

А. В. Балан, инженер, e-mail: alexey.balan@gmail.com

Е. Ф. Балан, менеджер

Ф. М. Котлярский*, д-р техн. наук, ст. науч. сотр.

Немецкий Фрезерный Центр (DFZ), Киев

* Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Проанализирована возможность использования алюминиевых расплавов и некоторых видов литейного оборудования для получения водорода.

Ключевые слова: получение водорода, алюминиевые расплавы, водяной пар, литейное оборудование.

Проаналізовано можливість використання алюмінієвих розплавів та деяких видів ливарного устаткування для одержання водню.

Ключові слова: одержання водню, алюмінієві розплави, водяний пар, ливарне устаткування.

The possibility of using aluminum melts and some types of foundry equipment for hydrogen production is analyzed.

Keywords: hydrogen production, aluminum melts, water vapor, foundry equipment.

В средствах массовой информации все чаще встречаются сообщения о том, что в близком будущем невозобновляемые источники энергии (нефть, газ и уголь) будут заменены водородом [1]. Ожидается, что в середине XXI в. начнется серийное производство автомобилей на водороде; отдельные экземпляры появляются уже в наши дни. Естественно, ведется интенсивный поиск средств добычи водорода. Одним из направлений такого поиска является реакция алюминия с водой:



Перспективность этого пути гарантируется тем, что алюминий является самым распространенным металлом на Земле. А проблема в том, что выделяющийся при разложении воды кислород образует на поверхности твердого алюминия непроницаемую для воды окисную пленку, и реакция становится невозможной.

Эта трудность была преодолена новым сплавом, включающим 95 % алюминия и 5 % галлия, индия и олова [1, 2]. Галлий не вступает в реакцию, но его присутствие исключает образование плотной поверхностной окисной пленки из образующегося Al_2O_3 , благодаря чему реакция (1) продолжается до полного расходования алюминия.

Недостатком этой технологии является дороговизна галлия и индия (в сотни раз дороже алюминия) и ничтожно малое их содержание в земной коре (стотысячные доли процента), то есть промышленное производство и применение таких сплавов весьма проблематично.

В сложившейся ситуации можно предложить другой метод устранения окисной пленки, отделяющей алюминий от воды: осуществить реакцию (1) не между твердым алюминием и водой, а между расплавленным алюминием и водяным паром. Такая операция хорошо знакома литейщикам – так называемая обработка жидких алюминиевых сплавов погружением влажного асбестового тампона. Реакция (1) продолжается до тех пор, пока не прекратится подача в расплав водяного пара.

Получение и обработка расплавов

После кратковременного насыщения расплава водородом до уровня растворимости (обычно, это сантиметры кубические водорода на 100 г металла) продолжающий выделяться водород всплывает на поверхность, о чем свидетельствуют желтые языки пламени. Осталось лишь путем герметизации печи исключить поступление кислорода из воздуха и отвести водород в специальные емкости.

Что же касается образующейся окиси Al_2O_3 , то она также обычно всплывает флотацией на поверхность в виде тройной смеси: $Al_2O_3 + Al + H_2$. В затвердевшем виде такая смесь (шлак) показана на рис. 1 [3]. Консистенция смеси зависит от состава сплава и его массы, а также регулируется флюсовой обработкой [4]. Для извлечения алюминия из шлака существуют специальные технологии [5, 6]. Оксид алюминия также является очень удобной субстанцией для проведения его электрохимического восстановления в соответствии с процессом Холла-Эру, используемого в настоящее время в алюминиевой промышленности:

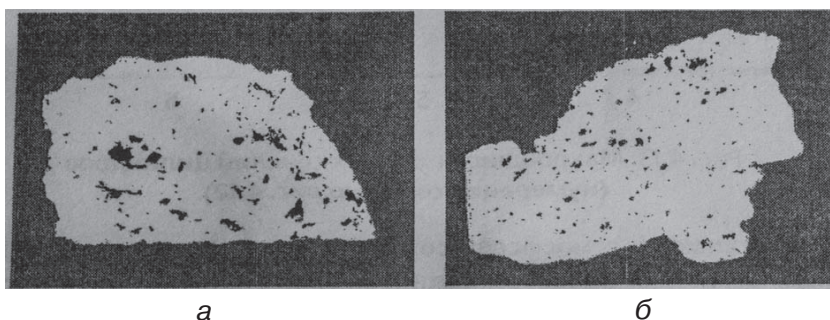
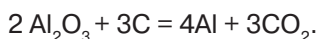


Рис. 1. Макрошлифы затвердевшего шлака: а – расплав АК9 перегрет; б – расплав не перегрет

При разработке оборудования для получения водорода с помощью жидкого алюминия и его сплавов целесообразно ориентироваться на подходящие литейные установки. На рис. 2 представлена схема заливочного агрегата установки литья под низким давлением: для осуществления поставленной задачи достаточно через металлопровод 1 подавать в ванну расплава водяной пар, а через трубопровод 2 отводить водород в специальные емкости.

Схема установки для вакуумного рафинирования алюминиевых сплавов изображена на рис. 3 [7]. Здесь нужно заменить аргон 2 водяным паром, а на выходе насосов 14 поставить емкости для водорода.

На рис. 4 показан способ дегазации алюминиевых сплавов, используемый одной из фирм Австрии [8]. В пористый глинисто-графитовый тигель емкостью 300 кг заливали расплав и закрывали его крышкой, через отверстие в

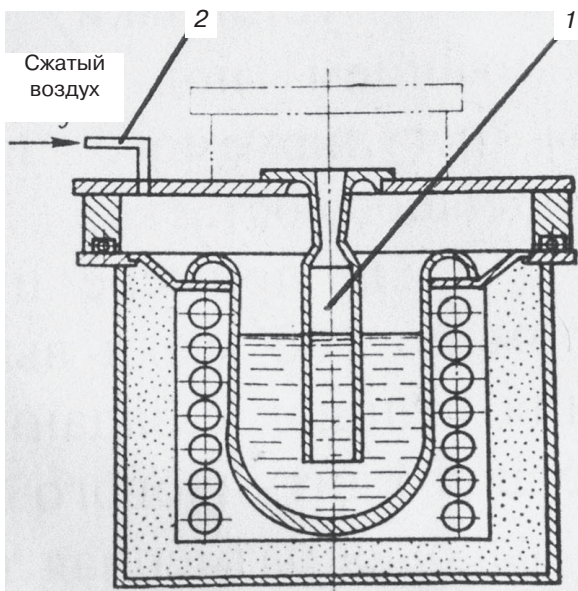


Рис. 2. Схема заливочного агрегата установки литья под низким давлением: 1 – металлопровод; 2 – трубопровод

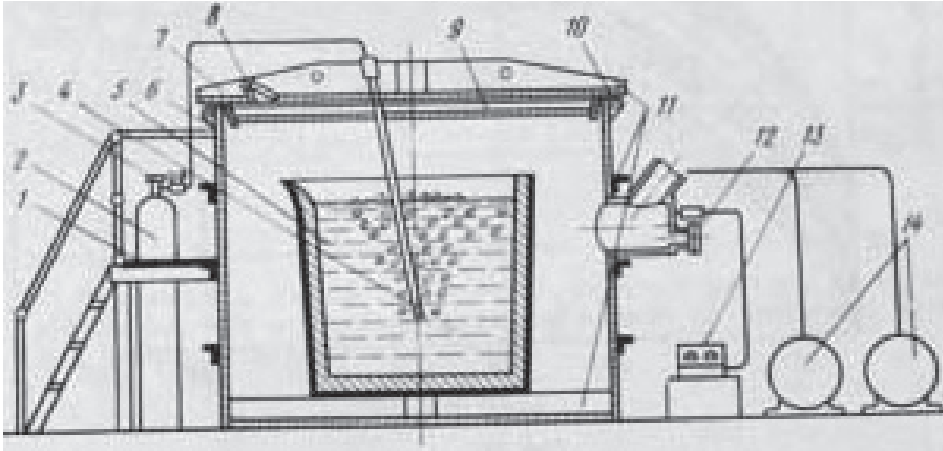


Рис. 3. Схема установки для вакуумного рафинирования алюминиевых сплавов в ковше емкостью 3 т: 1 – площадка; 2 – баллон с аргоном; 3 – редуктор; 4 – газопровод; 5 – ковш; 6 – кожух камеры; 7 – крышка; 8 – смотровое окно; 9 – теплоизоляционный экран; 10 – уплотнение; 11 – ребра жесткости; 12 – патрубок; 13 – вакуумметр; 14 – насосы

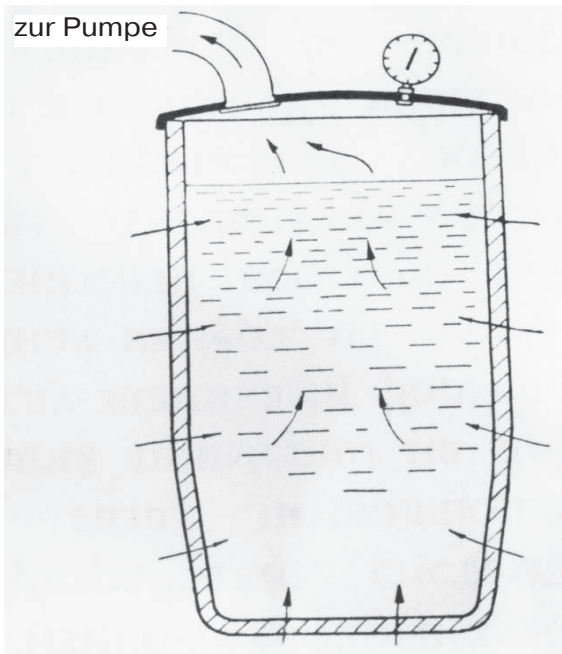


Рис. 4. Вакуумная дегазация алюминиевых сплавов

которой откачивали воздух, создавая в тигле разрежение 200 мбар. Воздух из окружающей тигель среды подсасывался через поры в стенке и днище и в виде маленьких пузырьков проходил через расплав снизу вверх, удаляя из него водород и другие газы. Всплывшие окисные образования затем легко удалялись с поверхности расплава. Два вакуумирующих насоса производительностью 150 м³/час одновременно обслуживали до 6 печей. В этом варианте нужно только вокруг тигля создать атмосферу из водяного пара.

Предлагаемый проект, безусловно, может получить развитие после положительного заключения эксперта по водородной энергетике и определения источника финансирования.



Список литературы

1. Joseph M. Cychosz, Jerry M. Woodall. Aluminum-Rich Bulk Alloys: an Energy Storage Material for Splitting Water to Make Hydrogen Gas on Demand, 2010. URL: <http://nanohub.org/topics/SplittingWaterUsingAluminum>.

2. Патентообладатель: Институт химии твердого тела УрО РАН (Ru). Способ получения водорода и химический реактор для его осуществления. Российская Федерация / Яценко С. П., Шевченко В. Г., Скрябнева Л. М.; Заявка: 2008139845/15, 07.10.2008; Дата начала отсчета срока действия патента: 07.10.2008; заявл. 20.04.2010; опубл. 20.08.2010.
3. Котлярский Ф. М. Водород в алюминиевых сплавах и отливках. – К.: Освіта України, 2011. – 208 с.
4. Разработка научных основ повышения качества и эффективности производства отливок из алюминиевых сплавов путем водородной обработки расплава и литья под давлением: отчет по теме НИР 1.6.5.476 / ФТИМС НАНУ. – Киев, 2004. – 378 с.
5. Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Кляйн С. Я., Гульдин И. Т., Фомин Б. А. Технология вторичных цветных металлов. – М.: Metallurgiya, 1981. – 280 с.
6. Шевелев А. И. Разработка и реализация технологии извлечения алюминия из шлака, образующегося при переработке алюминиевого лома // *Металл и литье Украины*. – 2005. – № 11–12. – С. 42–47.
7. Альтман М. Б., Готов Е. Б., Засыпкин В. А., Макаров Г. С. Вакуумирование алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgiya, 1977. – 240 с.
8. Giesserei. – 1990. – Vol. 77. – № 14. – pp. 466–468.



References

1. Joseph M. Cychosz, Jerry M. Woodall. (2010) Aluminum-Rich Bulk Alloys: an Energy Storage Material for Splitting Water to Make Hydrogen Gas on Demand. 2010. URL: <http://nanohub.org/topics/SplittingWaterUsingAluminum> [in English].
2. Patentobladatel: Institut khimii tverdogo tela UrO RAN (Ru). Sposob polucheniya vodoroda i khimicheskii reaktor dlya ego osushchestvleniya [Method for producing hydrogen and a chemical reactor for its implementation]. Rossiyskaya Federatsiya / Yatsenko S. P., Shevchenko V. G., Skryabneva L. M.; Zayavka: 2008139845/15, 07.10.2008; Data nachala otscheta sroka deystviya patenta: 07.10.2008; zayavl. 20.04.2010; opubl. 20.08.2010 [in Russian].
3. Kotlyarskiy, F. M. (2011) Vodorod v alyuminievykh splavakh i otlivkakh [*Hydrogen in aluminum alloys and castings*]. K.: Osvita Ukrainy, 208 s. [in Russian].
4. Razrabotka nauchnykh osnov povysheniya kachestva i effektivnosti proizvodstva otlivok iz alyuminiyevykh splavov putem vodorodnoy obrabotki rasplava i litya pod davleniem [*Development of scientific foundations for improving the quality and efficiency of the production of castings from aluminum alloys by hydrogen treatment of melt and injection molding*]: otchet po teme NIR 1.6.5.476. FTIMS NANU. Kiev, 2004, 378 p. [in Russian].
5. Khudyakov, I. F., Doroshkevich, A. P., Klyayn, S. Ya., Guldin, I. T., Fomin, B. A. (1981) Tekhnologiya vtorichnykh tsvetnykh metallov [*Technology of secondary non-ferrous metals*]. Moscow: Metallurgiya, 280 p. [in Russian].
6. Shevelev, A. I. (2005) Razrabotka i realizatsiya tekhnologii izvlecheniya alyuminiya iz shlaka, obrazuyushchegosya pri pererabotke alyuminievogo loma [*Development and implementation of the technology of extraction of aluminum from slag formed during the processing of aluminum scrap*]. Metall i lite Ukrainy, no. 11–12, pp. 42–47. [in Russian].
7. Altman, M. B., Glotov, Ye. B., Zasyupkin, V. A., Makarov, G. S. (1977) Vakuumirovanie alyuminievykh splavov [*Vacuuming of aluminum alloys*]. Moscow: Metallurgiya, 240 p. [in Russian].
8. Giesserei, 1990, Vol. 77, no. 14, pp. 466–468. [in English].

Поступила 16.01.2018