



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

А. В. Берш,
Б. В. Клейменов,
Ю. А. Мазалов,
В. Е. Низовцев
(ГОСНИТИ РАСХН, НТЦ ЭПУ ОИВТ РАН)

В настоящее время ископаемые виды топлива составляют около 90% мирового потребления энерго-ресурсов, в том числе нефть ~ 40%, уголь ~ 27%, природный газ ~ 23%.

Таким образом, около 85–90% энергии мир получает, сжигая ископаемое топливо, и только ~ 10–15% — от нетрадиционных источников энергии (атомная, ветровая и приливная энергии, геотермальные воды). Получается, что основным источником энергии в мире до настоящего времени является горение углеводородных топлив.

Одной из важнейших задач современности является коренная экологическая реорганизация промышленности и энергетики. «Декарбонизация» современной энергетики неизбежна из-за экономических проблем (невосполнимое истощение запасов углеводородных горючих: угля, нефти и газа) и экологических последствий выбросов в атмосферу углекислого газа (парниковый эффект), оксидов азота и серы (кислотные дожди). Наиболее общий метод решения этих проблем состоит в широком использовании водорода — по сути, единственного экологически чистого энергоносителя, то есть в переходе к водородной энергетике. Фундаментальные физико-химические и физико-технические проблемы, связанные с широким внедрением водородной энергетике, в основном определяются необходимостью разработки новых методов эффективного и экологически чистого производства водорода [1, 2].

Углеводородная энергетика остается в настоящее время приоритетной для мобильных, децентрализованных и автономных энергетических систем. С учетом ограниченности и невозполнимости природ-

ных ресурсов, сложной системы эксплуатации и экологических последствий применения углеводородных горючих актуальным является поиск новых альтернативных химических источников энергии. Разработка алюмо-водородных технологий [3-8], основанных на получении водорода сжиганием алюминия в водных средах, и их применение в энергетических установках ликвидирует монополизм углеводородной энергетике.

По распространенности в природе алюминий занимает первое место среди металлов, содержание его в земной коре составляет 8,8% [9]. В свободном состоянии в природе не встречается из-за высокой химической активности. Главная масса алюминия сосредоточена в бокситах, нефелинах, алунигах, каолинах и др. Наиболее ценная алюминиевая руда — бокситы, где содержится около 50% оксида алюминия.

Производство алюминия [9] заключается в получении оксида алюминия из алюминиевых руд щелочным, кислотным, электротермическим или комбинированными способами, получении первичного металла электролизом оксида алюминия (в специальных аппаратах — электролизерах), растворенного в расплавленном криолите при температуре около 950°C, и рафинировании этого металла.

Особый интерес представляет порошкообразный алюминий, который получают в промышленных масштабах для различных областей промышленности, в том числе как компонент в производстве пиротехнических составов, взрывчатых веществ и топлив [10, 11]. Основным промышленным способом производства алюминиевого порошка является распыление жидкого алюминия.

Алюминий относится к химически активным металлам. На воздухе

быстро покрывается тонкой и прочной окисной пленкой толщиной 50–100 Å, защищающей от дальнейшего окисления. Известно, что вода является окислителем для многих металлов. Особый интерес представляет реакция окисления водой алюминия, так как при этом выделяется большое количество водорода и тепловой энергии. Однако плотная оксидная пленка, образующаяся при контакте алюминия с кислородом воздуха, создает диффузионные ограничения окислению алюминия даже в кипящей воде.

Алюмо-водородные технологии являются составной частью алюмо-энергетики и относятся к числу процессов с использованием возобновляемых ресурсов [1]. Замкнутый цикл движения алюминия как энергоносителя включает сжигание его в водных средах до оксида алюминия, восстановление оксида алюминия электролизом до алюминия и последующее его использование в качестве энергоносителя.

Алюмо-водородные технологии являются базовыми для водородной энергетики, в том числе и для энергоустановок на топливных элементах. Применение алюмо-водородных генераторов позволит решить проблему безопасности перспективных транспортных средств и подвижных агрегатов с водородными двигательными установками, работающими в настоящее время на жидком (криогенном) водороде. Алюминий является безопасным и эффективным источником получения водорода (один объем алюминия обеспечивает при сжигании в воде генерацию 3243 объемов водорода, а один объем жидкого водорода при газификации образует 850 объемов водорода) [9].

Применение алюминия как энергетического сырья обеспечивает воз-

возможность создания необходимых энергоресурсов, так как для его транспортировки и хранения не требуются специальные емкости и запорочные системы. Срок хранения алюминия практически неограничен, и его запасы, по сравнению с углеводородными горючими, являются компактными (плотность алюминия — $2,7 \text{ г/см}^3$; плотность углеводородных горючих — менее $0,8 \text{ г/см}^3$).

Разработка алюмоводородных технологий позволит внести существенный вклад в решение проблем перехода к водородной энергетике. Работы по водородной энергетике во многих, особенно промышленно развитых странах относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны государственных структур и частного капитала. Действительно, важным аргументом для внедрения водорода в энергетику является охрана окружающей среды: при энергетическом использовании водорода в атмосферу сбрасывается только водяной пар. Водород нельзя называть источником энергии. В природе он находится в связанном виде, входя в состав воды, тех или иных природных углеводородов, биомассы, различных органических отходов. Для широкого применения водорода в энергетике должны быть решены проблемы его эффективного производства и высокоэкономичного использования в электрохимических процессах, термодинамических циклах для конечного получения электрической, механической энергии и тепла.

Известные в настоящее время способы [1, 3, 5, 6, 9] не обеспечивают полностью окисления алюминия водой и являются малопроизводительными. Кроме того, в этих способах используются дорогостоящие порошки ультрадисперсного алюминия [9, 11] и активированные сплавы алюминия [1]. Применение последних для получения водорода является неперспективным, так как это энергозатратные и малопроизводительные способы (электровзрыв, плазменная переконденсация и др.), а их стоимость в 100 и более раз выше стоимости порошков алюминия, выпускаемых в промышленных масштабах.

Для обеспечения сжигания алюминия в водных средах нами предложено увеличить скорость диффузии за счет активации порошков алюми-

ния путем замены прочной оксидной пленки на полимерную водорастворимую и применения воды при около- или сверхкритических параметрах ее состояния [12-15, 17-19].

Активация алюминия может осуществляться, например, по технологии предварительного измельчения выпускаемых промышленностью алюминиевых порошков в среде водорастворимого полимера, что обеспечивает замену оксидной пленки на полимерную, которая хорошо защищает поверхность алюминия от окисления кислородом воздуха [16]. При попадании водной среды на полимерную пленку последняя растворяется, и частицы алюминия вступают в реакцию с молекулами воды.

При сверхкритических параметрах воды ($T_{кр}=374,2^\circ\text{C}$; $P_{кр}=217,6 \text{ атм.}$) почти полностью разрушаются водородные связи, и молекулы воды не проявляют взаимосвязанности [9]. Из полярной жидкости вода превращается в неполярную среду, скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность резко увеличивается. В водных средах при сверхкритических параметрах состояния коэффициенты диффузии очень велики, а сопротивление массообмену практически отсутствует, так что обеспечиваются все условия для быстрого протекания реакций.

Скорость реакций при сверхкритических параметрах водной среды соизмерима со скоростью аналогичных реакций при горении топлив на воздухе с температурой во фронте горения 2300-2800 К. При высокотемпературном сжигании в воздушных средах образуется большое количество оксидов азота, требующих нейтрализации, в то время как при сжигании в водных средах оксиды азота практически не образуются.

Полнота химических превращений и их высокие скорости (менее минуты) связаны как с уникальными свойствами сверхкритической воды, так и с тем, что реакции протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в гомогенном высокотемпературном флюиде невысокой плотности. Реакции окисления экзотермичны, что позволяет эффективно использовать тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов.

Предложенные два направления

активации процесса окисления алюминия в водных средах могут быть реализованы как независимо, так и совместно. Например, химически пассивные, даже в кипящей воде, алюминиевые порошки будут окисляться с высокой скоростью в сверхкритической воде, а повышение реакционной активности алюминия за счет замены диффузионно-непроницаемой оксидной пленки на водорастворимую полимерную позволит обеспечить достаточно высокую степень его окисления при докритических параметрах состояния воды. При этом чем выше активность алюминия, тем ниже давление и температура процесса по сравнению со сверхкритическими параметрами воды. Однако максимальная скорость и полнота окисления порошков алюминия обеспечиваются при сверхкритических параметрах состояния водной среды.

Безопасность и экологическая чистота получения водорода сжиганием алюминия в водных средах обеспечивается пожаро- и взрывобезопасностью исходного сырья (вода и суспензия порошка алюминия в водорастворимом полимере), конструкцией установки, работой ее в режиме газогенератора с регулируемым расходом водорода, отсутствием токсичных газообразных веществ в продуктах реакции и возможностью полной регенерации исходного сырья (алюминия) из оксида алюминия по промышленной технологии (электролиз).

В результате теоретических расчетов и экспериментальных исследований установлено, что при сжигании 1 кг алюминия в водных средах, наряду с тепловой энергией ($17,1 \text{ МДж}$), выделяется большое количество высококачественного водорода ($1,2 \text{ нм}^3$) и образуется более 2 кг особо чистых нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия, рыночная стоимость которых — \$50-400 за кг.

В настоящее время разработаны и испытаны лабораторная и макетная установки для сжигания алюминия в водных средах, отработана опытная технология активации алюминия, наработана опытная партия активированного алюминия, проведены испытания по сжиганию алюминия в водных средах при до- и сверхкритических параметрах, подтверждающие высокую скорость (более 30 г Al/с) и полноту сгорания (более 99,9%).

Таким образом, сжигание алюминия в до- и сверхкритических водных

возможность создания необходимых энергоресурсов, так как для его транспортировки и хранения не требуются специальные емкости и запорочные системы. Срок хранения алюминия практически неограничен, и его запасы, по сравнению с углеводородными горючими, являются компактными (плотность алюминия — $2,7 \text{ г/см}^3$; плотность углеводородных горючих — менее $0,8 \text{ г/см}^3$).

Разработка алюмоводородных технологий позволит внести существенный вклад в решение проблем перехода к водородной энергетике. Работы по водородной энергетике во многих, особенно промышленно развитых странах относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны государственных структур и частного капитала. Действительно, важным аргументом для внедрения водорода в энергетику является охрана окружающей среды: при энергетическом использовании водорода в атмосферу сбрасывается только водяной пар. Водород нельзя называть источником энергии. В природе он находится в связанном виде, входя в состав воды, тех или иных природных углеводородов, биомассы, различных органических отходов. Для широкого применения водорода в энергетике должны быть решены проблемы его эффективного производства и высокоэкономичного использования в электрохимических процессах, термодинамических циклах для конечного получения электрической, механической энергии и тепла.

Известные в настоящее время способы [1, 3, 5, 6, 9] не обеспечивают полностью окисления алюминия водой и являются малопроизводительными. Кроме того, в этих способах используются дорогостоящие порошки ультрадисперсного алюминия [9, 11] и активированные сплавы алюминия [1]. Применение последних для получения водорода является неперспективным, так как это энергозатратные и малопроизводительные способы (электровзрыв, плазменная переконденсация и др.), а их стоимость в 100 и более раз выше стоимости порошков алюминия, выпускаемых в промышленных масштабах.

Для обеспечения сжигания алюминия в водных средах нами предложено увеличить скорость диффузии за счет активации порошков алюми-

ния путем замены прочной оксидной пленки на полимерную водорастворимую и применения воды при около- или сверхкритических параметрах ее состояния [12-15, 17-19].

Активация алюминия может осуществляться, например, по технологии предварительного измельчения выпускаемых промышленностью алюминиевых порошков в среде водорастворимого полимера, что обеспечивает замену оксидной пленки на полимерную, которая хорошо защищает поверхность алюминия от окисления кислородом воздуха [16]. При попадании водной среды на полимерную пленку последняя растворяется, и частицы алюминия вступают в реакцию с молекулами воды.

При сверхкритических параметрах воды ($T_{кр}=374,2^\circ\text{C}$; $P_{кр}=217,6 \text{ атм.}$) почти полностью разрушаются водородные связи, и молекулы воды не проявляют взаимосвязанности [9]. Из полярной жидкости вода превращается в неполярную среду, скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность резко увеличивается. В водных средах при сверхкритических параметрах состояния коэффициенты диффузии очень велики, а сопротивление массообмену практически отсутствует, так что обеспечиваются все условия для быстрого протекания реакций.

Скорость реакций при сверхкритических параметрах водной среды соизмерима со скоростью аналогичных реакций при горении топлив на воздухе с температурой во фронте горения 2300-2800 К. При высокотемпературном сжигании в воздушных средах образуется большое количество оксидов азота, требующих нейтрализации, в то время как при сжигании в водных средах оксиды азота практически не образуются.

Полнота химических превращений и их высокие скорости (менее минуты) связаны как с уникальными свойствами сверхкритической воды, так и с тем, что реакции протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в гомогенном высокотемпературном флюиде невысокой плотности. Реакции окисления экзотермичны, что позволяет эффективно использовать тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов.

Предложенные два направления

активации процесса окисления алюминия в водных средах могут быть реализованы как независимо, так и совместно. Например, химически пассивные, даже в кипящей воде, алюминиевые порошки будут окисляться с высокой скоростью в сверхкритической воде, а повышение реакционной активности алюминия за счет замены диффузионно-непроницаемой оксидной пленки на водорастворимую полимерную позволит обеспечить достаточно высокую степень его окисления при докритических параметрах состояния воды. При этом чем выше активность алюминия, тем ниже давление и температура процесса по сравнению со сверхкритическими параметрами воды. Однако максимальная скорость и полнота окисления порошков алюминия обеспечиваются при сверхкритических параметрах состояния водной среды.

Безопасность и экологическая чистота получения водорода сжиганием алюминия в водных средах обеспечивается пожаро- и взрывобезопасностью исходного сырья (вода и суспензия порошка алюминия в водорастворимом полимере), конструкцией установки, работой ее в режиме газогенератора с регулируемым расходом водорода, отсутствием токсичных газообразных веществ в продуктах реакции и возможностью полной регенерации исходного сырья (алюминия) из оксида алюминия по промышленной технологии (электролиз).

В результате теоретических расчетов и экспериментальных исследований установлено, что при сжигании 1 кг алюминия в водных средах, наряду с тепловой энергией ($17,1 \text{ МДж}$), выделяется большое количество высококачистого водорода ($1,2 \text{ нм}^3$) и образуется более 2 кг особо чистых нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия, рыночная стоимость которых — \$50-400 за кг.

В настоящее время разработаны и испытаны лабораторная и макетная установки для сжигания алюминия в водных средах, отработана опытная технология активации алюминия, наработана опытная партия активированного алюминия, проведены испытания по сжиганию алюминия в водных средах при до- и сверхкритических параметрах, подтверждающие высокую скорость (более 30 г Al/с) и полноту сгорания (более 99,9%).

Таким образом, сжигание алюминия в до- и сверхкритических водных

средах можно рассматривать как эффективный способ получения водорода, обеспечивающий выделение в качестве побочных продуктов особо чистых нанокристаллических гидроксидов (бемит) и оксидов (корунд) алюминия. При условии реализации оксидов и гидроксидов алюминия как товарных продуктов сама технология получения водорода становится не затратной, а высококорентабельной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. — К.: Наукова думка, 1980.
2. Подгорный А.П., Варшавский И.Л. Водород — топливо будущего. — К.: Наукова думка, 1978.
3. US 2758011 (423-627) Bloch H.S. Production of alumina [Universal Oil Products Company]. 17.10.52/07.08.56.
4. US 2871095 (423-627) Hervert G.L., Grove D. And Bloch H.S. Production of aluminol [Universal Oil Products Company] 224.10.55/27.01.59.
5. Ляшко А.П. и др. Особенности реакции ультрадисперсного алюминия с водой в режиме горения// Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36. — № 2. — С. 60-65.
6. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окис-

ления ультрадисперсного алюминия в жидкой фазе// Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37. — № 2.

7. Засуха В.А., Козин Л.Ф., Данильцев Б.И. Кинетика восстановления воды активированным порошком алюминия// Теорет. и эксперим. химия — М.: Химия, 1995. — Т. 31. — № 4. — С. 238-242.

8. Долгих Т.Н., Трошенькин Б.А. Исследование образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой. — М.: Проблемы машиностроения, 1983. — Вып. 20. — С. 70-72.

9. Химическая энциклопедия/ Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 1, 2. — М.: Советская энциклопедия, 1990.

10. Краткий энциклопедический словарь — М.: Янус-К, 1999. — С. 136, 137.

11. Мазалов Ю.А., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я. Моделирование и основы регулирования процесса горения гетерогенных конденсированных систем. — М.: ВА РВСН, 2001.

12. Патент РФ № 2158396. Способ сжигания металлосодержащих горючих/ Мазалов Ю.А.// 2000.

13. Патент РФ № 2162755. Способ изготовления состава./ Мазалов Ю.А. //2001.

14. Патент РФ № 2165388. Способ получения водорода./ Мазалов Ю.А.//2001.

15. Патент РФ № 222321. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода. / Мазалов Ю.А., Берш А.В., Жуков Н.Н., Иванов Ю.Л. и др.//2004.

16. Патент РФ № 2241721. Способ изготовления состава./ Мазалов Ю.А., Черноиванов В.И., Соловьев Р.Ю. и др.// 2004.

17. Мазалов Ю.А., Сороковиков А.И., Мушулов К.П. Сжигание алюминия в водных средах// Прогрессивные технологии, конструкции и системы в приборо- и машиностроении. Мат. Всероссийской НТК. Т. 1. — М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002. — С. 276-277.

18. Мазалов Ю.А., Сороковиков А.И. Технологические основы сжигания алюминия в водных средах для получения водорода, тепловой энергии и оксидов алюминия// Труды 3-й Межд. научно-техн. конф. в ГНУ ВИЭСХ. Ч. 4. — М.: РАСХН, 2003. — С. 245-250.

19. Мазалов Ю.А., Сороковиков А.И. Направления исследований по разработке технологических основ алюмоэнергетики для обеспечения энергосбережения на объектах агропромышленного комплекса России. — М.: ГОСНИТИ, 2003. — МТС № 1. — С. 47-49.



ПРЕДПРИЯТИЕ «ЭРА»

Г. МОСКВА, ТЕЛ.: (095) 330 62 22, 332 92 18

Агрегаты бесперебойного электропитания, инверторы, конверторы, зарядные устройства, аква-, гелио-, ветро-, дизельгенераторы, источники питания, корректоры мощности, энергосберегающие контроллеры мощности, помехоподавляющие фильтры, преобразователи частоты, приборы контроля качества электроэнергии, стабилизаторы.

Системы - проектирование, монтаж, обслуживание, ремонт.



www.informost.ru

