Статья поступила в редакцию 15.05.10. Ред. рег. № 792

The article has entered in publishing office 15.05.10. Ed. reg. No. 792

ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

А.Л. Дмитриев, В.К. Иконников, В.Ю. Рыжкин, А.И.Румянцев

ФГУП РНЦ «Прикладная химия»
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, д. 14
Факс: (812)499-92-51, e-mail: alldmitriev@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 05.06.10
Заключение совета экспертов: 15.06.10
Принято к публикации: 25.06.10

Разработан гидротермальный метод получения паро-водородной смеси с использованием в качестве реагентов промышленных порошков алюминия и воды. Впервые на основе данной технологии в РНЦ «Прикладная химия» создана экспериментальная демонстрационная установка с непрерывным получением паро-водородной смеси производительностью по водороду до 100 нм^3/ч и по пару – до 389 кг/ч (при T = 300 °С, P = 11–12 МПа) для использования в автономных энергетических установках. Водород может также использоваться в технологии получения поликремния для производства солнечных батарей. Разработанная технология использования промышленных порошков является также основой получения окислов алюминия и нанопродуктов из окислов алюминия, играющих важную роль в различных отраслях промышленности.

В энергетике водород предполагается использовать в автономных экологически чистых энергетических установках, используемых в качестве дежурных, аварийных или в местах, лишенных централизованного энергоснабжения.

Водород получают, в основном, либо конверсией углеводородных топлив, либо электролизом воды. При этом первый способ сопровождается выделением большого количества диоксида углерода, что оказывает негативное влияние на экологическую обстановку. Кроме того, в перспективе он может оказаться невыгодным из-за уменьшения запасов углеводородного сырья. Электролитический водород получают в основном там, где много дешевой электроэнергии.

В местах отсутствия электроэнергии для получения водорода из воды может рассматриваться метод «вытеснения» водорода из воды активными металлами и сплавами. Среди таких металлов наиболее перспективным является алюминий, который способен радикально решить указанную проблему. Алюминий инертен, т.к. при взаимодействии с кислородом воздуха покрывается тонкой оксидной пленкой. Его хранение и транспортировка безопасны и не требуют создания какой-либо специфической инфраструктуры. Исключением являются мелкодисперсные и нанопорошки алюминия, которые в силу повышенной пирофорности могут образовывать с воздухом взрывоопасные пылевые смеси. Весьма важным является и то, что существует мощная промышленная база производства порошков алюминия.

Кроме того, в данном проекте рассматривается производство порошков алюминия из утилизированного бросового алюминия, в частности, из использованных алюминиевых банок.

ALUMINIUM APPLICATION TECHNOLOGIES IN HYDROGEN ENERGETIC

A.L. Dmitriev, V.K. Ikonnikov, V.Yu. Ryzhkin, A.I. Rumiantsev

Russian Scientific Center of Applied Chemistry, St.-Petersburg,
197198, Dobrolubov ave., 14, Russia
fax:+7(812)499 9250, alldmitriev@yandex.ru

Referred: 05.06.10
Expertise: 15.06.10
Accepted: 25.06.10

Hydrothermal method of continuous obtaining of the steam-hydrogen mixture using aluminium dust and water as reagents was developed. For the first time, basing on current technology, in RSC “Applied chemistry” was engineered experimental demonstrational facility with continuous obtaining steam-hydrogen mixture, hydrogen production up to 100 nm^3/h, steam – up to 389 kg/h (under T = 300 °C, P = 11-12 MPa), for using in isolated power plants. Hydrogen can also be used in technology of polycrystalline silicon obtaining for solar batteries production.

Developed technology of hydrothermal acetification of aluminium industrial dust is also the base for getting suredispersed aluminium oxides, other metal oxides and nanoceramic materials, playing an important part in different industrial fields.

In energetic hydrogen is supposed to be used in isolated ecologically clean power plants, applied as shift, emergency plants or in places without district/central heating.

Hydrogen is generally received by hydrocarbon fuel conversion or by water electrolysis. The first method at that is accompanied by emission of carbon dioxide major quantity, which has a negative influence on ecological situation. Electrolytic hydrogen is generally received where there is a lot of cheap electric energy.

In the places with absence of electric energy for generation hydrogen from water, method of hydrogen displacement from water by active metals and alloys can be considered. Aluminium is the most perspective one between such metals, which can be radical solution for the given problem. Its storage and transportation are safe and don’t require any special infrastructure. Highly important is the fact of existence of the powerful industrial base for aluminium dust production. Besides, in this technology aluminium dust production is considered from aluminium-contained waste, particularly, utilized aluminium tins. There are known attempts to generate hydrogen by interaction of nano- and fine-dispersed (5-10 μm) aluminium dusts with water, but they can form explosive air mixtures and are rather expensive. That’s why we consider large-dispersed industrial dusts, which are stripped of these disadvantages. Moreover, earlier investigations were generally carried in autoclaves while we’ve engineered the running reactor in order to organize continuous process of hydrogen generation.

Известны попытки получения водорода при взаимодействии с водой нано- или мелкодисперсных (5–10 мкм) порошков алюминия. Однако в силу указанных выше технологических недостатков и высокой стоимости таких порошков нами рассматриваются крупнодисперсные промышленные порошки. Кроме того, исследования ранее велись, как правило, в автоклавах, в то время как нами ставилась задача организации непрерывного процесса получения водорода.

Указанная проблема потребовала решения следующих вопросов:

– процесс окисления алюминия при взаимодействии с водой должен протекать достаточно эффективно (с высокой полнотой и быстро);

– непрерывная подача в реактор под высоким давлением смеси порошка алюминия с водой;

– организация процесса смешения в реакторе поступающих реагентов;

– получение высокой полноты окисления крупнодисперсного порошка алюминия с водой;

– разделение и отвод из реактора паро-водородной смеси и гидрооксидов алюминия;

– конденсация пара, отвод воды и водорода;

– включение оборотной воды в технологический цикл;

– очистка и накопление водорода;

– накопление гидрооксида алюминия и включение его в цикл получения алюминия (или переработка в ценное химическое сырье – бемит).

Решение поставленной задачи реализуется при следующем подходе:

– разработка теоретических основ взаимодействия порошков алюминия с водой; выбор оптимальной химической реакции; расчет требуемого соотношения расходов порошка и воды; объема реактора и др.;

– разработка технологической схемы и конструкции реактора и других узлов установки;

– разработка экспериментальной стендовой установки, оснащение ее контрольно-измерительными приборами, системой управления и регистрации получаемых результатов;

– выбор марки промышленного порошка алюминия;

– проведение исследований на модельном реакторе и других экспериментальных узлах установки;

Технология непрерывного получения водорода взаимодействием порошка алюминия с чистой водой была разработана в ФГУП РНЦ «Прикладная химия» на основе реакции гидротермального окисления алюминия при околокритических параметрах воды ($T \cong 300$ °C, $P = 10{,}0–15{,}0$ МПа), которая может быть представлена в виде:

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO{\cdot}OH + 1{,}5H_2 + 399 \text{ кДж}.$$

Температурный режим в реакторе поддерживается за счет теплоты реакции при соотношении масс воды и алюминия (8,0–8,2):1. Масса воды, обеспечивающая текучесть водной суспензии окислов алюминия (бемита), а следовательно, и непрерывность технологического процесса, относится к массе бемита, как 0,7:1.

На основе полученных данных разработана экспериментальная демонстрационная установка, на основе которой может быть создана автономная экологически чистая энергоустановка с суммарной мощностью выработки электроэнергии до 200 кВт (см. таблицу).

Получаемый водород может быть использован также в технологии производства поликремния, идущего на создание солнечных батарей.

The given problem required the following issues to be solved:

– continuous aluminium dust and water suspension supply under high pressure to the reactor. Suspension was preliminary prepared in mixer;

– organization of the inflowing reagents mixing process in the reactor;

– development of the reactor construction, providing high completeness of oxidation between large-dispersed aluminium dust and water;

– separation and removal steam-hydrogen mixture and aluminium hydroxides from the reactor;

– ensuring permanency of the working parameters: pressure and temperature, heat removal;

– steam condensation, water and hydrogen removal;

– return of the condensed water, released from boehmite suspension to the technological cycle;

– hydrogen purification and accumulation;

– alumunium hydroxide accumulation and its incorporation to the aluminium generation cycle (or recycling to the valuable chemical raw material – boehmite.

The solution to the current task is realized according to the following method:

– development of theoretical footing for the aluminium dust and water interaction; optimal chemical reaction selection; calculation of the required correlation between dust discharge and water discharge, pressure and temperature in the reactor, reactor volume, stay time and etc;

– development of the reactor construction and also the system of other power plant elements;

– development of technological scheme of the experimental stand/testing plant, its control-instrumentation equipment, management and registration system for the derivable results;

– selection of aluminium industrial dust sort;

– carrying out investigations by means of the model reactor and other experimental elements of the power plant.

Hydrogen continuous generation technology via aluminium dust and pure water interaction was elaborated in FSUE “RSC “Applied chemistry” basing on hydrothermal aluminium acetification under the trancritical water parameters ($T = 300$ °C, $P = 10{,}0$-$15{,}0$ MPa), and can be presented as following:

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO{\cdot}OH + 1.5H_2 + 399 \text{ kJ}$$

Temperature conditions in the reactor are supported at the expense of reaction heat, water and aluminium masses correlation (6,0-8,0):1. The mass of water, which provides water suspensions of aluminium oxides (boehmite) fluidity and, therefore, technological process continuity is related to boehmite mass as 0,7:1.

Experimental demonstrational plant was developed, basing on which can be built isolated ecologically clean power plant with total power of energy production up to 200 kW (Table).

Generated hydrogen can be also used in technology of polycrystalline silicon obtaining for solar batteries production.

Developed technology of aluminium high-temperature hydrothermal acetification allows to turn out, together with hydrogen generation, oxides of aluminium and others metals in the form of nanoparticles, which are highly relevant in industry, energetics, radioelectronics, aviation, space technologies. Particularly, boehmite, derivable with hydrogen simultaneously, is more expensive than initial aluminium dust and may be used as a carrying agent in catalyzers production.

© Scientific Technical Centre «TATA», 2010

Другим технологическим направлением применения порошка алюминия в водородной энергетике является получение окислов алюминия и нанопродуктов из окислов со средней гранулометрией 50 нм и чистотой 99,9994%. К ним относятся бемит, гибсит, байерит, диаспор, оксид алюминия с температурой плавления 2050 °С, которые придают известным материалам новые свойства и широко востребованы в промышленности, энергетике, радиоэлектронике, медицине, авиации, космосе. В частности, получаемый одновременно с водородом бемит стоит в несколько раз дороже исходного порошка алюминия и может быть использован в качестве носителя в производстве катализаторов.

Характеристики предполагаемой автономной энергоустановки
Characteristics of supposed isolated power plant

Расход порошка алюминия, кг/ч Aluminium dust discharge, kg/h	Расход воды, кг/ч Water discharge, kg/h	Расход рабочего тела турбины, кг/ч Turbine working body discharge, kg/ h		Температура конденсации пара, °С Steam condensation temperature, °С	Мощность ЭХГ, кВт Power of ECG, kW	Мощность паро-водородной турбины, кВт Steam-hydrogen turbine power, kW	Суммарная мощность энергоустановки, кВт Total power of plant, kW
		H_2O	H_2				
72	72	380	8	96	160	49	209