

УДК 620.9+544(075)

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Э.Р. Клишпонт, Б.М. Роцектаев, В.К. Милинчук

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)
Обнинский институт атомной энергетики
249020 Обнинск, Калужская область, Студгородок, д. 1
Тел.: (48439) 3-69-31, факс: (48439) 7-08-22, e-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Заключение совета рецензентов: 30.07.12 Заключение совета экспертов: 10.08.12 Принято к публикации: 15.08.12

Исследована кинетика накопления водорода при химическом разложении воды алюминием в гетерогенных композициях. Кинетическая кривая накопления водорода имеет индукционный период, области линейного роста и стабильной концентрации водорода. Величина индукционного периода зависит от содержания кислорода в системе, концентрации активатора в водном растворе, скорости подачи водного раствора активатора и величины удельной поверхности порошка алюминия. Рассмотренная кинетическая модель хорошо описывает экспериментальные закономерности накопления водорода.

Ключевые слова: разложение воды, алюминий, кинетика накопления водорода, влияние кислорода.

KINETICS OF HYDROGEN ACCUMULATION FOR CHEMICAL DECOMPOSITION OF WATER IN HETEROGENEOUS COMPOSITIONS

E.R. Klinshpont, B.M. Roschektaev, V.K. Milinchuk

National Research Nuclear University "MEPHI"
Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering
1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga Region, 249020, Russia
Tel.: (48439) 3-69-31, fax: (48439) 7-08-22, e-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Referred: 30.07.12 Expertise: 10.08.12 Accepted: 15.08.12

The kinetics of accumulation of hydrogen in the chemical decomposition of water in heterogeneous aluminum compositions was investigated. The kinetics curve of accumulation of hydrogen has an induction period, the region of linear growth and the saturation region of concentration of hydrogen. The duration of the induction period depends on the oxygen content in the system, the activator concentration in the aqueous solution flow rate of an aqueous solution of the activator and the specific surface of aluminum powder. The considered kinetic model describes well the experimental patterns of accumulation of hydrogen.

Keywords: decomposition of water, aluminum, hydrogen storage kinetics, effect of oxygen.

Ранее нами были предложены экологически безопасные и энергосберегающие способы получения водорода на основе реакции разложения воды с помощью алюминия в гетерогенных композициях с такими кремнийсодержащими соединениями, как жидкое натриево-стекло и водные растворы кри-

сталлогидратов метасиликата натрия [1, 2]. В таких гетерогенных композициях процесс получения водорода включает в себя стадии гидролиза метасиликата натрия, активации алюминия продуктами гидролиза (активатором) в результате удаления поверхностной пленки оксида алюминия и образования водорода за

счет реакции взаимодействия активированного алюминия с водой [3-5]. Вторая стадия процесса – удаление оксидной пленки с поверхности алюминия активатором – сопровождается одновременно протекающей реакцией окисления активированной поверхности алюминия кислородом, растворенным в воде. Поэтому для создания общей кинетической схемы физико-химических процессов получения водорода в гетерогенных системах таких составов необходимо исследовать кинетические закономерности с учетом одновременно и параллельно протекающих реакций активации алюминия и окисления активированной поверхности алюминия кислородом. Кроме того, необходимо изучить кинетические закономерности этапа получения водорода на стадии разложения воды алюминием, когда параллельно протекает реакция восстановления воды алюминием до водорода (химическая стадия) и происходит перемещение молекул воды к поверхности алюминия (диффузионная стадия).

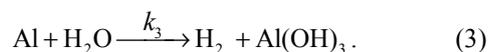
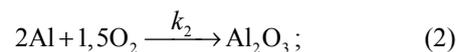
В данной статье проведен расчет кинетических закономерностей накопления водорода в гетерогенных композициях с учетом процесса удаления с поверхности активатором оксида алюминия и реакции окисления активированной поверхности растворенным кислородом. Расчетные кинетические кривые сопоставлены с результатами экспериментальных исследований закономерностей накопления водорода в гетерогенных композициях, полученных при исследованиях на модели автономного генератора водорода.

Методика эксперимента

Синтез водорода проводили на модели автономного генератора водорода, который состоит из двух металлических камер в форме цилиндров, которые сочленяются между собой резьбовым соединением. В нижнюю реакционную камеру помещается гидро-реакционная гетерогенная композиция, содержащая алюминиевую пудру (ГОСТ 5494-95, марка ПАП-2) в виде чешуек размером 25-50 мкм, толщиной 0,25-0,50 мкм, с поверхностью 1,6 м²/г и небольшое количество дистиллированной или минерализованной воды. В верхнюю камеру через окно, расположенное на крышке камеры, заливается раствор активатора алюминия – водный раствор кристаллогидрата метасиликата натрия Na₂SiO₃·9H₂O. Синтез водорода проводится на воздухе при температуре не выше 60 °С путем подачи определенного объема водного раствора активатора в нижнюю камеру с помощью резьбового регулятора подачи раствора с определенной скоростью (мл/мин). Путем изменения количественного и химического состава композиции, концентрации активатора в водном растворе, скорости подачи раствора активатора в реакционную камеру производится регулирование скорости и продолжительности генерации водорода (мин, ч).

Результаты и их обсуждение

Начальная стадия химических процессов в гидро-реакционных композициях протекает в присутствии кислорода, который находится в газовой фазе реакционного сосуда или растворен в воде. Поэтому необходимо учесть возможность протекания реакции окисления алюминия кислородом. С учетом этой реакции процессы в гидро-реакционной композиции можно описать следующей упрощенной схемой:



В начальный момент времени в композиции поверхность частиц алюминия, покрытых оксидом алюминия, под действием активатора превращается в активированную поверхность с константой скорости k_1 . В присутствии кислорода воздуха активированная поверхность алюминия окисляется с константой скорости k_2 . Одновременно вода, имеющаяся в композиции, с константой скорости k_3 взаимодействует с активированной поверхностью алюминия с образованием водорода. В том случае, когда $k_2 \gg k_3$, наблюдается своеобразная цепная реакция, состоящая из стадий 1 и 2.

Толщина слоя оксида алюминия много меньше толщины частиц алюминия. Такое начальное состояние гетерогенной композиции позволяет определить характер кинетических закономерностей накопления водорода в зависимости от соотношения констант скоростей активации и окисления поверхности алюминия. Этот процесс накопления водорода можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[S]/dt = -k_1[S] + k_2[A][\text{O}_2]; \quad (4)$$

$$d[A]/dt = k_1[S] - k_2[A][\text{O}_2]; \quad (5)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = -k_2[A][\text{O}_2]; \quad (6)$$

$$d[\text{H}_2]/dt = k_3[A], \quad (7)$$

где S – площадь исходной поверхности алюминия; A – площадь активированной поверхности алюминия; O_2 – концентрация кислорода; H_2 – концентрация водорода. Так как получить аналитическое решение этой системы уравнений не представляется возможным, то эта система уравнений решалась численно с использованием пакета Mathcad-14. При решении системы уравнений варьировались отношения констант скоростей реакций k_1 и k_2 , начальная концентрация кислорода, количество и поверхность частиц алюминия. Из анализа полученных расчетных кинетических кривых, характеризующих изменения поверхности, покрытой оксидом алюминия, и акти-

вированной поверхности алюминия, следует, что процесс накопления водорода существенно зависит от соотношения в системе концентраций оксида алюминия и кислорода (Al_2O_3/O_2).

Рассмотрим изменение кинетических закономерностей процесса накопления водорода при постоянном соотношении констант скорости активации и окисления (k_1/k_2), постоянном количестве кислорода и изменении количества алюминия. На рис. 1 приведены расчетные кинетические кривые накопления водорода от времени для композиций, содержащих одинаковое количество кислорода, но разное количество частиц алюминия одинакового размера. На начальном участке кинетических кривых видно наличие временного интервала, в течение которого накопление водорода в композиции не происходит. Этот временной участок следует определить как индукционный период в процессе накопления водорода. Отметим, что с увеличением количества алюминия в композиции величина индукционного периода сокращается, а скорость накопления водорода увеличивается.

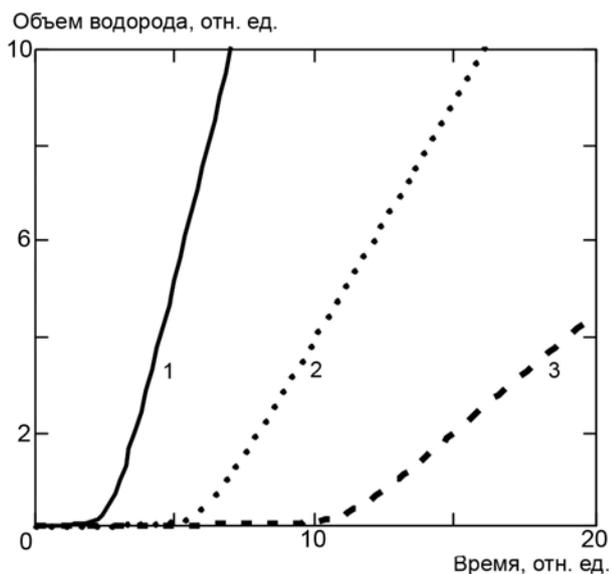


Рис. 1. Кинетические кривые накопления водорода в композициях, содержащих кислород, в зависимости от массы алюминия: кривые 1, 2 и 3 соответствуют массам алюминия 5, 2 и 1, относительные единицы

Fig. 1. Kinetic curves of hydrogen accumulation in the compositions in the presence of oxygen, depending on the weight of aluminum: curves 1, 2 and 3 correspond to the mass of aluminum 5, 2 and 1, relative units

На рис. 2 сопоставлены расчетные кинетические кривые накопления водорода, полученные при условии отсутствия в композициях кислорода и различном содержании количества алюминия. Видно, что на кинетических кривых в таких композициях индукционный период исчезает, а скорость накопления водорода увеличивается пропорционально массе алюминия.

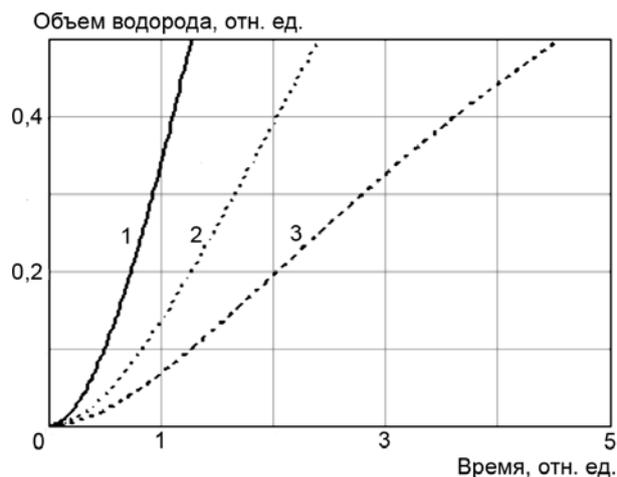


Рис. 2. Кинетические кривые накопления водорода в зависимости от массы алюминия в отсутствие кислорода: кривые 1, 2 и 3 соответствуют массам алюминия 5, 2 и 1, относительные единицы

Fig. 2. Kinetic curves of accumulation of hydrogen, depending on the weight of aluminum in the absence of oxygen: curves 1, 2 and 3 correspond to the mass of aluminum 5, 2 and 1, relative units

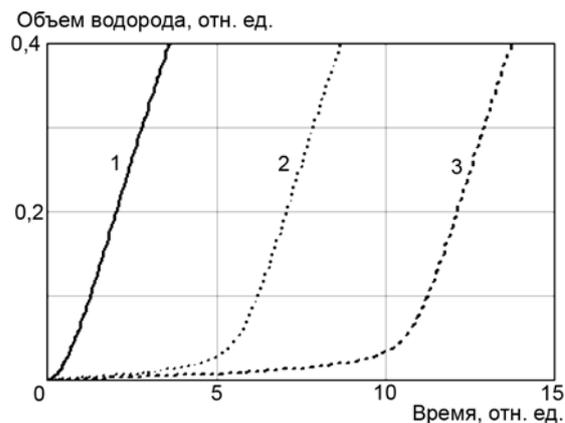


Рис. 3. Кинетические кривые накопления водорода в зависимости от количества кислорода: кривые 1, 2 и 3 соответствуют количеству кислорода 0,1, 5 и 10, относительные единицы

Fig. 3. Kinetic curves of hydrogen accumulation as a function of oxygen: curves 1, 2 and 3 correspond to the amount of oxygen of 0.1, 5 and 10, relative units

Сравнение кривых накопления водорода на рис. 1 и 2 показывает, что на кинетику процесса накопления водорода существенное влияние оказывает присутствие в композициях кислорода, что проявляется в существовании промежутка времени, в течение которого водород не образуется. В результате окисления поверхности и образования оксида алюминия исчезает активированный алюминий и не протекает его реакция с водой. Длительность индукционного периода возрастает пропорционально количеству кислорода, что видно при сравнении кинетических кривых в зависимости от количества кислорода и одинаковой массе алюминия (рис. 3). Характер кинети-

тических закономерностей выделения водорода в присутствии кислорода существенно зависит от соотношения скоростей реакций окисления и активации поверхности алюминия: с увеличением соотношения растет индукционный период (рис. 4). При выборе соотношения констант скорости активации и окисления следует принимать во внимание, что константа скорости присоединения кислорода к алюминию существенно выше константы скорости активации алюминия ($k_2 > k_1$).

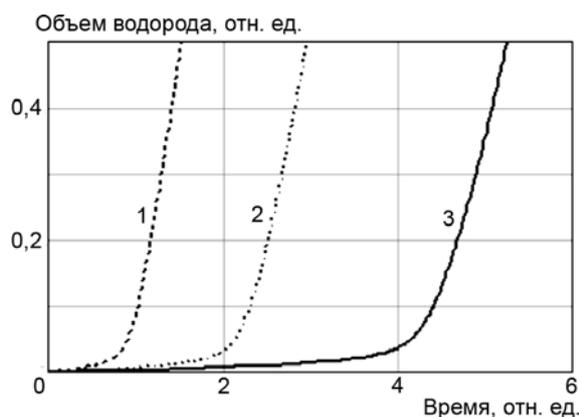


Рис. 4. Кинетические кривые выделения водорода в зависимости от соотношения скоростей окисления и активации поверхности алюминия:

кривые 1, 2 и 3 соответствуют соотношениям 1, 2 и 5

Fig. 4. Kinetic curves of hydrogen evolution, depending on the ratio of the rates of oxidation and surface activation of aluminum: curves 1, 2 and 3 correspond to the relations 1, 2 and 5

Выше было проведено рассмотрение начальной стадии активации алюминия в предположении сравнительно небольшого количества кислорода в композиции. В условиях содержания в композиции большого количества кислорода в ходе процесса происходит образование большого количества оксида алюминия, соизмеримого с массой частиц алюминия. В этом случае в результате многократно повторяющегося цикла реакций активации алюминия (удаления оксида алюминия) и повторного образования оксида алюминия при взаимодействии с кислородом происходит постепенное уменьшение размера и массы частиц металла, что приводит к его исчезновению в композиции и прекращению образования водорода. В результате при окончании линейного участка накопления водорода происходит уменьшение скорости его накопления, и общий объем выделившегося водорода остается без изменения. На кинетических кривых накопления водорода это проявляется в наличии после линейного участка стабильного участка, на котором увеличения концентрации водорода не происходит.

Расчетные кинетические закономерности накопления водорода в гетерогенных композициях были сопоставлены с экспериментальными результатами исследований, полученными при исследовании процесса получения водорода на модели макета авто-

номного генератора водорода. Основными параметрами, определяющими функционирование генератора водорода, являются масса алюминиевой пудры, концентрация и природа активатора в водном растворе (раствор кристаллогидрата метасиликата натрия или жидкого натриевого стекла), скорость подачи активатора в реакционный объем генератора, количество дистиллированной или минерализованной воды и температура.

При анализе экспериментальных данных следует принимать во внимание, что объем камеры, в которой протекает реакция, составляет 500 мл и в ней содержится $2,7 \cdot 10^{21}$ молекул кислорода. Согласно оценке, для окисления поверхности 1 г алюминия с размером частиц 25 мкм и поверхностью $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$ потребуется $1,4 \cdot 10^{18}$ молекул кислорода, т.е. в реакторе содержится достаточное количество кислорода для создания примерно 35 слоев оксида алюминия. Это значит, что наряду с реакцией, приводящей к активации алюминия, в композиции может эффективно протекать реакция окисления активированной поверхности алюминия. Поскольку при активации алюминия (реакция 1) водород не выделяется, то цепная реакция активация – окисление приводит к уменьшению выхода водорода по сравнению с расчетным значением на несколько процентов.

Рассмотрим зависимость объема выделившегося водорода от массы алюминиевой пудры при заданной концентрации раствора активатора, приготовленного на дистиллированной воде, и постоянной скорости подачи раствора в реактор макета генератора водорода.

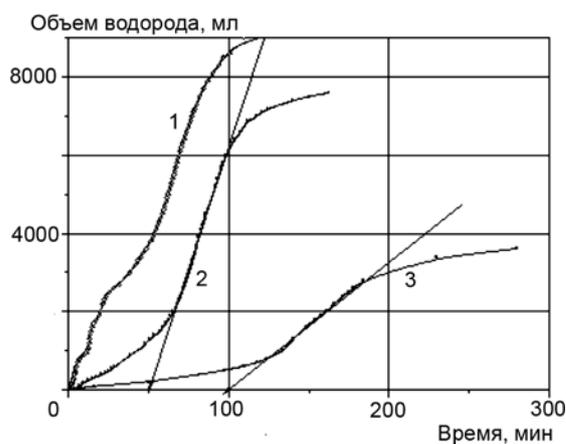


Рис. 5. Кинетика накопления водорода в зависимости от массы алюминия: кривая 1 – 3 г; 2 – 6 г; 3 – 7,5 г.

Скорость подачи 20% водного раствора кристаллогидрата метасиликата натрия 2 мл/мин

Fig. 5. Kinetic curves of accumulation of hydrogen on the mass aluminum: curve 1 – 3 g; 2 – 6 g; 3 – 7.5, the feed rate 20% aqueous solution of crystalline sodium metasilicate 2 ml/min

На рис. 5 видно, что индукционный период накопления водорода увеличивается с уменьшением массы алюминия в соответствии с предложенной теоретической моделью. При постоянной массе алюминия

влияние изменения концентрации кислорода на кинетику накопления водорода проявляется в увеличении скорости окисления поверхности, изменении соотношения скоростей окисления и активирования, что проявляется в удлинении индукционного периода.

Была исследована зависимость объема выделившегося водорода от концентрации кристаллогидрата метасиликата натрия в водном растворе активатора при заданной массе алюминиевой пудры и постоянной скорости подачи раствора в реактор макета генератора водорода. На рис. 6 кривая 1 соответствует 20% концентрации активатора в растворе. На кинетической кривой можно выделить индукционный период, участок линейного и финального накопления водорода. На кривой 2, соответствующей 10%-й концентрации метасиликата натрия в растворе, более отчетливо, чем на кривой 1, виден индукционный период. Кривая 3 (раствор с 5% метасиликата натрия) характеризует кинетику накопления водорода только на стадии индукционного периода. Очевидно, что путем варьирования концентрации активатора в растворе можно изменять скорость реакции инициирования и тем самым управлять кинетикой процесса накопления водорода.

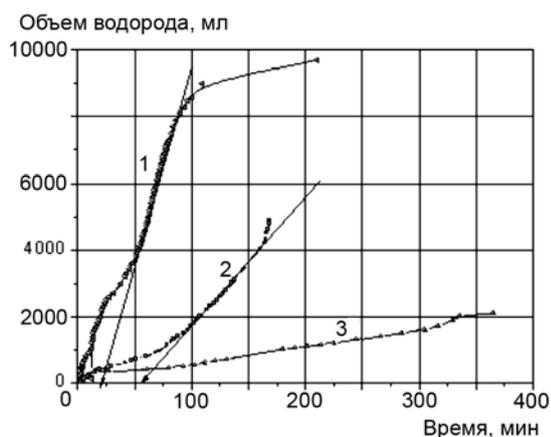


Рис. 6. Кинетика накопления водорода в зависимости от концентрации кристаллогидрата метасиликата натрия в водном растворе: кривая 1 – 20%; 2 – 10%; 3 – 5%. Скорость подачи водного раствора 2 мл/мин. Масса алюминия 7,5 г

Fig. 6. The kinetics of accumulation of hydrogen, depending on the concentration of crystalline sodium metasilicate in aqueous solution: curve 1 – 20%; 2 – 10%; 3 – 5%. The feed rate of an aqueous solution of 2 ml/min. The mass of aluminum was 7.5 g

Кроме того, на макете генератора водорода установлено, что путем изменения скорости подачи раствора активатора можно влиять на величину индукционного периода, а именно, с увеличением скорости подачи раствора активатора индукционный период уменьшается.

Заключение

На кинетической кривой накопления водорода при химическом разложении воды алюминием в гетерогенных композициях можно выделить три временных участка: индукционный период, интервал линейного роста концентрации и участок стабильной концентрации водорода. Длительность индукционного периода определяется количеством кислорода, концентрацией активатора в растворе, удельной поверхностью порошка и скоростью подачи раствора активатора в систему. В отсутствие кислорода индукционный период практически не наблюдается. Область стабильной концентрации на кривой накопления водорода определяется исчерпанием алюминия. Рассмотренная кинетическая модель хорошо описывает закономерности накопления водорода в гетерогенных композициях, полученные в экспериментах на макете генератора водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта № 14.740.11.0095.

Список литературы

1. Патент № 2 371 382 РФ. МПК С01В 3/08. Гидрореакционная композиция для получения водорода / Милинчук В.К., Мерков С.М. // Бюлл. 2009. № 30.
2. Патент № 2 417 157 РФ. МПК С01В 3/08. Гидрореакционная гетерогенная композиция для получения водорода / Милинчук В.К., Шилина А.С. // Бюлл. 2011. № 12.
3. Шилина А.С., Милинчук В.К. Физико-химические процессы получения водорода и адсорбента, соответствующие принципам «зеленой» химии // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2009. № 10. С. 10-14.
4. Милинчук В.К., Шилина А.С., Ананьева О.А., Куницына Т.Е., Пасевич О.Ф., Ларичева Т.Е. Исследование экологически безопасных, энергосберегающих способов получения водорода химическим разложением воды // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2012. № 5-6. С. 10-14.
5. Ананьева О.А., Куницына Т.Е., Шилина А.С., Милинчук В.К. Получение водорода химическим разложением минерализованной воды // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2012. № 5-6. С. 140-144.

