



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34806

(51) C01B 3/08 (2006.1)

C22C 21/00 (2006.1)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0516.1

(22) 22.07.2019

(45) 22.01.2021, бюл. №3

(72) Сармурзина Раушан Гайсиевна; Бойко Галина Ильясовна; Карабалин Узакбай Сулейменович; Любченко Нина Павловна; Тиесов Данияр Суиншликович; Байгазиев Мейржан Талантович; Бойко Елена Анатольевна; Мамутов Мурат Эрсович

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) RU 2571131 C1, 20.12.2015

CN 102851549A 02.01.2013

EA 0041221B1 25.12.2003

CN 105002402A 28.10.2015

(54) СПЛАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(57) Изобретение относится к области технологии получения водорода из активированных сплавов алюминия.

Сплав на основе алюминия для получения водорода содержит добавку, разрушающую окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой. Согласно изобретению в качестве добавки содержит сплав Розе, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Розе - 5-15; алюминий - остальное. Полнота газовыделения составляет 98-100 масс. % при взаимодействии сплава с водой или 1-5% водным раствором соляной кислоты в диапазоне температур 50° - 90°С, предпочтительно, при 90°С. Способ получения сплава для получения водорода на основе алюминия и сплава Розе, разрушающего окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, осуществляют нагревом компонентов при температуре 85°С в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.

(19) KZ (13) B (11) 34806

Изобретение относится к области технологии получения водорода из активированных сплавов алюминия.

Реакция взаимодействия алюминия с водой с выделением водорода используется для разработки технологий по получению водородного топлива. Оно может быть применимо в различных областях техники как водородное топливо, в том числе и для двигателей внутреннего сгорания. Продукты сгорания водородного топлива являются экологически чистыми, что определяет значимость водородной энергетики для экологии. Получение водорода из алюминия, доступного и недорогого сырья, активизировалось применением дополнительных компонентов, прежде всего металлов, которые являются активаторами процесса выделения водорода. Активирующие добавки разрушают оксидную пленку алюминия и повышают реакционную способность сплава в воде. (Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. - Киев: Наук.думка, 1980.-240с.; Raushan G. Sarmurzina, Galina I. Boyko, Meirzhan T. Baigazyev, Uzakbai.S. Karabalin, Nina P. Lubchenko New generation of energy accumulating substances on the basis of activated aluminum // Journal of chemical technology and metallurgy.//Journal of chemical technology and metallurgy, Sofia, V53., выпуск 1, 2018.-С.119-124.

Известен состав композиции для получения водорода, включающей алюминий и ртуть, при этом содержание ртути составляет 3-5 мас.% (А.С. СССР № 945061, публ. 1982г.) Способ приготовления указанной композиции включает активацию алюминия ртутью, причем активацию ведут путем заполнения ртутью отверстия, выполненного в центре слитка алюминия, в количествах 3-5 мас.%, с последующей термообработкой изделия в вакууме при 600-658°C в течение 1-1,5 ч. Недостатками такого состава и способа его получения являются сравнительно сложная, малоэффективная и экологически сложная технология получения и утилизации композиции на основе алюминия, активированной ртутью.

Известен сплав для генерирования водорода на основе алюминия, содержащий дополнительно до 10% добавки, в качестве которой используют обезвоженный гидроксид щелочного металла в весовом количестве до 10% или обезвоженный гидроксид щелочного металла и медь до 5%. Способ получения вышеуказанного сплава заключается в том, что обезвоженный гидроксид щелочного металла помещают на дно тигля, а сверху размещают алюминий и, при необходимости, медь, плавку ведут в индукционной печи в вакууме при 0,2-0,5 атм или в защитной атмосфере инертного газа. Сначала расплавляют гидроксид щелочного металла и в его расплаве при температуре выше 660°C плавят алюминий и, при необходимости, медь (патент РФ 2253606, МПК C01B 3/08, публ. 2005г.) Недостатками указанного сплава являются высокая энергоёмкость и технологическая трудоёмкость использования гидроксида щелочного металла при получении сплава, а также недостаточная полнота

газовыделения - 92%. Известен сплав для получения водорода, состоящий из алюминия и активирующих компонентов, взятых в соотношении, мас.%. галлий 1-5, индий 1-5, олово 1-5, алюминий - остальное. (А.С. СССР № 535364, C22C 21/00, публ. 1976 г.). Недостатками указанного сплава являются ограничения по скорости выделения водорода при взаимодействии с водой.

Зафиксировано выделение водорода при обработке призабойной зоны скважин (патент РК №31164 E21B 43/16 пуб. 16.05.2016) и асфальтосмолопарафиновых отложений нефти (патент KZ №30257 E21 37/00 публ. 17.08.2015) сплавом на основе алюминия, активированным металлами, следующего состава, мас.%. индий 0,1 - 5, галлий 0,1 - 5, олово от 0,1 - 5, остальное алюминий при взаимодействии с пластовой водой.

Известна композиция для получения водорода, содержащая алюминий и активирующий сплав из группы металлов: галлий, индий, олово и цинк при следующем соотношении компонентов, мас.%. индий 10-40, олово 1-140, цинк 1-20, галлий - остальное. Причем активирующий сплав входит в состав композиции в количестве 1-10, мас.%. (пат.РФ 2394753, C01B 3/08, публ. 2010г.) Способ приготовления указанной композиции для получения водорода на основе алюминия и активирующих компонентов включает предварительное получение активирующего сплава из группы металлов: галлий, индий, олово и цинк. Затем в инертной атмосфере смешивают полученный сплав с алюминием при соотношении компонентов, мас.%. активирующий сплав 1-10, остальное - алюминий. Затем указанную смесь подвергают механохимической обработке при температуре 20-80°C в течение 1-5 мин, преимущественно, в планетарной шаровой мельнице. Известная композиция обеспечивает выход выделившегося водорода (в пересчете на металлический алюминий) 98-98,5%. Недостатками указанной композиции и способа ее приготовления являются многостадийность получения композиции, а также состав активирующего сплава. В качестве металлов-активаторов алюминия используют редкие и дорогие цветные металлы - индий (240USD\Kg) и галлий (205 USD /кг), содержание которых в земной коре составляет сотысячные доли %, что ограничивает возможности промышленного производства и применения таких сплавов.

Известен способ активации алюминия для получения водорода, включающий приготовление смеси индия, олова и галлия, предпочтительно, в соотношении 20:20:60 мас.%, нагревание смеси до получения эвтектического сплава, который затем смешивают при нормальных условиях в инертной атмосфере с порошкообразным алюминием и абразивным веществом дисперсностью 0,5-1,5 мм, преимущественно, из группы хлорид натрия или оксид алюминия, после чего смесь подвергают механохимической обработке в инертной атмосфере при температуре 20-80°C в течение 5-20 мин. (Пат.РФ №2606449, C01B 3/08, публ.2017г.) Недостатками указанной композиции и способа ее

приготовления являются многостадийность получения композиции, а также состав активирующего сплава, включающий редкие и дорогие металлы.

Наиболее близким по технической сути является сплав, исключая использование дорогих компонентов. (Пат.РФ №2571131, С01В 3/08, публ.2015г.) Принятый за прототип сплав для получения водорода на основе алюминия и добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, содержит в качестве добавки лантан, при следующем соотношении компонентов, масс. %: лантан 1,5-3; алюминий-остальное. Сплав характеризуется простотой состава и полнотой газовой выделенности 97-98%. Однако сплав имеет недостатки, связанные со сложностью его получения. А именно, сплав получают газоплазменной переконденсацией при температуре реактора 5000°C.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка дешевого, простого по составу и способу получения сплава на основе алюминия для получения водорода, с высокой полнотой газовой выделенности.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является расширение арсенала средств для получения водорода на основе алюминия с высокими значениями полноты газовой выделенности при взаимодействии с водой. Техническим результатом способа получения сплава для получения водорода на основе алюминия является упрощение способа и снижение температуры приготовления сплава.

Технический результат достигается сплавом для получения водорода на основе алюминия и добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой. Согласно изобретению, сплав в качестве добавки содержит сплав Розе, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Розе 5-15; алюминий-остальное.

Технически результат достигается способом приготовления сплава для получения водорода на основе алюминия и добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой. Согласно способу в качестве добавки используют сплав Розе при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Розе - 5-15; алюминий - остальное, причем нагрев компонентов осуществляют при температуре 900°C в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.

Сплав Розе является доступным товарным продуктом. В составе сплава содержится (мас.%) 50 висмута, 25 свинца, 25 олова. Температура плавления сплава Розе 72°C (Справочник химика 21. <https://Chem.21.info, ru; wikipedia.org/wiki/>). В предлагаемом изобретении сплав Розе является активирующей добавкой, разрушающей окисную пленку алюминия

Сплав алюминия и активирующей добавки, готовят в алуновом тигле, на дно которого помещают сплав Розе, а сверху размещают алюминий. Плавку ведут при температуре 850°C в атмосфере инертного газа с последующим

охлаждением. Полученные образцы сплава различного состава исследовали на скорость и полноту выделения водорода.

Полнота газовой выделенности (газопроизводительность) для заявляемого сплава при оптимальном соотношении алюминий: сплав Розе = 90:10 составила 98-99%. При взаимодействии заявляемого сплава с 1-5% водным раствором соляной кислоты выделение водорода с максимальной скоростью происходит при 90°C.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления способа.

Пример 1. Способ получения сплава алюминия со сплавом Розе. Сплав Розе помещают на дно алунового тигля, а сверху размещают алюминий, плавку ведут в муфельной печи с программным управлением при температуре 850°C в атмосфере инертного газа, расплав выдерживают при температуре 850°C в течение 30 мин. Как только алюминий расплавляется (температура выше 660°C), начинается интенсивный процесс перемешивания за счет индукционных токов. Содержимое тигля переливают в охлаждаемую проточной водой форму для приготовления слитка и быстро охлаждают. Длительность цикла нагрева - выдержка - охлаждение составляла 1 час. Общая длительность нагрева металла при тепловой обработке складывается из времени нагрева до заданной температуры и времени выдержки при этой температуре. Материал, подвергшийся закалке, приобретает большую твердость и хрупкость. Из слитка изготавливают порошок с размерами гранул до 0,6мм для испытания на газопроизводительность.

Пример 2. Взаимодействие заявляемого сплава с водой или водным раствором соляной кислоты.

Измерение скорости выделения водорода проводят в трехгорлой колбе с кожухом. Объем, выделившегося водорода измеряют с помощью барабанного газосчетчика. Взаимодействие активированного сплава алюминия с водой происходит на поверхности алюминия с образованием водорода и новой фазы гидроксида алюминия. Эксперимент проводят в следующем порядке:

- в трехгорлую колбу наливают воду необходимой массы, заданную температуру воды поддерживали с помощью термостата;

- через горловину колбы засыпали активированный сплав алюминия, затем герметично закрывали систему;

- одна из трех горловин колбы соединялась с газосчетчиком через обратный холодильник, который регистрирует объем газа, выделяющийся в процессе экзотермической реакции активированного сплава алюминия с водой.

Для приведения объема газа, прошедшего через счетчик, к нормальным условиям пользовались формулой:

$$V = V_t ((P+B) \times (273+20)) / (101325 \times (273+t)) \times (2)$$

где V - объем газа, измеренный счетчиком и приведенный к нормальным условиям (температура 20°C и давление 101325 Па), дм<sup>3</sup>; t - температура измеряемого газа, °C;

$V_t$  - объём газа, измеренный счётчиком при температуре  $t$  и давлении  $P$ ,  $\text{дм}^3$ ;

$P$  - давление газа, проходящего через счётчик, Па;

$B$  - атмосферное давление, Па.

В таблицах 1,2 приведены сведения об объемах выделившегося водорода при различных условиях.

Количество выделившегося водорода и скорость выделения увеличиваются с ростом температуры от 50 до 90°C и зависят от процентного содержания сплава Розе. При соотношении компонентов в сплаве А1: сплав Розе=90:10 объём выделившегося водорода составляет 1305мл (таблица 1). Максимальная скорость выделения водорода предлагаемого сплава при взаимодействии с водой или водным раствором соляной кислоты при всех соотношениях компонентов в сплаве установлена при 90°C.

Увеличение температуры реакции позволяет значительно снизить количество активирующей добавки. Скоростью выделения водорода при взаимодействии с водой можно управлять, меняя процентное содержание сплава Розе, температуру опыта и концентрацией соляной кислоты в воде.

Наибольшее газовыделение отмечается для состава сплава А1: сплав Розе=90:10 при 90°C. Объём выделившегося газа при взаимодействии сплава А1: сплав Розе с водой за 10 минут достигает 300мл, средняя скорость выделения газов составляет 20,5мл\г-мин (фигуры 1-3). При взаимодействии с 1-5%-ный водным раствором соляной кислоты полнота газовыделения составляет 100,0%, средняя скорость газовыделения 100мл\гмин (фиг. 3-5).

Из фиг.3-5 видно, что осуществление реакции в водном растворе соляной кислоты увеличивает скорость выделения водорода в 5-10 раз. Вероятно, это определяется тем, что в водном растворе соляная кислота является сильным электролитом и электролитическая диссоциация сдвигается в сторону образования гидратированных ионов, гидроксоний-иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Гидроксоний-ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  является активным окислителем, в сравнении с водой. Кроме того, с увеличением кислотности

среды растёт электропроводность, и как следствие, увеличивается активность сплава.

Таким образом, заявленный сплав на основе алюминия и сплава Розе при взаимодействии с водой или водным раствором соляной кислоты выделяет водород с полнотой газовыделения равной 98-100%. Сплав содержит в качестве добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, доступный, дешёвый, товарный продукт - сплав Розе. Способ приготовления сплава алюминия со сплавом Розе прост в исполнении, не требует экстремально высоких температур и сложного оборудования.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сплав на основе алюминия для получения водорода содержащий добавку, разрушающую окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, *отличающийся* тем, что в качестве добавки содержит сплав Розе, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

сплав Розе - 5-15,

алюминий - остальное.

2. Сплав по п.1, *отличающийся* тем, что предпочтительным соотношением компонентов является следующее, мас. %:

сплав Розе - 10,

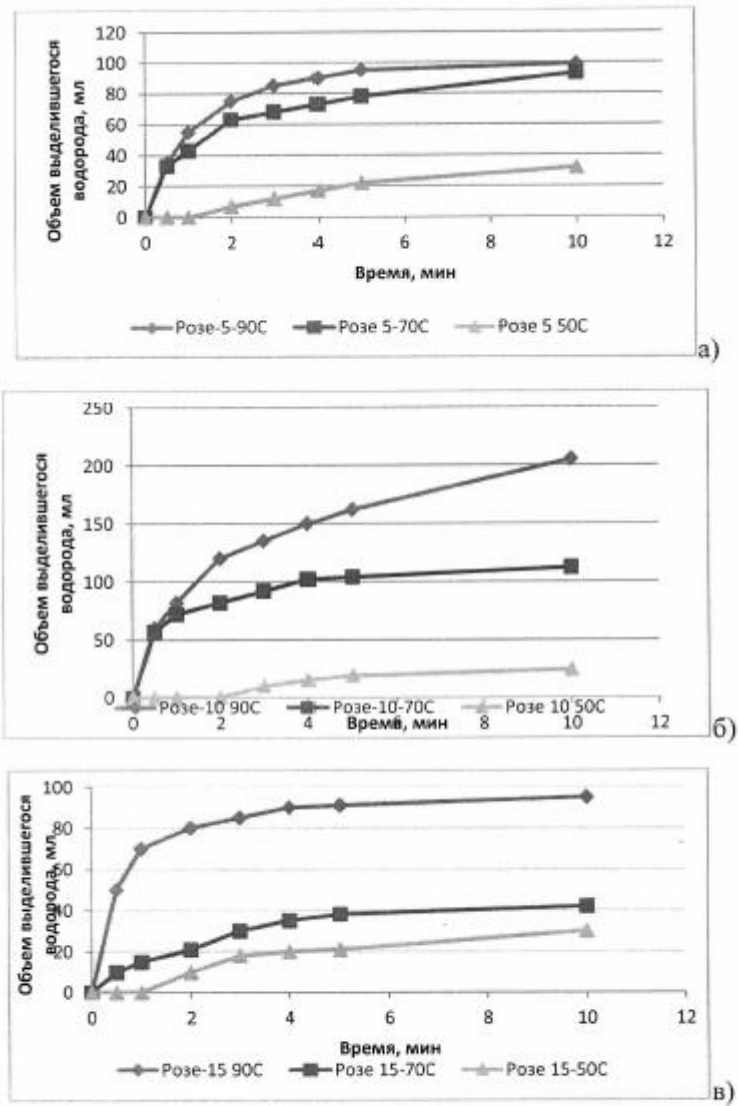
алюминий - остальное.

3. Способ приготовления сплава для получения водорода на основе алюминия, включающий присаживание добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, плавку и охлаждение, *отличающийся* тем, что в качестве добавки используют сплав Розе при следующем соотношении компонентов, %масс.:

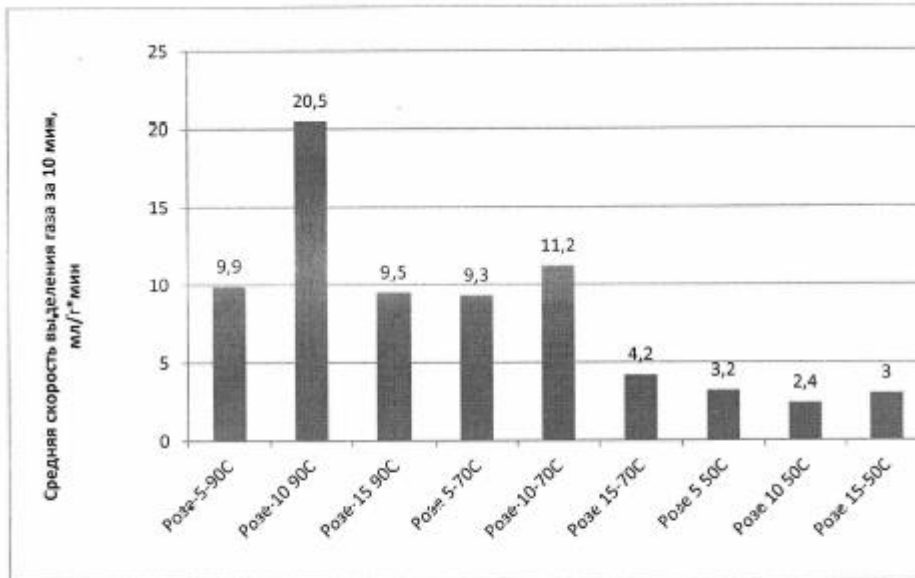
сплав Розе - 5-15;

алюминий - остальное;

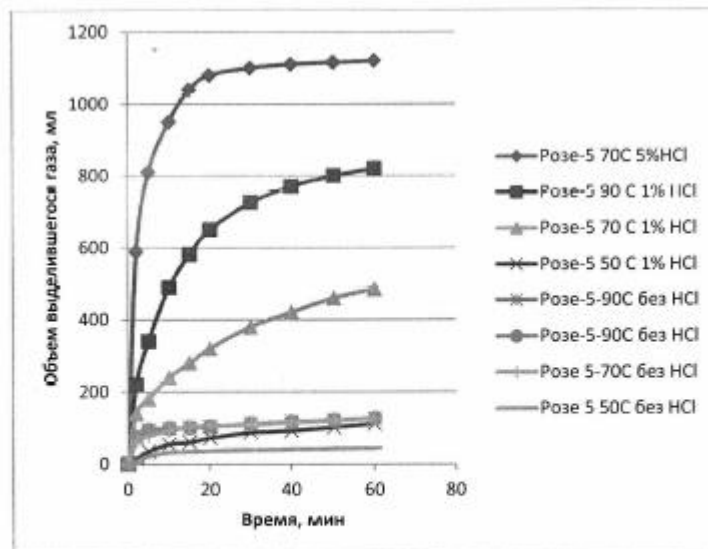
причем нагрев компонентов осуществляют при температуре 850°C в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.



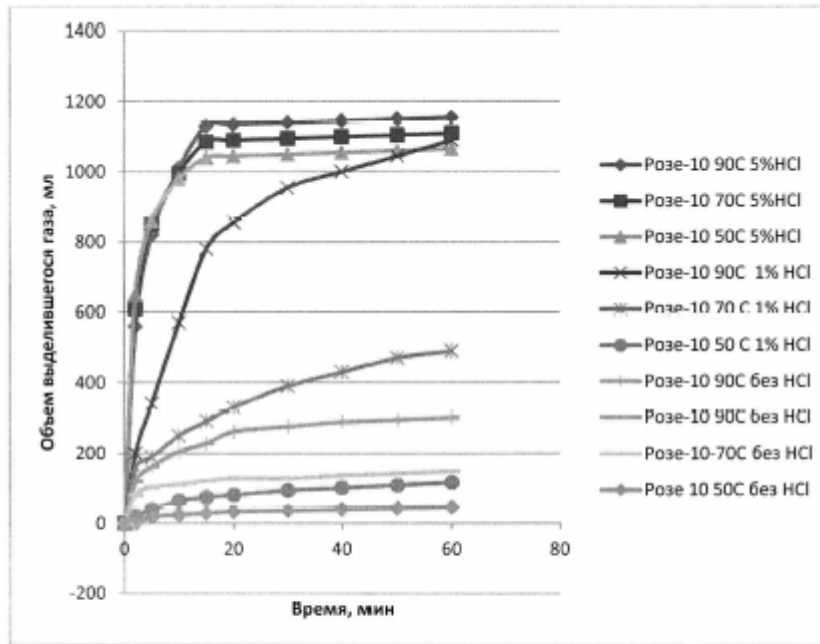
**Фиг. 1-** Кинетические кривые объема выделившегося водорода при взаимодействии сплава Al: сплав Розе с водой в зависимости от температуры при различном соотношении алюминия и сплава Розе: а) 95:5; б) 90:10; в) 85:15



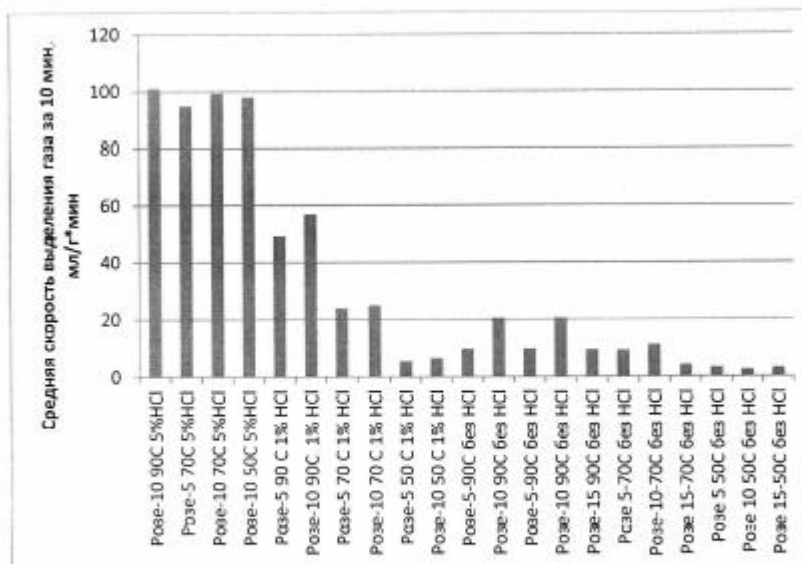
**Фиг.2-** Средняя скорость выделения водорода при взаимодействии сплава Al: сплав Розе с водой от количества активирующей добавки при различных температурах (продолжительность реакции 10 мин)



**Фиг.3 -** Кинетические кривые выделения водорода при взаимодействии активированного сплава Al: сплав Розе во времени в зависимости от температуры и концентрации HCl, соотношение Al: сплав Розе = 95:5



**Фиг.4** - Кинетические кривые выделения водорода при взаимодействии активированного сплава Al: сплав Розе во времени в зависимости от температуры и концентрации HCl, соотношение Al: сплав Розе = 90:10



**Фиг.5** - Средняя скорость выделения водорода, при взаимодействии активированного сплава Al: сплав Розе в зависимости от температуры и концентрации HCl (10 минут),

Таблица 1

Объем выделившегося водорода при взаимодействии сплава алюминия, активированного сплавом Розе с водой при различных температурах

Сплавы алюминия	Соотношение компонентов в сплаве	Объем выделившегося водорода (мл) при температуре (°C)		
		50	70	90
Al: сплав Розе	95:5	44	125,7	126,9
Al: сплав Розе	90:10	46,7	149,1	300,0
Al: сплав Розе	85:15	50,0	52,7	122,3

Условия: сплав-1г, вода-50мл, продолжительность -1час.

Таблица 2

Скорость выделения водорода при взаимодействии сплава алюминия, активированного сплавом Розе

Сплавы алюминия	Соотношение компонентов в сплаве	Максимальная скорость выделения водорода, (мл/г -мин) при температуре (°C)		
		50	70	90
Al: сплав Розе	95:5	5	66	70
Al: сплав Розе	90:10	10	114	120
Al: сплав Розе	85:15	10	20	100

Условия: активированный сплав алюминия - 1г, вода -50 мл, продолжительность -1час.