

DOI: 10.31319/2519-2884.45.2024.21

УДК 620.97, 621.311, 669.002.68, 669.054.76

Сухий М.К., здобувач третього (доктор філософії) рівня, ORCID: 0000-0002-4272-3704, e-mail: tntmishatnt@gmail.com

Нефедов В.Г., д.т.н., професор, ORCID: 0009-0001-5335-7738, e-mail: vnefedov@i.ua

Поліщук Ю.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-1552-4117, e-mail: yu.v.polishchuk@ust.edu.ua

Скнар І.В., к.х.н., доцент, ORCID: 0000-0001-8433-1285, e-mail: irinasknar202@gmail.com

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро

Sukhyy Mikhaylo, postgraduate student

Nefedov Volodymyr, Doctor of technical sciences, Professor, Head of the research laboratory of battery systems and energy

Polishchuk Yuliya, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology

Sknar Iryna, Candidate of chemical sciences, Associate Professor of the Department of processes, apparatus and general chemical technology

Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro

АНАЛІЗ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ АЛЮМІНІЮ ПРИ ОТРИМАННІ ВОДНЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ ДІАГРАМИ

Розглянуто процеси розчинення алюмінієвого анода в лужних розчинах NaOH концентрацією від 0,1 до 2 моль/л, які супроводжуються виділенням водню. Показано можливість інтенсифікації цих процесів при короткому замиканні з катодом — металом, який характеризується низькою перенапругою виділення водню. При цьому є можливість одночасного отримання електроенергії напругою близько 0,4В при густині струму до 0,3 А/см².

Ключові слова: водень; розчинний анод; поляризованість; поляризаційна діаграма.

The processes of aluminum anode dissolution in alkaline solutions of NaOH with a concentration of 0.1 to 2 mol/l, which are accompanied by the release of hydrogen, are considered. The possibility of intensification of these processes in case of a short circuit with the cathode - a metal, which is characterized by a low overvoltage of hydrogen release, is shown. At the same time, it is possible to simultaneously obtain electricity with a voltage of about 0.4V at a current density of up to 0.3 A/cm².

Keywords: hydrogen; soluble anode; polarizability; polarization diagram.

Постановка проблеми

Однією з нагальних проблем економіки та енергонезалежності України є розвиток альтернативної, «зеленої» енергетики. Окрім того, інтерес до H₂, як екологічно чистого відновлювального палива, постійно зростає і у країнах ЄС. Важливе місце серед методів отримання водню займає метод електрохімічного розкладення води в сольових, кислих чи лужних розчинах. Водень, отриманий електролітичним способом — найчистіший з усіх методів його промислового одержання, але на виробництво водню витрачається значна кількість електрики. Саме тому пошук альтернативних методів отримання чистого, екологічно безпечного енергоносія — водню, є актуальною дослідницькою задачею.

Застосування комбінованих електрохімічних методів отримання водню, наприклад, з одночасною генерацією електроенергії, є варіантом вирішення проблеми високих енергозатрат. Такий спосіб ґрунтується на термодинамічному підході, коли анодний процес виділення кисню замінений на процес розчинення аноду з брукхту електронегативних металів, наприклад алюмінію. Визначення факторів, що впливають на швидкість розчинення алюмінію та його сплавів, у тому числі з використанням додаткового катоду, дозволять керувати процесом та, у подальшому, обґрунтувати конструкцію елементів електроореактору отримання водню.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Розчинення алюмінію в кислотах, лугах або при взаємодії розплавленого алюмінію з парами води пропонується як спосіб екологічно чистого отримання водню для паливних елементів [1—5]. Незважаючи на високу чистоту водню, метод є енергетично витратним. Так, на отримання 1 моля алюмінію витрачається 3 Фарадея електрики при напрузі близько 4,2—4,5В, [6] що становить $1,3 \times 10^6$ Дж. При взаємодії води з 1 молем алюмінію утворюється 1,5 моля водню.

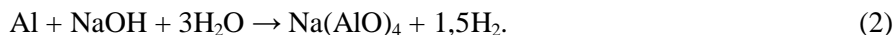


Тобто витрати енергії на отримання одного моля водню з алюмінію складають близько $0,86 \times 10^6$ Дж.

При електролізі води витрати на отримання 1 моля водню складають 2 Фарадея електрики при напрузі 1,8 В [7,8], тобто $0,347 \times 10^6$ Дж, що приблизно вдвічі менше.

Як варіант зменшення вартості, пропонується використання дешевого вторинного алюмінію, брухту та відходів виробництва. При цьому метод взаємодії розплавленого алюмінію з водяною парою все одно залишається витратним, оскільки вимагає витрачання енергії на плавлення металу (390 кДж/кг) та кип'ятіння води.

Нами пропонується модифікований спосіб отримання водню у лузі з використанням додаткового катода, короткозамкнутого з алюмінієвим анодом. Процес отримання водню при цьому описується реакцією:



Швидкість розчинення алюмінію залежить від його чистоти. Хімічно чистий алюміній розчиняється досить повільно. Це можна пов'язати як з повільною стадією іонізації металу, так і з великою перенапругою сполученого процесу виділення водню на алюмінії. Сплави алюмінію (за винятком сплавів із кремнієм — силумінів) розчиняються значно швидше. Це може бути пов'язано як зі структурною неоднорідністю поверхні сплавів та появою мікрокорозійних елементів, так із меншим значенням перенапруги сполученого процесу виділення водню на структурних та хімічних неоднорідностях поверхні.

Використання у якості додаткового катода металів або сплавів з перенапругою виділення водню більш низькою, ніж на алюмінії, дозволить збільшити густину струму розчинення алюмінію. Крім того з'являється можливість генерувати, а не витрачати електроенергію. Це пов'язано з тим, що різниця потенціалів виділення водню в лужному середовищі (близько мінус 0,8 В) і потенціалу алюмінію, який розчиняється з виділенням водню (близько мінус 1,3 В) становить близько 0,5 В. Реалізація цих процесів у реакторі дозволяє паралельно з воднем генерувати електроенергію. Таким чином, система працює як хімічне джерело струму.

Для зменшення вартості одержуваного водню планується: використання металевого брухту довільного складу; зниження витрати реактивів, зокрема вартісного лузі. Луг витрачається на утворення алюмінату натрію, електропровідність якого значно менша. Видалення продуктів розчинення алюмінію можливе переведенням його у водонерозчинну форму гідроксиду алюмінію. Для цього потрібно зменшити розчин рН до 4—7. Зменшення величини рН можливе або введенням кислоти (що викликає додаткову витрату реактивів), або розведенням розчину водою та гідролізом за методом Байєра:



Луг, що утворюється, випарюється і повертається у виробництво. При цьому необхідно враховувати витрати тепла для випаровування води. Для його зменшення доцільно застосовувати для розчинення алюмінію слабо концентровані лужні розчини.

Гідроксид алюмінію, отриманий таким способом, може бути використаний як сировина для виробництва коагулянтів або, після термообробки, для отримання металевого алюмінію.

Формулювання мети роботи

Метою роботи, викладеної нижче, є вирішення наступних задач:

- визначити фактори, що впливають на швидкість розчинення алюмінію та його сплавів, у тому числі з використанням додаткового катода;
- встановити закономірності розчинення алюмінію у слабо концентрованих розчинах гідроксиду натрію;
- оцінити можливість і визначити умови отримання електроенергії під час роботи реактора.

Виклад основного матеріалу

Дослідження процесу розчинення алюмінієвого сплаву проводили з використанням розчинів гідроксиду натрію концентрацією 0,1; 0,5; 1,0 і 2,0 моль/л за температур 20, 30, 40 і 50 °С. Електроди із алюмінієвого сплаву, що містить Cu 3,8—4,9; Mg 1,2—1,8; Mn 0,3—0,9 та Fe 0,5 % у вигляді пластин габаритами 10x10 мм (площа електрода 1 см²) встановлювалися на відстані 5 мм під бюреткою для збору газу. За обсягом газу, що виділювався, розраховували силу i , потім, густину струму. У процесі експерименту вимірювали потенціали електродів відносно хлор-срібного електрода порівняння, значення яких перераховували на водневу шкалу.

На першому етапі вимірювали потенціали електродів та оцінювали залежність швидкості реакції (густини струму) розчинення алюмінію від температури та концентрації електроліту. Отримані величини представляли у вигляді поляризаційних діаграм (рис. 1). Силу струму визначали за обсягом газу, який виділювався.

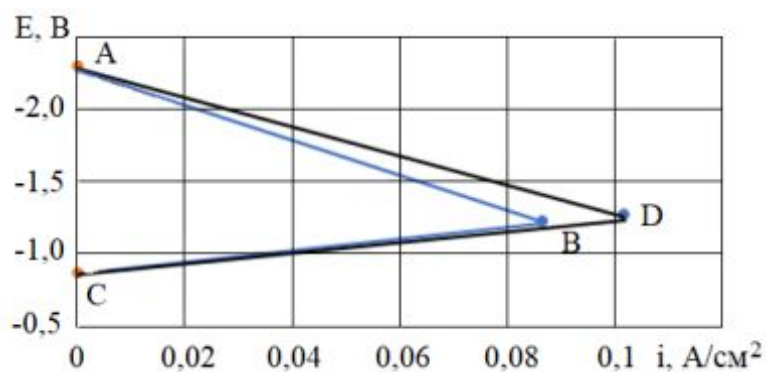


Рис. 1. Поляризаційна діаграма розчинення сплаву алюмінію в розчині гідроксиду натрію концентрацією 0,5 моль/л. Температура 50 °С

На рисунку літерами позначено: А — стандартний потенціал алюмінію; С — рівноважний потенціал виділення водню; В — виміряний компромісний потенціал виділення водню на сплаві алюмінію, D — виміряний потенціал алюмінієвого електрода, короткозамкнутого з нікелевим електродом.

З'єднання точок АВС є поляризаційною діаграмою розчинення алюмінію з виділенням водню; АСD — сумарна поляризаційна діаграма виділення водню на парі алюмінієвий – нікелевий електроди.

Сила струму в точках: В — розчинення сплаву алюмінію; D — розчинення сплаву алюмінію короткозамкнутого з нікелем.

Значення густини струму розчинення сплаву алюмінію та сплаву алюмінію в контакті з нікелем наведені на рис. 2.

Отримані результати свідчать, що використання додаткового катоду з металу, який має низьке значення перенапруги виділення водню приводить до деякого збільшення густини струму розчинення сплаву алюмінію. Зі зростанням температури та збільшенням концентрації луку, густина струму розчинення сплаву алюмінію експоненційно збільшуються. У той же час, потенціали алюмінієвого електрода (E_{Al}) та алюмінію в контакті з нікелем (E_{Al+Ni}) залишаються практично незмінними. Значення потенціалів алюмінієвого та алюмінієвого електрода, короткозамкнутого з нікелем, для різних концентрацій розчинів і температур, наведені в табл. 1. Для реакції розчинення алюмінію в лужному середовищі dE°/dT дорівнює мінус 0,93 мВ/К.

У цій же таблиці наведено значення перенапруги розчинення сплаву алюмінію (ΔE_{Al}) та алюмінієвого електрода, короткозамкнутого з нікелем (ΔE_{Al+Ni}) як різниці потенціалів електрода, на якому виділяється водень, і стандартним потенціалом E_{Al}° .

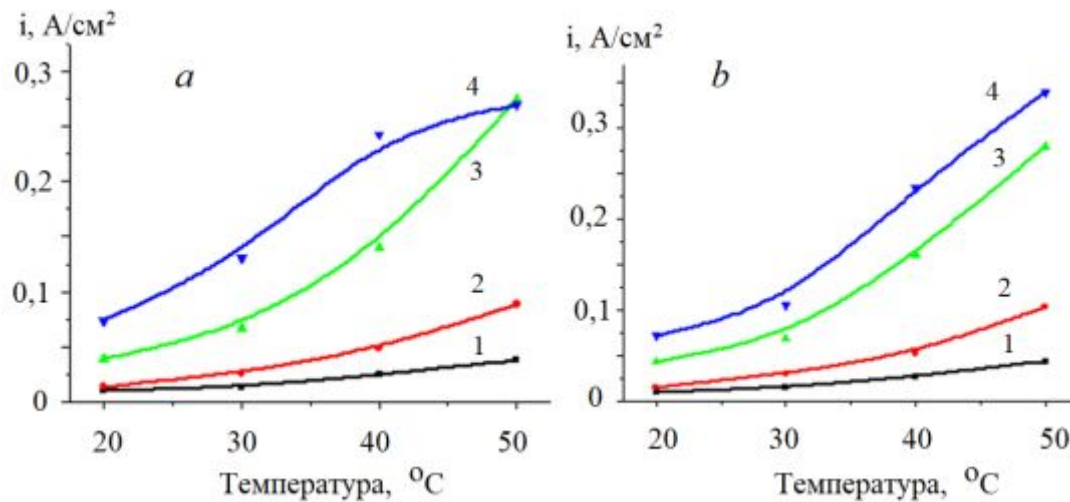


Рис. 2. Залежність густини струму розчинення сплаву алюмінію (а) та сплаву алюмінію в контакт з нікелем (б) від температури та концентрації розчину гідроксиду натрію. Цифрами при кривих позначено концентрацію, моль/л: 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0.

Таблиця 1. Потенціали алюмінієвого електрода та алюмінієвого електрода, короткозамкнутого з нікелем

Параметр	Концентрація NaOH, моль/л							
	0,1				0,5			
Температура, °C	20	30	40	50	20	30	40	50
E_{Al}°, B	-2,295	-2,305	-2,315	-2,325	-2,295	-2,305	-2,315	-2,325
E_{Al}, B	-1,16	-1,18	-1,185	-1,19	-1,20	-1,22	-1,22	-1,23
E_{Al+Ni}, B	-1,07	-1,07	-1,09	-1,09	-1,10	-1,10	-1,17	-1,16
$\Delta E_{Al}, B$	1,135	1,125	1,11	1,11	1,105	1,105	1,10	1,10
$\Delta E_{Al+Ni}, B$	1,225	1,235	1,225	1,235	1,195	1,205	1,145	1,165
	1,0				2,0			
Температура, °C	20	30	40	50	20	30	40	50
E_{Al}°, B	-2,295	-2,305	-2,315	-2,325	-2,295	-2,305	-2,315	-2,325
E_{Al}, B	-1,085	-1,085	-1,095	-1,095	-1,085	-1,085	-1,095	-1,11
E_{Al+Ni}, B	-1,16	-1,15	-1,16	-1,19	-1,17	-1,18	-1,19	-1,18
$\Delta E_{Al}, B$	1,095	1,085	1,095	1,095	1,095	1,085	1,085	1,11
$\Delta E_{Al+Ni}, B$	1,179	1,155	1,155	1,135	1,135	1,125	1,125	1,15

Відносна сталість потенціалів електродів зі збільшенням густини струму розчинення сплаву алюмінію може бути пов'язана з пропорційним збільшенням швидкості зв'язування електронів, тобто з кінетикою реакцій розчинення алюмінію та виділення водню. Для цього були розраховані значення поляризованості електродних процесів за формулою (4):

$$P = \frac{d\eta}{dt} \quad (4)$$

Результати розрахунків для різних умов процесу наведені на рис. 3.

Аналіз отриманих результатів показує, що величини поляризованості алюмінієвого електрода та алюмінієвого електрода в контакт з нікелем практично збігаються. При цьому поляризованість зменшується як зі зростанням концентрації, так і зі збільшенням температури.

На рис. 4. наведено приклад зміни величини поляризованості виділення водню на алюмінії за різних температур у розчині NaOH концентрацією 0,5 моль/л.

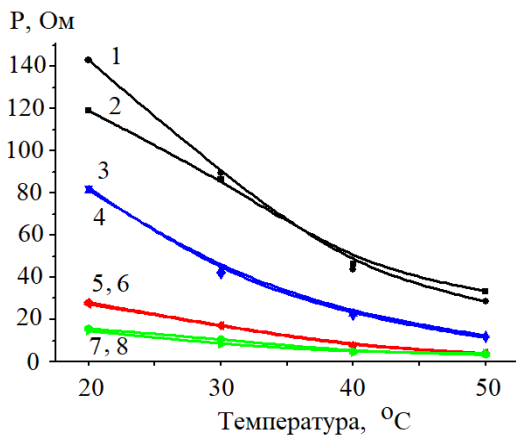


Рис. 3. Залежність поляризованості розчинення сплаву алюмінію від концентрації та температури розчинів гідроксиду натрію. Концентрація, моль/л: 1, 2 — 0,1; 3, 4 — 0,5; 5, 6 — 1,0; 7, 8 — 2,0. 1, 3, 5, 7 — розчинення сплаву алюмінію в контакт з нікелем; 2, 4, 6, 8 — розчинення сплаву алюмінію

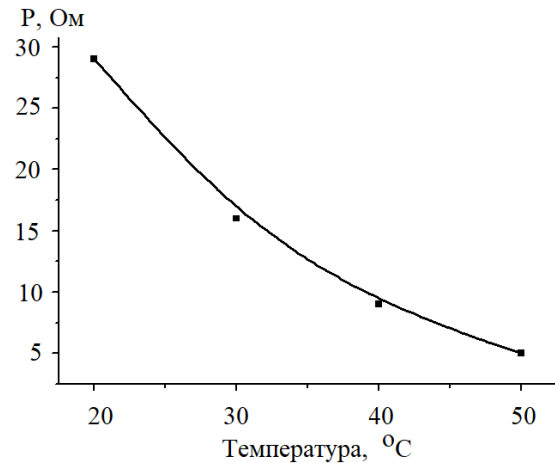


Рис. 4. Поляризованість виділення водню на алюмінієвому аноді у розчині NaOH концентрацією 0,5 моль/л

Слід відзначити, що зміна поляризованості сплаву алюмінію та водню змінюються практично пропорційно. Цим можна пояснити зразкову сталість потенціалу сплаву алюмінію при розчиненні в діапазоні температур від 20 до 50 °C.

Збільшення струму розчинення сплаву алюмінію при майже постійній різниці потенціалів може бути пов'язане зі зменшенням омичного і поляризаційних опорів

$$I = \frac{\Delta E}{R_{OHM} + P_A + P_K}, \quad (5)$$

де R_{OHM} — омичний опір електроліту; P_A — поляризаційний опір анода; P_K — поляризаційний опір катода.

Остаточний вибір концентрації електроліту можна буде зробити після дослідження процесів декомпозиції, що є наступним етапом даної роботи.

Про генерацію електроенергії можна судити за струмом, який протікає між алюмінієвим анодом і нікелевим катодом, при короткому замиканні, якій фізично можна виміряти амперметром, рис. 5.

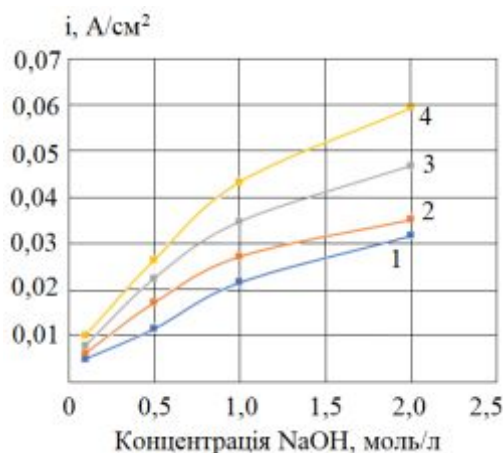


Рис. 5. Залежність густини струму виділення водню на нікелевому електроді від концентрації та температури розчину гідроксиду натрію. Цифрами при кривих позначено температуру, °C: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

Висновки

Використання додаткового катоду з нікелю, короткозамкнутого з алюмінієвим анодом, прискорює процес розчинення алюмінію з виділенням водню.

Швидкість розчинення анода підвищується зі збільшенням концентрації лугу та різко зростає з підвищенням температури до 50°C.

При застосуванні додаткового катода з'являється можливість генерації електричного струму напругою близько 0,4 В при густині струму до 0,3 А/см².

Список використаної літератури

1. Ho C-Y. Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 42. P. 19622–19628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.104>.
2. XiaoF., YangR., LiuZ. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. P. 365–386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.241>.
3. Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Mater Today Proc.* 2019. Vol. 6. P. 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>.
4. Nizovskii A.I., Kulikov A.V., Trenikhin M.V., Bukhtiyarov V.I. Material for compact hydrogen cartridges based on commercial aluminium alloys activated by Ga-In eutectics. *Catal. Sustain. Energy*. 2017. Vol. 4 (1). P. 62-66. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0010>
5. Laureen M., Eagar T.W., Hart D.P. Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water. *ACS Appl Energy Mater.* 2020. Vol. 3(2). P. 1860–1868. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02300>
6. Баймаков Ю.В., Конторович Я.Е. *Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия*. М.:Металлургия, 1971.560с.
7. URL:<https://www.mobility.siemens.com/global/en/company/stories/sector-coupling-with-green-hydrogen.html>(дата звернення:10.10.2024)
8. URL:https://ucpcdn.thyssenkrupp.com/_binary/UCPthyssenkruppAG/en/investors/reporting-and-publications/link-201217-tk-AWE-Technology-Sell-side-Teach-in-and-Q-A.pdf(дата звернення:10.10.2024)

ANALYSIS OF THE ALUMINUM DISSOLUTION CONDITIONS DURING HYDROGEN RELEASE BY POLARIZATION DIAGRAM

Abstract

The article is devoted to one of the most pressing problems of the economy and energy independence of Ukraine and the world — alternative, "green" energy. Interest in H₂ as an ecologically clean renewable fuel is constantly growing. An important place among the methods of obtaining hydrogen is occupied by electrochemical decomposition of water in saline, acidic or alkaline solutions. Hydrogen obtained by the electrolytic method is the purest of all methods of its industrial production. But the production of hydrogen consumes a significant amount of electricity. We offer a method of obtaining hydrogen with the simultaneous generation of electricity, which is implemented by replacing the anodic process of oxygen release with the dissolution of a backfill anode made of an electronegative metal — aluminum. According to the polarization diagrams, the conditions of dissolution of the aluminum anode, its polarization and polarizability were investigated. This made it possible to estimate the potential difference and current density generated in the reactor.

Determining the optimal range of concentrations and temperatures allows to control the process of dissolving aluminum and its alloys, including using additional cathode. In the future, this will allow to substantiate the design of the elements of the electroreactor for the production of hydrogen.

References

- [1] Ho, C-Y. (2021). Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42, 19622–19628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.104>.
- [2] Xiao, F., Yang, R., & Liu, Z. (2022). Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 47, 365–386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.241>.
- [3] Bairachnyi, V., Rudenko, N., Zhelavska, Yu., & Pilipenko, A. (2019). Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Mater Today Proc.*, 6, 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>.
- [4] Nizovskii, A.I., Kulikov, A.V., Trenikhin, M.V., & Bukhtiyarov, V.I. (2017). Material for compact hydrogen cartridges based on commercial aluminium alloys activated by Ga-In eutectics. *Catal. Sustain. Energ.*, 4(1), 62–66. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0010>.
- [5] Laureen, M., Eagar, T.W., & Hart, D.P. (2020). Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water. *ACS Appl Energy Mater.*, 3(2), 1860–1868. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02300>.
- [6] Baymakov, Yu. V., & Kontorovich, Ya. E. (1971). *Spravochnik metallurga po tsvetnyim metallam. Proizvodstvo alyuminiya. [Metallurgist's Handbook of Non-Ferrous Metals. Aluminum Production.]*. Moscow: Metallurgy [in Russian].
- [7] URL: <https://www.mobility.siemens.com/global/en/company/stories/sector-coupling-with-green-hydrogen.html>
- [8] URL: https://ucpcdn.thyssenkrupp.com/_binary/UCPthyssenkruppAG/en/investors/reporting-and-publications/link-201217-tk-AWE-Technology-Sell-side-Teach-in-and-Q-A.pdf

Надійшла до редколегії 14.10.2024