

УДК 620.93

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОВОДОДНОГО ГЕНЕРАТОРА ВОДОРОДА

© 2022 г. А. З. Жук*, Е. И. Школьников, А. В. Долженко

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

В работе представлена принципиально новая конструкция генератора водорода. Выделение водорода происходит в ходе реакции активированного алюминия и воды. В качестве активирующих добавок использовались висмут, олово и окись кальция. Генератор водорода обеспечивает протекание реакции окисления Al при температуре 100–350°C и давлении около 4 атм. Достигнута средняя скорость выделения водорода 30 мл/(с г) при выходе водорода 95–99% от теоретически возможного значения. В режиме непрерывной генерации средняя производительность генератора водорода составила ~1.5 кВт (140 мл H₂/с).

DOI: 10.31857/S0040364422040111

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей дальнейшего развития водородной энергетики является создание технологии безопасного хранения и транспортировки водорода. Эта задача решается, если водород производится “на месте, по требованию”. Произвести водород “на месте, по требованию” можно методом электролитического или химического восстановления из воды. Для электролиза необходима электроэнергия и дистиллированная вода. Для производства водорода методом химического восстановления может использоваться техническая вода. При этом внешний источник электроэнергии не нужен.

Хорошо известно, что весьма эффективным агентом для химического восстановления водорода из воды является алюминий [1, 2]. Для того чтобы обеспечить приемлемую скорость реакции восстановления воды с помощью Al, в зоне реакции необходимо поддерживать температуру 300–350°C и давление 120–160 атм [2, 3]. Основным достоинством установок гидротермального окисления алюминия (ГТОА) является возможность использования вторичного алюминия и алюминиевых сплавов различного химического состава. Использование реакторов ГТОА, работающих при высоких давлениях и температурах, наиболее целесообразно при создании установок относительно большой мощности: более 1 МВт по водороду [4].

В то же время остается нерешенной проблема создания конкурентоспособных генераторов водорода, работающих при умеренных температурах и давлениях, например, для питания топлив-

ных элементов с мощностью 0.1–10 кВт. Подобные источники электроэнергии могут быть весьма востребованы в стационарной мини-энергетике, а также на водном транспорте для маломерных судов, в том числе для необитаемых подводных аппаратов.

Проблема состоит в том, что при невысоких температурах обычные алюминиевые материалы реагируют с водой крайне медленно. В этом случае для получения высокой скорости выделения водорода и приемлемой глубины реакции окисления могут использоваться водные растворы коррозионно-активных щелочей или гидрогенирующие композиции (алюминий, активированный различными химическими добавками) [5–7]. В последнем случае существенное значение приобретает проблема оптимального выбора активирующих веществ.

Известно значительное количество работ, посвященных синтезу и исследованию гидрогенирующих композиций (ГК) на основе алюминия, активированного различными комбинациями таких металлов, как Ga, In, Sn, Mg, Li, Bi, Fe. В ряде случаев в состав активаторов включают добавки солей и окислов NaCl, CaO и др. [8–12]. В подавляющем большинстве случаев исследование процесса окисления данных композиций проводилось при начальной температуре реакционной воды 20–40°C. Продуктами реакции обычно являлись смеси байерита, гиббсита и бемита. При увеличении начальной температуры реакции (начальной температуры реакционной воды) доля бемита существенно возрастала.

Если не рассматривать дорогостоящие Ga и In, наиболее эффективными оказались активирующие составы на основе висмута [12, 13].

Авторы [12] использовали ГК Al–Bi–Zn–NaCl. Наилучший результат получен для композиции Al с 10 мас. % Bi и 5 мас. % NaCl. При температуре 40°C выход по водороду составил 85%. Оценка скорости выделения водорода дает значение около 18 мл/(г с). Полученные позднее результаты работы [13] подтвердили эффективность активатора на основе висмута. Наилучшие результаты получены для ГК Al с 5% Bi и 5% Sn. Выход по водороду достигал 99%. Эксперимент проводился в диапазоне температур 8–55°C. С ростом температуры скорость выделения водорода росла и при температуре 55°C достигла 20 мл/(г с).

Несмотря на положительные результаты [13], проблема увеличения скорости реакции выше 20 мл/(г с) при сниженном содержании висмута остается открытой. Анализ полученных ранее результатов позволяет предположить, что данная задача может быть решена путем повышения температуры в зоне реакции. Известно [14], что в сухом паре окисление алюминия протекает менее активно, нежели в воде или во влажном паре. Повышение температуры реакции выше 100°C должно сопровождаться соответствующим повышением давления.

Целью работы являлась разработка алюмоводного генератора водорода для окисления Al во влажном паре при температурах выше 100°C, а также разработка гидрогенирующей композиции с пониженным содержанием висмута, обеспечивающей скорость выделения водорода более 20 мл/(г с) и выход по водороду не менее 95%.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Гидрогенирующая композиция изготавливалась методом механохимической активации алюминиевого порошка марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) чистотой 99%. Средний размер частиц порошка составлял около 60 мкм. Основные примеси: 0.35 мас. % Fe, 0.4 Si, 0.02 Cu.

В качестве активирующих добавок использовались висмут – 3.3 мас. % и олово – 1.4 мас. %. Механохимическая активация алюминия производилась в атмосфере аргона в вибрационной мельнице СВМ-3Н. Температура активации поддерживалась в интервале 30–60°C. Время активации составляло 3 ч. Полученный порошок просеивался через сито с размером ячейки 0.63 мм. После активации в состав добавлялось до 5% окиси кальция.

Для тестирования химической активности ГК определялись глубина реакции окисления алюминия и скорость выделения водорода при атмосферном давлении в диапазоне температур 60–88°C. Реакция проводилась в круглодонной

колбе с тремя горловинами, помещенной в термостат и герметично соединенной через барботер с емкостью, заполненной водой. Навеска активированного алюминия массой 1 г засыпалась в колбу со 100 мл дистиллированной воды. Образующийся в колбе водород, проходя через барботер, охлаждался до температуры окружающей среды. Объем водорода определялся путем взвешивания вытесненной им воды. Глубина реакции окисления и скорость выхода водорода росли с увеличением температуры и при 88°C достигали 95% и 24 мл/(г с) соответственно.

Микроструктура ГК и продуктов реакции гидротермального окисления исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр SmartLab SE Rigaku). Использовалось излучение CuK α .

Алюмоводный генератор водорода (АГВ) включает два основных элемента: набор капсул с гидрогенирующей композицией и реакторный блок. Капсулы используются для хранения и транспортировки энергоносителя, а также для возврата продуктов реакции на алюминиевый завод для регенерации. Реакция получения водорода происходит после подачи капсулы в реактор и поступления в нее воды.

Корпус капсулы представляет собой полый цилиндр длиной 120 мм с внешним диаметром 25 мм и толщиной стенки 0.5 мм. Капсула имеет профилированное дно (в сечении “грибок”) для зацепления с механизмом подачи/извлечения капсул. В противоположном дну торец капсулы вмонтированы фильтр и полая игла с торцевым и боковыми отверстиями. Игла служит для распределения воды в объеме ГК. При загрузке капсулы в реактор игла соединялась с водяной магистралью реактора.

Назначение реакторного блока – предварительный подогрев реакционной воды, рециркуляция воды и рекуперация выделяющейся теплоты реакции окисления алюминия, а также сепарация пароводородной смеси. АГВ снабжен механизмом подачи и извлечения капсул, а также системой управления и контроля. АГВ функционирует в полностью автоматическом режиме. Параметры работы реактора записываются на внешнем носителе. Принципиальная схема генератора водорода показана на рис. 1.

Показания датчиков давления, температуры и расхода воды, записанные в ходе эксперимента с единичной капсулой, представлены на рис. 2. Кривая 1 показывает изменения давления в капсуле и в водородной магистрали реактора. После впрыска воды в капсулу начинаются реакция окисления алюминия и образование пароводородной смеси. Давление пароводородной смеси возрастает до предварительно заданного уровня – 4 атм. После достижения заданного давления клапан 11 открывается и водород сбрасывается в ресивер 13.

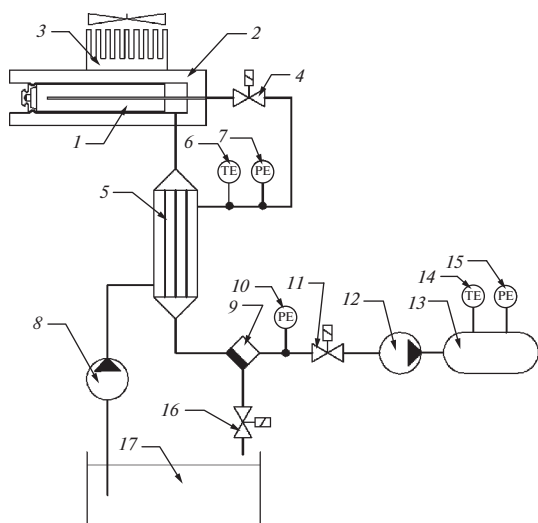


Рис. 1. Принципиальная схема реактора: 1 – капсула; 2 – реактор; 3 – радиатор; 4 – клапан впуска воды; 5 – теплообменник; 6, 7 – датчики температуры и давления воды; 8 – питательный насос высокого давления для воды; 9 – конденсатор-сепаратор; 10 – датчик давления водорода в водородной системе; 11 – клапан 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).

Кривая 2 показывает зависимость от времени количества поданной в реактор воды. Между впрысками воды необходимо выдерживать небольшие паузы. Без достаточных пауз реагирующая смесь не успевает разогреться, и реакция при добавлении новой порции воды может замедлиться. Кривая 3 отражает изменение температуры впрыскиваемой в капсулу воды.

Перед экспериментом вода разогревалась в теплообменнике 5 (рис. 1) до 90–120°C. После начала реакции нагрев отключался, и температура воды поддерживалась за счет тепла, отдаваемого пароводородной смесью. Небольшой рост температуры воды в ходе эксперимента (кривая 3, рис. 2) вызван разогревом воды в теплообменнике 5. После завершения подачи воды водород, оставшийся в водородной магистрали и в капсуле, перекачивался в ресивер с помощью микрокомпрессора 12 (рис. 1). Процессу откачки водорода из капсулы и водородной магистрали соответствуют участки кривых 1 и 4 (рис. 2) между сороковой и сорок второй секундами эксперимента.

Выход водорода (кривая 4, рис. 2) рассчитывался по температуре и давлению в ресивере известного объема.

ОБСУЖДЕНИЕ

Суммарный выход водорода в разных экспериментах колебался в диапазоне 95–99%, а ско-

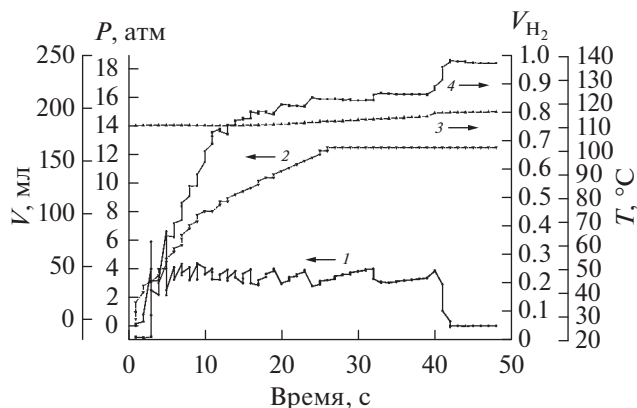


Рис. 2. Показания датчиков давления, температуры и расходомера, записанные в ходе эксперимента с единичной капсулой: 1 – давление в реакторе, 2 – количество поданной в реактор воды, 3 – температура подаваемой в капсулу воды, 4 – выход водорода в долях от теоретического значения.

рость выделения составляла около 30 мл/(с г). Это соответствует производительности генератора 176 мл H₂/с или 1.9 кВт.

В режиме последовательной подачи капсул (непрерывный режим работы) требуется около 10 с для перезарядки генератора. В этом случае время единичного цикла (установка капсулы, генерация водорода, извлечение отработавшей капсулы) составило 50 с. В непрерывном режиме производительность АГВ составила около 140 мл H₂/с, или 1.5 кВт.

На рис. 3 показан рентгеновский спектр продуктов реакции окисления ГК. Основной фазой окисленного образца ГК является бемит, находящийся в мелкодисперсном состоянии. Средний



Рис. 3. Рентгеновский спектр продуктов окисления гидрогенерирующей композиции: 1 – Al, 2 – Bi, 3 – Sn, 4 – CaCO₃, 5 – α-Al₂O₃, 6 – AlOOH.

размер областей когерентного рассеяния (ОКР) бемита составлял 2.5 нм. Средний размер ОКР остальных фаз был не менее 100 нм. Содержание бемита в материале образца составляло около 89%. Содержание остальных компонентов смеси оценивается следующими величинами: карбонат кальция – 7%, алюминий – 2.5%, висмут – 1%, олово – 0.5%. В некоторых образцах содержание непрореагировавшего алюминия достигало 4%. Также в некоторых образцах детектировалось небольшое (~0.3%) количество гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$ и следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Приведенные выше оценки количества непрореагировавшего алюминия позволяют заключить, что результаты рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами непосредственных измерений выхода водорода: свыше 95% от максимально возможного теоретического значения.

В работах [15, 16] показано, что при повышенном давлении и температурах до 100–150°C продуктом реакции окисления алюминия в воде является гидрат, при температурах 100–350°C – бемит. Дальнейшее повышение температуры приводит к формированию Al_2O_3 .

Наличие в продуктах окисления следов оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$ свидетельствует о том, что в разных микрообъемах образцов реакция окисления алюминия протекала при разных температурах. Относительный избыток воды обеспечивает более интенсивный отвод тепла из зоны реакции в окружающую воду. Температура в зоне реакции может оказаться ниже 100–150°C, что приводит к образованию гидрата. Недостаток воды обуславливает слабый отвод тепла из зоны реакции, локальный перегрев выше 350°C и формирование небольшого количества оксида алюминия.

Значительный разброс температур в различных объемах капсулы, вероятно, связан с неравномерным распределением воды в объеме гидрогенирующей композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен демонстрационный образец алюмоводного генератора водорода, обеспечивающего производство водорода “на месте, по требованию”. Выделение водорода происходит в ходе реакции гидрогенирующей композиции с водой. Гидрогенирующая композиция получена методом механохимической активации алюминия с добавками висмута, олова и иногда окиси кальция (3.3 мас. % Вi, 1.4 Sn и до 5 мас. % кальция). Реакция окисления алюминия проходила при давлении около 4 атм в диапазоне температур 100–350°C. При этих температурах гидрогенирующая композиция обеспечивала выход водорода 95–99% при скорости более 30 мл $\text{H}_2/(\text{с г})$. Произ-

водительность генератора водорода составила около 140 мл $\text{H}_2/(\text{с г})$ (1.5 кВт).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.* Aluminum as Energy Carrier: Feasibility Analysis and Current Technologies Overview // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011. V. 15. P. 4611.
2. *Bergthorson J.M., Yavor Y., Palecka J.* Metal-water Combustion for Clean Propulsion and Power Generation // *Appl. Energy.* 2017. V. 186. P. 13.
3. *Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V.* An Experimental Aluminum-fueled Power Plant // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 8828.
4. *Власкин М.С., Жук А.З., Мирошниченко В.И., Шейндлин А.Е.* Схемы перспективных теплосиловых установок алюмоводной энергетики // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 805.
5. *Shkolnikov E., Vlaskin M., Iljukhin 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.
6. *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.
7. *Fan M.Q., Mei D.S., Chen D.* Portable Hydrogen Generation from Activated Al–Li–Bi Alloys in Water // *Renewable Energy.* 2011. V. 36. P. 3061.
8. *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.
9. *Gai W.Z., Zhang X., Sun K.* Hydrogen Generation from Al–Water Reaction Promoted by M–B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M = Co, Ni) Catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 24377.
10. *Yu Y., Wang S., Wang X.* Semisolid Al–Ga Composites Fabricated at Room Temperature for Hydrogen Generation // *RSC Advances.* 2020. V. 10. P. 10076.
11. *Guan X., Zhou Z., Luo P.* 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.
12. *Fan M., Sun L., Xu F.* Experiment Assessment of Hydrogen Production from Activated Aluminum Alloys in Portable Generator for Fuel Cell Applications // *Energy.* 2010. V. 35. P. 2922.
13. *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.
14. *Vlaskin M.S., Valyano G.E., Zhuk A.Z.* Oxidation of Coarse Aluminum in Pressured Water Steam for Energy Applications // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. P. 8689.
15. *Laubengayer A.W., Weisz R.S.* A Hydrothermal Study of Equilibria in the System Alumina–Water // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 247.
16. *Kennedy G.C.* Phase Relations in the System of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–H}_2\text{O}$ at High Temperatures and Pressures // *Amer. J. Sci.* 1959. V. 257. P. 563.