



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **34988**

(51) *C01B 3/08* (2006.01)

*C22C 21/00* (2006.01)

*C22C 13/02* (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0169.1

(22) 04.03.2019

(45) 09.04.2021, бюл. №14

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

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

(56) RU 2571131 C1, 20.12.2015

RU 535364, 15.11.1976

CN 109136667 A, 04.01.2019

CN 101289163 A, 22.10.2008

(54) **СПЛАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА 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 Дарсе, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Дарсе - 5-15; алюминий - остальное. Полнота газовыделения составляет 98-99мас.% при взаимодействии сплава с водой в диапазоне температур 50° - 90°С, предпочтительно, при 90°С. Способ получения сплава для получения водорода на основе алюминия и сплава Дарсе, 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) 34988

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.2005 г.) Недостатками указанного сплава являются высокая энергоёмкость и технологическая трудоёмкость использования гидроксида щелочного металла при

получении сплава, а также недостаточная полнота газовой выделения - 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 публ.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\Кг) и таллий (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 №26606449, С01В 3308, 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, активированного металлами, характеризующиеся высокой полнотой 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 Дарсе, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Дарсе 5-15; алюминий-остальное.

Сплав Дарсе является доступным товарным продуктом. В составе сплава 50 мас.% висмута, 25мас.% свинца, 25мас.% олова.

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 Дарсе при следующем соотношении компонентов, мас. %: сплав Дарсе - 5-15; алюминий - остальное, причем нагрев компонентов осуществляют при температуре 900°C в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.

Сплав алюминия и активирующей добавки, разрушающей окисную пленку алюминия, готовят в алуновом тигле, на дно которого помещают сплав Дарсе, а сверху размещают алюминий. Плавку ведут при температуре выше 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 Дарсе= 90:10 составила 98-99%. При взаимодействии заявляемого сплава с водой выделение водорода с максимальной скоростью происходит при 90°C.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления способа.

Пример 1. Способ получения сплава алюминия со сплавом Дарсе.

Сплав Дарсе помещают на дно алунового тигля, а сверху размещают алюминий, плавку ведут в муфельной печи с программным управлением при температуре выше 850°C в атмосфере инертного газа, расплав выдерживают при температуре 850°C в течение 30 мин. Как только алюминий расплавляется (температура свыше 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 нагрев-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.

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 исследуемую 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;

$P_0$  - 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 Дарсе. При соотношении компонентов в сплаве Al: сплав Дарсе=90:10 объём выделившегося водорода составляет 1305мл (таблица 1). Максимальная скорость выделения водорода предлагаемого сплава при взаимодействии с водой

при всех соотношениях компонентов в сплаве установлена при 90°C 140мл\г-мин.

Таким образом, заявленный сплав на основе алюминия и сплава Дарсе при взаимодействии с водой выделяет водород с полнотой газовой выделенности равной 98-99%. Сплав содержит в качестве добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, доступный, дешевый, товарный продукт - сплав Дарсе. Способ приготовления сплава алюминия со сплавом Дарсе прост в исполнении, не требует экстремально высоких температур и сложного оборудования.

Таблица

Объём выделившегося водорода при взаимодействии сплава алюминия активированного сплавом Дарсе с водой при различных температурах

Сплавы алюминия	Соотношение компонентов в сплаве	Объём выделившегося водорода (мл) при температуре (°C)		
		50	70	90
Al: сплав Дарсе	95:5	47	79,5	133,0
Al: сплав Дарсе	90:10	118	690,0	1305,0
Al: сплав Дарсе	85:15	80,0	121,7	393,0
Условия: сплав- 1 г, вода -50 мл, продолжительность -1 час.				

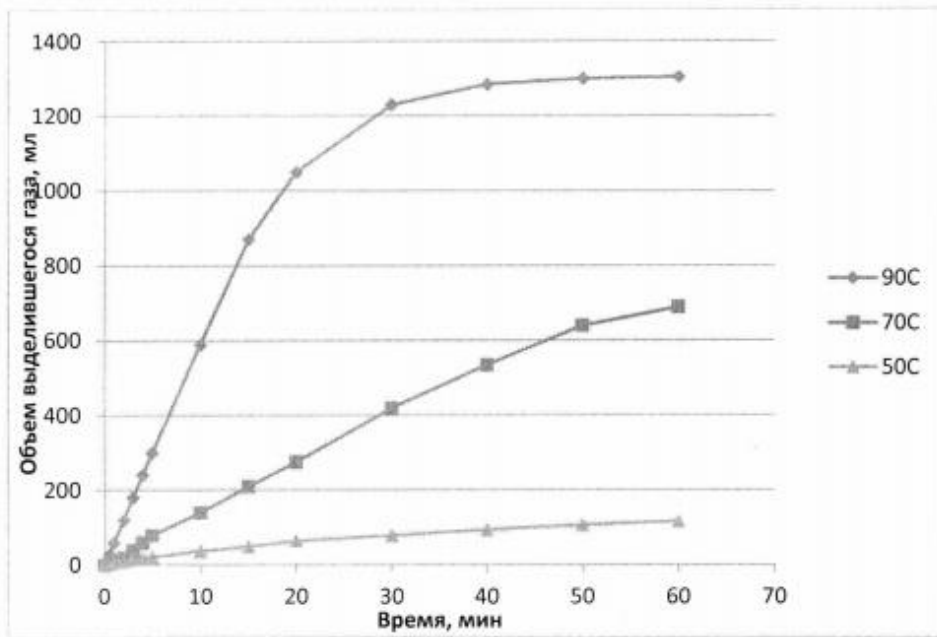
### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сплав на основе алюминия для получения водорода содержащий добавку, разрушающую окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, *отличающийся* тем, в качестве добавки содержит сплав Дарсе, при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Дарсе - 5-15, алюминий - остальное.

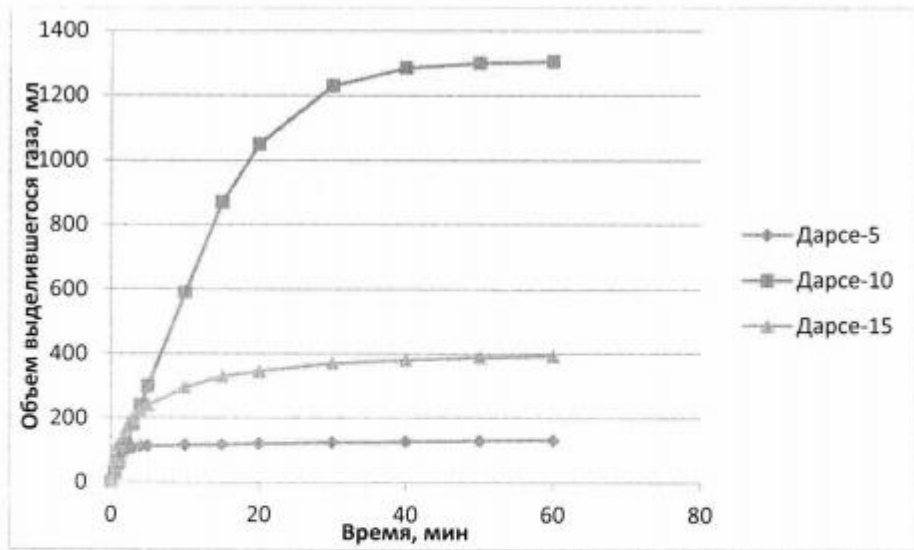
2. Сплав по п.1, *отличающийся* тем, что предпочтительным соотношением компонентов

является следующее, масс. %: сплав Дарсе - 10, алюминий - остальное.

3. Способ приготовления сплава для получения водорода основе алюминия и добавки, разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой, *отличающийся* тем, что в качестве добавки используют сплав Дарсе при следующем соотношении компонентов, масс. %: сплав Дарсе -5-15; алюминий - остальное; причем нагрев компонентов осуществляют при температуре 900°C в течение 30 минут в среде инертного газа с последующим охлаждением.



Фиг.1- Кинетические кривые объема выделившихся газов при взаимодействии сплава АІ: сплав Дарсе с водой в зависимости от температуры при соотношении алюминия и сплава Дарсе = 90:10



Фиг.2 - Кинетические кривые объема выделившихся газов при взаимодействии сплава АІ: сплав Дарсе с водой в зависимости от количества активирующей добавки при температуре: 90<sup>0</sup>С