

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПОРЦИОННОЙ ПОДАЧЕ РЕАГЕНТА

О.Н. Морозова, О.Б. Кудряшова, А.А. Павленко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В работе рассматривается реакция окисления мелкодисперсного порошка алюминия водой в реакторе идеального смешения. На основе полученных ранее данных о макрокинетике реакции взаимодействия дисперсного алюминия с водой теоретически рассматриваются режимы порционной подачи порошка в реактор. Решение проблемы поиска кинетических параметров реакции дисперсного алюминия с водой актуально в связи с разработкой источников водорода для питания топливных элементов. Задача оптимизации режимов генерации водорода в реакции алюминий-вода встает в связи с тем, что динамика реакции взаимодействия алюминия высокой дисперсности с водой носит экстремальный характер с резким нарастанием давления водорода и резким спадом. С другой стороны, в технологиях, использующих водород как топливо, необходимо равномерное поступление газа к топливному элементу. Рассматривается реактор идеального смешения, содержащий нагретую воду (80°C), в который через некоторые промежутки времени (10–270 с) подается порошок алюминия. Определяется степень превращения алюминия, и скорость образования водорода в зависимости от времени. В расчетах принимаются кинетические параметры порошка марки Alex; считается, что масса воды существенно превышает стехиометрическую. Проводится сравнение динамики протекания реакции для случаев одновременной загрузки порошка в реактор и порционной подачи с разными промежутками времени. Показано, что при порционной подаче водород генерируется, практически, в стационарном режиме, и теплового взрыва в результате экзотермической реакции не происходит. Найденные закономерности протекания реакции в дальнейшем могут быть использованы для расчета технических параметров систем генерации водорода.

Ключевые слова: кинетика окисления, реактор идеального смешения, порошок алюминия, порционная подача реагента, генерация водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция дисперсного алюминия с водой вызывает интерес исследователей по нескольким причинам. В первую очередь – в связи с необходимостью получать водород *in situ* для использования в топливных элементах [1–3]. С другой стороны, в результате реакции получается наноструктурный гидроксид алюминия [4] который используется в составе сорбционных материалов [5].

Алюминий является перспективным материалом для получения водорода при реакции металл/вода благодаря своей высокой эффективности (1.24 л H₂ из 1 г Al), доступности, низкой цене и безопасности. Так как обычно порошок содержит различные пассивирующие добавки, то выход водорода несколько ниже (до 1 л из 1 г алюминия). Энергоёмкость генератора водорода высока и составляет 1.3...1.8 Вт·ч/г алюминия [6]. Процесс получения водорода в данной реакции отличается экологичностью, так как продуктом окисления является вода и полезный в других технологических приложениях гидроксид алюминия.

Для реализации реакционной способности порошка алюминия по отношению к воде в нормальных условиях необходима активация металла

(например, механохимическая активации в шаровой мельнице) [7]. При такой активации удаляется оксидный слой с поверхности частиц.

Есть и другие сложности реализации технологии получения водорода в реакции окисления алюминия. Такая реакция является экзотермической, сопровождается резким ростом давления и, в некоторых условиях, саморазогревом смеси, что может привести к развитию теплового взрыва, либо спеканию порошка и завершению реакции [8, 9]. В работе авторов [10] детально рассмотрена макрокинетика реакции порошков различной дисперсности в воде. В другой работе [11] получены критические условия протекания реакции порошка алюминия с водой в реакторе с иницирующим разогревом и перемешиванием, при которых возможно развитие теплового взрыва.

Помимо нежелательного саморазогрева смеси реагентов, ситуация, когда выделение водорода происходит резко в течение короткого времени, неудобна для использования в постоянной схеме работы топливного элемента. Поэтому в настоящей работе мы предлагаем вариант генерации водорода в реакции алюминия с водой с постепенной (порционной) подачей алюминия в реактор. Ожидается, что при этом не будет наблюдаться

резкого повышения давления и температуры, а водород будет вырабатываться более равномерно.

Целью работы является теоретический расчет кинетики реакции порошка алюминия с водой в реакторе идеального смешения с порционной подачей реагента. В расчетах мы используем полученные ранее макрокинетические параметры реакции [10, 12].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Пусть имеется достаточно большая (много больше стехиометрического) масса воды m_w при постоянной температуре T_w . Причем, температура воды достаточная для инициирования реакции с алюминием.

Температура T_w зависит от дисперсности порошка: чем выше дисперсность, тем легче металл вступает в реакцию. Следует отметить, что грубодисперсные порошки алюминия реагируют с водой в течение нескольких месяцев, что делает их непригодными для использования в качестве источника водорода. Нанодисперсные порошки алюминия реагируют с водой в тех же условиях в течение нескольких минут [13]. Это связано с увеличением поверхности реакции при уменьшении размеров частиц.

В реактор идеального смешения, заполненный разогретой водой, подается порционно через некоторый заданный период времени t_i порошок алюминия некоторой заданной массы m_i . Происходит реакция за время t_r . При этом выделяется некоторая масса водорода m_{H_2} . Повышение температуры в результате реакции за один импульс (такт) будем считать пренебрежимым, а реакцию – изотермической. Это допущение возможно при выполнении условия $m_w \gg m_i$, но его необходимо проверить в расчетах.

Наша цель – создать теоретическую модель реактора, вырабатывающего водород с равномерной скоростью без критического разогрева смеси. При этом выход водорода должен быть максимальным, а скорость его получения – приемлемой с точки зрения дальнейшего технологического использования.

Для достижения цели необходимо выполнить следующие задачи.

1. Предложить математическую модель процесса.
2. Определить, имеются ли такие значения переменных, при которых выполняются описанные выше допущения.
3. Найти оптимальные режимы с точки зрения максимального выхода продукта (водорода) с постоянной, технологически привлекательной скоростью.

При интенсивном перемешивании дисперсных частиц диффузия продуктов реакции не является лимитирующей стадией (так как оксидный слой «сдирается») турбулентными потоками с поверхности частиц), процесс идет в кинетическом режиме.

Для топочимических реакций, протекающих в кинетическом режиме, справедливо эмпирическое уравнение [14]:

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = kt, \quad (1)$$

где η – степень превращения алюминия; константа скорости реакции k определяется температурой в соответствии с законом Аррениуса:

$$k = k_0 S \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

S – площадь реагирующей поверхности порошка, $k_0 [1/(с \cdot м^2)]$ – предэкспоненциальный фактор, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Мы приняли допущение об изотермичности процесса: $T = T_w$. Но это надо проверить. Для этого запишем уравнение для изменения температуры в интегральном виде:

$$T = \int_0^{t_r} \frac{3 \cdot (1 - \eta)^{2/3} \cdot Q \cdot k}{c} dt, \quad (3)$$

где c – теплоемкость суспензии, тепловой эффект реакции окисления алюминия составит $Q = Q_0 = 459.1$ кДж/моль = 17600 кДж/кг, при излишке воды $Q = 2Q_0 m_i/m_w$.

Из уравнения (1) мы найдем время реакции t_r . Оно будет соответствовать либо варианту полного протекания реакции $\eta = 1$, либо асимптотическому достижению предельного значения $\eta \rightarrow \eta_a$. Из уравнения (3) найдем величину, до которой может повыситься температура смеси в реакторе. Если эта величина мала (< 1 К), то допущение об изотермичности протекания реакции выполняется.

Важной характеристикой рассматриваемого процесса является скорость генерации водорода. Ее можно определить, исходя из следующего соотношения:

$$V = \frac{d\eta}{dt} l_{H_2}, \quad (4)$$

где $l_{H_2} = 1$ л/г выход водорода (объем получаемого газа) по отношению к массе исходного алюминия.

Расчеты проведены для нанопорошка алюминия Alex с параметрами: $E = 64$ кДж/моль, $k_0 = 204402$ $1/(с \cdot м^2)$, $Q_0 = 17600$ кДж/кг, $S = 12$ $м^2$, масса воды $m_w = 100$ г, масса алюминия 1 г [10]. В непрерывном процессе весь порошок сразу находится в реакторе, в импульсном процессе он подается равными порциями через заданный интервал времени.

На рис. 1 показана степень превращения при непрерывном протекании реакции 1 г алюминия с водой температуры 80°C и при импульсной (порционной) подаче порошка с интервалом в 10 с в течение 1100 с.

В случае единовременной загрузки порошка в воду реакция протекает относительно быстро и

заканчивается к ~660 с. В случае порционной подачи порошка реакция протекает более медленно и постепенно, полное протекание реакции будет к моменту времени ~1100 с.

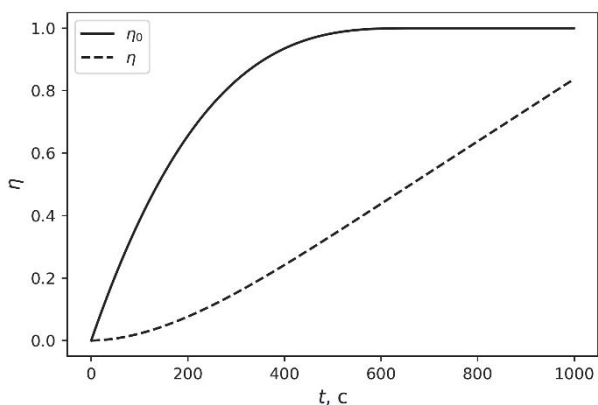


Рис. 1. Степень превращения в непрерывном (η_0) и импульсном процессе окисления (η) порошка алюминия массы 1 г в воде температуры 80°C

На рис. 2 приведена скорость выделения водорода (из расчета 1 л водорода из 1 г порошка).

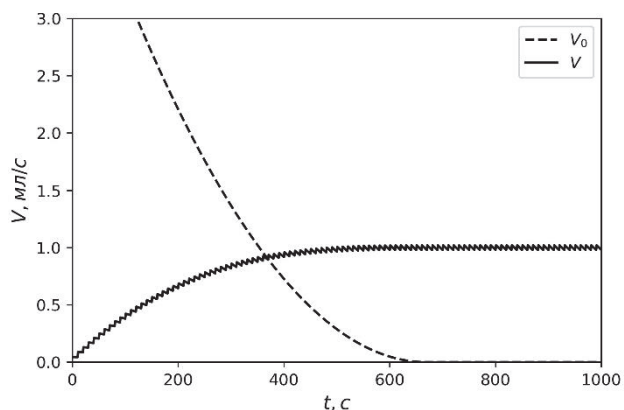


Рис. 2. Скорость выделения водорода в непрерывном процессе (V_0) и при порционной подаче порошка (V)

При разовой загрузке порошка в реактор окисление протекает единым импульсом, с резким выделением всего объема водорода к моменту времени 660 с. При порционной подаче порошка реакция выходит на равномерный режим примерно к моменту 400 с и далее происходит с одинаковой скоростью, примерно, в среднем, 0,001 л/с.

Рассмотрим влияние длительности импульса на динамику процесса. На рис. 3 показана зависимость степени превращения алюминия от времени для разных значений длительности импульса. На рис. 4 – скорость выделения водорода от времени для разных значений длительности импульса. Если при t_i порядка сотен секунд колебания скорости выделения водорода

значительные ($\pm 30\text{--}50\%$ от средней величины), то при $t_i = 10\text{--}20$ с колебания составляют 0,5–1%.

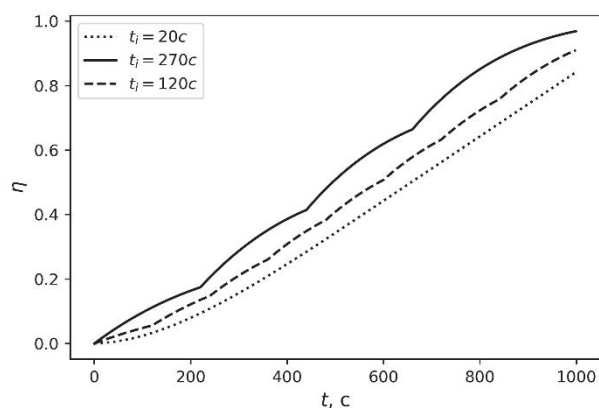


Рис. 3. Степень превращения алюминия при разной длительности импульса

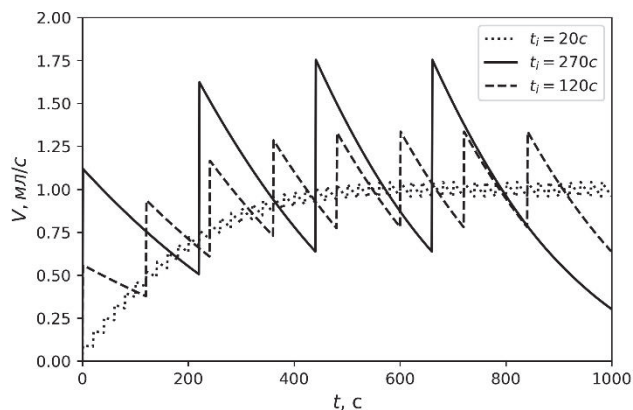


Рис. 4. Скорость выделения водорода в реакции окисления алюминия в режиме с порционной подачей порошка при разной длительности импульса

Чем меньше длительность импульса (промежутков времени между порциями порошка), тем более равномерно протекает процесс окисления. В пределе при $t_i \rightarrow 0$ получаем процесс с непрерывной равномерной подачей реагента с заданной скоростью

$$\frac{dm_i}{dt} = \text{const}.$$

Как показали расчеты (уравнение (3)), повышение температуры в результате экзотермической реакции при порционной подаче не превышает 1 К, а значит, процесс можно считать изотермическим. В то же время, как было показано в работах [10, 11], при одновременной загрузке порошка в реактор в некоторых условиях возможно нежелательное развитие теплового взрыва.

Таким образом, порционная подача с минимальной длительностью импульса (порядка 10 с), либо непрерывная равномерная подача реагента с заданной скоростью обеспечит равномерный режим

протекания реакции и исключит резкое повышение температуры и давления в реакторе.

Как при единовременной загрузке порошка, так и при порционной подаче нанодисперсный алюминий марки Alex полностью прореагирует с водой с максимальным выходом водорода (1 л). Но в случае единовременной загрузки это произойдет в течение 660 с с резким ростом давления, а при порционной подачей в течение более длительного времени (1100 с). Наиболее равномерный выход водорода получается при наименьшем интервале подачи порошка (10 с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен расчет кинетики реакции окисления нанодисперсного порошка алюминия в реакторе идеального смешения в изотермических условиях при порционной подаче реагента (порошка).

В результате расчета установлено, что нанодисперсный порошок полностью реагирует с водой в условиях перемешивания суспензии и повышенной температуры. Но при единовременной загрузке порошка в реактор происходит резкий скачок давления, после чего реакция быстро заканчивается. При порционной подаче такой же массы порошка через равные интервалы времени выделение водорода плавно выходит на режим с постоянной скоростью, которая сохраняется до конца реакции. Время реакции больше по сравнению со случаем единовременной загрузки порошка (в нашем расчете, примерно, в два раза). Чем меньше временной интервал подачи порошка, тем более равномерно происходит реакция. Температура суспензии повышается пренебрежимо мало, саморазогрева не происходит.

Таким образом, организация порционной подачи порошка в реактор существенно изменяет кинетику окисления по сравнению с единовременной загрузкой. Равномерная выработка водорода более предпочтительна с точки зрения использования в топливных элементах, а отсутствие саморазогрева создает условия безопасного протекания реакции.

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Милинчук, В.К. Автономный генератор водорода на основе химического разложения воды алюминием / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Белозеров // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2015. – № 2. – С. 49–59.
 2. Морозова, О.Н. Способы получения водорода / О.Н. Морозова, А.А. Павленко, С.С. Титов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 188–194.
 3. Морозова, О.Н. Обзор металл-водных генераторов водорода и источников электрической энергии на их основе / О.Н. Морозова, А.А. Антонникова, И.Е. Конохов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 6. – С. 219–227.
 4. Synthesis of core-shell Al(OH) hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water / A.S. Lozhkomoev [и др.] // Nanotechnology. – 2016. – Т. 27. – №20. – С. 205603.
 5. Наноструктурированный фильтр для улавливания коллоидных частиц / М.И. Лернер [и др.] // Нанотехника. – 2009. – Т. 20. – № 4. – С. 53–55.
 6. Школьников, Е.И. Алюмо-водородные источники тока для портативных электронных устройств [Текст] / Е.И. Школьников // Современная электроника. – 2014. – № 6. – С. 26–29.
 7. Ilyukhina, A.V. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction / A.V. Ilyukhina, O.V. Kravchenko, B.M. Bulychev // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 690. – С. 321–329.
 8. Астанкова, А.П. О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой / А.П. Астанкова, А.Ю. Годымчук, А.А. Громов // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – № 11. – С. 2126–2134.
 9. Мохин, Г.Н. Критические явления в реакции алюминия с водой [Текст] / Г.Н. Мохин, В.М. Шмелев // Горение и взрыв. – 2016. – Т. 9. – № 2. – С. 120–127.
 10. Макрокинетика реакции порошков алюминия в воде / О.Н. Морозова [и др.] // Южно-сибирский научный вестник. – 2020. – Т. 31. – № 3. – С. 24–29.
 11. Kudryashova, O.B. Critical conditions of Al powder-water reaction in a heated stirred reactor / O.B. Kudryashova, O.N. Morozova, A.A. Antonnikova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Т. 45. – № 55. – С. 30957–30965.
 12. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition / W.Z. Gai [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Т. 37. – № 17. – С. 13132–13140.
 13. Ильин, А.П. Об активности порошков алюминия / А.П. Ильин, А.А. Громов, Г.В. Яблунский // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
 14. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – с. 491.
- Морозова Ольга Николаевна – аспирант, м.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. (3854)301869, e-mail: morozova_olga15@mail.ru.*
- Кудряшова Ольга Борисовна – д.ф.-м.н., с.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.*
- Павленко Анатолий Александрович – д.ф.-м.н., г.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. (3854) 30-58-47, e-mail: pavlenko@ipcet.ru.*

KINETICS OF OXIDATION OF ALUMINUM POWDER IN WATER IN AN IDEAL STIRRED REACTOR WITH A PORTION FEEDING OF THE REAGENT

O.N. Morozova, O.B. Kudryashova, A.A. Pavlenko

Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk

Abstract – The paper considers the reaction of oxidation of finely dispersed aluminum powder with water in an ideal stirred reactor. Based on the previously obtained data on the macrokinetics of the reaction of the interaction of dispersed aluminum with water, the modes of portion feeding of the powder into the reactor are theoretically considered. Solving the problem of searching for the kinetic parameters of the reaction of dispersed aluminum with water is important in connection with the development of hydrogen sources for fuel cells. The problem of optimizing the modes of hydrogen generation in the aluminum-water reaction arises in connection with the fact that the dynamics of the interaction of highly dispersed aluminum with water are extreme with a sharp increase in hydrogen pressure and a sharp decline. On the other hand, technologies that use hydrogen as a fuel require a uniform supply of gas to the fuel cell. An ideal stirred reactor containing heated water (80 °C) is considered, into which aluminum powder is fed at some time intervals (10–270 s). The degree of conversion of aluminum and the rate of formation of hydrogen as a function of time is determined. The calculations are based on the kinetic parameters of the Alex brand powder; it is believed that the mass of water significantly exceeds stoichiometric. The dynamics of the reaction are compared for the cases of a one-time loading of the powder into the reactor and portion feeding with different time intervals. It is shown that, with portion feeding, hydrogen is generated practically in a stationary mode, and no thermal explosion occurs as a result of an exothermic reaction. The found regularities of the course of the reaction can be used in the future to calculate the technical parameters of hydrogen generation systems.

Index terms: oxidation kinetics, ideal stirred reactor, aluminum powder, portion feed of the reagent, hydrogen generation.

REFERENCES

1. Milinchuk, V.K., E.R. Klinshpont and V.I. Belozerov, "Autonomous hydrogen generator based on the chemical decomposition of water by aluminum," *Bulletin of the University. Nuclear power engineering*, no. 2, pp. 49–59, 2015.
2. Morozova, O.N., A.A. Pavlenko and S.S. Titov, "Hydrogen production methods," *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 4, pp. 188–194, 2019.
3. Morozova, O.N., A.A. Antonnikova and I.E. Konyuhov, "Overview of metal-water hydrogen generators and electric power sources based on them," *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 6, pp. 219–227, 2020.
4. Lozhkomoev, A.S., E.A. Glazkova, O.V. Bakina, M.I. Lerner, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, S.O. Kazantsev and S.G. Psakhie, "Synthesis of core-shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water" *Nanotechnology*, vol. 27, no. 20, pp. 205603, 2016.
5. Lerner, M.I., O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, N.V. Svarovskaya and S.G. Psah'e, "Nanostructured filter for collecting colloidal particles," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, pp. 53–55, 2009.
6. Shkol'nikov, E., "Aluminum-hydrogen power supplies for portable electronic devices," *Modern electronics*, no 6, pp. 26–29, 2014.
7. Ilyukhina, A.V., O.V. Kravchenko and B.M. Bulychev "Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 690, pp. 321–329, 2017.
8. Astankova A.P., A.Yu. Godymchuk and A.A. Gromov, "On the kinetics of self-heating in the reaction of aluminum nanopowder with liquid water," *Journal of physical chemistry*, vol. 82, no. 11, pp. 2126–2134, 2008.
9. Mohin G.N. and V.M. Shmelev, "Critical phenomena in the reaction of aluminum with water," *Combustion and explosion*, vol. 9, no. 2, pp. 120–127, 2016.
10. Morozova, O.N., O.B. Kudryashova, A.A. Antonnikova, A.A. Pavlenko, and S.S. Titov "Macrokinetics for reaction of aluminum powders in water," *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 3, pp. 24–29, 2020.
11. Kudryashova, O.B., O.N. Morozova, and A.A. Antonnikova "Critical conditions of Al powder-water reaction in a heated stirred reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no 55, pp. 30957–30965, 2020.
12. Gai, W.Z., W.H. Liu, Z.Y. Deng and J.G. Zhou, "Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 17, pp. 13132–13140, 2012.
11. Il'in A.P., A.A. Gromov and G.V. Yablunovskij, "About the activity of aluminum powders," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 37, no. 4, pp. 58–62, 2001.
14. Frank-Kamenetsky, D.A. *Diffusion and Thermotransfer in Chemical Kinetics*. M.: Nauka, 1967.

Morozova Olga Nikolaevna – postgraduate, junior research scientist, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. (3854)305847, e-mail: morozova_olga15@mail.ru.

Kudryashova Olga Borisovna – Doctor of physical-mathematical sciences, senior researcher, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Pavlenko Anatolij Aleksandrovich – Doctor of Physical-mathematical sciences, chief researcher, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. (3854) 30-58-47, e-mail: pavlenko@ipcet.ru.