

УДК:621.311.61

ЗАБІЯКА Н. А., БАЙРАЧНИЙ В. Б.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ
ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВУ АК7
В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ З ДОМІШКАМИ АКТИВАТОРІВ**

Мета. Метою статті є дослідження впливу на продуктивність виділення водню основних факторів, зокрема концентрації компонентів, природи електроліту, складу та стану поверхні сплаву алюмінію.

Методика. Для проведення досліджень використовувався прилад MICROmed, який має регулювання температури та функцію перемішування. Вагові корозійні випробування оцінювалися гравіметричним методом за допомогою вагів марки CERTUS Balance CBA-150-0,02. рН розчинів вимірювався з використанням рН - метру марки 150 МА. Обробка отриманих результатів проводилася шляхом математичного планування експериментів з використанням програмного пакету Exel 2016.

Результати. Запропоновано хімічний низькотемпературний спосіб синтезу водню шляхом взаємодії сплавів алюмінію з лужними розчинами з домішками активаторів. Встановлені основні закономірності зміни швидкості розчинення сплаву АК7 та утворення водню від впливу іонів галогенідів в лужних розчинах та вплив на цей процес стану поверхні сплаву і продуктів реакції. В цьому сплаві найбільш впливовою є домішка силіцію, яка складає 3–6% вагових. Визначено вплив кінетичних параметрів розчинення сплаву алюмінію АК7 на синтез водню в якості джерела екологічно безпечної теплової енергії.

Наукова новизна. Встановлені залежності процесу виділення водню в лужних розчинах за механізмом водневої деполяризації від природи сплаву алюмінію та домішок активаторів в електроліті.

Практична значимість. Досліджені процеси металевого хімічного циклу отримання водню створюють умови для подальшої розробки технологічного процесу алюмодеполяризаційного синтезу водню без використання мембранних електролізерів. Даний спосіб має значення для портбей малої енергетики в невеликих кількостях.

Ключові слова: галогеніди, синтез водню, хімічне розчинення, сплав алюмінію, алюмінат, корозійний процес, емпіричні рівняння, питома вага розчинення.

Вступ. Розвиток сучасної енергетики потребує використання екологічно безпечних джерел енергії, серед яких важлива роль належить використанню водню. Промислове виробництво водню являється невід'ємною частиною в його використанні, адже водень майже не зустрічається в природі в чистій формі та повинен вилучатись з інших сполук за допомогою різних хімічних методів.

Найбільші об'єми водню отримують високотемпературною конверсією природного газу і вугілля [1, 7], але такий водень потребує додаткової очистки від домішок, в результаті чого значно зростає собівартість кінцевого продукту. Екологічні наслідки викидів в атмосферу токсичних речовин, які утворюються внаслідок інтенсивного використання вуглецевих паливних ресурсів, визначають необхідність у пошуці нових економічно доцільних та екологічно безпечних енергоносіїв.

В меншій мірі використовуються електрохімічні способи синтезу водню та методи деполяризаційного корозійного розчинення металів через значні енергетичні витрати, що зумовлено підвищенням собівартості водню в 5–8 разів. Незважаючи на великі економічні

витрати, виробництво водню шляхом електролізу та термоелектричних деполяризуючих циклів постійно удосконалюється, адже отримується водень високої чистоти [2].

Авторами робіт [1, 7] розроблений цілий ряд досліджень, спрямований на синтез високочистого водню з води із використанням енергоакумуючих речовин. Слід зазначити, що даний спосіб виробництва водню перспективний, але потребує тривалого розвитку.

Одним із далекосяжних методів синтезу водню є низькотемпературний цикл корозійного розчинення сплавів алюмінію за механізмом водневої деполяризації [3]. Альтернативним способом в алюмоводневому технологічному процесі являється синтез водню шляхом хімічного розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах. Використання цих сплавів дозволяє успішно вирішити проблему отримання дешевого і безпечного енергоносія. Розвинена інфраструктура виробництва алюмінію та його значні запаси дозволяють застосовувати алюмінієві сплави як джерело синтезу водню. Враховуючи великі об'єми виробництва алюмінію, можна очікувати, що його використання у вигляді сплавів і відходів для виробництва водню дозволить значно знизити собівартість кінцевого продукту.

В сучасних умовах синтез водню шляхом розчинення алюмінієвих сплавів вивчено недостатньо і потребує додаткових досліджень кінетичних характеристик хімічного розчинення бездефіцитних сплавів алюмінію.

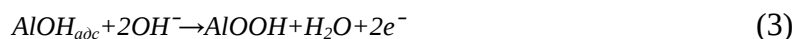
Постановка завдання. Метою даної роботи є дослідження кінетичних параметрів на продуктивність виділення водню. Для досягнення даної мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Дослідити вплив складу та стану поверхні сплаву алюмінію.
2. Визначити оптимальні параметри хімічного розчинення алюмінієвого сплаву АК7 в лужних розчинах з домішками іонів активаторів.

Методи дослідження. Дослідження проводились на зразках алюмінієвого сплаву АК7, який має склад, % ваг.: Al (87,6–93,6), Si (6–8), Cu (1,5), Fe (1,3), Mn (0,2–0,6), Mg (0,2–0,5), Zn (0,5). Для цього зразки сплаву АК7 розмірами 4х0,7 см, поверхня якого (5–8 см²) шорсткістю 5 класу чистоти V5 ($R_a = 3,5\text{--}5\text{ мкм}$) перед дослідом проходила механічну обробку, хімічне знежирення та активацію в стандартних розчинах. Розчинення сплаву проводилось в розчинах NaOH (1–5 моль/дм³) з домішками іонів галогенідів NaF та KI (0,1 моль/дм³), за визначений термін (1 годину), при температурах (293–298) К.

Результати зміни ваги кородуючих зразків та об'єм отриманого водню визначався на основі залежностей питомої ваги в ΔP (г/см²·год) та швидкості виділення водню V_{H_2} (см³/см²·год).

Результати дослідження. В лужних розчинах алюміній розчиняється з утворенням алюмінату і комплексних гідроксидних іонів $[Al(OH)_4]^-$: при pH>11 реакція розчинення протікає за механізмом корозії з водневою деполяризацією [10]. Реакції іонізації алюмінію протікають поступово, вони включають стадії взаємодії оксидної плівки з гідроксидом і розчинення металу за реакціями [4–6]:

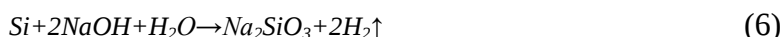




Кінцевим продуктом цих реакцій є $Al_2O_3 \cdot H_2O$, проте до складу сплаву входять і домішки, які впливають на стаціонарний потенціал сплаву, а саме зміщенням в позитивну область завдяки дії потенціалів та домішок при заданих рН. Крім того, реальні потенціали алюмінію та його сплавів зміщені в позитивну область завдяки утворенню оксидних та гідроксидних сполук на поверхні алюмінію та подальшому їх розчиненню.

До складу сплаву АК7 входять 6–8% силіцію, а також домішки міді, заліза, мангану і цинку, які не перевищують 1,5%. При взаємодії з лужними розчинами всі ці домішки утворюють малорозчинні оксиди та гідроксиди вказаних металів. Такі сполуки локалізуються на поверхні сплаву у вигляді гідратованої та пористої плівки, яка міняє склад і, в залежності від температури і шорсткості, дифундує з його поверхні [3].

Розчинення сплаву АК7 супроводжується реакціями утворення силікату натрію та диоксиду силіцію відповідно за наступними реакціями:



Реакція (7) утворює на електроді пористий поверхневий шар оксиду Si, який негативно впливає на швидкість розчинення алюмінію і об'єм водню, що виділяється на електроді [9].

На швидкість вказаних реакцій також мають великий вплив іони активатори розчинення (F, I, Cl⁻). Аналіз робіт [8, 9] свідчить про суттєво менший вплив росту концентрації NaCl на об'єм виділеного водню в порівнянні з концентрацією NaOH. Проте введення в електроліт іонів хлору збільшує швидкість розчинення сплаву за рахунок негативного різничного ефекту при температурах 293–298 К на 20–25%.

На рис. 1 приведена залежність росту показника зменшення ваги зразка сплаву АК7, а на рис. 2 швидкість виділення водню від впливу концентрації NaOH з домішками іонів галогенідів (NaF, KI) в умовах його розчинення при температурі 298 К.

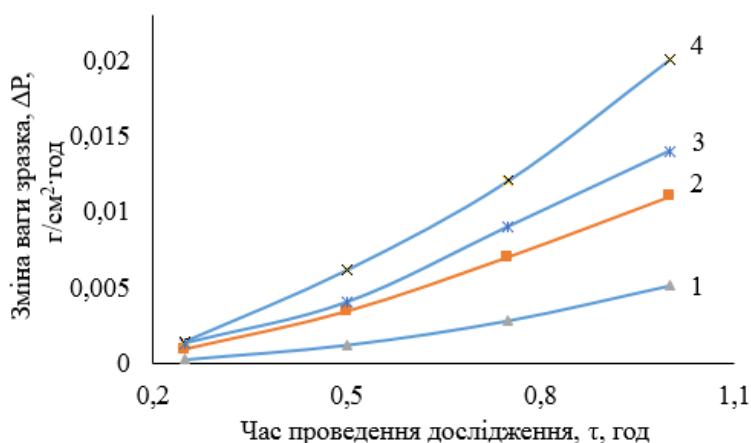


Рис. 1. Залежність розчинення ваги сплаву АК7 від впливу домішок NaF та KI в лужних розчинах.

Криві: 1–1 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF;
2–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF; 3–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ KI;
4–5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF

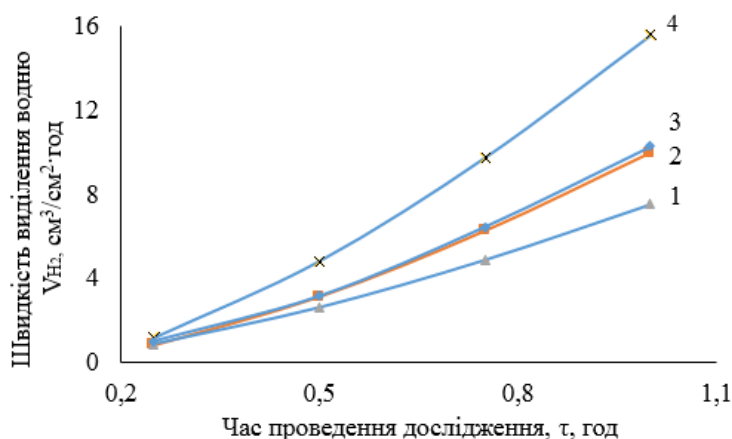


Рис. 2. Залежність швидкостей виділення водню від впливу домішок NaF та KI в лужних розчинах.

Криві: 1–1 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF;
2–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF; 3–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ KI;
4–5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF

Характер зміни залежностей (рис. 1) та (рис. 2) свідчить про суттєво більший вплив на швидкість розчинення алюмінію та об'єм виділення водню концентрації NaOH, який інтенсивно реагує з алюмінієм в залежності від стану поверхні металу та в присутності продуктів реакції на межі розділу фаз.

Залежності в інтервалі 0,25–1 год мають поліноміальну функцію у вигляді рівнянь 1, 2 приведених в табл. 1.

Таблиця 1

Емпіричні рівняння розчинення алюмінієвого сплаву марки АК7 та виділення водню

Концентрації компонентів електроліту та термін розчинення				Т, К	Емпіричні рівняння регресії розчинення сплаву АК7 ΔР – зміна ваги зразка, г/см ² ·год; V _{H2} – зміна виділеного водню, см ³ /см ² ·год
С NaOH, моль/дм ³	С NaF, моль/дм ³	С KI, моль/дм ³	τ, год		
1	0,1	-	0,25–1	293–298	1. ΔР=0,0054x ² -0,0003x-1·10 ^{-0,5} 2. V _{H2} =3,6313x ² +4,3834x-0,4863
2,5	0,1	-	0,25–1	293–298	3. ΔР=0,006x ² +0,0061x-0,001 4. V _{H2} =5,62x ² +5,161x-0,8388
2,5	-	0,1	0,25–1	293–298	5. ΔР=0,0092x ² +0,0057x-0,0008 6. V _{H2} =6,72x ² +4,056x-0,495
5	0,1	-	0,25–1	293–298	7. ΔР=0,0132x ² +0,0082x-0,0014 8. V _{H2} =8,68x ² +8,426x-1,5275

Слід відзначити, що при введенні фториду натрію в розчин – швидкість розчинення алюмінію збільшується, внаслідок чого зростає і кількість виділеного водню. Таку залежність можливо пояснити високими реакційними властивостями фторидів, які при розчиненні алюмінію впливають на поверхню реагуючого металу і запобігають утворенню оксидних сполук на поверхні алюмінію більш ефективно в порівнянні з іонами хлору.

Зображені залежності на рис. 1 і рис. 2 відповідають емпіричним рівнянням (1–8), які в повній мірі визначають найбільш оптимальні закономірності впливу компонентів

електроліту та часу розчинення на зміну вагового показника зразку та швидкість виділення водню в інтервалі (0,25–1) години. На основі експериментальних даних встановлено, що концентрація активатора відповідає величинам 0,1 моль/дм³.

Шорсткість поверхні зразків також впливає на зміну питомої ваги сплаву $\Delta\rho$ (г/см²·год) і об'єм виділеного водню V_{H_2} (см³/см²·год). Так для поверхні з класом $\nabla 5$ він має величину 5–8 см³/см²·год при температурах 295÷298 К, а для поверхні з шорсткістю $\nabla 3$ ($R_a=5\text{--}3,5$ мкм) зростає до 10 см³/см²·год.

Висновки. Результати, які наведено у даній статті, дозволяють визначити шляхи вирішення важливої наукової і практичної проблеми, сутність якої полягає у концепції використання водню в енергетиці. В рамках дослідження цього питання запропонований низькотемпературний деполяризаційний цикл корозійного розчинення сплавів алюмінію в лужних розчинах з домішками фторидів та йодидів, який реалізується за механізмом водневої деполяризації, в результаті чого алюміній розчиняється у вигляді іонів Al^{3+} , а відновлюються H^+ до молекул H_2 та їх виходом з реагуючого простору. Методами комп'ютерного моделювання розраховані співвідношення між швидкістю корозійного процесу та основними показниками взаємодії умов розчинення. Визначені регресійні співвідношення між об'єктами отриманого водню та головними характеристиками умов його синтезу. Перспективи подальших досліджень полягають у проектуванні та реалізації технологічного процесу отримання водню шляхом розчинення промислових алюміній силіційових сплавів в лужних розчинах з домішками активаторів на основі галогенідів та сульфатних іонів для отримання екологічно-безпечного палива з високими показниками, який можна використовувати для отримання теплової енергії.

Література

1. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H_2 in demand. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, P. 23446–23454.
2. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. Journal of Power Sources. 2013. Vol. 229, P. 133–140.
3. Sheikhabaei V., Baniasadi E., Nateree G. F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, P. 9181–9191.
4. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2012. Vol.

References

1. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. (2017). Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H_2 in demand International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 42, 23446–23454.
2. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang (2013). Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. Journal of Power Sources. Vol. 229, 133–140.
3. Sheikhabaei V., Baniasadi E., Nateree G. F. (2018). Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 43, 9181–9191.
4. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. (2012). Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 29, 337–348.
5. Grigoreva I. O., Dresviannikov A. F., Masnik O. Іu., Zakirov R. A. (2011). Elektrokhimicheskoe povedenie aliuminiia v rastvorakh gidroksida amoniia i gidroksida natriia [Electrochemical behavior of aluminum in solutions of

29, Р.337–348.

5. Григорьева И. О., Дресвянников А. Ф., Масник О. Ю., Закиров Р. А. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия. Вестник Казанского технологического университета. Сер. Химия. 2011. Вып. 6. - С. 72–78.

6. Лукашук Т. С., Ларин Т. С. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. Сер. Химия. 2009. Вып. 17, № 870. С. 253–258.

7. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы/ Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – К.: Наукова думка, 2006. 773 с.

8. Забияка Н.А. Влияние кинетических параметров на производительность выделения водорода из щелочно-хлоридных растворов. Экология и промышленность. 2019. № 1. С. 55–58.

9. Забияка Н. А., Байрачный В. Б., Руденко Н. О., Желавська Ю. А. Вплив технологічних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення алюмінієвого сплаву АК7. Colloquium-journal. Technical science. 2019. № 6. С. 24–27.

10. Лукашук Т. С., Ларин В. И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. Вестник НТУ «ХПИ». Сер. Химия. 2009. Вып. 17(40), №870. С. 253–258.

ammonium hydroxide and sodium hydroxide]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser. Khimiia. – Bulletin of Kazan Technological University «Chemistry Series» no 6, 72–78 [in Russian].

6. Lukashchuk T. S., Larin T. S. (2009). Korrozionnoe povedenie aliuminiia i ego splavov v rastvorakh gidroksida natriia [Corrosive behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions]. Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo universiteta im. V. N. Karazina. Ser. Khimiia. – Bulletin of Kharkiv National Universiye «Chemistry Series» Vol 17, no 870, 253–258 [in Russian].

7. Kozin L. F. & Volkov S. V. (2006). Sovremennaia energetika i ekologiia: problemy i perspektivy [Modern energy and ecology: problems and prospects]. – Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

8. Zabiika N. A. (2019). Vliianie kineticheskikh parametrov na proizvoditelnost vydeleniia vodoroda iz shchelochno-khloridnykh rastvorov [The influence of kinetic parameters on the performance of hydrogen evolution from alkaline chloride solutions]. Ekologiia i promyshlennost. – Ecology and industry, no 1, 55–58 [in Russian].

9. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B., Rudenko N. O., Zhelavska Yu. A. (2019). Vplyv tekhnolohichnykh parametriv na efektyvnist vydilennia vodniu shliakhom rozchynennia aliuminiievoho splavu AK7 [Effect of the technological parameters on the efficiency of hydrogen isolation by method of dissolution of the AK7 aluminum alloy]. Colloquium-journal «Technical science» no 6, 24–27 [in Ukrainian].

10. Lukashchuk T. S., Larin V. I. (2009). Korrozionnoe povedenie alyuminiya i ego splavov v rastvorakh gidroksida natriya [Corrosive behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions]. Visnik NTU «KhPI». Ser. Khimiia. – Bulletin of National Technical University «KhPI» «Chemistry Series» Vol. 17(40), no 870, 253–258 [in Russian].

ZABIYAKA NATALIYA

BAIRACHNIY VOLODYMYR

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2837-5317>
Department Chemical Engineering and Industrial Ecology of the
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8397-3489>
Department Chemical Engineering and Industrial Ecology of the
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА АК7 В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ АКТИВАТОРОВ **ЗАБИЯКА Н. А., БАЙРАЧНЫЙ В. Б.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Цель. Целью статьи является исследование влияния на производительность выделения водорода основных факторов, в частности концентрации компонентов, природы электролита, состава и состояния поверхности сплава алюминия.

Методика. Для проведения исследований использовался прибор MICROmed, который имеет регулировку температуры и функцию перемешивания. Весовые коррозионные испытания оценивались гравиметрическим методом с помощью весов марки CERTUS Balance CBA-150-0,02. pH растворов измерялся с использованием pH - метра марки 150 МА. Обработка полученных результатов проводилась путем математического планирования экспериментов с использованием программного пакета Exel 2016.

Результаты. Предложен химический низкотемпературный способ синтеза водорода путем взаимодействия сплавов алюминия с щелочными растворами с добавками активаторов. Установлены основные закономерности изменения скорости растворения сплава АК7 и образования водорода от воздействия ионов галогенидов в щелочных растворах и влияние на этот процесс состояния поверхности сплава и продуктов реакции. В этом сплаве наиболее влияющей является примесь кремния, которая составляет 3-6% весовых. Определено влияние кинетических параметров растворения сплава алюминия АК7 на синтез водорода в качестве источника экологически безопасной тепловой энергии.

Научная новизна. Установлены зависимости процесса выделения водорода в щелочных растворах по механизму водородной деполяризации от природы сплава алюминия и примесей активаторов в электролите.

Практическое значение. Исследованы процессы металлического химического цикла получения водорода создают условия для дальнейшей разработки технологического процесса алюмодеполяризационного синтеза водорода без использования мембранных электролизеров. Данный способ имеет значение для нужд малой энергетики в небольших количествах.

Ключевые слова: галогениды, синтез водорода, химическое растворение, сплав алюминия, алюминат, коррозионный процесс, эмпирические уравнения, удельный вес растворения.

EFFECT OF KINETIC PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF HYDROGEN ISOLATION BY METHOD OF DISSOLUTION OF THE AK7 ALLOY IN ALKALI SOLUTIONS WITH ADDITIVES OF ACTIVATORS

ZABIKA N., BAIRACHNIY V.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Purpose. The aim of the article is to study the influence of the main factors on the hydrogen evolution performance, in particular, the concentration of components, the nature of the electrolyte, the composition and surface condition of the aluminum alloy.

Methodology. For research, a MICROmed device was used, which has a temperature control and a mixing function. Weight corrosion tests were evaluated gravimetrically using the brand scales CERTUS Balance CBA-150-0.02. pH of solutions was measured using pH - meters mark 150 MA. Processing of the results was carried out by mathematical planning of experiments using the software package Exel 2016.

Results. It proposed a low-temperature chemical synthesis method by reacting hydrogen alloys of aluminum with alkali solutions with additives activators. The basic patterns of change in the dissolution rate of the AK7 alloy and formation of hydrogen halide from the impact of ions in alkaline solutions and its influence on the process condition of the alloy surface and reaction products. In this alloy, the most influential is the admixture of silicon, which is 3–6% by weight. The influence of the kinetic parameters of dissolution of the AK7 aluminum alloy on the synthesis of hydrogen as a source of environmentally safe thermal energy is determined.

Scientific novelty. The dependences of the process of hydrogen evolution in alkaline solutions by the mechanism of hydrogen depolarization on the nature of the aluminum alloy and impurities of activators in the electrolyte are established.

Practical value. The processes of the metal chemical cycle of hydrogen production have been studied; they create the conditions for the further development of the technological process of aluminodepolarization synthesis of hydrogen without the use of membrane electrolyzers. This method is important for the needs of small energy in small quantities.

Keywords: halides, hydrogen synthesis, chemical dissolution, aluminum alloy, aluminate, corrosion process, empirical equations, specific gravity of dissolution.