

Оценка возможности применения алюминия для получения водородного топлива

Е.О. Чудотворова¹, А.С. Пугачук²

¹ АО «НПО «ЛЭМЗ», 127411, Москва, Российская Федерация, Дмитровское шоссе, д. 110

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

The Evaluation of the Possibility of Using Aluminum to Produce Hydrogen Fuel

E.O. Chudotvorova¹, A.S. Pugachuk²

¹ Research and Production Corporation — Lianozovo Electromechanical Plant AO NPO LEMZ, 127411, Moscow, Russian Federation, Dmitrovskoe shosse, Bldg. 110

² BMSTU, 105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1



e-mail: e.chudotvorova@yandex.ru, pugachukalexandr@mail.ru



Одним из перспективных видов топлива с точки зрения экономики и экологии является водород. При его сжигании отсутствуют парниковые газы и образуется вода, которую повторно можно разложить на водород и кислород, причем не вызывая никакого загрязнения окружающей среды. Однако применение водорода в качестве энергоносителя имеет ряд недостатков: технические и экономические трудности при его хранении, транспортировании и распределении, взрывоопасность смеси водород-воздух. В связи с этим целесообразно использовать энергоаккумулирующие вещества, в частности алюминий, в качестве промежуточного энергоносителя для производства водорода. С помощью концепции выработки электроэнергии, основанной на окислении алюминия в воде, предложено получать тепловую энергию из водородного топлива. Изучена кинетика образования водорода при химическом разложении воды. Проведена серия экспериментов, позволивших выявить зависимости скорости выделения H_2 и объема водорода, выделившегося с поверхности алюминиевого образца, от времени реакции.

Ключевые слова: водородная энергетика, водородное топливо, фольгированный алюминий, промежуточный энергоноситель, кинетика получения водорода



One of the promising fuels in terms of economics and ecology is hydrogen. Burning hydrogen does not produce greenhouse gases, and the water formed during the process can be repeatedly decomposed into hydrogen and oxygen, without causing any pollution to the environment. However, using hydrogen as an energy carrier has a number of drawbacks: technical and economic difficulties in storage, transportation and distribution of hydrogen, explosion risk of the hydrogen-air mixture. In this connection, it is proposed to use energy-storage substances, in particular, aluminum as an intermediate energy carrier for hydrogen production. Using the concept of power generation based on the oxidation of aluminum by water, it is proposed to obtain thermal energy from hydrogen fuel. The kinetics of hydrogen production in the chemical decomposition of water is studied in this paper. A series of experiments is performed to determine dependencies of the rate of hydrogen evolution and the volume of the hydrogen liberated from the aluminum surface, on the reaction time.

Keywords: hydrogen energy, hydrogen fuel, foil aluminum, intermediate energy carrier, kinetics of hydrogen production

Проблемы ограниченности энергетических ресурсов и загрязнения окружающей среды вредными выбросами производств и энергоустановок волнуют исследователей всего мира. Для их решения с каждым годом все больше внимания уделяется разработке и продвижению альтернативных источников энергии [1].

При развитии возобновляемых источников энергии возникают новые идеи для использования высокоэффективных и экологически чистых методов ее производства. Появляются новые возможности аккумулирования энергии, покрытия пиков ее потребления и оптимизации территориального распределения экологической нагрузки, снижаются риски функционирования энергосистем. В результате должны увеличиться надежность мировой энергетики и экологическая безопасность, а также снизиться потребность в первичных энергоресурсах. При этом следует отметить, что в обозримом будущем нетрадиционные источники энергии полностью не исключают традиционные, а лишь дополняют их. По самым оптимистическим прогнозам, производство энергии за счет возобновляемых экологически чистых ресурсов к 2040 г. не превысит 50 % суммарного мирового энергопотребления [2].

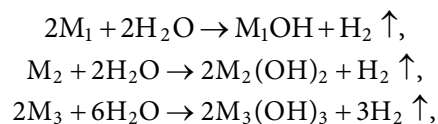
Одним из перспективных видов топлива с точки зрения экономики и экологии является водород. На данный момент представление о водородной энергетике включает в себя производство водорода из воды, его накопление, транспортирование и сжигание в тепловых двигателях или электрохимических генераторах. Однако применение водорода в качестве энергоносителя сопровождается рядом недостатков: технические и экономические трудности при его хранении, транспортировании и распределении, низкая плотность энергии H_2 в нормальных условиях, взрывоопасность смеси водород-воздух, высокая стоимость и низкий ресурс работы воздушно-водородных топливных элементов. В связи с этим предлагается использовать алюминий в качестве промежуточного энергоносителя для производства водорода.

Цель работы — изучение кинетики получения водорода при химическом разложении воды и определение зависимости объема водорода, выделяющегося с единицы поверхности алюминиевого образца, от времени реакции.

Возможность образования водорода с помощью металлов является известным фактом еще с момента его открытия и описания

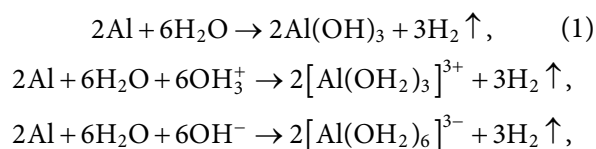
свойств (Парацельс — XVI век, Кавендиш — XVIII век). Но сами металлы не могут быть его источником, они лишь образуют H_2 с помощью химических реакций.

Выделение водорода из воды с помощью металлов может происходить по нескольким реакциям:



где M_1 , M_2 и M_3 — одновалентный (Li, Na), двухвалентный (Mg, Ca) и трехвалентный (Al) металлы соответственно.

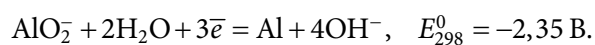
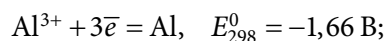
Некоторые металлы в присутствии окислителя реагируют с водой уже при температуре, соответствующей нормальным условиям (калий, натрий, алюминий), а другие при кипении воды (магний, кальций) и накаливании (железо, цинк). Также есть целый ряд металлов, которые не разлагаются в воде (медь, свинец, ртуть, серебро, золото и платина). Таким образом:



Лучшим решением задачи разложения воды является реакция с участием алюминия, который, в свою очередь, служит энергоаккумулирующим веществом [3, 4]. В нормальных условиях алюминий химически инертен, его хранение и транспортирование безопасны и не требуют создания дополнительной инфраструктуры. Продукты его окисления можно вторично использовать для восстановления металла, поэтому нет необходимости значительно расширять добычу алюмосодержащих ископаемых [5].

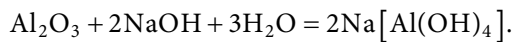
Существует концепция получения водорода, которая основана на окислении алюминия водными растворами щелочи [6, 7].

По значению стандартного электродного потенциала E_{298}^0 в кислых и щелочных средах алюминий обладает высокой активностью как восстановитель:

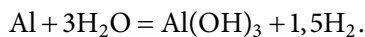


Однако благодаря образованию оксидной пленки на поверхности алюминия его высокая активность «запечатывается», появляется химическая инертность, что позволяет проводить

с ним различные манипуляции. Чтобы использовать алюминий для получения водорода, нужно затратить время и реагенты для растворения пленки. Это можно сделать как кислотными, так и щелочными средами. В последних процесс растворения пленки занимает меньше времени. Уравнение реакции растворения имеет следующий вид [8]:



После удаления Al_2O_3 с поверхности алюминия протекает реакция (1), в результате которой образуется гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$:

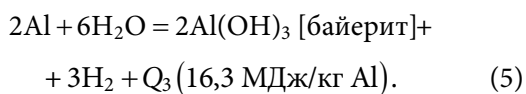
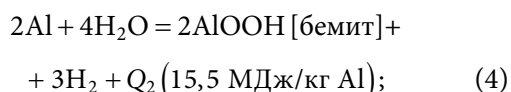
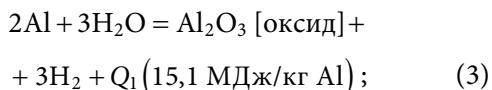


Гидроксид алюминия препятствует взаимодействию алюминия с водой. Для устранения этой проблемы вводится щелочная среда. Поскольку $\text{Al}(\text{OH})_3$ является амфотерным соединением, он взаимодействует со щелочной средой, проявляет основные и кислотные свойства и устойчив в интервале pH от 4,1 до 11,9:



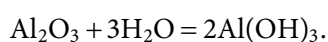
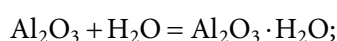
В результате реакции (2) образуется легко растворимое комплексное соединение — тетрагидроксоалюминат.

Окисление алюминия может протекать по трем параллельным типам реакций:



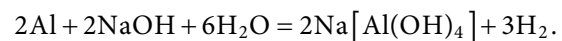
В зависимости от условий образуются разные продукты реакции и количество тепла. Однако количество выделяющегося водорода одинаково и составляет 11,1 % массы окисляемого алюминия [2]. Такой высокий процент массы водорода по отношению к массе генерирующего соединения позволяет рассматривать алюминий как эффективный реагент для получения H_2 .

Параллельно с рассмотренными реакциями имеется возможность протекания реакций гидратации оксида алюминия:



В ходе реакции взаимодействия алюминия с водой может образовываться несколько разновидностей переходных гидроксидов алюминия: гиббсит, байерит, нордстрандит, диаспор и бемит. Эти соединения имеют одинаковый состав, но разные физико-химические свойства [9].

Возможность применения алюминия для выделения водорода проверена с помощью эксперимента, при котором в щелочной раствор NaOH добавлялся фольгированный алюминий. Принято допущение о том, что реакция протекает по типу (5):



Ее продуктами являются водород и растворимое комплексное соединение — тетрагидроксоалюминат натрия. Следует отметить, что алюминий выделяет водород именно из воды, а не из щелочи. Роль последней сводится лишь к растворению образующегося гидроксида и пленки.

Экспериментальное исследование выполняли на стенде, состоящем из автономного генератора водорода и реакционной камеры, в которую помещали пластину алюминия, обтекаемую водным раствором щелочи [10, 11]. Регулирование скорости и продолжительности генерации водорода осуществляли путем изменения количественного состава алюминия и концентрации щелочи в водном растворе.

Проведенные опыты позволили получить зависимость объема водорода, выделившегося с единицы поверхности алюминиевого образца площадью $S = 1 \text{ см}^2$, а также скорости выделения H_2 от времени реакции. Скорость выделения водорода $r = \Delta V / (\Delta t S)$, л/(мин·м²), где ΔV — разность объемов выделившегося водорода между измерениями; Δt — промежуток времени между измерениями [12, 13]. Измерение объема водорода проводили до тех пор, пока алюминиевый образец полностью не растворялся. Результаты исследования кинетики взаимодействия опытного алюминиевого образца (пластины из фольги) с водными растворами щелочи при температуре 25 °С и концентрации $C = 2, 6, 10 \text{ М}$ приведены на рис. 1, а при площади пластины $S = 4, 8$ и 16 см^2 — на рис. 2.

Анализ результатов экспериментального исследования позволил сделать следующие выводы:

- концентрация щелочного раствора для получения водорода с максимальной скоростью составляет 6 М (рис. 1, б);

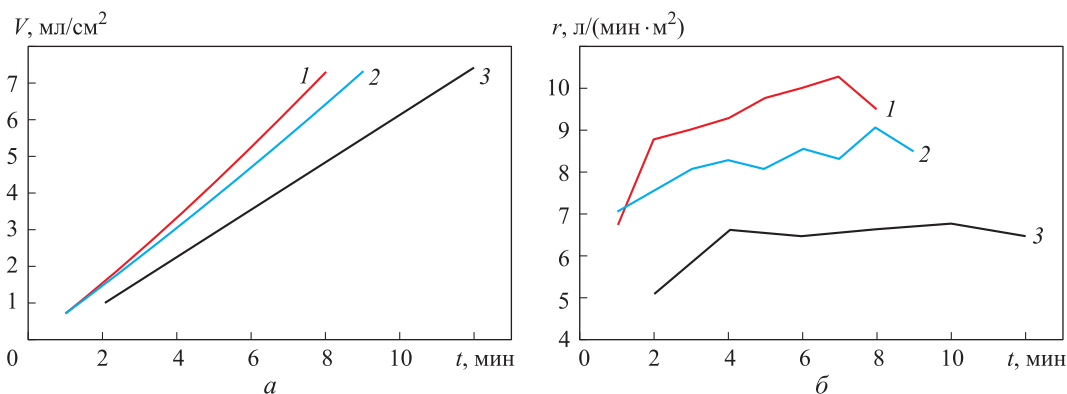


Рис. 1. Зависимости объема водорода, выделившегося с единицы поверхности алюминиевого образца, (а) и скорости выделения H₂ (б) от времени реакции при различных значениях концентрации щелочного раствора: 1 — C = 6 М; 2 — C = 10 М; 3 — C = 2 М

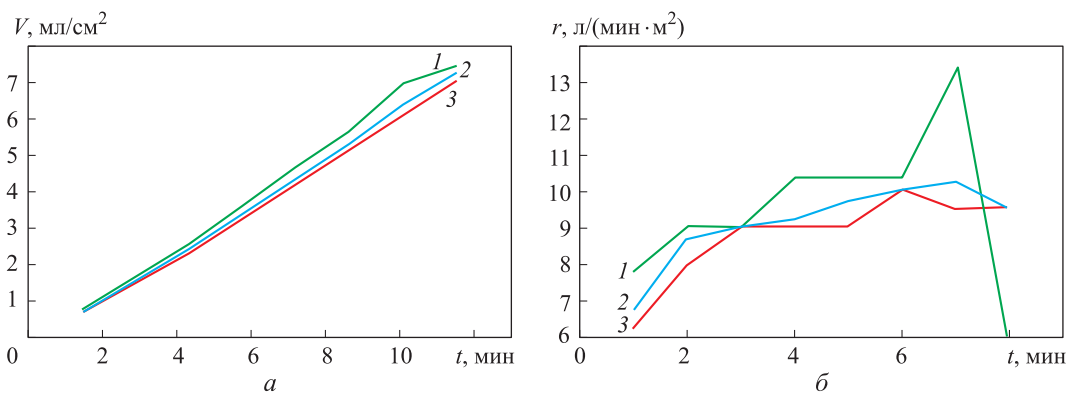


Рис. 2. Зависимости объема водорода, выделившегося с единицы поверхности алюминиевого образца, (а) и скорости выделения H₂ (б) от времени реакции при различных значениях площади пластины: 1 — S = 16 см²; 2 — S = 8 см²; 3 — S = 4 см²

• объем водорода, выделившегося с единицы поверхности алюминиевой пластины, не зависит от ее размера. Образцы алюминия растворяются приблизительно за один и тот же промежуток времени при условии, что они находятся в растворе с одной концентрацией (рис. 2, а) [14];

• для выделения водорода с заданной скоростью необходимо изменять площадь поверхности алюминиевого образца (рис. 2, а, б) и/или концентрацию гидроксида.

Научная новизна и практическая ценность работы заключаются в следующем:

1) экспериментальные данные были использованы при создании математической модели кинетики образования водорода с учетом протекающих реакций активации и окисления поверхности алюминия. Математическая модель дает возможность определять параметры реакции взаимодействия алюминия с водой

без проведения экспериментальных исследований;

2) результаты исследования могут быть применены при дальнейшем изучении кинетики выделения водорода и проектировании его автономных генераторов;

3) предлагаемый способ получения водорода с помощью энергоаккумулирующих веществ позволяет выделить водород непосредственно в тот момент, когда это необходимо. Например, в настоящее время серийно производится автомобиль Mirai компании Toyota с водородным двигателем, оснащенный баллоном с водородом, что считается небезопасным. Применение алюминия в качестве энергоносителя обеспечит решение этой проблемы.

Согласно расчетным исследованиям рассматриваемого процесса, проведенным в Объединенном институте высоких температур Российской академии наук, количество тепла,

выделяющегося на 1 кг алюминия (при реализации реакций трех типов по уравнениям (2)–(5)), превышает 15 МДж. Этого тепла достаточно, чтобы нагреть до кипения почти 40 м³ воды [2]. Его можно использовать как для обслуживания процесса получения водорода, так и для обеспечения теплом помещений, потребителей и преобразования в другие формы энергии, например в электрическую [15].

Если сравнивать затраты энергии, необходимые для генерации 1 м³ водорода, то при электролизе они составляют около 19,8 МДж, а при реакции окисления алюминия в воде чуть меньше 28 МДж. Преимуществом выделения водорода с помощью окисления алюминия в водной среде является исключение потенциально опасных операций его накопления, транспортирования и хранения. В дальнейшем

это может послужить определяющим фактором при разработке мобильных и портативных энергетических источников.

Выводы

1. Применение алюминия как энергоносителя позволяет радикально решить сформулированные выше проблемы водородной энергетики, а также экономические вопросы, связанные с истощением углеводородных топлив.

2. Получаемый водород является перспективным экологически чистым энергоносителем, при сжигании которого отсутствуют выбросы углекислого газа в атмосферу. Образующаяся при этом вода можно разложить на водород и кислород, также не вызывая загрязнения окружающей среды.

Литература

- [1] Берш А.В., Клейменов Б.В., Мазалов Ю.А., Низовцев В.Е. Перспективы развития водородной энергетики на основе алюминия. *ИНФОРМОСТ — радиоэлектроника и телекоммуникации*, 2005, № 2(38), с. 62–64.
- [2] Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Берш А.В., Григорьянц Р.Р., Деньщиков К.К., Ларичев М.Н., Мазалов Ю.А., Мирошниченко В.И., Шейндлин А.Е. *Алюмоводородная энергетика*. Москва, ОИВТ РАН, 2007. 278 с.
- [3] Варшавский И.Л. *Энергоаккумулирующие вещества и их использование*. Киев, Наукова Думка, 1980. 238 с.
- [4] Дмитриев А.Л., Иконников В.К., Рыжкин В.Ю., Румянцев А.И. Технологии применения алюминия в водородной энергетике. *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, № 6(86), с. 127–129.
- [5] Мазалов Ю.А., Сороковиков А.И. Направления исследований по разработке технологических основ алюмоэнергетики для обеспечения энергосбережения на объектах агропромышленного комплекса России. *Машинно-технологическая станция*, 2003, № 1, с. 47–49.
- [6] Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 169, pp. 144–149.
- [7] Шейндлин А.Е., ред. *Окисление алюминия водой для эффективного производства энергии*. Москва, Наука, 2012. 172 с.
- [8] Хайри А.Х., Бадаев Ф.З., Омаров А.Ю., Айрих А.И. Исследование кинетики взаимодействия алюминиево-магниевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия. *Известия московского государственного индустриального университета*, 2012, № 1, с. 42–45.
- [9] Souza Santos P., Souza Santos H., Toledo S.P. Standard Transition Aluminas: Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 104–114.
- [10] Терещук В.С. *Сплав на основе алюминия для генерирования водорода, способ его получения и газогенератор водорода*. Пат. 2253606РФ, заявл. 16.02.2004, опубл. 10.06.2005, бюл. № 16, 5 с.
- [11] Чудотворова Е.О., Бестужев П.И., Козляков В.В. Безопасность получения водорода при окислении алюминия водными растворами щелочи. *Чернобыль — 30 лет, Матер. Междунар. науч.-практ. конф.*, Москва, 21 апреля 2016 г., Москва, Академия ГПС МЧС России, 2016, с. 309–311.
- [12] Клишпонт Э.Р., Рошкетаяев Б.М., Милинчук В.К. Кинетика накопления водорода при химическом разложении воды в гетерогенных композициях. *Альтернативная энергетика и экология*, 2012, № 3(133), с. 116–120.

- [13] Бадаев Ф.З., Рыбальченко В.В., Хайри А.Х., Касатова Н.А., Айрих А.И. Определение кинетических параметров взаимодействия алюминиево-магниевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия. *Машиностроение и инженерное образование*, 2013, № 1(34), с. 17–20.
- [14] Чудотворова Е.О., Козляков В.В. Исследование кинетики получения водорода при взаимодействии алюминия и его сплавов с водными растворами щелочи. *Матер. XXVII Междунар. инновационно-ориентированной конф. молодых ученых и студентов МИКМУС-2015*, Москва, 2–4 декабря 2015 г., Москва, Изд-во ИМАШ РАН, 2015, с. 544–545.
- [15] Бестужев П.И., Чудотворова Е.О., Захарова А.А. Проблемы безопасности получения водорода в электрохимических методах. *Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности. Сб. матер. Всерос. науч. студенческой конф.*, ч. 2, Москва, 4–6 апреля 2017 г., Москва, РГУ им. А.Н. Косыгина, 2017, с. 76–79.

References

- [1] Bersh A.V., Kleimenov B.V., Mazalov Iu.A., Nizovtsev V.E. Perspektivy razvitiia vodorodnoi energetiki na osnove aliuminiia [Prospects of development of hydrogen energy based on aluminum]. *INFORMOST – radioelektronika i telekommunikatsii* [INFORMOST — electronics and telecommunications]. 2005, no. 2(38), pp. 62–64.
- [2] Zhuk A.Z., Kleimenov B.V., Shkol'nikov E.I., Bersh A.V., Grigor'iants R.R., Den'shchikov K.K., Larichev M.N., Mazalov Iu.A., Miroshnichenko V.I., Sheindlin A.E. *Alumovodorodnaia energetika* [Alumapalooza energy]. Moscow, OIVT RAN publ., 2007. 278 p.
- [3] Varshavskii I.L. *Energoakkumuliruiushchie veshchestva i ikh ispol'zovanie* [Energy accumulating substances and their use]. Kiev, Naukova Dumka publ., 1980. 238 p.
- [4] Dmitriev A.L., Ikonnikov V.K., Ryzhkin V.Iu., Rumiantsev A.I. Tekhnologii primeneniia aliuminiia v vodorodnoi energetike [Aluminium application technologies in hydrogen energetic]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia* [International scientific journal for alternative energy and ecology]. 2010, no. 6(86), pp. 127–129.
- [5] Mazalov Iu.A., Sorokovikov A.I. Napravleniia issledovaniia po razrabotke tekhnologicheskikh osnov aliumoenergetiki dlia obespecheniia energoberezheniia na ob"ektakh agropromyshlennogo kompleksa Rossii [Research directions for the development of technological foundations lumenessence to ensure energy conservation at the facilities of the agro-industrial complex of Russia]. *Mashinno-tekhnologicheskaiia stantsiia* [Machinetechonology station]. 2003, no. 1, pp. 47–49.
- [6] Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 169, pp. 144–149.
- [7] *Okislenie aliuminiia vodi dlia effektivnogo proizvodstva energii* [The oxidation of aluminum with water for efficient energy production]. Ed. Sheindlin A.E. Moscow, Nauka publ., 2012. 172 p.
- [8] Khairi A.Kh., Badaev F.Z., Omarov A.Iu., Airikh A.I. Issledovanie kinetiki vzaimodeistviia aliuminievo-magnievyykh splavov s vodnym rastvorom gidroksida natriia [Study of kinetics of interaction of aluminum-magnesium alloy with an aqueous solution of sodium hydroxide]. *Izvestiia moskovskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta* [Proceedings of Moscow state industrial university]. 2012, no. 1, pp. 42–45.
- [9] Souza Santos P. Souza Santos H., Toledo S.P. Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies, Materials Research*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 104–114.
- [10] Tereshchuk V.S. *Splav na osnove aliuminiia dlia generirovaniia vodoroda, sposob ego polucheniia i gazogenerator vodoroda* [Based alloy aluminum to generate hydrogen, its production method and a gas generator hydrogen]. Patent RF no. 2253606, 2005. 5 p.
- [11] Chudotvorova E.O., Bestuzhev P.I., Kozliakov V.V. Bezopasnost' polucheniia vodoroda pri okislenii aliuminiia vodnymi rastvorami shchelochi [The safety of hydrogen production by oxidation of aluminum by water solutions of alkali]. *Chernobyl' — 30 let, Mater. mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Chernobyl — 30 years, Materials of international scientific

- practical conference]. Moscow, 21 April 2016, Moscow, Akademiia GPS MChS Rossii publ., 2016, pp. 309–311.
- [12] Klinshpont E.R., Roshchektaev B.M., Milinchuk V.K. Kinetika nakopleniia vodoroda pri khimicheskom razlozhenii vody v geterogennykh kompozitsiakh [Kinetics of hydrogen accumulation for chemical decomposition of water in heterogeneous compositions]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia* [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology]. 2012, no. 3(133), pp. 116–120.
- [13] Badaev F.Z., Rybal'chenko V.V., Khairi A.Kh., Kasatova N.A., Airikh A.I. Opredelenie kineticheskikh parametrov vzaimodeistviia aliuminievo-magnievyykh splavov s vodnym rastvorom gidroksida natriia [Determination of kinetic parameters of interaction of aluminum-magnesium alloys with an aqueous solution of sodium hydroxide]. *Mashinostroenie i inzhenernoe obrazovanie* [Mechanical engineering and engineering education]. 2013, no. 1(34), pp. 17–20.
- [14] Chudotvorova E.O., Kozliakov V.V. Issledovanie kinetiki polucheniia vodoroda pri vzaimodeistvii aliuminiia i ego splavov s vodnymi rastvorami shchelochi [Study of kinetics of hydrogen production in the interaction of aluminum and its alloys with aqueous alkali]. *27 Mezhdunarodnaia innovatsionno-orientirovannaia konferentsiia molodykh uchenykh i studentov MIKMUS-2015. Mater. konf.* [27 International Innovation Conference of Young Scientists and Students IICYSS-2015]. Moscow, 2–4 December 2015, Moscow, IMASH RAN publ., 2015, p. 114.
- [15] Bestuzhev P.I., Chudotvorova E.O., Zakharova A.A. Problemy bezopasnosti polucheniia vodoroda v elektrokhimicheskikh metodakh [Safety issues of hydrogen in the electrochemical methods]. *Innovatsionnoe razvitie legkoi i tekstil'noi promyshlennosti. Sb. mater. Vseross. nauch. studencheskoi konf.* [A collection of the all-Russian scientific student conference]. Pt. 2, Moscow, 4–6 April 2017, Moscow, RGU im. A.N. Kosygina publ., 2017, pp. 76–79.

Статья поступила в редакцию 10.07.2017

Информация об авторах

ЧУДОТВОРОВА Елизавета Олеговна (Москва) — инженер-конструктор. АО «НПО «ЛЭМЗ» (127411, Москва, Российская Федерация, Дмитровское шоссе, д. 110, e-mail: e.chudotvorova@yandex.ru).

ПУГАЧУК Александр Сергеевич (Москва) — кандидат технических наук, младший научный сотрудник ОИВТ РАН, ассистент кафедры «Вакуумная и компрессорная техника». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: pugachukalexandr@mail.ru).

Information about the authors

CHUDOTVOROVA Elizaveta Olegovna (Moscow) — Design Engineer. Research and Production Corporation — Lianozovo Electromechanical Plant AO NPO LEMZ (127411, Moscow, Russian Federation, Dmitrovskoe shosse, Bldg. 110, e-mail: e.chudotvorova@yandex.ru).

PUGACHUK Aleksandr Sergeevich (Moscow) — Candidate of Science (Eng.), Junior Researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences; Teaching Assistant, Department of Vacuum and Compressor Equipment. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: pugachukalexandr@mail.ru).