

УДК: 620.93:621.35:622.92

Р.А. БИЛОНЕНКО*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского "ХАИ", Украина***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА
ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА**

В работе показаны перспективы использования алюминия в качестве расходного электрода в химическом источнике тока для генерирования водорода. Использование водорода как энергоносителя и энергоаккумулирующего вещества есть одним из важнейших направлений водородной энергетики. Данный вопрос рассматривается в два этапа. Первый – использование алюминиевого электрода как промежуточного энергоносителя для генерирования водорода, электрического тока и тепла. Второй – аккумулярование водорода с последующим использованием в топливном элементе водородно-кислородного типа. Данные результаты позволяют рассчитать оптимальные характеристики ХИТ и способы накопления водорода.

Ключевые слова: водородная энергетика, алюминий, водород, химический источник тока.

Введение

Технологии производства водорода достаточно хорошо освоены и имеют практически неограниченную сырьевую базу. Однако низкая плотность газообразного водорода, низкая температура его сжижения, а также высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов, выдвигают на первый план проблемы разработки эффективных и безопасных систем хранения водорода. Именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики в настоящее время [1].

По энергетическому потенциалу в относительной близости к водороду находится другой химический элемент, широко распространённый в природе, – алюминий, производство которого весьма масштабно во всём мире.

Алюминий может быть использован в качестве энергоносителя в химическом источнике тока (ХИТ), в котором процесс генерирования электричества связан с расходом электрода, находящегося в жидком электролите (NaCl, KOH, NaOH). Перезарядка осуществляется путем замены электрода. В ходе реакции выделяется водород и тепловая энергия, которую также можно использовать для производства электроэнергии, в частности с помощью тепловых машин традиционного типа. Водород, как побочный продукт работы ХИТ, можно накапливать в баллонах для использования в топливном элементе водородно-кислородного типа после расхода алюминиевого электрода. Продукты электрохимического окисления (гидроокись и окись алюминия) легко включаются в цикл Байера, широко используемый в

промышленности при производстве этого металла [2].

1. Теоретический анализ

Взаимодействие активированного алюминия с водой для генерирования H₂. По результатам работы [3] производства водорода в автономных условиях получило широкое распространение в системе гидрометеослужбы. Основной способ получения водорода – реакция сплавов с водным раствором щелочи (KOH, NaOH).

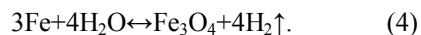
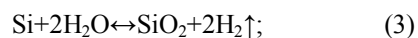
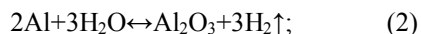
Реакция алюминия с водой описывается уравнением (1):



Известно, что при температуре 363 К энергия Гиббса $\Delta G = -927,2$ кДж, а константа равновесия $K = 2,66 \times 10^{133}$. Полнота реакции, рассчитанная по константе равновесия, практически близка к единице. При адиабатическом процессе в зоне реакции температура возрастает до 2880 К, тогда как пятикратный избыток воды относительно стехиометрического объёма понижает температуру до 760 К. При средних температурах чистый алюминий покрыт плотной оксидной плёнкой и практически не взаимодействует с водой. В то же время ряд сплавов с алюминием в тех же условиях проявляют исключительно высокую активность. Так, например, скорость вытеснения водорода из воды сплавом АГ505И5 (масс. %: Al – 85, Ga – 5, Sn – 5, In – 5), более чем на два порядка превышает скорость вытеснения алюмокерамическими сплавами.

Термодинамика образования водорода в реакциях Al, Si и Fe с водой. Реакции взаимодействия

алюминия, кремния и железа с водой и водяным паром в процессе получения водорода описаны уравнениями (1) – (4).



В термодинамических исследованиях, описанных в работе [3], расширен круг анализируемых реакций для алюминия и кремния и введено в рассмотрение реакция с железом.

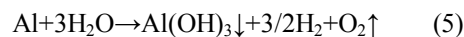
Показано, что с понижением температуры вероятность реакции возрастает. В интервале температур 200 ... 600 К реакции алюминия и кремния с водой и при 300 ... 1000 К с водяным паром идут до конца. Железо с водой в интервале температур 300 ... 600 К реагирует из 100 %-ной полнотой реакции, а при взаимодействии железа с водяным паром в интервале 300 ... 1000 К и повышении давления до 15 МПа практически не влияет на выход водорода.

Получения H_2 путём гидролиза лёгких металлов. Метод получения H_2 путём гидролиза с использованием лёгких металлов (Mg, Al и др.) известен около ста лет [4]. В этом методе могут участвовать как чистая вода, так и водные растворы сильных электролитов, в частности щёлочи.

Использование реакции гидролиза в ЭХГ кислородно-водородного типа связано с особыми техническими проблемами, основной из которых является большой тепловой эффект этих реакций. Сравнительно невысокий уровень температур, при которых происходит реакция гидролиза (несколько сотен градусов), препятствует преобразованию выделяющейся теплоты на электроэнергию. В результате большая часть химической энергии исходных реагентов остается недоступной, а тепло приходится выбрасывать в окружающую среду. Это понижает общий КПД преобразования химической энергии реагентов в электрическую, а способы, которые используют для контроля над ходом реакции, требуют для своей работы некоторых энергетических потерь, что понижает эффективность энергоустановки такого типа.

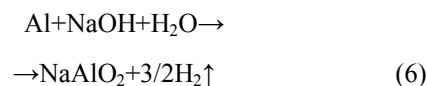
Для гидролиза подходят практически все металлы первых четырех групп периодической системы, но на практике используют наиболее дешевые и распространенные из них, в частности – алюминий.

Алюминий способен расщеплять воду как самостоятельно, так и с помощью щёлочей, которые растворяют его защитную плёнку. В первом случае гидролиз проходит при достаточно высокой температуре, и в результате получается нерастворимая гидроокись алюминия (5):



Кроме того, реакция алюминия с водяной паром начинается при температуре ~ 773 К, что сопровождается существенными энергетическими потерями.

Приемлемым есть гидролиз алюминия в водном растворе щёлочи, уравнение (6).



Поскольку щёлочь растворяет оксидную плёнку на поверхности алюминия, исчезает необходимость разогревать реагенты до высокой температуры – бурное выделение водорода осуществляется при температуре, не превышающей 373 К. В этом случае высвобождается весь водород, содержащийся в исходных реагентах (NaOH и H_2O), а образованный алюминат натрия остаётся растворимым в отработанном слабощёлочном растворе. Всё это делает целесообразным и технологически оправданным использование именно этой реакции для генерирования водорода, предназначенного для энергоустановок с электрохимическим генератором.

В обеих данных реакциях выделяется большое количество теплоты. В стационарных условиях тепло утилизируется в системах теплоснабжения, например для отопления помещений. В транспортирующихся энергоустановках (ЭУ) с ЭХГ определяющим фактором есть количество получаемого водорода, а теплота практически не утилизируется.

Характерной особенностью гидролиза алюминия в водном растворе едкого натрия есть, как упоминалось выше, возможность получения жидких продуктов реакции, что есть раствором жидкого алюмината натрия в слабощёлочном водном растворе. Как показали лабораторные испытания, проведенные при давлении 0,1 и 1,2 МПа, температура кипения такого отработанного раствора с точностью до нескольких процентов совпадает с температурой кипения начального 30 %-ного раствора NaOH и приблизительно на 20 К превышает температуру кипения чистой воды при том же давлении. В табл. 1 приведены экспериментальные значения температуры кипения реагирующих веществ. Приведена также оценка значений температуры кипения при давлении 2 и 3 МПа, рассчитанных исходя из этих данных и справочных данных по температуре кипения воды при высоком давлении [5].

Если водород для ЭХГ получают гидролизом, то одним из основных агрегатов ЭУ есть генератор водорода, что представляет собой химический реактор с собственными системами обслуживания.

Таблица 1

Температура кипения веществ, участвующих в реакции гидролиза алюминия в водном растворе

Реагент	Давление			
	0,1 МПа	1,2 МПа	2 МПа	3 МПа
	Эксперимент		Прогноз	
Вода	373 К	463 К	483 К	506 К
Начальный 30 %-ный раствор NaOH	~388 К	483...493 К	503...513 К	523...533 К
Отработанный раствор NaAlO ₂	388...391 К	~493 К	~513 К	~533 К

В число последних входит обычно и система охлаждения, что позволяет контролировать ход реакции гидролиза и, соответственно, продуктивность генератора относительно водорода. Избыточное тепло, отдаваемое генератором водорода, обычно сбрасывается в окружающую среду, а на это тратится определённое количество энергии. Таким образом, значительная часть химической энергии исходных реагентов не только тратится бесполезно, но и требует для своей утилизации дополнительного расхода энергии, получаемой за счёт генерированного водорода.

Тем временем тепловой эффект реакции гидролиза можно использовать на ЭУ и не тратить вырабатываемую энергию на охлаждения генератора водорода. Для этого генератор должен быть "адиабатическим", т.е. не иметь системы охлаждения. Дополнительно его можно теплоизолировать. Удельная энергия газа, выходящего с адиабатического генератора водорода (АГВ), будет существенно выше.

На практике в АГВ вместе с водородом выходит также большое количество водяной пары, которая главным образом и "выносит" тепловую энергию, т.е. АГВ, по сути, становится генератором пароводородной смеси. Температура смеси равна температуре водного раствора, кипящего внутри АГВ. При этом с кипением раствора осуществляется химическая реакция, в ходе которой образуется водород, теплота реакции поддерживает кипение раствора, поскольку генератор водорода есть "адиабатическим". Температура в АГВ стабилизируется на уровне температуры кипения водного раствора при рабочем давлении АГВ (см. таб. 1).

2. Методика эксперимента

Исследовались характеристики электрохимических генераторов (ЭХГ) с твёрдым топливом, в которых анод (Al, Zn) выступает топливом, а катод (Cu, Fe) есть окислителем. Химический источник тока с твёрдым топливом работает с использованием энтальпии химических реакций в элементах Роберта Гейра [6] и подразумевает освобождение носителей заряда: электронов и ионов, их разделение с использованием химических окислительно-восстано-

вительных реакций, когда осуществляется окисление анода и восстановление катода. Химическая окислительно-восстановительная реакция осуществляется в процессе обмена электронами на поверхности электродов, связанных между собой электропроводящей средой – электролитом (кислотным, щелочным и т.п.) [7].

Для изготовления экспериментальных образцов использовались следующие материалы: лента алюминиевая А5м×0,6×250; лента медная ЛММ 0,3×25; лист оцинкованный толщиной 0,45 мм марки ст.08ПК, двусторонний стеклотекстолит толщиной 0,45 мм марки СФ-2-35; железо трансформаторное толщиной 0,5 мм.

Технология изготовления ХИТ – две ленты: алюминиевая и медная (на последнюю предварительно намотана по всей длине леска толщиной 0,6-0,8 мм с шагом витка 4-6 мм, она служит межэлектродным зазором), свертываются в рулон, в результате получается элемент типа элемента Вольта [7]. Электрохимический генератор можно изготовить и другим способом: набор чередующихся пластин (медь-алюминий или железо-цинк) разделенных диэлектрической прокладкой и соединенных параллельно.

В работе использовались два способа работы ХИТ. Первый – ячейка с электродами опускалась в электролит и, после некоторого времени активации, фиксировалось напряжение и ток на ЭХГ. Второй – применение циркуляции электролита в ячейке, что позволяет отводить продукты реакции с межэлектродного пространства ХИТ.

Фото цилиндрического элементарного источника и набор плоских пластин изображены на рис. 1.

Поскольку ХИТ работает от нескольких минут до десятков часов, а фиксировать напряжения в первые минуты работы необходимо через каждые 10-30 с, в работе использовался аналого-цифровой преобразователь на базе 10 разрядного АЦП TLC1549IP [8], с разработкой программного обеспечения и последующим подключением к персональному компьютеру. Точность измерения напряжения 5 мВ, максимальное измеряемое напряжение 5 В [9]. Функциональная схема и фото экспериментальной установки показаны на рис. 2.

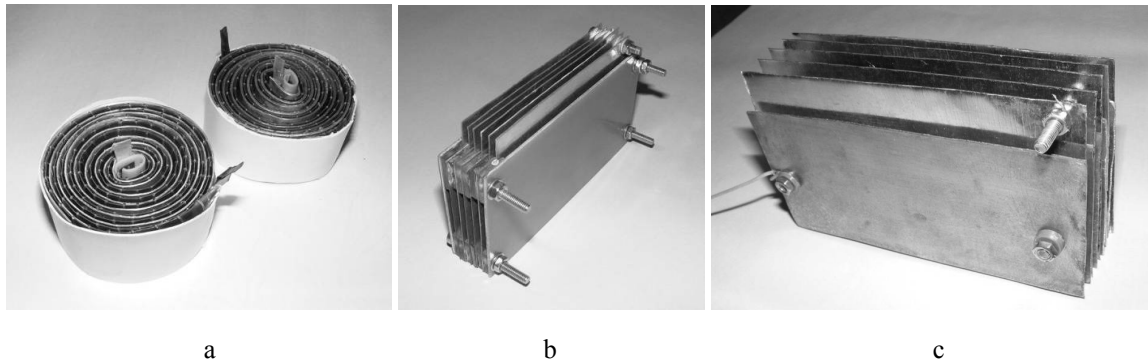


Рис. 1. Элементарный химический источник тока с расходуемым электродом:
 а – спиральная навивка рулона (Al+Cu); б, с – набор плоских параллельно соединенных пластин (Al+Cu), (Zn+Fe)

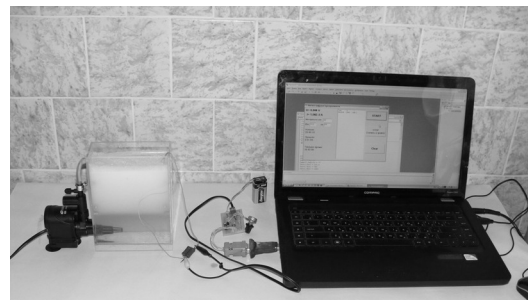
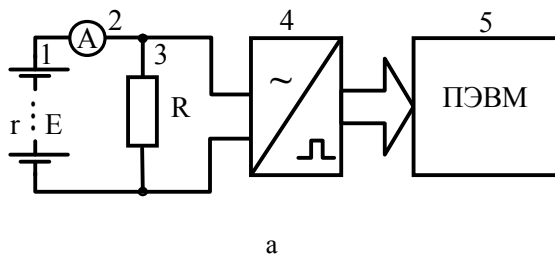
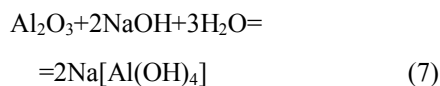


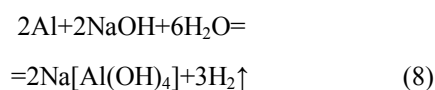
Рис. 2. Схема (а) и фото (б) экспериментальной установки:
 1 – электрохимический генератор; 2 – амперметр; 3 – нагрузка R;
 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – персональный компьютер (ПЭВМ);
 r – внутреннее сопротивление ХИТ; E – электродвижущая сила (ЭДС)

3. Обсуждения и результаты

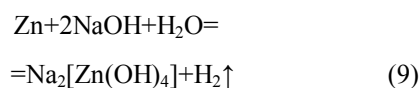
На поверхности алюминия имеется тонкая пленка оксида алюминия (Al₂O₃), что делает алюминий стойким к коррозии на воздухе. При действии на алюминий водных растворов щёлочи (KOH, NaOH) слой оксида растворяется с образованием алюмината [10], уравнение (7).



Суммарное уравнение реакции алюминия в водном растворе щёлочи (8).



Растворение металлического цинка в щёлочном растворе (KOH, NaOH) сопровождается образованием гидроксоцинката и выделением водорода, уравнение (9):



Энергия, вырабатываемая ХИТ, равняется изменённой свободной энергии Гиббса в химической реакции образования электрического тока с противоположным знаком, формула (10):

$$A = -\Delta Z, \quad (10)$$

где A – электрическая энергия, вырабатываемая источником тока, значение величины Z на 1 кг или 1 моль продуктов реакции приведены в справочной литературе для типичных токообразующих химических реакций.

Электродвижущая сила ХИТ связана с числом Фарадея формулой (11):

$$E = \frac{A}{Fn} = -\frac{\Delta Z}{Fn}, \quad (11)$$

где F=96487×10³ Кл/кмоль – постоянная Фарадея, n – количество электронов, образованных одной молекулой топлива на аноде[5].

Также, ЭДС химического элемента можно получить, сложив единичные электродные потенциалы (E°) по формуле (12).

$$E = E_2^\circ - E_1^\circ. \quad (12)$$

Для алюминия

$$E_1^{\circ} = -1,663 \text{ В},$$

меди

$$E_2^{\circ} = +0,337 \text{ В}.$$

ЭДС для пары Al+Cu рассчитана по формуле (13):

$$E = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = 0,337 + 1,663 = 2,000 \text{ В}. \quad (13)$$

Теоретический расчет ЭДС по формуле (13) не совпадает с результатами, полученными в опыте. Это объясняется тем, что наличие оксидной пленки повышает электродный потенциал алюминия. В щелочном растворе оксидная пленка разрушается и электродный потенциал понижается, что наблюдается на графике (рис. 4).

Электродные потенциалы для цинка:

$$E_1^{\circ} = -0,763 \text{ В},$$

железа:

$$E_2^{\circ} = -0,430 \text{ В}.$$

ЭДС для пары Zn+Fe рассчитана по формуле (14):

$$E = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = -0,430 + 0,763 = 0,333 \text{ В}. \quad (14)$$

В табл. 2 приведены характеристики работы ХИТ с расходуемым электродом.

По результатам экспериментов были построены вольтамперные кривые (рис. 3), и графики зависимости напряжения от времени. Химический источник тока с расходуемым алюминиевым электродом работал без циркуляции электролита до полного разрушения электрода примерно 2,5 часа (рис. 4). Реакция сопровождается большим выделением водорода и теплоты. Элемент с электродами Zn+Fe работал намного дольше (см. табл. 2, рис. 5), большого выделения водорода и теплоты на данном элементе не наблюдалось.

Таблица 2

Характеристики работы ХИТ с расходуемым электродом

Тип ХИТ	Площадь анода, м ²	Масса анода, г	Концентр. электрол., %	Скорость расхода анода, г/час	Внутреннее сопротивление ХИТ, Ом	Нагрузка, Ом	Ёмкость ХИТ, мА·ч	Время работы, ч
Спиральная навивка рулона (Al+Cu)	$4,6 \times 10^{-2}$	33	15	14,7	620	37,7	29 (при U=357 мВ)	~2,25
Набор плоских пластин (Al+Cu)	$7,2 \times 10^{-2}$	59	15	26,2	720	37,7	39 (при U=555 мВ)	~2,25
Набор плоских пластин (Zn+Fe)	$7,8 \times 10^{-2}$	7	40	0,081	735	37,8	1500 (при U=348 мВ)	~86

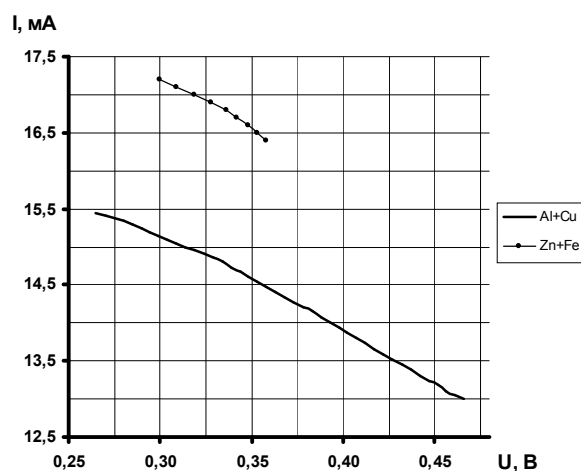


Рис. 3. Вольтамперные кривые ХИТ с расходуемым электродом

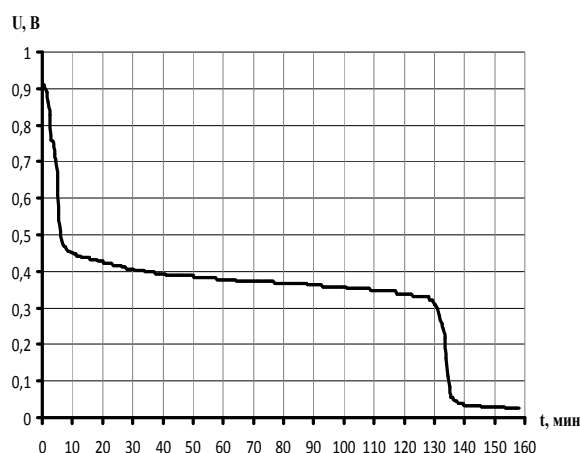


Рис. 4. Зависимость напряжения от времени (без циркуляции электролита (Al+Cu))

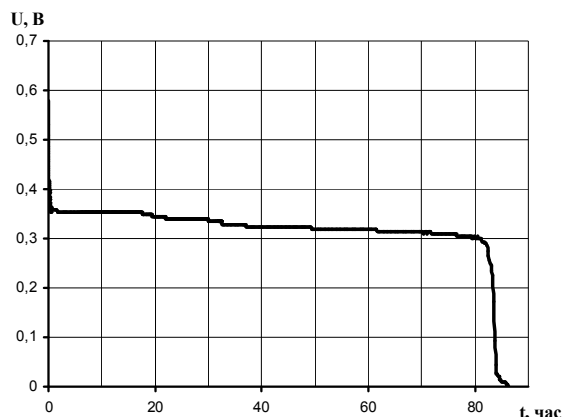


Рис. 5. Зависимость напряжения от времени (без циркуляции электролита (Zn+Fe))

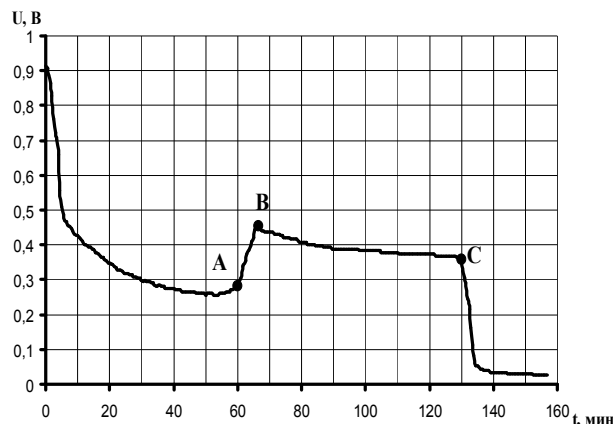


Рис. 6. Зависимость напряжения от времени (с циркуляцией электролита (Al+Cu))

Использование циркуляции электролита обусловлено накоплением продуктов реакции в межэлектродном пространстве и замыканием электродов ХИТ.

До точки А (рис. 6) происходит поляризация электрода и реакция оксидной плёнки на поверхности алюминия с водным раствором щёлочи. Далее, при наличии паро- и газовой выделении на алюминиевом электроде резко возрастает сопротивление току и, как следствие повышение напряжения на ячейке, что наблюдается на участке АВ (рис. 6). На участке ВС возрастают омические потери и напряжение стабилизируется до разрушения электрода.

В данных экспериментах установлено, что при окислении 30 г алюминия выше изложенным способом образуется примерно 40 л технического водорода и пара.

Выводы

На основании проведенного обзора литературных данных, а также экспериментальных данных, можно сделать вывод о перспективности использования алюминий в химическом источнике тока для генерирования водорода. Данные результаты позволяют рассчитать оптимальные характеристики для ХИТ и способы накопления водорода. В дальнейшем планируется использования водорода, как побочного продукта работы ХИТ, в топливном элементе водородно-кислородного типа.

Литература

1. Болбас, Н. Водород на транспорте / Н. Болбас [Электронный ресурс]. – Режим до-

ступы: <http://engine.aviaport.ru/issues/38/page34.html>. – 3.03.2013 г.

2. Шейндлин, А.Е. Алюмоводородная энергетика [Текст] / А.Е. Шейндлин, А.З. Жук // Вестник Российской Академии Наук. – 2010. – Т. 80, № 3. – С. 218–224.

3. Свойства жидкого и твердого водорода [Текст]: справ. / под. ред. Б.Н. Есельсона. – М.: Изд-во стандартов, 1969. – 139 с.

4. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение [Текст] / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова; под общ. ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

5. Кривцова, В.И. Неисчерпаемая энергия. Кн. 4. Ветроводородная энергетика [Текст] / В.И. Кривцова, А.М. Олейников, А.И. Яковлев. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2007. – 606 с.

6. Яковлев, А.И. От топливных элементов в космосе до мощных источников тепловой и электрической энергии на Земле [Текст] / А.И. Яковлев, Г.М. Федоренко // Новости энергетике. – 2001. – №12. – С. 57–63.

7. Яковлев, О.І. Створення паливних елементів і на їх основі електрохімічних генераторів [Текст] / О.І. Яковлев // Гідроенергетика України. – 2008. – № 4. – С. 28–35.

8. Гель, П. Как превратить персональный компьютер в измерительный комплекс [Текст]: пер. с фр. / П. Гель. – 2-е изд. – М.: ДМК Пресс, 2001. – 144 с.

9. TLC1549IP Datasheet (PDF) / Texas Instruments [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/28855/TI/TLC1549IP.html>. – 3.03.2013 г.

10. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]: уч. пособие. / Н.Л. Глинка. – 24-е изд. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.

Поступила в редакцию 05.04.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. кафедры 401 К.В. Безручко, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского "ХАИ", Харьков.

ВИКОРИСТАННЯ АЛЮМІНІЮ В ХІМІЧНОМУ ДЖЕРЕЛІ СТРУМУ ДЛЯ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ

Р.О. Білоненко

В роботі показано перспективи використання алюмінію в якості електроду, що витрачається в хімічному джерелі струму для генерування водню. Використання водню як енергоносія є одним із важливих напрямків водневої енергетики. Дане питання розглядається в два етапи. Перший – використання алюмінієвого електроду як проміжного енергоносія для генерування водню, електричного струму і тепла. Другий – накопичення водню з наступним використанням в паливному елементі воднево-кисневого типу. Дані результати дозволяють розрахувати оптимальні характеристики хімічного джерела струму і способи накопичення водню.

Ключові слова: воднева енергетика, алюміній, водень, хімічне джерело струму.

THE USE OF ALUMINUM IN CHEMICAL CURRENT SOURCE TO GENERATE HYDROGEN

R.O. Bilonenko

The paper presents perspective of aluminum as a consumable electrode in chemical current source to generate hydrogen. The use of hydrogen as an energy source is one of the most important areas of hydrogen energy. This issue is addressed in two steps. The first - the use of aluminum electrode as an intermediate energy source to generate hydrogen, electric current and heat. The second - the accumulation of hydrogen with subsequent use in a fuel cell hydrogen-oxygen type. These results allow us to calculate the optimal characteristics of chemical current source and methods of hydrogen storage.

Key words: hydrogen energy, aluminum, hydrogen, chemical current source.

Білоненко Роман Александрович – аспирант кафедры ракетно-космических двигателей и энергетических установок летательных аппаратов Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: bra15@mail.ru.