



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34807
(51) C01B 3/08 (2006.1)
C22C 21/00 (2006.1)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0517.1

(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 Леонид Сергеевич; Мамутов Мурат Эрсевич

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

(56) RU 2571131 C1, 20.12.2015

CN 102851549 A 02.01.2013

EA 0041221B1 25.12.2003

CN105002402A 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 Вуда, при следующем соотношении компонентов, % масс.: сплав Вуда - 5-15; алюминий - остальное. Полнота газовыделения составляет 98-99% 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 Вуда, разрушающего окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, осуществляют нагревом компонентов при температуре 850°С в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.

(19) KZ (13) B (11) 34807

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. Выделяющийся водород при реакции алюминия с водой может быть применим 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 С01В 3/08, публ.2005 г.) Недостатками указанного сплава являются высокая энергоёмкость и технологическая трудоемкость 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, С22С 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 Е21В 43/16 пуб. 16.05.2016) и асфальтосмолопарафиновых отложений нефти (патент KZ №30257 Е21 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, С01В 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\кг) и галлий (205 USD /кг), содержание которого 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 №2 606449, С01В 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, исключаящий 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 или водным раствором соляной кислоты. Согласно изобретению, сплав в качестве добавки содержит сплав Вуда, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Вуда 5-15; алюминий-остальное. Сплав характеризуется полнотой выделения водорода при взаимодействии сплава с водой или с 1-5% водным раствором соляной кислоты в диапазоне температур 50° - 90°C, предпочтительно, при 90°C.

Технически результат достигается способом приготовления сплава для получения водорода на основе алюминия и добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой или водным раствором соляной кислоты. Согласно способу в качестве добавки используют сплав Вуда при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Вуда - 5-15; алюминий - остальное; причем нагрев компонентов осуществляют при температуре 850°C в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.

Сплав Вуда является доступным товарным продуктом. В составе сплава (мас. %) 50 висмута, 25 олова, 12,5 кадмия, 12,5 свинца. Температура плавления составляет 94°C (Справочник химика 21. [https://Chem.21.info, ru; wikipedia.org/wiki/](https://Chem.21.info,ru;wikipedia.org/wiki/)). В

предлагаемом изобретении сплав Вуда является активирующей добавкой, разрушающей окисную пленку алюминия.

Сплав алюминия с активирующей добавкой, готовят в алуновом тигле, на дно которого помещают сплав Вуда, 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 для заявляемого сплава при оптимальном соотношении алюминий: сплав Вуда составила 98-99%. При взаимодействии заявляемого сплава с водой или 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 Вуда. Сплав Вуда 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 полноту газовой выделенности.

Пример 2. Взаимодействие заявляемого сплава с водой и 1%-ным 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 или водный раствор соляной кислоты 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 счётчик, к нормальным условиям пользовались формулой:

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

где V - объём газа, измеренный счётчиком и приведенный к нормальным условиям (температура 20°C и давление 101325 Па), дм³;

t - температура измеряемого газа, °C;

V_t объём газа, измеренный счётчиком при температуре t и давлении P , дм³;

P - давление газа, проходящего через счётчик, Па;

B - атмосферное давление, Па.

В таблице 1 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 Вуда. При соотношении компонентов в сплаве АI: сплав Вуда=90:5 объем выделившегося водорода составляет 394мл (таблица 1). Выделение водорода предлагаемого сплава при взаимодействии с водой с максимальной скоростью происходит впервые 10 минут реакции при всех соотношениях компонентов в сплаве при 90°C и составляет 128-200 мл/г-мин.

Увеличение температуры реакции позволяет значительно снизить количество активирующей добавки. Так, при соотношении АI : сплав Вуда=95:5 скорость выделения водорода достигает 128 мл/г -мин и увеличивается до 200 при 90°C (таблица 2). На фиг. 1 представлена зависимость объема выделившегося водорода при взаимодействии алюминия, активированного сплавом Вуда с водой в зависимости от температуры при различном соотношении алюминия и сплава.

Из фиг. 1-2 следует, что объем и скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия, активированного сплавом Вуда с водным раствором соляной кислоты зависит от содержания сплава Вуда, температуры раствора соляной кислоты и от содержания соляной кислоты в воде. При взаимодействии алюминия активированного сплавом Вуда с водным 1 -5%-ный раствором соляной кислоты, объем выделившегося газа достигает 1000-1100 мл., средняя скорость выделения водорода - около 100мл/г-мин.

Из фиг.3-4 видно, что осуществление реакции в водном растворе соляной кислоты увеличивает скорость выделения водорода, в среднем, в 5 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 H_3O^+ . Гидроксоний-ион H_3O^+ является активным окислителем, в сравнении с водой. Кроме того, с увеличением кислотности среды растет электропроводность, и как следствие, увеличивается активность сплава.

Таким образом, заявленный сплав на основе алюминия, активированный сплавом сплава Вуда, для получения водорода из воды или водного раствора соляной кислоты водой выделяет водород с полнотой газовой выделения равной 98-99%. Сплав содержит в качестве добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, доступный, дешевый, товарный продукт - сплав Вуда. Способ приготовления сплава алюминия со сплавом Вуда 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 Вуда, при следующем соотношении компонентов, %мас.:

сплав Вуда - 5-15,

алюминий - остальное.

2. 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 Вуда при следующем соотношении компонентов, %мас.:

сплав Вуда - 5-15,

алюминий - остальное,

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

Таблица 1

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

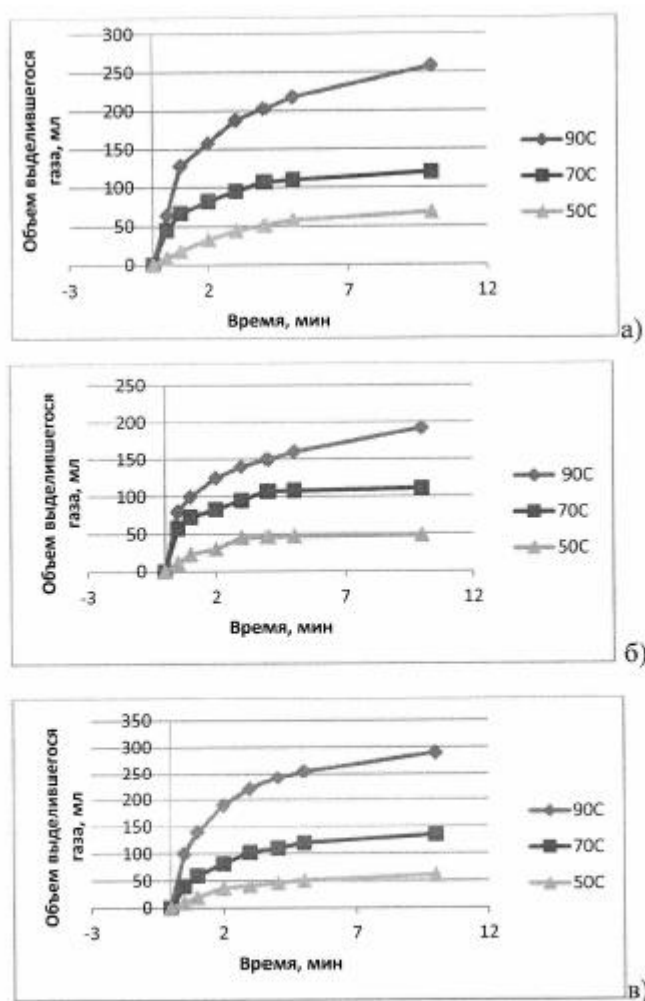
Сплавы алюминия	Соотношение компонентов в сплаве	Объем выделившегося водорода (мл) при температуре (°C)		
		50	70	90
АI: сплав Вуда	95:5	98	153,0	394,0
АI: сплав Вуда	85:15	85,0	165,0	359,0

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

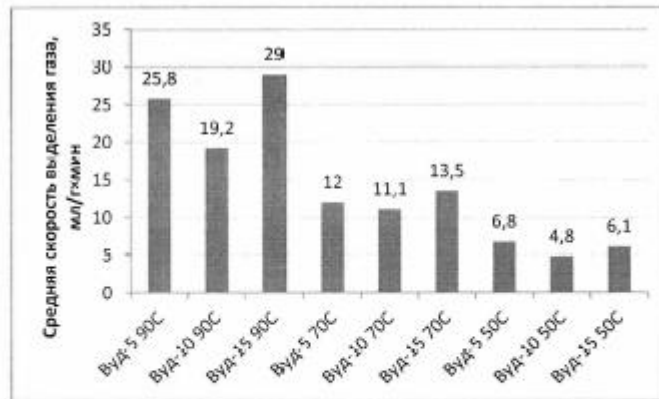
Скорость выделения водорода при взаимодействии сплава алюминия, активированного сплавом Вуда с дистиллированной водой

Сплавы алюминия	Соотношение компонентов в сплаве	Максимальная скорость выделения водорода, (мл/г -мин) при температуре (°C)		
		50	70	90
Al: сплав Вуда	95:5	18	90	128
Al: сплав Вуда	90:10	24	116	160
Al: сплав Вуда	85:15	20	80	200

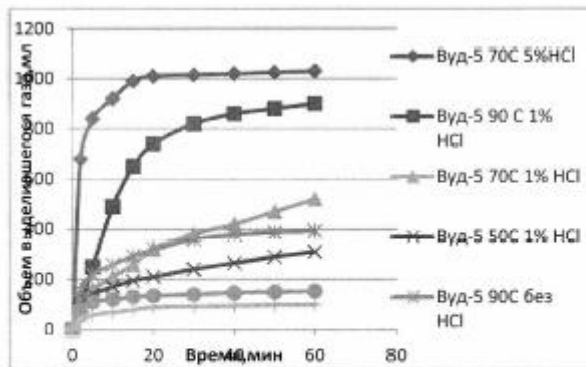
Условия: активированный сплав алюминия - 1г, вода -50 мл, продолжительность - 1 час.



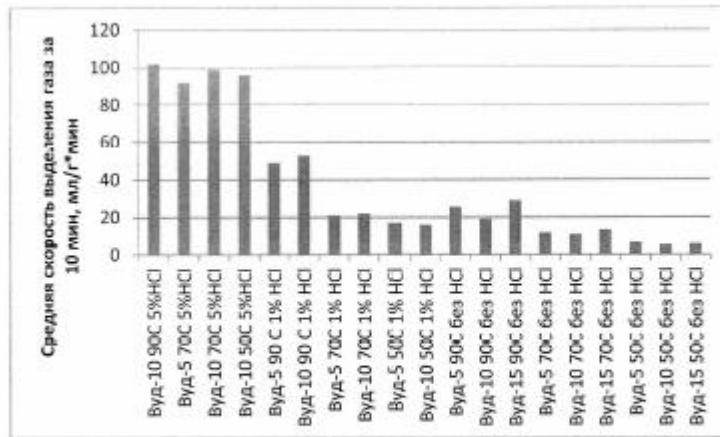
Фиг.1- Кинетические кривые объема выделившегося водорода при взаимодействии сплава Al: сплав Вуда с водой в зависимости от температуры при различном соотношении алюминия и сплава Вуда: а) 95:5; б) 90:10; в) 85:15 (продолжительность реакции 10 мин)



Фиг.2 - Средняя скорость выделения водорода при взаимодействии сплава Al: сплав Вуда с водой в зависимости от содержания сплава Вуда при различных температурах (продолжительность реакции 10 мин)



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



Фиг.4 - Средняя скорость выделения водорода, при взаимодействии активированного сплава Al: сплав Вуда в зависимости от температуры и концентрации HCl (10минут).