

УДК 661.961

**Оптимизация метода получения водорода реакцией амальгамированного алюминия
с водой**

А.С. Силкин

Студент, кафедра «Плазменные энергетические установки»

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

Научный руководитель: С.Ю. Богословский, к.х.н.,

доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Sliserin2008@yandex.ru

Введение

Почему среди различных топлив люди неизменно обращают своё внимание на водород? Во-первых, благодаря его уникальным экологическим свойствам. Сам водород не токсичен, при его сгорании образуется только чистая вода. Вторая причина – его высокая удельная теплотворная способность. Если сравнить водород с октаном, то при сгорании водорода до жидкой воды выделяется 286 кДж/моль теплоты, а для октана эта величина равна 5471 кДж/моль [1]. Пересчитав эти значения на грамм массы топлива, для водорода получим 143 кДж/г для октана – 48 кДж/г. Следовательно, энергопроизводительность водородного топлива примерно в 3 раза выше, чем бензинового.

Известны различные конструкции двигателей, работающих на водороде. Например, в [2] описан экспериментальный двигатель, работающий как водородный дизель. Подача газообразного водорода осуществляется непосредственно в цилиндр в конце процесса сжатия. Конструкция и принцип работы водородного инжектора изложены в [3]. Чтобы избежать заброса продуктов сгорания в систему подачи, на срезе сопла создаётся сверхкритический перепад давления и водород подаётся в систему под давлением

$3 \cdot 10^8$ Па. Для обеспечения самовоспламенения воздушно-водородной смеси в конце сжатия требуется повышенная в сравнении с обычным дизелем на дизельном топливе степень сжатия, равная $\epsilon = 16,75$ [2]. Таким образом, адаптация дизельного двигателя под водородное топливо возможна после конструкционных изменений.

Однако наряду с положительными сторонами у водорода в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания имеются и недостатки. Прежде всего, это его малая плотность. При обычных температурах не представляется возможным перевести водород в жидкое агрегатное состояние путем повышения давления в топливном баке. Отсюда большой требуемый объём бака и высокая опасность взрыва при аварии, ведь из-за высокой летучести водород способен испаряться даже через маленькие трещины.

Альтернативой хранения водорода в баллонах является его непосредственное получение путём химической реакции между различными твёрдыми или жидкими веществами, осуществляемой в специальном реакторе, предусмотренном в конструкции автомобиля. При этом важно уменьшить вес такого оборудования, использовать в нём экологически безопасные материалы, пользоваться проверенной технологией, выбрать компоненты подходящие для многократного использования после восстановления и пригодные для утилизации, если повторное использование экономически нецелесообразно или невозможно.

Получение водорода реакцией активированного алюминия с водой

Для получения водорода весьма перспективны методы, основанные на реакциях *p*-металлов и их сплавов с водой. Основное отличие методов заключается в способе удаления плотной защитной оксидной плёнки с поверхности металла с целью его активации. В 1889 г. Коэн и Ормонди открыли, что покрытие из амальгамированного алюминия может реагировать с водой с выделением водорода. Теоретически из одного грамма алюминия при реакции с водой может образоваться до 1,245 литра высокочистого водорода, что объясняет постоянный интерес к данному методу. Способ получения водорода путем взаимодействия воды с амальгамой алюминия или металла, выбранного из группы - бериллий, цирконий, марганец, титан, хром при повышенной температуре запатентован в США в 1970 году [4]. Способ, основанный на использовании алюминия с добавками галлия, индия, олова запатентован в СССР в 1976 году [5]. Однако активные поиски оптимального способа реализации метода продолжают по настоящее время. Например, в работе А.В. Илюхиной с коллегами исследуется реакция с водой активированного галлием и индием алюминия в зависимости от размера частиц и времени протекания процесса, а также влияние на выделение водорода состава сплава [6]. Работа

опубликована в 2012 году. В работе [7] (публикация 2007 года) исследуется реакция с чистой водой, а в [8] (2012 г) для генерации водорода используется алюминиево-графитовый композит. В работе [7] для активации поверхности алюминия используется алюминиево-висмутовый сплав. Реакция осуществлялась как с чистой водой, так и в присутствии хлоридов натрия или магния, также исследовалась реакция с водяным паром.

Наконец, в работе [9] (2011 г) используется специальная конструкция, в которой алюминиевый цилиндр контактирует с плёнкой амальгмированного цинка под слоем воды. В проведённых китайскими учёными исследованиях было установлено что при изменении температуры наибольшая скорость выделения водорода наблюдается при 338 К (65 °С), и составляет $17,3 \text{ см}^3/(\text{час} \cdot \text{см}^2)$. При использовании предложенного ими прибора с плёнкой амальгамы цинка удалось достигнуть объёмных показателей выделения водорода равных $43,5 \text{ см}^3/(\text{час} \cdot \text{см}^2)$, что в 3 раза больше чем в случае просто амальгмированного алюминия. Данные работы [7] также свидетельствуют о максимальной объёмной генерации водорода при температуре около 300 К, причём графики газовыделения сплавов с различным содержанием висмута свидетельствуют о слабом влиянии температуры на генерацию водорода в температурном интервале от 200 до 400 К. Видно, что для сплавов различного состава, как и для чистого алюминия, оптимальная температура находится вблизи 300 К, что позволяет легко реализовать процесс в автомобильном генераторе водорода, используя тепло отходящих газов двигателя.

Результаты и обсуждение

Для наших исследований мы выбрали чистый алюминий, так как перечисленные активизирующие добавки, такие как галлий, висмут и т.д., экологически небезопасны или просто токсичны. Кроме того, стоимость этих металлов значительно превосходит стоимость алюминия. Активирование поверхности выполнялось механохимическим способом, при этом целостность оксидной плёнки нарушалась под слоем разбавленного раствора нитрата двухвалентной ртути. Образующаяся амальга препятствовала возобновлению оксидной плёнки и обеспечивала постоянную генерацию водорода реакцией алюминия с водным раствором хлорида калия. Использование амальгмирования на первый взгляд представляется таким же экологически небезопасным, как и введение в сплав висмута. Но содержание висмута в сплаве должно составлять [7] не менее 10%, в то время как амальгмированию подвергается только поверхностный слой алюминия. Таким образом, в зависимости от толщины алюминиевого образца массовая доля ртути в изделии составляет от сотых до тысячных долей процента.

Для уточнения механизма генерации водорода был измерен потенциал амальгамированного стержня из чистого алюминия, погруженного в сантиметовый раствор хлорида калия. Измерение проводилось на усовершенствованном лабораторном ионометре И-100 УЛК «Химия» (рис. 1).



Рис. 1. Прибор в процессе измерения

Используемый при измерении каломельный электрод предварительно калибровался относительно водородного электрода. Среднее значение потенциала относительно водородного электрода для различных амальгамированных стержней составило $-1,67 \pm 0,01$ В, что практически совпадает с рассчитанным потенциалом чистого алюминия для данных условий. Это подтверждает представление о том, что участие атомов ртути в слое амальгамы сводится лишь к предотвращению образования на поверхности оксидной плёнки, а алюминий переходит в раствор в виде гидратированных катионов трёхвалентного алюминия. При этом первоначально образующийся аквакомплекс по мере повышения pH раствора подвергается последовательному внутрисферному замещению аквалигандов на гидроксогруппы. При достаточно длительном осуществлении процесса происходит значительное защелачивание раствора при котором становится возможным замещение трёх аквагрупп с образованием соединения упрощённо представляемого в виде гидроксида алюминия. Схема процесса на поверхности амальгамированного алюминия представлена на рис. 2.

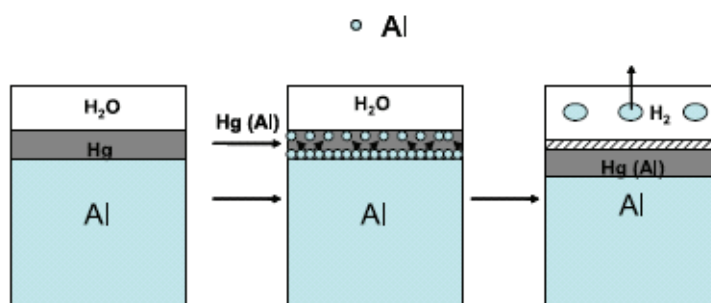


Рис. 2. Схема процесса на поверхности амальгированного алюминия

Важным условием обеспечения экологической безопасности метода является недопущение попадания соединений ртути в природную среду. Для этого предлагается изготавливать алюминиевые стержни полыми, и помещать внутрь них смесь комплексообразователя, активного в отношении катионов двухвалентной ртути и активатора, закреплённую на полимерной матрице. Активатор способствует вовлечению в реакцию металлической ртути. Таким образом, при израсходовании алюминия происходит связывание ртути, содержащейся в амальгаме, в комплексное соединение, которое фиксируется на полимерной матрице и в дальнейшем перерабатывается с целью извлечения ртути и её повторного использования.

Для эффективного осуществления процесса необходим большой избыток водного реагента. При этом условии удаётся избежать сильного защелачивания и предотвратить образование осадка. Осадок не только создаёт механические трудности, но и нежелателен из-за возможной сорбции на нём ртути и её соединений.

Выводы.

Проведённый анализ литературных источников и патентов показал, что одним из оптимальных способов получения водорода из алюминия является использование амальгированного алюминия. Оптимальный температурный диапазон проведения процесса находится вблизи 300 К.

Электрохимическими измерениями подтверждён механизм реакции амальгированного алюминия с водой, при котором атомы ртути не вносят существенного вклада в реакцию и роль амальгамы сводится лишь к предотвращению возобновления на поверхности оксидной пленки.

Для оптимального проведения процесса необходим большой избыток водного раствора хлорида с целью предотвращения образования твёрдого осадка.

Для обеспечения экологической безопасности необходимо избегать образования осадка, могущего привести к сорбции на нём ртути, а также предусмотреть специальную конструкцию алюминиевых элементов. В этой конструкции используется полимерная матрица с активатором и комплексообразователем, позволяющая при израсходовании алюминия надёжно связать ртуть для её последующей регенерации и повторного использования.

По нашему мнению, предложенная схема позволяет достичь максимальной объёмной генерации водорода при сведении к минимуму экологического ущерба природной среде.

Список литературы

1. Гуров А.А. и др. Химия. М.: изд-во МГТУ им. Н.Э Баумана, 2004.
2. Кавтарадзе Р.З. Теория поршневых двигателей. Специальные главы. М.:Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
3. Vogel Ch. Wasserstoff-Dieselmotor mit Direkteinspritzung, hoher Leistungsdichte und geringer Abgasemission. Teil 1: Konzept //VNZ. N 10. 1999. S 704-708
4. Патент США N 3540854, НКИ 23-282, 17.11.1970.
5. Авторское свидетельство СССР N 535364, МПК C 22 C 21/00, 22.06.1976
6. A.V. Ilyukhina, A.S. Ilyukhin, E.I. Shkolnikov Hydrogen generation from water by means of activated aluminum International jurnal of hydrogen energy 3 7 (2 0 1 2) 1 6 3 8 2e1 6 3 8 7
7. Mei-Qiang Fan, Fen Xu, Li-XianSun «Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water», International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2809 – 2815
8. Xia-Ni Huang, Chun-ju Lv, Yang Wang, Hang-Yan Shen, Da Chen, Yue-Xiang Huang «Hydrogen generation from hydrolysis of aluminium/graphite composites with a core-shell structure». International journal of hydrogen energy 3 7 (2 0 1 2) 7 4 5 7 e7 4 6 3.
9. Xia-ni Huang, Chun-ju Lv, Yue-xiang Huang, Shu Liu, Chao Wan, Da Chen «Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminium with water». International journal of hydrogen energy 3 6 (2 0 1 1) 1 5 1 1 9 e1 5 1 2 4.