



## ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ТРАДИЦИОННЫМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ.

*Баратова Гулноза Ташмухамедовна*

*Преподаватель кафедры «Энергетики и прикладных наук» Ташкентский  
международный университет Кимё*

*Author email:*

[gulnozatq@gmail.com](mailto:gulnozatq@gmail.com)

### Аннотация

Изобретение относится к технологии получения водорода в результате химической реакции компонентов гидр реагирующей композиции, более конкретно к способу активации алюминия для получения водорода, и может найти применение при создании водородных картриджей для малогабаритных источников питания на топливных элементах. Способ активации алюминия для получения водорода включает приготовление смеси компонентов индия, олова и галлия, предпочтительно, в соотношении 20:20:60 мас.%, нагревание смеси до получения эвтектического сплава, который затем смешивают при нормальных условиях в инертной атмосфере с порошкообразными алюминием и абразивным веществом дисперсностью 0,5-1,5 мм, преимущественно, из группы хлорид натрия или оксид алюминия, после чего смесь подвергают механохимической обработке в инертной атмосфере при температуре 20-80°C в течение 5-20 мин. Изобретение позволяет увеличить полноту реакции окисления активированного алюминия при пониженном содержании галлия и индия в гидр реагирующей композиции, повысить скорость генерирования водорода и обеспечить возможность ее регулирования, а также повысить рентабельность технологии активации алюминия.

## Abstract

The invention pertains to the technology of hydrogen production through a chemical reaction of components in a hydro-reactive composition, more specifically, to a method for activating aluminum to obtain hydrogen. It may find application in the creation of hydrogen cartridges for compact fuel cell power sources. The method of aluminum activation for hydrogen production involves preparing a mixture of indium, tin, and gallium components, preferably in a mass ratio of 20:20:60%. The mixture is heated to obtain a eutectic alloy, which is then mixed under normal conditions in an inert atmosphere with powdered aluminum and an abrasive substance with a particle size of 0.5-1.5 mm, preferably from the group of sodium chloride or aluminum oxide. Subsequently, the mixture undergoes mechanochemical treatment in an inert atmosphere at a temperature of 20-80°C for 5-20 minutes. The invention enables an increase in the completeness of the oxidation reaction of activated aluminum at a reduced content of gallium and indium in the hydro-reactive composition, enhances the rate of hydrogen generation, provides the ability to regulate the reaction, and increases the cost-effectiveness of the aluminum activation technology.

**Ключевые слова:** *водород / алюминий / вода / гидролиз / оксид алюминия / натриевое жидкое стекло / кристаллогидраты метасиликата натрия.*

**Key words:** *hydrogen; hydrogen / aluminum / water // hydrolysis / aluminum oxide / sodium silicate solute / crystalline sodium metasilicate.*

## Введение

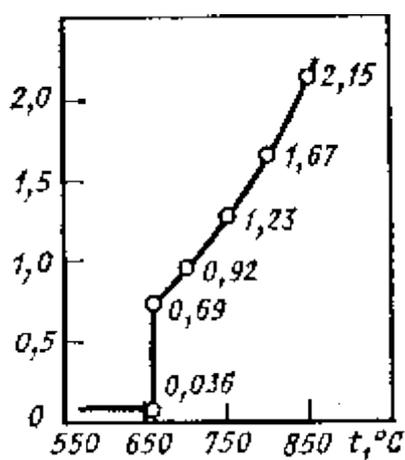
На протяжении нескольких десятилетий учёные энергетики занимаются исследованием водородной энергетики – глобальной энергетической системы, основным энергоносителем в которой является водород. Особую актуальность эти исследования приобретают в настоящее время в связи с обострившимися проблемами с выбросами парниковых газов и ожидаемым дефицитом углеводородного топлива. Наряду с несомненными достоинствами, основным из которых является экологическая чистота продуктов сгорания, водород как энергоноситель имеет и существенные недостатки. Главные из них – дороговизна транспортировки и хранения. В связи с этим несомненный научный интерес имеет поиск других возможных энергоносителей, обладающих достоинствами водорода, но лишённых его недостатков. Одним из таких энергоносителей является алюминий. Продукт его окисления – твёрдое, нетоксичное вещество  $Al_2O_3$ . Алюминий имеет высокую теплотворную способность, легко и с малыми затратами хранится и транспортируется. Причём при его хранении и транспортировке не возникает таких опасностей (пожаров и взрывов), как при хранении и транспортировке водорода. В общем виде технология использования алюминия как энергоносителя включает следующие стадии:

- а) производство алюминия с использованием «первичной» электроэнергии;
- б) транспортировка алюминия в район конечного потребления;
- в) складирование алюминия (для обеспечения неравномерного в годовом разрезе графика электрической нагрузки при равномерном производстве алюминия и его равномерном транспорте);
- г) производство «вторичной» электроэнергии из алюминия;

Настоящая работа посвящена технико-экономическим исследованиям энергетических установок по получению электроэнергии на базе

алюминиевого топлива как наименее изученному элементу указанной системы.

**Водород** в отличие от других газов обладает способностью растворяться в **алюминии** и при некоторых условиях образовывать поры в металле швов. Данные об изменении растворимости водорода в алюминии при различной температуре и давлении находящегося с ним в равновесии молекулярного водорода ( $p_{H_2} = 100$  кПа)



В реальных условиях сварки парциальное давление молекулярного водорода в газовой фазе дуги ничтожно мало. Поэтому основным источником водорода, растворяющегося в сварочной ванне, служит реакция непосредственного взаимодействия влаги с металлом

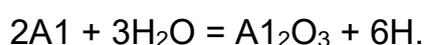


Рис. 1. Изменение растворимости водорода в алюминии в зависимости от температуры при  $p_{H_2} = 100$  кПа

В результате протекания этой реакции концентрация атомарного водорода в поверхностном слое атмосферы, контактирующей с металлом, достигает больших величин и может соответствовать огромным значениям давления молекулярного водорода, находящегося в равновесии с металлом. В связи с этим при непосредственном взаимодействии влаги и паров воды с металлом концентрация растворенного в нем водорода может достигать больших значений.

Растворенный в жидком металле водород в связи с понижением растворимости стремится выделиться из него при охлаждении.

Пузырьки выделяющегося водорода, не успевая всплыть из ванны, остаются в металле шва, образуя поры. Для возникновения и существования пузырька в жидком металле необходимо, чтобы давление заключенного в нем водорода было больше внешнего давления, оказываемого на пузырек, или равно ему.

Если пренебречь влиянием металл статического давления в связи с малой глубиной сварочной ванны и рассматривать процесс сварки при нормальном внешнем давлении, равном 100 кПа, то для существования пузырька в жидком металле сварочной ванны должно выполняться следующее условие:

$$p_{H_2} \geq 100 + 2\sigma/r,$$

где  $p_{H_2}$ , — давление молекулярного водорода в пузырьке;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе газ—металл,  $r$  — радиус пузырька.

Между концентрацией растворенного в металле водорода и давлением молекулярного водорода, находящегося с ним в равновесии при температуре  $t$ , имеется определенная зависимость

$$[H]_p = k \exp [-\Delta H/R (t + 273)] \sqrt{p_{H_2}}$$

где  $[H]_p$  — концентрация растворенного в металле водорода;  $p_{H_2}$  — давление молекулярного водорода;  $k$  — коэффициент растворимости;  $\Delta H$  — теплота растворения.

Для одинаковой температуры, но различных давлений водорода справедливо равенство

где  $[H]_0$  — концентрация растворенного в металле водорода при температуре  $t$  °С и  $p_{0H_2}$ .

После сокращения получаем

$$[H]_p/[H]_0 = \sqrt{p_{H_2}/p_{0H_2}}$$

Если принять  $p_{0H_2}$  равным атмосферному давлению, т. е.  $p_{0H_2}$  — 100 кПа, то получим после преобразования

$$([H]_p/[H]_0)^2 = p_{H_2}/100.$$

Заменяя в выражении (9.1)  $p_{H_2}$  величиной  $100 ([H]_p/[H]_0)^2$ , характеризующей насыщение раствора в отношении растворимости при температуре  $t$  °С и  $p_{H_2} = 100$  кПа, получим

$$([H]_p/[H]_0)^2 \geq 1 + 2\sigma/100r \quad (9.2)$$

Из выражения (9.2) следует, что возникновение пузырьков выделяющегося газа в идеально чистом металле (гомогенное зарождение пузырьков) затруднено и возможно лишь при очень большом насыщении жидкого металла, поскольку при  $r \rightarrow 0$   $([H]_p/[H]_0)^2 \rightarrow \infty$

При наличии в жидком металле границ раздела, образованных нерастворимыми взвесями, уравнение (9.2) принимает вид

$$([H]_p/[H]_0)^2 \geq 1 + 2\sigma f(\theta)/100r, \quad (9.3)$$

где  $\theta$  — краевой угол смачивания жидким металлом поверхности твердых частиц;

$$f(\theta) = [(2 + 2 \cos \theta + \sin^2 \theta \cos \theta)/4]^{1/3} \quad (9.4)$$

Из выражения (9.4) следует, что при  $\theta \rightarrow 180^\circ$   $f(\theta) \rightarrow 0$ . Иначе говоря, при наличии в жидком металле взвесей, не смачиваемых расплавом, зарождение пузырьков становится возможным при небольшой величине насыщения, т.е. при  $([H]_p/[H]_0)^2 \geq 1$ .

В промышленных алюминиевых сплавах всегда присутствуют частицы оксидов, образующих нерастворимые не смачиваемые взвеси. Поэтому возникновение пузырьков выделяющегося водорода в условиях сварки алюминия при нормальном внешнем давлении ( $p_{вн} = 100$  кПа) становится возможным при  $[H]_p \rightarrow [H]_0$ .

В процессе кристаллизации металла вероятно перераспределение водорода между закристаллизовавшимся металлом и жидким. Такое перераспределение должно способствовать постепенному увеличению

концентрации водорода  $[H]_p$  в незакристаллизовавшейся части ванны и возникновению пузырьков в момент, когда  $[H]_p$  станет больше  $[H]_0$ . Поэтому исходная концентрация водорода, растворенного в металле, при которой возникают пузырьки, может существенно изменяться в зависимости от условий кристаллизации и массы кристаллизующегося металла.

Использование алюминия для получения порово-дородной смеси, позволяет радикально решить сформулированные выше проблемы. Как и водород, алюминий производится из природного сырья, причем основные затраты при его производстве связаны с расходом электроэнергии. При производстве алюминия на стоимость электроэнергии приходится 75—85% общих затрат. Алюмоводородные накопители энергии Алюминий по своему энергетическому потенциалу очень близок к водороду, считающемуся сегодня перспективным топливом [9]. При этом алюминий лишён недостатков, свойственных водороду (чрезвычайно малая плотность газа и взрывоопасность). Когда речь идёт о хранении и транспортировке водорода, возникает масса вопросов, связанных с безопасностью. Также до сих пор не существует простого и недорогого способа производства водорода в массовых количествах из возобновляемых ресурсов.

Алюминий же по распространённости в природе стоит на первом месте среди металлов и на третьем, после кислорода и кремния, среди химических элементов. В обычных условиях алюминий химически инертен. Причём продукты его окисления можно вторично использовать для восстановления металла, поэтому нет необходимости значительно расширять добычу алюмосодержащих ископаемых.

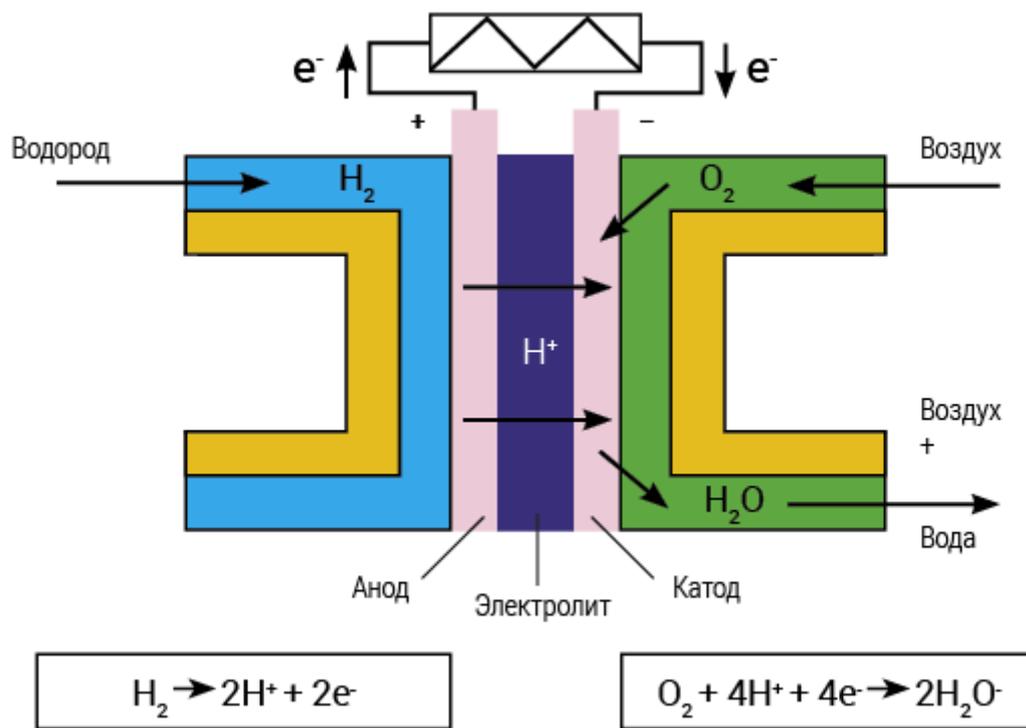


Рис. 2. Принцип действия топливного элемента  
(превращения химической энергии водорода в электроэнергию)

Перспективным топливом будущего, в том числе и для использования в ТЭ, является водород. Водород, как и алюминий, может быть доставлен к месту потребления и преобразован в полезную электрическую и тепловую энергию.

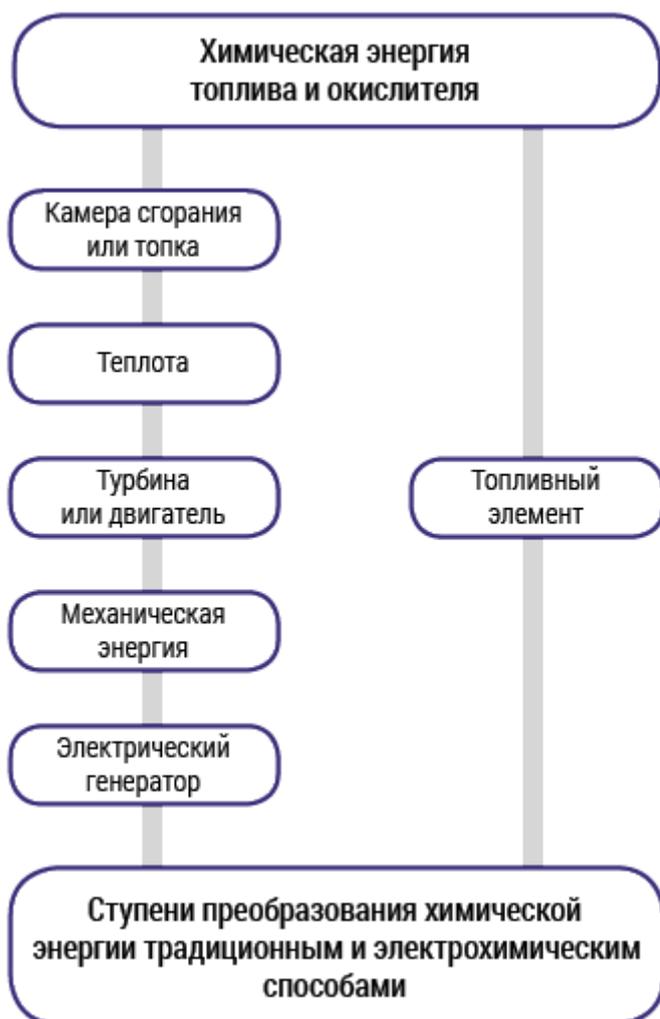


Рис. 3. Ступени преобразования химической энергии традиционным и электрохимическим способами

Водород может быть получен прямым электролизом воды электрическим током. Так может решаться проблема хранения электроэнергии. Такая схема хранения может быть использована для регулирования работы электростанций как традиционного типа, так и на основе ВИЭ, в силу более высокой маневренности электролизера воды по сравнению с электролизером алюминия, который требует буферного накопителя из-за высокой чувствительности к изменению режимов работы. Однако на пути транспортировки баллонного водорода стоят серьезные ограничения, связанные с пожарами и взрывоопасностью таких перевозок. Существует вариант с криогенным хранением водорода, но он также является не вполне безопасным и сопряжен с затратами на сжижение газа и последующими потерями при транспортировке за счет испарения. Достаточно широко

распространен способ хранения водорода в гидридах интерметаллических и металлгидридных соединений, однако его существенным недостатком являются низкая емкость по водороду таких соединений (1–3 %), высокая стоимость и малое количество циклов гидрирования--дегидрирования.

Реакция получения алюминия:

Реакция окисления алюминия в воде:

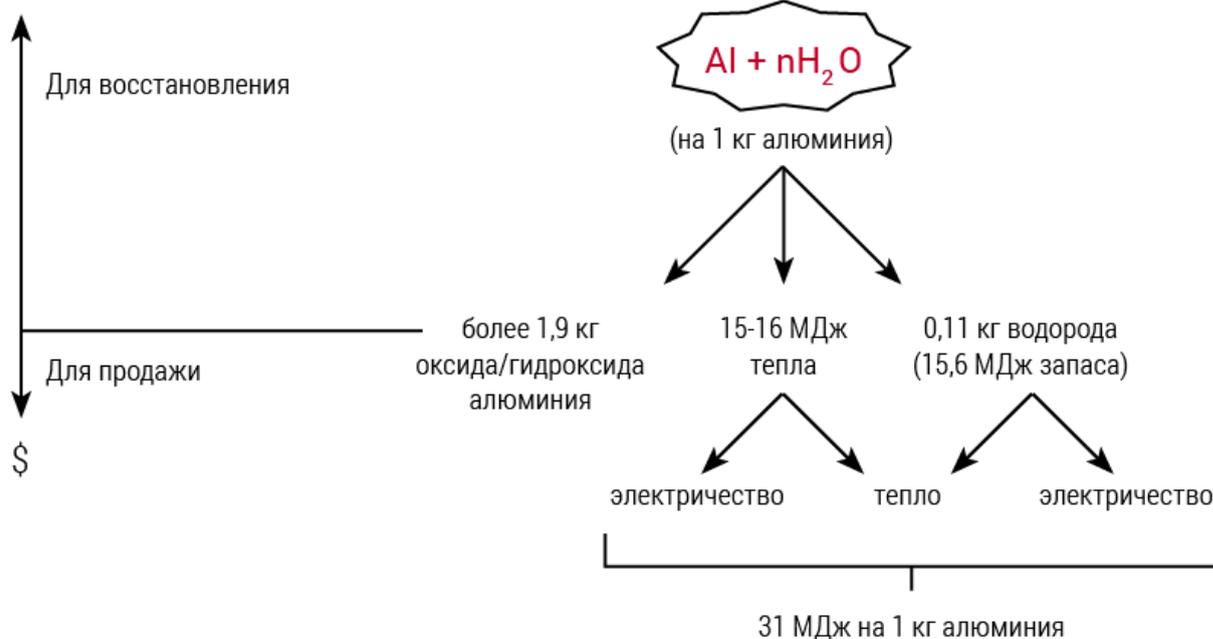


Рис. 4. Процессы окисления алюминия

Традиционный вариант использования дизельного топлива помимо чисто экологических имеет и «энергетический» недостаток – плотность запасенной энергии меньше, чем у алюминия. Кроме того, алюминий в отличие от водорода и дизельного топлива более удобен при транспортировке (не огнеопасен, не текуч, не испаряется). Разрабатываемые технологии алюмоводородной энергетики могут быть применены как в «водородной экономике» будущего в качестве эффективного и безопасного способа транспортировки водорода и запасаемой энергии, так и в качестве дополнения существующих энергосистем в регионах, где отсутствуют централизованная газовая сеть или местные виды топлива. Применение алюминия для генерации водорода и энергии позволяет снизить нагрузку на окружающую среду. Срок окупаемости системы на основе водородных и алюмоводородных накопителей энергии составляет 4–6 лет за

счет локализации возмущающих воздействий активных и реактивных мощностей нагрузок, стабильного качества электроэнергии, экономии топлива на генерирующих станциях, увеличения времени безотказной работы генерирующего оборудования и оборудования потребителей энергии.

## Список литературы

Литература:

1. Данилевский Л.Н. Принципы проектирования и инженерное оборудование энергоэффективных жилых зданий / Л.Н. Данилевский. Минск, 2011. 375 с.
2. Черкашин А., Данилевский Л. Система утилизации тепла сточных вод в жилых зданиях // Архитектура и строительство. 2011. №1 (219).
3. Shukla A.K., Suresh P., Berchmans S. And Rajendran A. Biological fuel cells and their applications. // Current Science. 2004, V. 87, N. 4.
4. Santoro C., Arbizzani C., Erable B., Ieropoulos I. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review // Journal of Power Sources. 2017. V. 356, pp. 225-244.
5. Rahimnejad M., Adhami A., Darvari S., Zirepour A., Oh S.E. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review// Alexandria Engineering Journal. 2015..
6. Min B., Logan B.E. Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. // Environ. Sci. Technol. 2004, V. 11. Абрамов С.М. Микробная конверсия целлюлозосодержащих отходов в электроэнергию с помощью гидрогеназного электрода, интегрированного в среду ферментации. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. биол. наук.

## Список использованных источников

1. Шумков Д. Е., Климова В. А., Ташлыков О. Л. Задача повышения надежности расхолаживания шахты-хранилища отработавших тепловыделяющих сборок // Перспективные энергетические технологии. Экология, экономика, безопасность и подготовка кадров – 2016 : материалы научно-практической конференции (Екатеринбург, 11 октября 2016 г.). – Екатеринбург : УрФУ, 2016. С. 42–44.
2. Школьников, Е. И. Что такое алюмоэнергетика / Е. И. Школьников // Экология и жизнь. 2010. № 7 (104). С. 57–63.
3. John Petrovic, George Thomas. Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen. Washington, DC : U.S. Department of Energy, 2008. 26 р. [Электронный ресурс]. URL: [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/aluminium\\_water\\_hydrogen.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/aluminium_water_hydrogen.pdf) (дата обращения 20.11.2017)
4. Kandasamy J. Effects of Aluminum Particle Size, Galinstan Content and Reaction Temperature on Hydrogen Generation Rate Using Activated Aluminum and Water / J. Kandasamy, C. Christian, G. Iskender // Energy and Power Engineering. 2015. № 7. P. 426–432.  
[Электронный ресурс] <https://h21.green/about/>  
[Электронный ресурс] <https://h2.live/h2mobility/>