmuzina, O.V. Kravchenko. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 3073–3076.
6. A.V. Ilyukhina, A.S. Ilyukhin, E.I. Shkolnikov. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 16382-16387.
7. Valery Rosenband, Alon Gany. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 10898–10904.
8. В.С. Синявский, В.У. Устьянцев. *Защита от коррозии буровых труб из алюминиевых сплавов* (М.: Недра, 1976).
9. И.Н. Путилова, С.А. Балезин, В.П. Баранник. *Ингибиторы коррозии металлов* (М.: Госхимиздат, 1958).
10. Е.Д. Щукин. *Международный ежегодник «Наука и человечество»*, 1970, 337-367.

### Рисунки

Рисунок 1 — Схема экспериментальной установки для исследования химических процессов в изотермическом режиме: 1-стеклянный реактор, 2-криотермостат, 3-измеритель расхода газа, 4-магнитная мешалка, 5-компьютер, 6-термометр сопротивления, 7-мешательный элемент.

Рисунок 2 — Объем выделившегося водорода при взаимодействии порошка активированного алюминия с различными водными растворами при  $-40^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3 — Степень превращения алюминия в водном растворе КОН при различных температурах

Рисунок 4 — Степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при различных температурах

Рисунок 5 — Зависимости температуры раствора от времени для различных значений навески энергоносителя

Рисунок 6 — Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли  $\text{CuCl}_2$

Рисунок 7 — Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе  $\text{FeCl}_3$

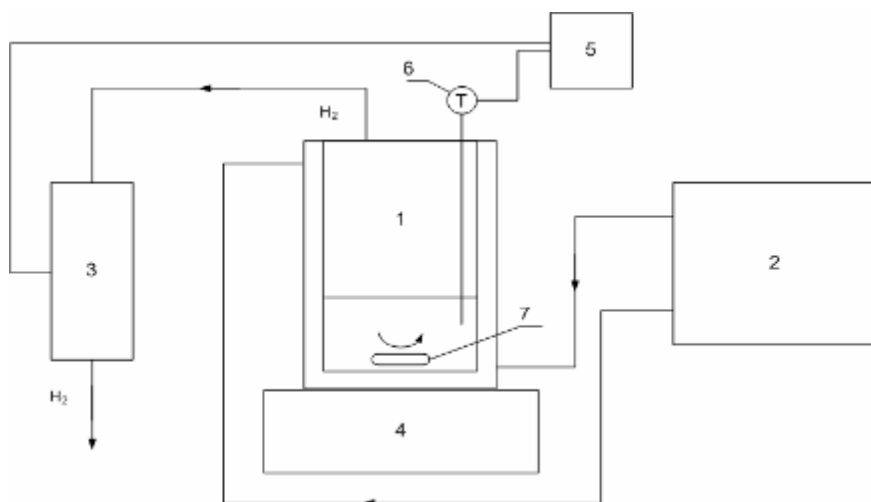


Рисунок 1 — Схема экспериментальной установки для исследования химических процессов в изотермическом режиме: 1-стеклянный реактор, 2-криотермостат, 3-измеритель расхода газа, 4-магнитная мешалка, 5-компьютер, 6-термометр сопротивления, 7-мешательный элемент.



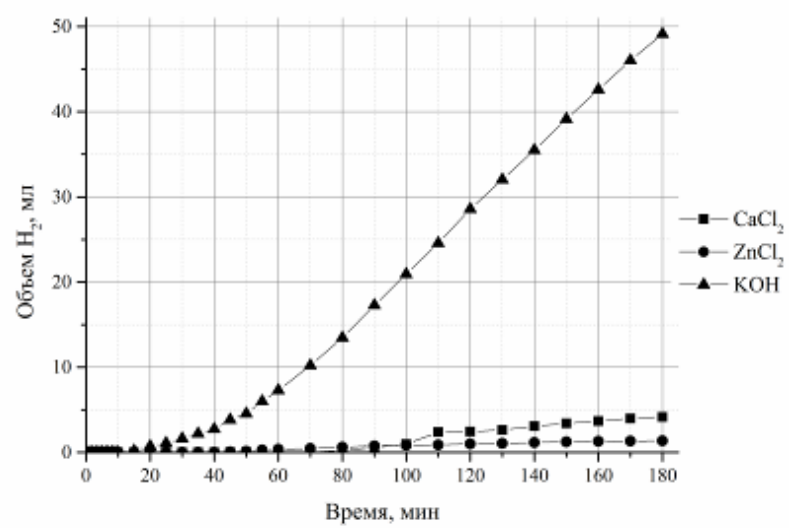


Рисунок 2 — Объем выделившегося водорода при взаимодействии порошка активированного алюминия с различными водными растворами при  $-40^{\circ}C$

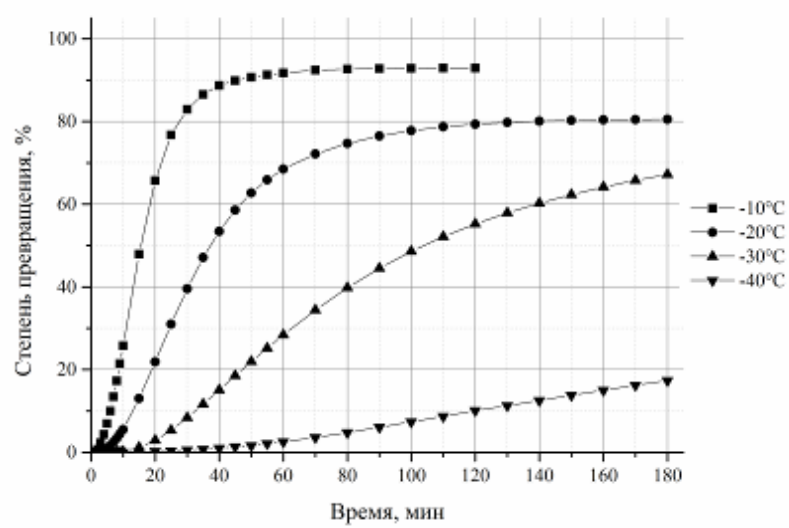


Рисунок 3 — Степень превращения алюминия в водном растворе КОН при различных температурах

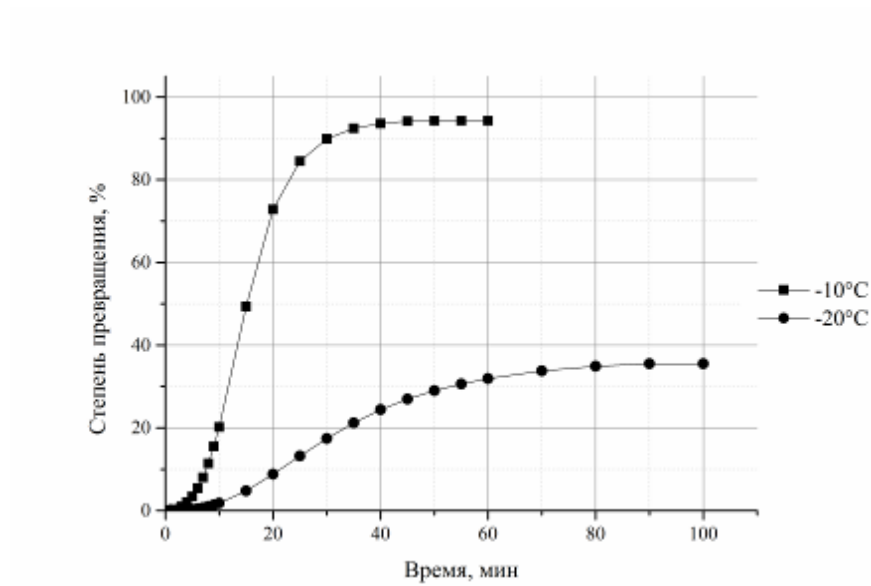
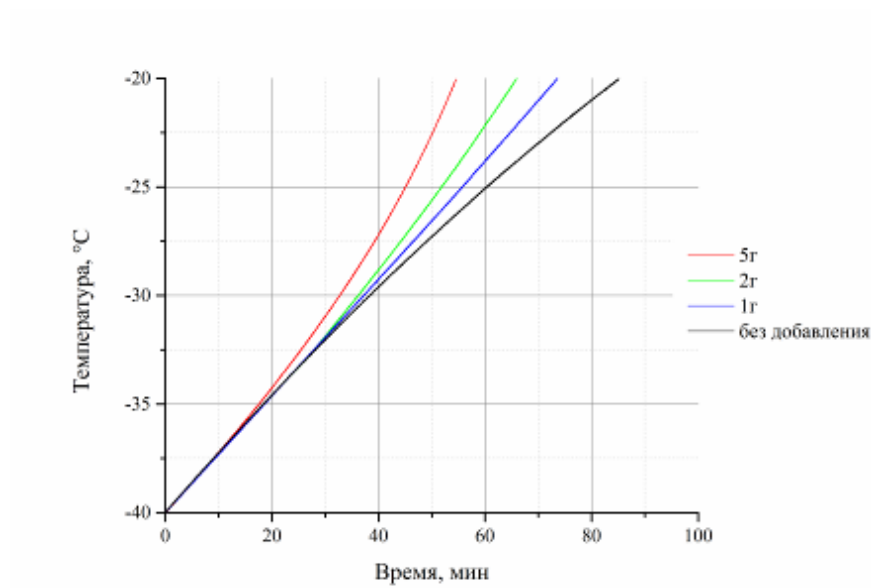
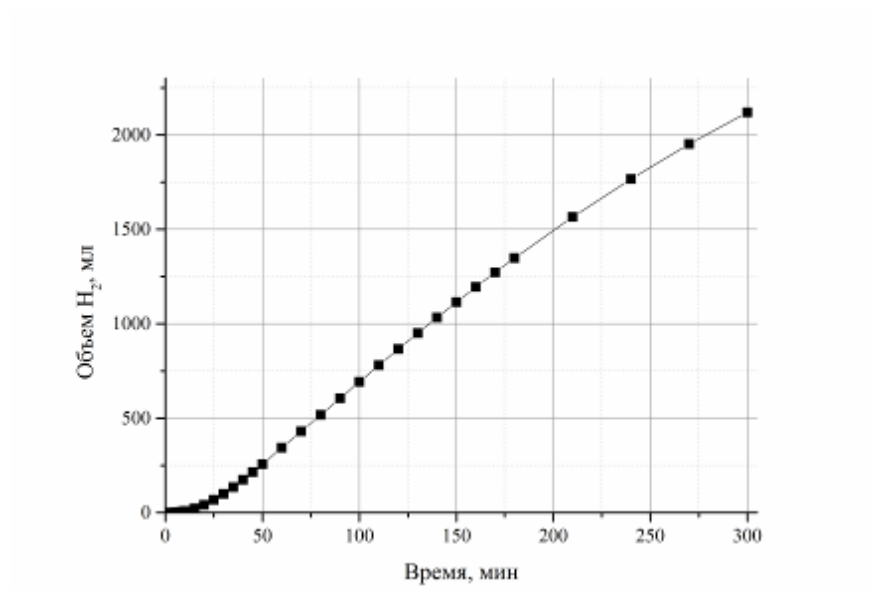


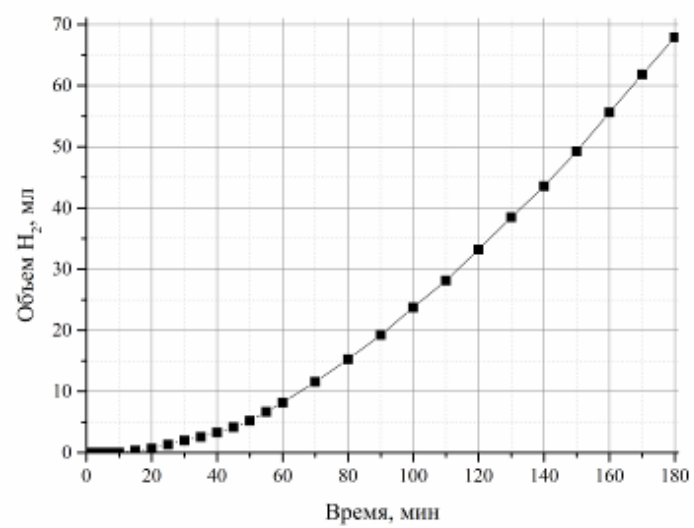
Рисунок 4 — Степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при различных температурах



*Рисунок 5 —Зависимости температуры раствора от времени для различных значений навески энергоносителя*



*Рисунок 6 — Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли  $CuCl_2$*



*Рисунок 7 — Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе  $FeCl_3$*

## Таблицы

Таблица 1. Используемые водные растворы.

Таблица 2. Выход  $H_2$  и степень превращения алюминия при различных температурах

*Таблица 1 — Используемые водные растворы.*

Вещество	Концентрация, г/100г H <sub>2</sub> O	T <sub>замерз.</sub> , °C
CaCl <sub>2</sub>	43,9	-49,8
ZnCl <sub>2</sub>	104,1	-62
NaOH	20,6	-28,2
KOH	51,7	-78
FeCl <sub>3</sub>	49,5	-55
HCl	28,2	-60



Таблица 2. Выход  $H_2$  и степень превращения алюминия при различных температурах

Раствор	Температура, °C	V $H_2$ , мл	Степень превращения алюминия, %	Максимальная скорость выделения $H_2$ , мл/мин
NaOH	-10	264	94	17
	-20	100	36	2,3
KOH	-10	260	93	12,7
	-20	225	80	5,2
	-30	192	67	2
	-40	49	17	0,4