

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

A.O. Dudoladov, O.A. Buryakovskaya, M.S. Vlaskin, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov

Объединенный институт высоких температур РАН
125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
Тел.: (495) 485-10-55, e-mail: nerfangorn@gmail.com; osminojishe@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 18.07.15 Заключение совета экспертов: 23.07.15 Принято к публикации: 28.07.15

Данная работа посвящена разработке научно-технических основ создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур.

Генерация водорода в условиях низких температур при окислении алюминия в воде или водных растворах осложняется формированием на его поверхности оксидной пленки, а также уменьшением скорости реакции при понижении температуры. Тем не менее, в данной работе приведены методы, позволяющие решить вышеуказанные проблемы. Эксперименты показали, что объем водорода, выделившегося при взаимодействии порошка активированного алюминия с водным раствором KOH, значительно выше, чем с растворами ZnCl₂ и CaCl₂. При –10 °C степень превращения алюминия для NaOH равна 94%, для KOH – 93%; при –20 °C: для NaOH – 36%, для KOH – 80%. Для раствора KOH при –30 °C и –40 °C: 67 и 17% соответственно. При окислении гранул неактивированного алюминия в водном растворе соляной кислоты с добавлением соли CuCl₂ выделилось более 2120 мл водорода; для раствора FeCl₃ был зарегистрирован выход водорода порядка 70 мл при частичном замерзании раствора.

Ключевые слова: алюминий, низкотемпературное окисление, водные растворы, генерация водорода.

EXPERIMENTAL STUDY ON LOW-TEMPERATURE ALUMINIUM OXIDATION PROCESS ACCOMPANIED BY GENERATION OF HYDROGEN

A.O. Dudoladov, O.A. Buryakovskaya, M.S. Vlaskin, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov

Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Science
13, build. 2 Izhorskaya str., Moscow, 125412, Russia
Tel.: (495) 485-10-55, e-mail: nerfangorn@gmail.com; osminojishe@yandex.ru

Referred: 18.07.15 Expertise: 23.07.15 Accepted: 28.07.15

The present study is devoted to developing the concept of the power units using aluminium as an energy carrier and water as an oxidizing agent which are able to operate under low temperature conditions. In this paper there are given the methods allowing one to carry out a rapid reaction of aluminium oxidation involving generation of hydrogen at low temperatures below zero. In the experiments both granulated non-activated aluminium (the sizes of pellets are about 5 mm) and powdered aluminium activated by liquid eutectic on the basis of gallium Ga-In-Zn. The experimental data obtained demonstrated that hydrogen yield obtained in the reaction of activated aluminium with KOH water solution was considerably higher than these figures for ZnCl₂ and CaCl₂ solutions. At a temperature of –10 °C aluminium conversion for NaOH solution is equal to 94%, for KOH – 93%; at –20 °C: for NaOH – 36%, for KOH – 80%. For KOH solution at –30 °C and –40 °C these values are 67 and 17 % respectively. In the experiments on oxidation of non-activated aluminium in hydrochloric acid water solution in the presence of CuCl₂ oxidation of 2.5 g aluminium resulted in generation of 2120 ml hydrogen; for FeCl₃ solution hydrogen yield was equal to 70 ml with partial freezing of the solution.

Keywords: aluminium, low-temperature oxidation, water solution, generation of hydrogen.



Александр Олегович
Дудолодов
Alexander O. Dudoladov

Сведения об авторе: стажер-исследователь ОИВТ РАН.
Образование: РХТУ им. Менделеева (2014).
Область научных интересов: водородная энергетика, альтернативные неорганические энергоносители, микропористые материалы, адсорбция.

Information about the author: intern researcher in JIHT RAS.
Education: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (2014).
Research area: hydrogen energy, alternative energy carriers, micro porous materials, adsorption.



Олеся Александровна
Буряковская
Olesya A. Buryakovskaya

Сведения об авторе: стажер-исследователь ОИВТ РАН.
Образование: МИФИ (2014), «Ядерные реакторы и энергетические установки».
Область научных интересов: энергетика, теплофизика, альтернативные неорганические энергоносители.

Information about the author: intern researcher in JIHT RAS.
Education: National research nuclear university «МФТИ» (2014).
Research area: energy, thermal physics, alternative energy carriers.



Михаил Сергеевич
Власкин
Mikhail S. Vlaskin

Сведения об авторе: канд. техн. наук, зав. лабораторией энергоаккумулирующих веществ ОИВТ РАН.

Образование: МФТИ (2008).
Область научных интересов: системы аккумулирования энергии, транспортировка энергии и энергоносителей, водородная энергетика, неорганические энергоносители, гидротермальные технологии, нанотехнологии.
Публикации: более 20.

Information about the author: Ph.D. in Engineering Science, Chief of Laboratory of Energy Accumulating Materials in JIHT RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology (2008).
Research area: energy storage systems, transportation of energy and energy carriers, hydrogen energy, non-organic energy carriers, hydrothermal technologies, nanotechnology.
Publications: more than 20.



Андрей Зиновьевич
Жук
Andrey Z. Zhuk

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук по специальности «Теплофизика и молекулярная физика», руководитель Научно-исследовательского центра новых энергетических проблем ОИВТ РАН.

Образование: Московский гос. педагогический институт им. В.И. Ленина (1977).
Область научных интересов: энергетика, электрохимия, теплофизика, фазовые переходы, экстремальное состояние вещества.
Публикации: более 160, из них 3 монографии и 7 патентов.

Information about the author: Doctor of Physical and Mathematical Sciences with a degree in «Thermal physics and molecular physics», head of Institute for New Energetic Problems in JIHT RAS.

Education: Moscow State Pedagogical University (1977).
Research area: energy, electrochemistry, thermal physics, phase transition, extreme state of matter.
Publications: more than 160.





Евгений Иосифович
Школьников
Evgeniy I. Shkolnikov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, руководитель отдела алюмоэнергетики ОИВТ РАН.

Образование: Московский энергетический институт (1963).

Область научных интересов: водородная энергетика, возобновляемая энергетика, микропористые материалы, методы диагностики пористой структуры, альтернативные неорганические энергоносители, оксиды и гидроксиды алюминия, суперконденсаторы.

Публикации: более 80.

Information about the author: Doctor of Engineering Science, head of Department of Aluminum Energy in JIHT RAS.

Education: Moscow Power Engineering Institute (1963).

Research area: hydrogen energy, renewable energy, micro porous materials, pore structure diagnostic methods, alternative energy carriers, oxides and hydroxides of aluminum, supercapacitors.

Publications: more than 80.

Введение

В настоящее время Российская Федерация планирует расширять свое присутствие в Арктике. В связи с этим становится более актуальным вопрос энергообеспечения объектов инфраструктуры, которые будут функционировать в арктической зоне. Сейчас 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 относительно малую эффективность преобразования химической энергии топлива в полезные виды энергии.

При условии решения проблем хранения и транспортировки перспективным энергоносителем для арктической зоны мог бы стать водород. При сжигании водорода не образуются вредные выбросы, а эффективность преобразования его химической энергии в полезные виды энергии может быть достаточно высокой. Однако водород имеет два серьезных недостатка: чрезвычайно малая плотность газа и его взрывоопасность. Другой неорганический энергоноситель, 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 всех химических элементов. Сегодня стоимость водорода при крупных оптовых поставках лежит в диапазоне 2-5 долл./кг, в будущем возможно снижение верхнего предела цены 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. Здесь необходимо отметить, 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. 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 гидроэлектростанций 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].

Данная работа посвящена разработке научно-технических основ создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур. Дополнительными преимуществами алюминия применительно к использованию его в качестве энергоносителя в арктической зоне являются его относительно высокая плотность энергии, удобство и безопасность хранения и транспортировки, а также возможность регенерации продуктов окисления алюминия (или безопасной утилизации на месте использования). В результате взаимодействия алюминия 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).

На сегодняшний день проведено большое количество исследований процессов генерации водорода в ходе реакции окисления алюминия в воде, водных растворах и водяном паре. Прямое окисление алю-



миния водой при стандартных условиях невозможно ввиду мгновенного образования на его поверхности оксидной пленки, а применение высокотемпературных методов окисления алюминия снижает экономическую эффективность его использования. Одной из актуальных проблем в этой области является проблема поиска методов активации алюминия, которые бы позволили провести его окисление в условиях, близких к стандартным.

Существует большое количество различных методов активации алюминия: изготовление нанопорошка алюминия, активированного солью NaCl [2]; использование активационных добавок, как-то: порошки кремния, графита, висмута, хлорида натрия [3]; добавление к порошку алюминия оксидов TiO₂, Co₃O₄, Cr₂O₃, MoO₃, Bi₂O₃, CuO; амальгамирование алюминия растворами солей ртути [4]; активация алюминия галлалами Ga-In-Sn-Zn и Ga-In (эффект Ребиндера) [5, 6]; использование активаторов на основе лития [7].

К настоящему времени опубликованы работы, посвященные генерации водорода путем окисления алюминия водой или различными водными растворами при атмосферном давлении и температурах, в основном, от комнатных (20-25 °C) до температур, близких к температуре кипения воды (90-95 °C). Ряд работ посвящен окислению алюминия при повышенных давлениях и температурах [8-11]. Каких-либо опубликованных материалов, в которых бы освещались процессы окисления алюминия при низких температурах, авторам данной статьи обнаружить не удалось.

Целями данной работы являлись разработка и исследование различных способов, позволяющих в течение короткого времени инициировать интенсивную реакцию окисления алюминия с выделением водорода при низких отрицательных температурах. Для этого был проведен ряд экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах, устойчивых к замерзанию при температурах до -40 °C. По результатам экспериментов был проведен анализ влияния температуры и состава реакционной системы на скорость окисления алюминия и выход водорода.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В экспериментах исследовалось окисление алюминия в виде гранул и алюминия в виде активированного порошка в различных водных растворах. Использовались гранулы алюминия (с содержанием алюминия не менее 99,96%) диаметром ~ 5 мм. Окисление алюминия в виде гранул проводилось для водных растворов KOH, HCl, FeCl₃.

Для приготовления порошка активированного алюминия в качестве исходного материала был использован игольчатый порошок алюминия (с химической чистотой 99,3%). Активация алюминия заключа-

лась в механическом измельчении гранул алюминия с добавкой галламы. Для приготовления галламы использовались галлий (с химической чистотой 99,9999%), индий (с химической чистотой 99,999%) и цинк (с химической чистотой 99,96%) в соотношении 60:20:20 соответственно. Измельчение проводилось в шаровой мельнице S 100 Retsch в течение 10 минут при скорости вращения 550 об/мин в атмосфере аргона.

Экспериментальная установка

Исследования процессов окисления алюминия в виде гранул и алюминия в виде активированного порошка в водных растворах, имеющих низкую температуру замерзания, с целью определения количества выделившегося водорода проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 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. При проведении эксперимента термометром сопротивления регистрируется температура среды. Показания обоих приборов передаются на компьютер для визуализации получаемых данных в режиме реального времени.

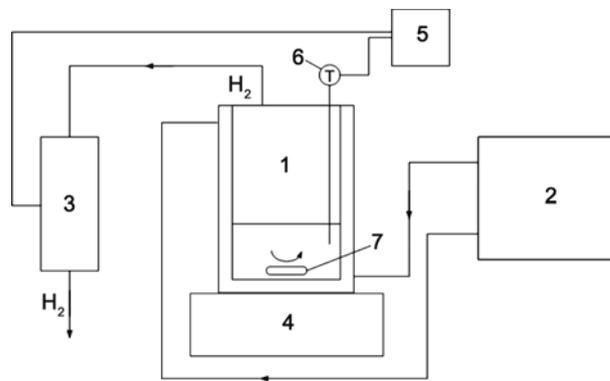


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процессов окисления алюминия в водных растворах, имеющих низкую температуру замерзания, в изотермическом режиме:

- 1 – стеклянный реактор; 2 – криотермостат; 3 – измеритель расхода газа; 4 – магнитная мешалка; 5 – компьютер;
 - 6 – термометр сопротивления; 7 – мешательный элемент
- Fig. 1. The scheme of the experimental arrangements used for investigations on oxidation of aluminium in water solutions with low freezing temperature in an isothermal mode:
- 1 – glass reactor; 2 – cryostat; 3 – flow meter;
 - 4 – magnetic mixer; 5 – computer; 6 – resistance temperature detector; 7 – stir bar

Методика проведения экспериментов

В каждом эксперименте в реактор заливалось 300 мл раствора. После этого с помощью криотермостата реактор охлаждался до заданной температуры. После



установления в реакторе заданной температуры в реактор добавлялся алюминий. В экспериментах с алюминием в виде гранул в реактор помещалось около 2,5 г энергоносителя. В экспериментах с алюминием в виде активированного порошка в реактор засыпалось 0,25 г энергоносителя. После добавки алюминия реактор герметизировался и выдерживался в изотермическом режиме в течение трех часов. Все это время измерителем расхода газа регистрировался объем образующегося в реакторе газа.

Результаты и их обсуждение

Перед непосредственным рассмотрением результатов данной работы предлагается вспомнить основные закономерности процесса окисления алюминия. Химическая стойкость алюминия обуславливается образованием на его поверхности тончайшей, но плотной беспористой пленки окиси алюминия (толщина пленки окиси алюминия может достигать 100 нм). На коррозионную активность алюминия влияют следующие факторы: чистота металла, состав коррозионной среды, температура, pH среды – инертная оксидная пленка образуется только в интервале pH от 3 до 9, она устойчива в водных растворах, в которых уровень pH составляет 4,5-8,5 [12].

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 [13].

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 твердых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной энергии тела. Проявление эффекта Ребиндера при контакте твердого 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 покрыты галлами. После такой обработ-

ки алюминий способен вступать в реакцию с водой и водными растворами щелочей и солей [14].

Эксперименты с алюминием в виде активированного порошка

Влияние раствора

Одним из главных критериев выбора раствора в данной работе была достаточно низкая температура его замерзания. В табл. 1 приведены характеристики растворов, использовавшихся в работе.

Таблица 1
Используемые в работе водные растворы
Table 1
Employed water solutions

Растворяемое вещество	Концентрация, г/100 г H ₂ O	T _{замерз.} , °C
CaCl ₂	43,9	-50
ZnCl ₂	104,1	-62
NaOH	20,6	-28
KOH	51,7	-78
FeCl ₃	49,5	-55
HCl	28,2	-60

На рис. 2 представлены результаты экспериментов по окислению порошка активированного алюминия при -40 °C в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора). Представленный на рис. 2 график зависимости объема выделившегося в реакторе газа от времени показывает, что порошок активированного алюминия окисляется в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH при -40 °C с образованием водорода. В экспериментах, проведенных в аналогичных условиях с порошком неактивированного алюминия, образования газа в реакторе обнаружено не было. В результате сравнения результатов экспериментов, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что объем водорода, выделившегося при взаимодействии алюминия с водным раствором гидроксида калия, значительно выше, чем с растворами хлорида цинка и хлорида кальция. Во всех экспериментах наблюдается индукционный период, после которого реакция начинает протекать более интенсивно. Результаты данной серии экспериментов показывают, что помимо состава и способа получения активированного алюминия существенное влияние на скорость выделения водорода в реакции окисления алюминия в водном растворе при низких отрицательных температурах может оказывать состав раствора.



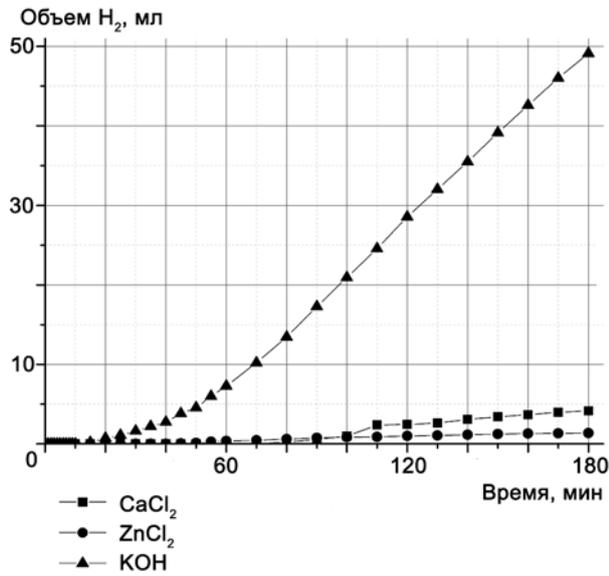


Рис. 2. График зависимости объема выделившегося водорода от времени при окислении порошка активированного алюминия в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH при -40 °C (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора)

Fig. 2. Hydrogen yield in the reaction of powdered activated aluminium with CaCl₂, ZnCl₂, and KOH water solutions (0.25 g of powdered activated aluminium per 300 ml of solution) at -40 °C

Влияние температуры

Значительное влияние на протекание реакции окисления алюминия в водных растворах, безусловно, оказывает температура.

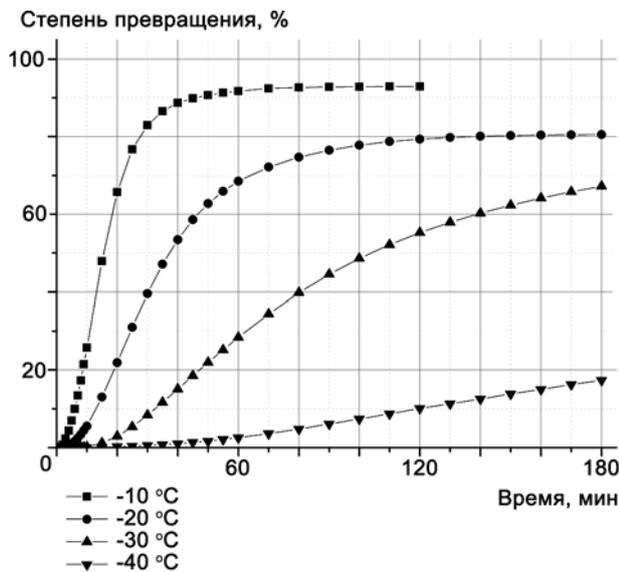


Рис. 3. График зависимости степени превращения алюминия от времени при окислении в водном растворе KOH в интервале температур -40 ÷ -10 °C

Fig. 3. Aluminium conversion degrees in the reaction of powdered activated aluminium with KOH water solution at temperatures from -40 to -10 °C

Для изучения влияния температуры на скорость окисления порошка активированного алюминия при низких отрицательных температурах была проведена серия экспериментов в водном растворе KOH в интервале температур -40 ÷ -10 °C (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора).

Результаты данной серии экспериментов в виде графиков зависимости степени превращения алюминия от времени представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что с увеличением температуры степень превращения алюминия растет. Причем со снижением температуры от -30 °C до -40 °C эта величина уменьшается существенно – с 67 до 17%. Аналогичные эксперименты были проведены в водном растворе NaOH в интервале температур -20 ÷ -10 °C. Результаты данных экспериментов представлены на рис. 4.

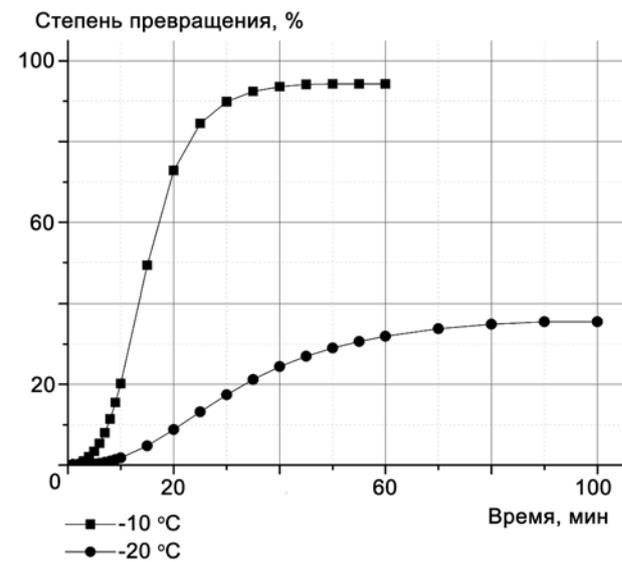


Рис. 4. График зависимости степени превращения алюминия от времени при окислении в водном растворе NaOH в интервале температур -20 ÷ -10 °C

Fig. 4. Aluminium conversion degrees in the reaction of powdered activated aluminium with NaOH water solution at temperatures from -20 to -10 °C

Из сравнения результатов экспериментов по окислению порошка активированного алюминия в водных растворах KOH (рис. 3) и NaOH (рис. 4) можно видеть, что окисление активированного алюминия в растворе гидроксида калия идет более активно. Кроме того, водные растворы гидроксида натрия не обладают достаточно низкой температурой заморозания.

В табл. 2 представлены количественные результаты экспериментов, такие как степень превращения алюминия (в %), а также максимальная скорость выделения водорода (мл/мин) в эксперименте. Из результатов, представленных в таблице, видно, что при температуре -10 °C степень превращения алюминия, в водном растворе как KOH, так и NaOH, превышает 93%. Максимальная скорость выделения водорода в



эксперименте с NaOH при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает аналогичный показатель для KOH. При температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень превращения алюминия в водном растворе NaOH существенно снижается, до 36%, тогда как для KOH степень превращения алюминия остается достаточно высокой и составляет 80%. Степень превращения алюминия в водном растворе KOH при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 67%, что превышает степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2

Выход H_2 (V_{H_2}) и степень превращения алюминия в водных растворах KOH и NaOH при различных температурах (0,25 г порошка активированного алюминия на 300 мл раствора)

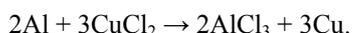
Table 2

Yield of H_2 (V_{H_2}) and aluminium conversion for KOH and NaOH water solutions at different temperatures (0.25 g of powdered activated aluminium per 300 ml of solution)

Раствор	Температура, $^{\circ}\text{C}$	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

Эксперименты с гранулами алюминия

Как известно, при комнатных температурах даже неактивированный алюминий активно реагирует с водным раствором CuCl_2 , в результате чего 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 FeCl_3 взаимодействует с 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 окисление алюминия в присутствии данных солей в условиях низких температур.

Исследования процессов окисления алюминия в присутствии в растворе солей CuCl_2 и FeCl_3 были выполнены с использованием алюминия в виде гранул (2,5 г алюминия в виде гранул на 300 мл раствора). Для исследования эффекта от добавления данных солей в водный раствор вначале были проведены эксперименты по окислению гранулированного алюминия при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в водных растворах KOH и HCl. Выделения водорода в этих экспериментах зарегистрировано не было. Однако после добавления в раствор соляной кислоты небольшого количества соли CuCl_2 (2,5 г соли на 300 мл раствора) началось относительно интенсивное (по сравнению с другими комбинациями) протекание реакции окисления алюминия с выделением водорода. Зависимость объема выделившегося водорода от времени для данного случая представлена на рис. 5. На основании данной зависимости можно сделать вывод о том, что даже при низких температурах реакция окисления алюминия протекает довольно динамично. Время выхода на «стационарный режим» (установление практически постоянной скорости генерации водорода) составляет примерно 20 мин. Спустя 300 мин реакции в результате окисления 2,5 г алюминия выделилось свыше 2000 мл водорода. Стоит отметить, что спустя 300 мин реакция еще не перешла в стадию затухания и водород продолжал образовываться со скоростью, близкой к средней скорости образования водорода в этом эксперименте.

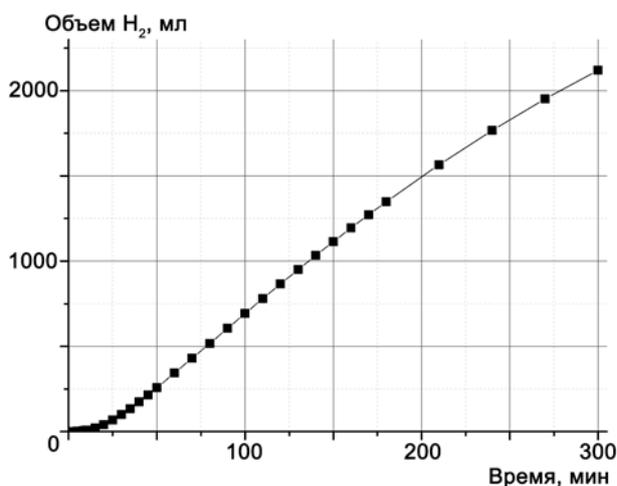


Рис. 5. Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли CuCl_2 (2,5 г алюминия в виде гранул и 2,5 г соли на 300 мл раствора)

Fig. 5. Hydrogen yield in the reaction of granulated non-activated aluminium with hydrochloric acid water solution in the presence of CuCl_2 (2.5 g of granulated aluminium and 2.5 g of salt per 300 ml of solution)

Была также получена зависимость выделения водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе FeCl_3 . Несмотря на то, что в процессе охлаждения раствор частично замерз, небольшое выде-

ление водорода наблюдалось. Зависимость объема выделившегося водорода от времени для данного случая изображена на рис. 6. Данная зависимость демонстрирует довольно медленное протекание реакции окисления алюминия.

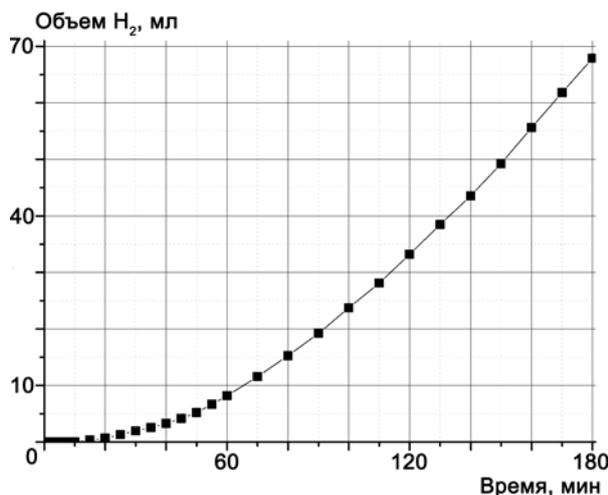


Рис. 6. Зависимость объема выделившегося водорода от времени при окислении гранул алюминия в растворе FeCl₃ (2,5 г алюминия в виде гранул на 300 мл раствора)

Fig. 6. Hydrogen yield in the reaction of granulated non-activated aluminium with FeCl₃ water solution (2.5 g of granulated aluminium per 300 ml of solution)

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что для реализации окисления алюминия при низких температурах наиболее перспективными являются два подхода: окисление механохимически активированного порошка алюминия раствором щелочи и окисление гранул неактивированного алюминия в растворе, содержащем CuCl₂, устойчивом к замерзанию. Дальнейшие исследования будут направлены на подбор растворов-окислителей, которые, с одной стороны, будут обеспечивать эффективное окисление алюминия при низких температурах, а с другой стороны, будут менее химически агрессивны по сравнению с растворами щелочей и кислот.

Заклучение

В работе был проведен ряд экспериментов по окислению алюминия в различных водных растворах, устойчивых к замерзанию при температурах до -40 °С. В экспериментах использовался как неактивированный алюминий в виде гранул (размером около 5 мм), так и алюминий, активированный галламой состава Ga-In-Zn.

В экспериментах по окислению порошка активированного алюминия в водных растворах CaCl₂, ZnCl₂, KOH, NaOH было установлено, что наилучшими окислительными свойствами (по отношению к активированному алюминию) из вышеперечисленных растворов обладает раствор KOH. Степень превращения алюминия в водном растворе KOH при температуре -30 °С составила 67%, что превышает степень превращения алюминия в водном растворе NaOH при температуре -20 °С (36%). Степень превращения в растворе KOH при температуре -40 °С составила 17%.

В экспериментах по окислению алюминия в виде гранул наилучший результат был получен при использовании гранул алюминия в растворе соляной кислоты в присутствии соли CuCl₂. Спустя 300 мин реакции в результате окисления 2,5 г алюминия выделилось свыше 2120 мл водорода.

Полученные на данном этапе результаты доказали потенциальную реализуемость идеи создания энергетических установок, использующих в качестве топлива алюминий, а в качестве окислителя – воду, применительно к использованию их в условиях низких температур. В результате исследований при низких температурах была показана возможность получения водорода путем окисления алюминия в водных растворах при температурах до -40 °С, что означает потенциальную возможность создания таких энергоустановок.

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

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 15-08-9947015) и Гранта президента РФ МК-7210.2015.8.

Список литературы

1. Клейменов Б.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В., Низовцев В.Е. Перспективы развития водородной энергетики на основе алюминия // ИНФОРМОСТ радиоэлектроника и телекоммуникации. 2005. № 3(39). С. 58-60.

References

1. Klejmenov B.V., Mazalov Ū.A., Berš A.V., Nizovcev V.E. Perspektivy razvitiâ vodorodnoj ênergetiki na osnove alûminiâ // INFORMOST radioelektronika i telekommunikacii. 2005. № 3(39). S. 58-60.

2. Babak Alinejad, Korosh Mahmoodi. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 7934-38.

3. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5227-32.

4. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. A Review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 229. P. 133-40.

5. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3073-76.

6. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 16382-87.

7. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 10898-904.

8. Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Власкин М.С., Мазалов Ю.А., Школьников Е.И. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48, № 6. С. 908-915.

9. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z. Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *International J. Hydrogen energy*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 1888-1894.

10. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 20. P. 8828-8835.

11. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15, № 9. P. 4611-4623.

12. Синявский В.С., В Устьянцев.У. Защита от коррозии бурильных труб из алюминиевых сплавов. М.: Недра, 1976.

13. Путилова И.Н., Бalezin С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1958.

14. Щукин Е.Д. Эффект Ребиндера. Международный ежегодник «Наука и человечество». 1970. С. 337-367.

2. Babak Alinejad, Korosh Mahmoodi. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 7934-38.

3. Korosh Mahmoodi, Babak Alinejad. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5227-32.

4. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. A Review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 229. P. 133-40.

5. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3073-76.

6. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 16382-87.

7. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 10898-904.

8. Berš A.V., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Vlaskin M.S., Mazalov Ů.A., Škol'nikov E.I. Issledovanie processov generacii parovodorodnoj smesi v reaktore gidrotermaln'ogo okisleniâ alŮminiâ dlâ ênergetičeskikh ustanovok // *Teplofizika vysokih temperatur*. 2010. Т. 48, № 6. С. 908-915.

9. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z. Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *International J. Hydrogen energy*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 1888-1894.

10. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 20. P. 8828-8835.

11. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15, № 9. P. 4611-4623.

12. Sinâvskij V.S., V Ust'âncev.U. Zašita ot korrozii buril'nyh trub iz alŮminievyh splavov. M.: Nedra, 1976.

13. Putilova I.N., Balezin S.A., Barannik V.P. Ingibitory korrozii metallov. M.: Goshimizdat, 1958.

14. Šukin E.D. Êffekt Rebintera. Meždunarodnyj eždгодnik «Nauka i êlovečestvo». 1970. S. 337-367.

Транслитерация по ISO 9:1995

