

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ГЕНЕРАТОР ВОДОРОДА

© С. Н. Барзуков², Т. И. Бородина¹, А. А. Васин¹, А. В. Долженко¹,
А. З. Жук¹, Е. А. Киселева^{1,*}, С. А. Кочанова¹, И. А. Липатова¹,
В. А. Семенова¹, Е. И. Школьников¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

² ООО «НПО ССК»,
121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, корп. 7

* E-mail: kanna787@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2022 г.

После доработки 14 июля 2022 г.

Принята к публикации 29 августа 2022 г.

В работе представлен демонстрационный образец автоматизированного генератора водорода. Энергонезависимый генератор обеспечивает производство водорода на месте, по требованию. Выделение водорода происходит в ходе реакции гидрогенирующей композиции, полученной путем механохимической активации алюминия, с водой. В качестве активирующих добавок использовались висмут, олово (Bi 3.3 мас%, Sn 1.4 мас%), оксид кальция. Средняя скорость выделения водорода более 30 мл·с⁻¹·г⁻¹, выход водорода — 95–99%. В режиме непрерывной генерации водорода средняя производительность генератора составила около 150 мл·с⁻¹ (около 1.6 кВт).

Ключевые слова: водородная энергетика; металлический энергоноситель; производство водорода; генератор водорода; гидротермальное окисление алюминия

DOI: 10.31857/S004446182206010X, EDN: DLESOJ

Важнейшей задачей водородной энергетики является создание технологии безопасного хранения и транспортировки водорода. Эту задачу можно решить, если водород производить на месте, по требованию. При наличии внешнего источника воды водород можно произвести методом электрохимического или химического восстановления из воды. Преимуществом химического восстановления является отсутствие специальной подготовки воды, нет необходимости в дополнительных источниках электроэнергии, достаточно иметь гидрогенирующую композицию и техническую воду.

Эффективным агентом, используемым для восстановления водорода из воды, является технически чистый алюминий и его сплавы в виде порошка с

размером частиц 1–100 мкм [1, 2]. Также могут быть использованы более крупнодисперсные реагенты или расплав алюминия [3–5].

Достаточная скорость окисления алюминия достигается в условиях повышенных температур не менее 300–350°C и давления в диапазоне 120–160 атм [6, 7]. В таких условиях молекулы воды интенсивно диффундируют через поверхностную пленку окисленного Al. Основным достоинством данного подхода является возможность использования выпускаемого промышленностью дисперсного алюминия без его предварительной активации.

Установки гидротермального окисления алюминия, эксплуатирующиеся при высоких давлениях и температурах, не смогут иметь массового спро-

са (в частности, в энергоустановках относительно малой мощности для применения в быту). Они предполагают соблюдение при эксплуатации жестких стандартов безопасности и наличие квалифицированного обслуживающего персонала. Поэтому использование данной технологии представляется наиболее целесообразным при создании установок относительно большой мощности: более 1 МВт по водороду [8].

При комнатной температуре алюминий реагирует с водой крайне медленно. С целью увеличения скорости химической реакции используют различные способы активации алюминия. Гидрогенирующие композиции, получаемые методом механохимической активации алюминия, позволяют получить водород с высоким выходом при умеренных температурах и давлениях. Известно значительное количество работ, посвященных синтезу и исследованию алюминия, активированного мелкодисперсным углеродом, а также различными комбинациями таких металлов, как Ga, In, Sn, Mg, Li, Bi, Fe [9–13]. В связи с этим существенное значение приобретает проблема подбора эффективных и недорогих активирующих композиций. Полученная гидрогенирующая композиция должна быть безопасна при транспортировке и хранении, в том числе при случайном контакте с влажным атмосферным воздухом. Кроме того, гидрогенирующая композиция должна обеспечивать не только высокий выход водорода, но и достаточно высокую скорость реакции — $15\text{--}20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Последнее необходимо для обеспечения приемлемой удельной мощности, которая определяет массу и габариты генератора водорода.

Эффективными и при этом относительно дешевыми являются активирующие композиции на основе висмута. Авторами [14] использовалась гидрогенирующая композиция Al–Bi–Zn–NaCl. Наилучшие результаты были получены с использованием композиции Al с 10 мас% Bi и 5 мас% NaCl: выход водорода составил 85%, скорость выделения водорода $\sim 18 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные позднее результаты [15] подтвердили эффективность активатора на основе висмута. Наилучшие результаты были получены с использованием композиции Al с 5 мас% Bi и 5 мас% Sn: выход по водороду — 99%, скорость выделения водорода при температуре 55°C — $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Однако проблема увеличения скорости реакции выше $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при максимально возможном снижении содержания активатора на основе висмута (ниже 5 мас%) и сохранения максимального выхода по водороду (более 95%) остается нерешенной. Анализ результатов работ [6, 7, 15, 16] позволяет предпо-

ложить, что данная задача может быть решена путем повышения температуры в зоне реакции.

Известны исследования, посвященные разработке портативных источников электроэнергии, включающих водно-алюминиевый источник водорода на основе гидрогенирующей композиции и воздушно-водородные топливные элементы [17, 18]. Было показано, что использование гидрогенирующей композиции на основе Al позволяет создавать простые и компактные генераторы водорода небольшой мощности и на их основе компактные источники питания. Проблема создания конкурентоспособных генераторов водорода для источников электроэнергии длительного действия мощностью 0.3–10 кВт остается нерешенной, хотя источники энергии такой мощности на основе комбинации генератора водорода и топливных элементов могут быть весьма востребованы. Энергонезависимые генераторы водорода могут быть эффективно применены в стационарной микроэнергетике и на водном транспорте для маломерных судов и необитаемых подводных аппаратов [19].

Ранее авторами была разработана серия гидрогенирующих композиций на основе алюминия, активированного добавками индия и галлия [17, 20]. Замена индия и галлия висмутом существенно удешевляет гидрогенирующую композицию, но активность такой композиции снижается. Повышение температуры и давления в зоне реакции может позволить увеличить активность.

Цель исследования — разработка технологии получения высокоактивной гидрогенирующей композиции на основе алюминия с низким содержанием висмута, а также создание автоматизированной установки генерации водорода, обеспечивающей и высокую скорость, и глубину реакции окисления предложенной композиции.

Экспериментальная часть

Гидрогенирующую композицию получали методом механохимической активации алюминиевого порошка марки ПА-1 (средний размер частиц 60 мкм, основные примеси, мас%: 0.35 Fe, 0.4 Si, 0.02 Cu, ООО «ПКФ-ЦВЕТ»).

Для механохимической обработки использовалась модернизированная планетарная мельница САНД-1 (Ереванский механический завод) мощностью 2.2 кВт, скорость вращения — $300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 10 мм в массовом соотношении к алюминию 30:1. В качестве активирующих добавок использовались висмут и олово (оба — х.ч., ОАО

«Новосибирский оловянный комбинат») в количестве (мас%) 3.3 Bi, 1.4 Sn. Смесь Bi (характерный размер частиц 2–3 мм) и Sn (характерный размер частиц 3–4 мм) перемешивали в блендере Microtron MB 550 (Kinematic AG) в течение 5 мин. Затем 50 г смеси активирующих добавок и алюминия в указанном выше соотношении помещали в стаканы объемом 1 л планетарной мельницы и перемалывали в течение 3.5 мин. Чтобы не допускать перегрева смеси свыше 80°C, после каждого цикла измельчения стаканы помещали на 15 мин в воду со льдом для быстрого охлаждения. Данную процедуру повторяли 4 раза, т. е. суммарное время механической обработки композиции составляло 14 мин. После активации порошок просеивали через сито с размером ячейки 0.63 мм. Полученная гидрогенирующая композиция хранилась в герметичной таре. Непосредственно перед засыпкой гидрогенирующей композиции в капсулу добавляли до 5 мас% CaO (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»).

Для анализа микроструктуры гидрогенирующей композиции и продуктов реакции гидротермального окисления были использованы методы рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии (дифрактометр SmartLab SE Rigaku, электронный микроскоп NOVA NanoSem 650).

Автоматизированный генератор водорода состоит из набора капсул с гидрогенирующей композицией и реакторного блока. Капсулы используются для хранения и транспортировки гидрогенирующей композиции к месту производства водорода, а также для транспортировки продуктов реакции к месту их регенерации. Корпус капсулы имеет коническую форму и профилированное дно (рис. 1). В противоположный дну торец капсулы вмонтированы фильтр и полая

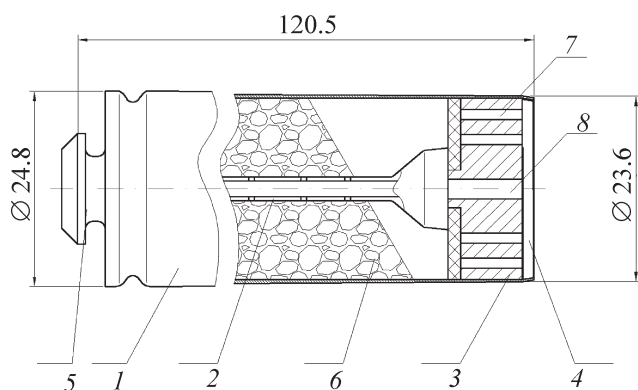


Рис. 1. Схема капсулы.

1 — корпус, 2 — игла, 3 — комплект фильтрующих и уплотняющих элементов, 4 — защитная мембрана, 5 — проточка для извлечения капсулы, 6 — гидрогенирующая композиция, 7 — вывод водорода, 8 — ввод воды.

игла с торцевым и боковыми отверстиями. Толщина стенки капсулы изменяется по длине в интервале 0.2–0.8 мм. Свободный внутренний объем капсулы без гидрогенирующей композиции составляет около 40 см³. Водород начинает выделяться при поступлении в капсулу воды из реактора. Производительность автоматизированного генератора водорода определяется массой гидрогенирующей композиции в капсуле, скоростью ее окисления, полнотой выхода водорода, а также временем, необходимым для замены отработавшей капсулы на новую.

Назначение реакторного блока — предварительный подогрев реакционной воды, рециркуляция воды и рекуперация выделяющейся теплоты реакции окисления алюминия, а также сепарация пароводородной смеси. Автоматизированный генератор водорода, функционирующий в полностью автоматическом режиме, снабжен механизмом подачи и извлечения капсул, а также системой управления и контроля. Параметры работы реактора записываются на внешнем носителе.

Профилированная форма дна капсулы обеспечивает зацепление с механизмом подачи/извлечения капсулы. Фильтр препятствует выносу из капсулы твердых продуктов реакции. Игла служит для распределения воды в объеме гидрогенирующей композиции. Открытый торец капсулы закрыт защитной мембраной из алюминиевой фольги, предохраняющей гидрогенирующую композицию от контакта с атмосферной влагой во время хранения и транспортировки капсул. При установке капсулы в реактор фольга прорывается в месте соединения иглы капсулы с водяной магистралью реактора.

Реактор (рис. 2) сопряжен с механизмом перезарядки капсул, который подает капсулы из бункера хранения в реактор и выбрасывает отработанные капсулы в приемный бункер. Температура корпуса реактора измеряется специальным датчиком температуры. При превышении заданной предельной температуры корпуса реактора вследствие экзотермической реакции включается вентилятор системы воздушного охлаждения реактора 3. Перед реактором расположен управляемый клапан подачи воды 4. Давление и температура подаваемой в реактор воды измеряется соответствующими датчиками 6, 7. Вода подается в капсулу с гидрогенирующей композицией насосом высокого давления 8 из приемника для воды 17. Перед впрыском в капсулу вода подогревается в теплообменнике 5 за счет тепла пароводородной смеси. Водород отделяется от воды в конденсаторе 9. Сконденсированная из пароводородной смеси вода возвращается из конденсатора в контур подачи

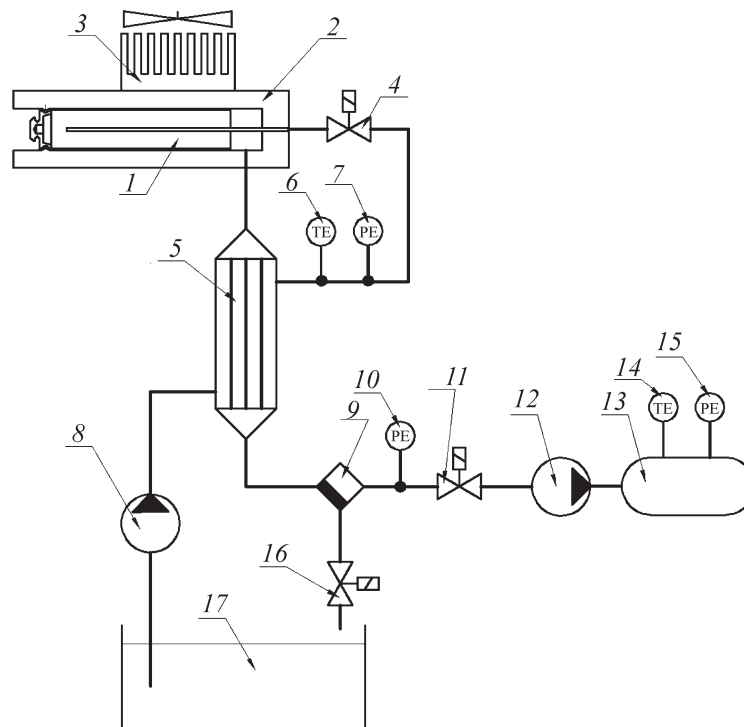


Рис. 2. Принципиальная схема реактора.

1 — капсула; 2 — реактор; 3 — радиатор; 4 — клапан впуска воды; 5 — теплообменник; 6, 7 — датчики температуры и давления воды; 8 — питательный насос высокого давления для воды; 9 — конденсатор-сепаратор; 10 — датчик давления водорода в водородной системе; 11 — клапан сброса; 12 — микрокомпрессор; 13 — ресивер; 14, 15 — датчики температуры и давления водорода в ресивере; 16 — поплавковый клапан сброса конденсата; 17 — емкость для воды (подпитывается из внешнего источника).

воды через клапан 16, управляемый поплавковым механизмом.

Водородная магистраль оснащена датчиком давления 10 и управляемым клапаном сброса с функцией обратного клапана 11 и микрокомпрессором 12, служащим для перекачки остающегося в водородной магистрали водорода в ресивер. При достижении в водородной магистрали заданного давления по сигналу от датчика давления открывается клапан 11, и водород поступает в ресивер 13, снабженный датчиками для измерения давления и температуры водорода. Показания этих датчиков используются для расчета массы поступившего в ресивер водорода.

Управление автоматизированным генератором водорода и контроль рабочих параметров осуществлялся с помощью программно-аппаратного комплекса на базе контроллера ОВЕН ПР-200-24.5.1.0 (ООО ПО «ОВЕН»), имеющего 8 дискретных выходов и 4 аналоговых входа. Сигнал с дискретных выходов контроллера поступал на промежуточные реле KIPPRIBOR серии SR-203.D (ООО «Кипприбор») и далее к исполнительным устройствам. Сигналы с трех аналоговых выходов управляли тремя твердо-

тельными реле KIPPRIBOR HD-2525.DD3, которые в свою очередь коммутировали насос для подачи воды, нагреватель воды и вентиляторы охлаждения реактора. Ввод и преобразование напряжения с датчиков температуры осуществлялся модулем аналогового ввода ОВЕН МВ110224.8А (ООО ПО «ОВЕН»). Серводвигатель привода затвора механизма перезарядки капсул управлялся отдельным контроллером BLSD-20 (Connflyelectronic). Вся система имела 2 интерфейса RS-485 (MODBUS RTU) — внутренний и внешний.

Внутренним интерфейсом соединялись все модули и контроллеры автоматизированного генератора водорода. Внешний интерфейс использовался для соединения с компьютером оператора на базе системы x86. Наблюдение за параметрами автоматизированного генератора водорода в реальном времени, архивация основных параметров автоматизированного генератора водорода в ходе экспериментов, задание контроллеру автоматизированного генератора водорода параметров и режимов работы, ручное управление всеми исполнительными устройствами автоматизированного генератора водорода во время проверки и

наладки установки производились в автоматическом режиме при помощи разработанной авторами в среде LabView компьютерной программы (программа не регистрировалась).

Обсуждение результатов

В опыте с единичной капсулой (рис. 3) капсула содержала 6 г гидрогенирующей композиции. После впрыска воды (на 21-й секунде записи) в капсуле инициируется реакция окисления алюминия с образованием пароводородной смеси. Давление пароводородной смеси возрастает до 4 атм, после чего открывается клапан (рис. 2, 11) и водород сбрасывается в ресивер (рис. 2, 13).

После первого впрыска воды необходима пауза для «запуска реакции». Без достаточной паузы реагирующая смесь не успевает разогреться до необходимой температуры, и реакция останавливается после добавления новой порции воды. После четырехсекундной паузы вода подавалась мелкими порциями с периодичностью 1–3 с. Перед экспериментом вода разогревалась до 90–100°C в теплообменнике 5, оборудованном нихромовым нагревателем (на схеме не показан) на внешней поверхности теплообменника. С началом реакции нагрев отключался системой управления, и температура воды поддерживалась за счет тепла, отдаваемого пароводородной смесью.

Реакция окисления продолжалась менее 40 с. После завершения подачи воды оставшийся в водо-

родной магистрали и капсуле водород перекачивался в ресивер с помощью микрокомпрессора 12.

Суммарный выход водорода рассчитывали по следующим формулам:

$$P_{\text{H}_2}^{\text{max}} = \frac{0.95m_{\text{Al}}V_{\text{теор}}T_{\text{рес}}}{(V_{\text{рес}} + V_{\text{сист}}) \cdot 273}, \quad (1)$$

$$v_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^{\text{max}}}, \quad (2)$$

где $P_{\text{H}_2}^{\text{max}}$ — максимальное давление водорода в ресивере; m_{Al} — масса алюминия в капсуле; $V_{\text{теор}}$ — теоретический объем водорода с 1 г алюминия в стандартных условиях (273.15 К, 1 атм), равный $1.24 \text{ л}^{-1} \cdot \text{гAl}$; $T_{\text{рес}}$ — температура ресивера; $V_{\text{рес}}$ — объем ресивера; $V_{\text{сист}}$ — объем водородной системы; v_{H_2} — выход водорода в долях от теоретического значения; P_{H_2} — давление водорода в ресивере.

Суммарный выход водорода в данном опыте составил более 98%, скорость выделения водорода — $30.5 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, производительность генератора — $\sim 0.016 \text{ г H}_2/\text{с}$, его мощность по водороду — 1.9 кВт.

В опыте с серией капсул (рис. 4) генератор водорода был соединен с батареей воздушно-водородных топливных элементов мощностью 400 Вт. В этом режиме происходила квазинепрерывная генерация водорода. Часть водорода подавалась из ресивера для питания электрохимического генератора, избыток водорода накапливался в ресивере.

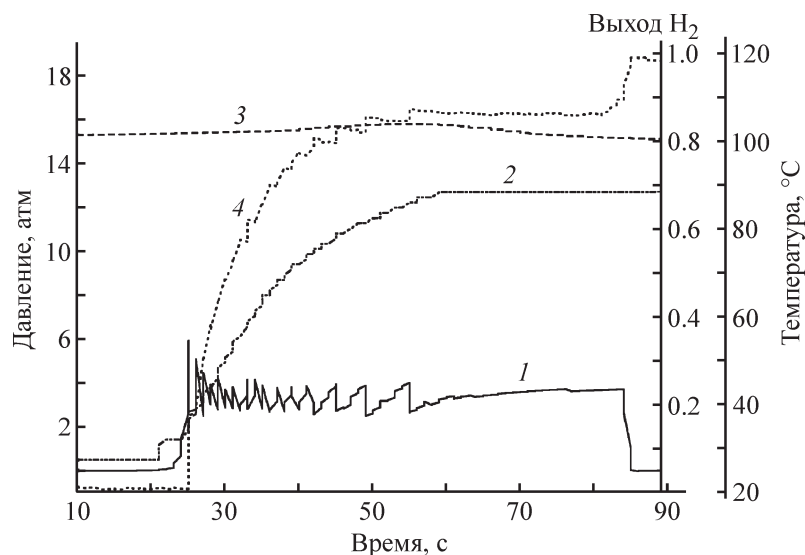


Рис. 3. Показания датчиков давления, температуры и расходомера воды, записанные в ходе эксперимента с единичной капсулой.

1 — давление в реакторе, 2 — количество подаваемой в капсулу воды, 3 — температура подаваемой в капсулу воды, 4 — выход водорода.

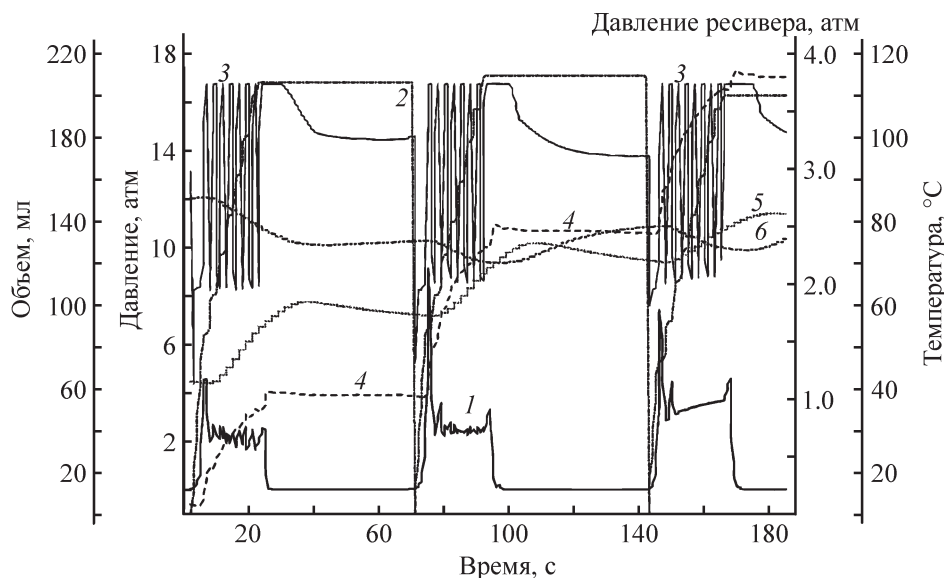


Рис. 4. Параметры работы реактора в ходе последовательной подачи капсул.

1 — давление в водородной магистрали до клапана сброса, 2 — количество поданной в реактор воды, 3 — давление воды на входе в капсулу (давление, развиваемое подающим насосом), 4 — давление водорода в ресивере, 5 — температура подаваемой в капсулу воды, 6 — температура наружной поверхности корпуса реактора.

Момент впрыска воды (клапан 4 открыт) соответствует падению давления в магистрали подачи воды. В каждую капсулу подавалось восемь порций воды. Количество впрысков и объемы подаваемой воды были подобраны в экспериментах с единичными капсулами.

После достижения в водородной магистрали и в ресивере заданного давления клапан сброса 11 был открыт постоянно. При этом пульсации давления в водородной магистрали заметно сглаживались. Перед извлечением отработавшей капсулы микрокомпрессор 12 перекачивал водород в ресивер, и избыточное давление в водородной магистрали падало до нуля (рис. 4, кривая 1).

Цикл работы каждой капсулы включал восемь впрысков и работу микрокомпрессора с суммарным временем 30–35 с. В демонстрационной серии опытов, перед включением механизма перезарядки капсул, выдерживалась принудительная пауза 30 с, которая обеспечивала возможность визуального контроля параметров работы реактора.

Отработавшая капсула в автоматическом режиме извлекалась, а в реактор устанавливалась новая. Время перезарядки составляло около 10 с. За вычетом принудительной паузы суммарное время единичного цикла работы автоматизированного генератора водорода не превышало 45 с. Средняя мощность по водороду при работе автоматизированного генератора

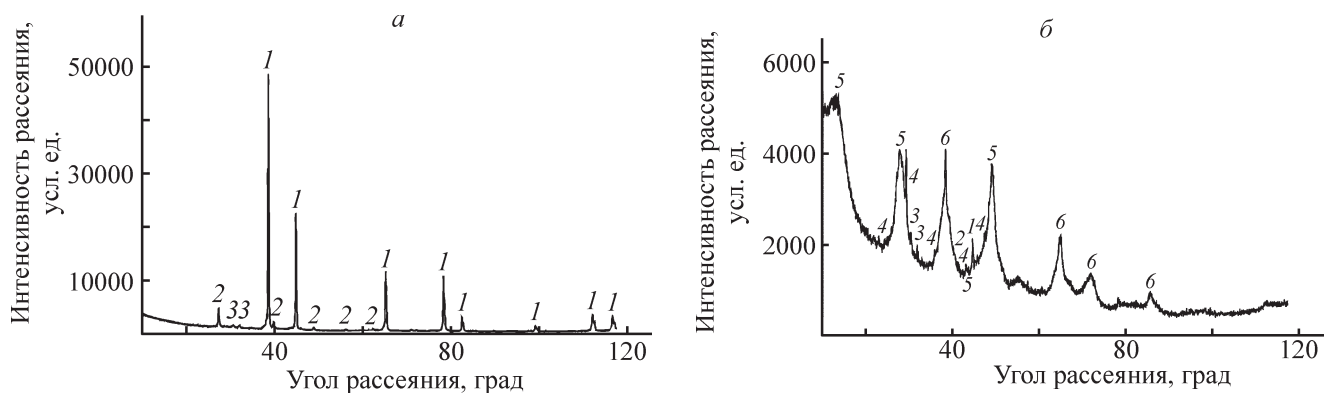


Рис. 5. Рентгеновские спектры образца гидрогенирующей композиции.

а) Композиция до окисления: 1 — Al, 2 — Bi, 3 — Sn; б) продукты окисления образца гидрогенирующей композиции: 1 — CaCO_3 , 2 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 — Bi, 4 — Sn, 5 — Al(OH)_3 , 6 — Al.

водорода в квазинепрерывном режиме оценивается величиной более 1.6 кВт.

Результаты рентгеноспектрального анализа образца гидрогенирующей композиции в исходном состоянии подтверждают минимальное содержание активирующих добавок в гидрогенирующей композиции (рис. 5, *а*). Результаты рентгеноструктурного анализа отработавшей композиции (рис. 5, *б*) хорошо согласуются с результатами непосредственного расчета выхода водорода на основании измерений количества выделившегося водорода: свыше 96%.

Основной фазой окисленного образца гидрогенирующей композиции является бемит, находящийся в мелкодисперсном состоянии. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) бемита составляет 2.5 нм. В образце также зарегистрировано присутствие CaCO_3 , Al, Bi, Sn и следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что в рентгеновском дифракционном спектре наиболее интенсивные линии висмута накладываются на уширенные линии бемита и проявляются как колебания интенсивности на фоне линий последнего, в то время как бемит присутствует в более мелкодисперсном состоянии, средний размер ОКР остальных фаз составляет не менее 100 нм. Содержание бемита в материале данного образца достигает 89 мас%, CaCO_3 — 7, Al — 2.5, Bi — 1, Sn — 0.5 мас%. В некоторых образцах содержание непрореагировавшего алюминия достигало 4 мас%, также в некоторых образцах детектировалось небольшое (~0.3 мас%) количество гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Исследованию процесса окисления алюминиевого порошка в воде посвящено довольно значительное

число расчетно-теоретических работ. Большинство расчетов базируется на различных вариантах модели «сжимающейся сердцевинки» [21]. Модели подобного рода строятся на следующих предположениях. Частицы алюминия имеют сферическую форму и сохраняют ее в течение всего процесса окисления. Химическая реакция происходит на границе между алюминием и продуктами реакции. В ходе окисления температура в зоне реакции остается постоянной. Предполагается, что реакции окисления протекают в три стадии. Первая — стадия индукции, вторая — относительно быстрый процесс окисления с кинетическими ограничениями (скорость поступления воды в зону реакции достаточно высока). На третьей стадии скорость реакции лимитируется скоростью диффузии воды через толстый слой продуктов окисления алюминия.

Основным недостатком модели «сжимающейся сердцевинки» является то, что для получения численных характеристик процесса необходимо использовать значительное количество феноменологических параметров. Обоснованный выбор значений этих параметров предполагает наличие обширного массива экспериментальных данных о механизмах химических реакций на микроскопическом уровне на каждой стадии (прежде всего на первой). Поэтому в данной работе мы ограничиваемся только качественным описанием процесса окисления предложенной алюминиевой композиции.

В процессе окисления исходные гранулы гидрогенирующей композиции измельчаются до 1–10 мкм (рис. 6). Субмикрометровые частицы активирующих добавок распределены в микрообъемах образцов до

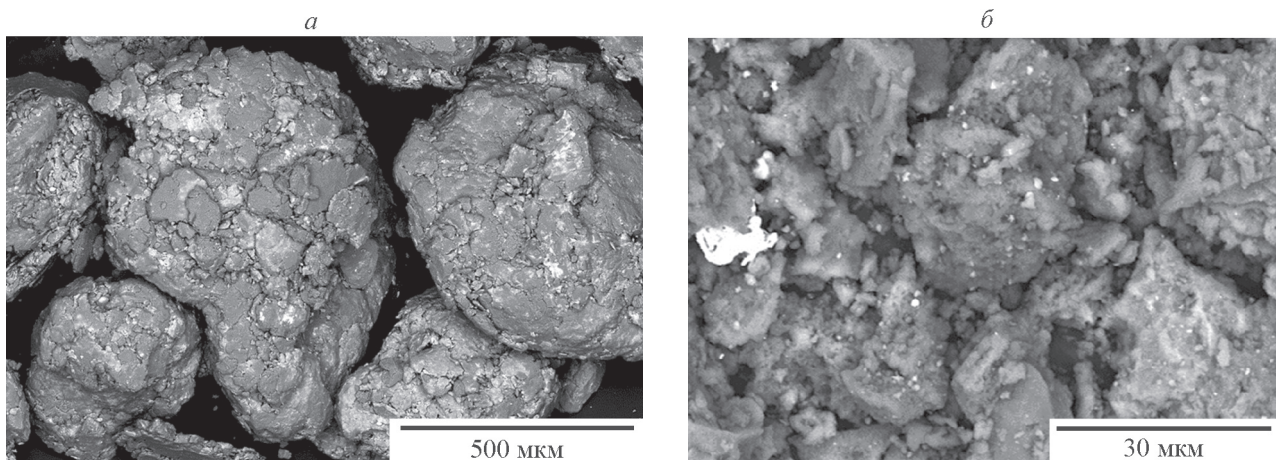
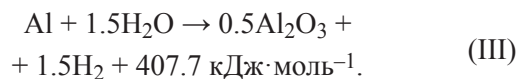
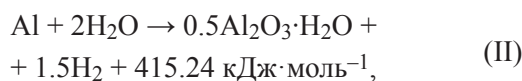
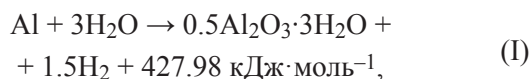


Рис. 6. Микрофотографии гидрогенирующей композиции из Al с активирующими добавками Bi и Sn. *а*) Гидрогенирующая композиция в исходном состоянии, *б*) продукты окисления гидрогенирующей композиции; светлые области соответствуют вкраплению активирующих добавок висмута и олова.

статочно равномерно. Кроме того, в микрообъемах встречаются и более крупные не полностью размольтые и распределенные агрегаты активирующих добавок микрометровых и более размеров.

В местах контакта включений Bi/Sn образуются микрогальванические пары между Al (анод) и Bi/Sn (катод) [22]. Площадь контакта активирующих добавок и алюминия весьма мала. Реакция инициируется только в очень небольшом примыкающем к активатору объеме алюминия. Можно заключить, что первая стадия реакции (непосредственно после первого впрыска воды) протекает в местах контакта активатора с алюминием. Температура в области контакта алюминия и активатора повышается, и по мере развития процесса область смеси алюминия и воды повышенной температуры расширяется. Первой стадии (21–25 с на кривой 1, рис. 3) соответствует небольшой рост давления водорода. Далее вследствие повышения температуры в реакцию включаются частицы алюминия, не имеющие непосредственно контакта с активатором. Процесс окисления при температурах выше 100–150°C, описанный в [1–3], может протекать без химической активации. Второй стадии окисления соответствуют крутые участки кривой выделения водорода. На последней стадии реакции количество непрореагировавшего алюминия невелико. Непрореагировавшие участки Al покрываются толстым слоем продуктов реакции, доступ воды в зону реакции затрудняется, скорость выделения водорода снижается.

В отработавших образцах гидрогенирующей композиции основной фазой являлся бемит. Известно, что взаимодействие алюминия с водой в общем случае может реализовываться в ходе трех реакций:



В работах [23, 24] показано, что при температурах до 200°C протекает реакция (I), в области температур 200–400°C — реакция (II), а проведение реакции при более высокой температуре приводит к образованию Al_2O_3 [реакция (III)].

Наличие в продуктах окисления помимо бемита в ряде образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ свиде-

тельствует о том, что в разных микрообъемах образцов реакция окисления алюминия протекала по всем трем механизмам (I)–(III). Относительный избыток воды обеспечивает более интенсивный отвод тепла из зоны реакции в окружающую среду. Температура оказывается ниже 200°C, что приводит к протеканию реакции (I), т. е. образованию гиббсита. Из-за малого количества воды отвод тепла из зоны реакции уменьшается и приводит к локальному перегреву. Реакция окисления протекает в соответствии с уравнением (III), т. е. образуется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Значительный разброс температур в различных объемах капсулы, вероятно, связан с неравномерным распределением воды в объеме гидрогенирующей композиции.

В заключение несколько слов о технико-экономических аспектах предложенного метода получения водорода. Мы использовали исходные данные и методику расчетов [25] для оценки стоимости водорода, получаемого с использованием описанной выше гидрогенирующей композиции. Стоимость водорода складывается из капитальных и текущих затрат. В данной оценке приведенные капитальные затраты составляют около 2%. Основной вклад в текущие расходы дает топливная составляющая, т. е. стоимость гидрогенирующей композиции. При условии возвращения висмута и олова в цикл производства гидрогенирующей композиции стоимость водорода может составить 4.5–7.3 \$/кг H_2 . Если висмут и олово не возвращать в цикл производства композиции, то стоимость водорода может составить 5.2–8 \$/кг H_2 . Эти значения весьма близки к стоимости водорода, получаемого электролизом воды с использованием возобновляемых источников энергии [26].

Выводы

Представленные результаты исследования и отладки работы демонстрационного образца автоматизированного генератора водорода оригинальной капсульной конструкции подтвердили возможность создания генератора «безуглеродного» водорода, не нуждающегося во внешнем источнике электроэнергии и обеспечивающего производство водорода на месте по требованию в процессе взаимодействия гидрогенирующей композиции на основе алюминия с водой в режиме непрерывной генерации со средней производительностью около 150 мл водорода в секунду.

Разработанный метод механохимической активации алюминия с использованием в качестве активирующих добавок висмута и олова (Bi 3.3 мас%,

Sn 1.4 мас%) позволил синтезировать гидрогенирующую композицию, обеспечивающую рекордную среднюю скорость выделения водорода (более $30 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) и выход водорода 95–99% от теоретически возможного в ходе реакции окисления алюминия, проводимой в разработанном автоматизированном генераторе водорода при давлении около 3–4 атм и начальной температуре воды около 100°C .

Выполненные оценки стоимости водорода, получаемого с использованием предложенной гидрогенирующей композиции, показали, что она не превышает стоимость водорода, получаемого электролизом воды с использованием возобновляемых источников энергии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН» Г. Е. Вальяно за помощь в проведении исследования структуры гидрогенирующей композиции методом электронной микроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. Н. Барзуков — подготовка и проведение экспериментов по совместному функционированию генератора водорода и батареи топливных элементов; Т. И. Бородина — интерпретация результатов структурного анализа; А. А. Васин — разработка программного обеспечения установки; А. В. Долженко — разработка конструкции генератора водорода; А. З. Жук — постановка задач исследования; Е. А. Киселева — рентгеноструктурное исследование гидрогенирующей композиции и продуктов реакции; С. А. Кочанова — проведение экспериментов по генерации водорода; И. А. Липатова — проведение экспериментов по генерации водорода; В. А. Семенова — изготовление гидрогенирующих композиций; Е. И. Школьников — разработка конструкции генератора водорода, разработка гидрогенирующей композиции.

Информация об авторах

Барзуков Сергей Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8464-756X>

Бородина Татьяна Ивановна, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2243-1808>
Васин Андрей Андреевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2384-7090>
Долженко Александр Владимирович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8063-2707>
Жук Андрей Зиновьевич, д.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4257-7126>
Киселева Елена Александровна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4964-3803>
Кочанова Светлана Анатольевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5735-3355>
Липатова Ирина Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3021-6956>
Семенова Валентина Анатольевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9975-8035>
Школьников Евгений Иосифович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6280-5600>

Список литературы

- [1] Huang X., Gao T., Pan X., Wei D. A Review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // J. Power Sources. 2013. V. 229. P. 133–140.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.016>
- [2] Berghthorson J. M., Yavor Y. B., Palecka J., Georgesa W., Soo M., Vickery J., Goroshin S., Frost D. L., Higgins A. J. Metal–water combustion for clean propulsion and power generation // Appl. Energy. 2017. V. 186. P. 13–27.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.033>
- [3] Vlaskin M. S., Valyano G. E., Zhuk A. Z., Shkolnikov E. I. Oxidation of coarse aluminum in pressured water steam for energy applications // Int. J. Energy Res. 2020. V. 44. P. 8689–8715.
<https://doi.org/10.1002/er.5561>
- [4] Milani M., Montorsi L., Paltrinieri F., Stefani M. Experimental and numerical analysis of the combustor for a cogeneration system based on the aluminum/water reaction // Energy Convers. Manage. 2014. V. 87. P. 1291–1296.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.027>
- [5] Shmelev V., Yang H., Yim C. Hydrogen generation by reaction of molten aluminum with water steam // Int. J. Energy Res. 2016. V. 41. P. 14562–14572.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.277>
- [6] Franzonia F., Milania M., Golovitchev V. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1548–1559.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.107>

- [7] *Vlaskin M. S., Shkolnikov E. I., Bersh A. V., Zhuk A. Z., Lisicyn A. V., Sorokovikov A. I., Pankina Yu. V.* An experimental aluminum–fueled power plant // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 8828–8835. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.013>
- [8] *Vlaskin M. S., Zhuk A. Z., Miroshnichenko V. I., Sheindlin A. E.* Prospective schemes of aluminum–hydrogen thermal power plants // *High Temp.* 2018. V. 56. P. 774–782. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18050267>
- [9] *Ziebarth J. T., Woodall J. M., Kramer R. A., Choi G.* Liquid phase enabled reaction of Al–Ga and Al–Ga–In–Sn alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 5271–5279. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.127>
- [10] *Fan M. Q., Mei D. S., Chen D., Lv C. J., Shu K.* Portable hydrogen generation from activated Al–Li–Bi alloys in water // *Renewable Energy*. 2011. V. 36. P. 3061–3067. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.03.029>
- [11] *Yu Y., Wang S., Wang X., Wang Q., Liu J.* Semisolid Al–Ga composites fabricated at room temperature for hydrogen generation // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 10076–10081. <https://doi.org/10.1039/c9ra10906d>
- [12] *Wang W., Chen W., Zhao X. M., Chen D. M., Yang K.* Effect of composition on the reactivity of Al–rich alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 18672–18678. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.164>
- [13] *Guan X., Zhou Z., Luo P., Wu F., Dong S.* Hydrogen generation from the reaction of Al–based composites activated by low–melting–point metals/oxides/salts with water // *Energy*. 2019. V. 188. P. 116107. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116107>
- [14] *Fan M. Q., Sun L., Xu F.* Experiment assessment of hydrogen production from activated aluminum alloys in portable generator for fuel cell applications // *Energy*. V. 35. P. 2922–2926. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.023>
- [15] *Preez S. P., Bessarabov D. G.* The effects of bismuth and tin on the mechanochemical processing of aluminum–based composites for hydrogen generation purposes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 21896–21912. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.154>
- [16] *Prabu S., Wang H. W.* Enhanced hydrogen generation from graphite mixed aluminum hydroxides catalyzed Al/water reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 33419–33429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.036>
- [17] *Shkolnikov E., Vlaskin M., Iljukhin A., Zhuk A., Sheindlin A.* 2 W power source based on air–hydrogen polymer electrolyte membrane fuel cells and water–aluminum hydrogen micro–generator // *J. Power Sources*. 2008. V. 185. P. 967–972. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.062>
- [18] *Fan M. Q., Sun L. X., Xu F., Mei D., Chen D., Chai W. X., Huang F. L., Zhang Q. M.* Microstructure of Al–Li alloy and its hydrolysis as portable hydrogen source for proton-exchange membrane fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 9791–9798. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.096>
- [19] *Ривкин Б. С.* Беспилотные суда и не только // *Гироскопия и навигация*. 2021. Т. 29. № 1 (112). С. 111–132. <https://doi.org/10.17285/0869-7035.0059>
- [20] *Ilyukhina A. V., Ilyukhin A. S., Shkolnikov E. I.* Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 16382–16387. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.175>
- [21] *Wang X., Li G., Eckhoff R. K.* Kinetics study of hydration reaction between aluminum powder and water based on an improved multi-stage shrinking core model // *Int. J. Hydrogen Energy* 2021. V. 46. P. 33635–33655. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.191>
- [22] *Preez S. P., Bessarabov D. G.* Hydrogen generation by the hydrolysis of mechanochemically activated aluminum–tin indium composites in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 21398–21413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.133>
- [23] *Laubengayer A. W., Weisz R. S.* A hydrothermal study of equilibria in the system alumina–water // *J. Am. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 247–250. <https://doi.org/10.1021/JA01242A031>
- [24] *Kennedy G. C.* Phase relations in the system of Al₂O₃–H₂O at high temperatures and pressures // *Am. J. Sci.* 1959. V. 257. N 8. P. 563–573. <https://doi.org/10.2475/ajs.257.8.563>
- [25] *Zhuk A. Z., Borzenko E. A., Buzoverov E. A., Ivanov P. P., Shkolnikov E. I.* Comparative analysis of hydrogen production technologies: Hydrothermal oxidation of the «carbonless» aluminum and water electrolysis // *Renewable Energy*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.08.023>
- [26] *Bretschger L., Pittel K.* Twenty key challenges in environmental and resource economics // *Environ Resource Econ.* 2020. V. 77. P. 725–750. <https://doi.org/10.1007/s10640-020-00516-y>