

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН**

УДК 620.91:661.961.3:662.76
ВГК ОКП 34 8000 2
№ госрегистрации 0120.0 800218
Инв.№ 229к

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора ОИВТ РАН

_____ В.А. Зейгарник
«__» _____ Г.

**ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**по теме: «Разработка технологий источников энергии мощностью до 1 кВт,
включающих топливные элементы и генераторы водорода на основе реакций
окисления в присутствии воды»**

по государственному контракту
от «08» августа 2007 г. № 02.516.11.6115,
Шифр «2007-6-1.6-10-06-004»

**Этап 4: «Тестирование разработанных образцов, обобщение и оценка
результатов исследований»
(ИТОВОВЫЙ)**

Руководитель работы,
Заместитель директора ОИВТ РАН, д.ф.-м.н.

подпись, дата

А.З. Жук

Москва 2008

Список исполнителей

Руководитель темы, д.ф-м.н.	_____	А.З. Жук (введение)
	подпись, дата	
Исполнители темы:		Е.И. Школьников (разделы 4-7, заклучение)
К.Т.Н.	_____	
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	А.В. Пармузина (разделы 3, 5, 7)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	А.С. Илюхин (разделы 1, 4-6)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	М.С. Власкин (разделы 1, 7)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	А.В. Григоренко (разделы 2, 6)
	подпись, дата	
научный сотрудник.	_____	Е.В. Сидорова (раздел 5,7)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	Н.С. Шайтура (раздел 5)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	С.А. Янушко (раздел 3)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	С.А. Тарасова (разделы 3, 5)
	подпись, дата	
М.Н.С.	_____	А.Б. Тарасенко (разделы 4-7)
	подпись, дата	
инженер	_____	И.В. Янилкин (разделы 1, 5)
	подпись, дата	
техник 1 кат.	_____	В.Н. Колокольников (разделы 3,4)
	подпись, дата	
с.н.с.	_____	Н.Г. Алексеева (раздел 4)
	подпись, дата	
научный сотрудник	_____	А.В. Лисицын (раздел 3)
	подпись, дата	
инженер 2 кат.	_____	О.В.Кравченко (раздел 3)
	подпись, дата	

инженер 2 кат.

подпись, дата

Б.М.Булычев (раздел 6)

инженер 2 кат.

подпись, дата

В.Н.Карпухина (раздел 1)

инженер

подпись, дата

А.И.Сизов (раздел 2)

инженер

подпись, дата

О.О.Ларичева (раздел 3)

зав. лаб.

подпись, дата

Б.В.Клейменов (раздел 5)

с.н.с.

подпись, дата

Е.А. Барышникова (раздел 7)

инженер

подпись, дата

В.В.Курочкин (раздел 6)

инженер

подпись, дата

В.Н.Алексеев (раздел 5)

с.н.с.

подпись, дата

И.С.Шевченко (раздел 4)

инженер

подпись, дата

А.А.Надейкин (раздел 2)

инженер

подпись, дата

И.Б.Перепелкин (раздел 7)

Соисполнители темы:

ИНЭПХФ РАН

к.ф.-м.н.

подпись, дата

М.Н. Ларичев (разделы 3, 5)

ФГУП ГНИИХТЭОС

к.т.н.

подпись, дата

В.Б. Варганов (разделы 1, 2, 5)

Реферат

Отчет 100 с., 33 рисунка, 3 таблицы, 20 источников.

АЛЮМИНИЙ, МАГНИЙ, ВОДА, ОКИСЛЕНИЕ, ГЕНЕРАТОРЫ ВОДОРОДА,
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Объектом исследования является генератор водорода на основе реакции окисления магния водой.

Целью работ на четвертом этапе является тестирование разработанных образцов генераторов водорода, обобщение и оценка результатов исследований.

В результате работы были выполнены следующие работы:

- изготовлены, протестированы и доработаны демонстрационные образцы генератора водорода и источника энергии, проведена обработка экспериментальных данных;
- по результатам проведенных тестирований откорректирована техническая документация;
- проведен выбор оптимального металлического сырья для эффективного получения водорода;
- проведены технико-экономические исследования эффективности внедрения разработок в народное хозяйство;
- обобщены результаты предыдущих этапов работ;
- проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;
- выработаны рекомендации по развитию результатов разработки.

Содержание

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	8
1. Изготовление, тестирование и доработка демонстрационных образцов, обработка экспериментальных данных	11
1.1. Расчет параметров демонстрационных образцов генераторов водорода	11
1.2. Изготовление демонстрационных образцов генератора водорода на основе гидрореагирующего сплава магния	15
1.3. Тестирование демонстрационных образцов генератора водорода в целом	20
1.4. Доработка демонстрационных образцов генератора водорода	22
1.5. Обработка экспериментальных данных при испытании генераторов водорода	27
1.6. Изготовление, тестирование и доработка демонстрационных образцов источника энергии	28
2. Корректировка эскизной документации по результатам проведенных тестирований	34
3. Выбор оптимального металлического сырья для эффективного получения водорода	36
3.1. Изучение влияния структуры, состава и дисперсности алюминия (порошки, пудры и сплавы, производимые отечественной промышленностью) на процесс его окисления	36
3.2. Исследование свойств магния (и его сплавов) при использовании его в качестве источника водорода для нужд портативной энергетики	54
3.3. Сравнительный анализ эффективности использования алюминия и магния в составе генераторов водорода для топливных элементов мощностью 1 кВт	62
4. Проведение технико-экономических исследований эффективности внедрения разработок в народное хозяйство	67
4.1. Проблема обеспечения бесперебойного питания объектов	67
4.2. Рыночные ниши для разрабатываемых систем	69
4.3. Сравнительная технико-экономическая эффективность традиционных энергоустановок и перспективных альтернативных систем	73
5. Обобщение результатов предыдущих этапов работ	79
5.1. Генераторы водорода на основе гидрореагирующих сплавов магния	79
5.2. Перспективность использования алюминия для генераторов водорода на основе реакций окисления в присутствии воды	80
5.3. Водородно-воздушные топливные элементы	84
6. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем	86
6.1. Введение	86
6.2. Сравнение полученных результатов с мировыми аналогами	87
7. Выработка рекомендаций по развитию результатов разработки	92
7.1. Общие технические рекомендации	92

7.2. Рекомендации по дальнейшему использованию разработок	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	99

Обозначения и сокращения

ОИВТ РАН	Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
ИНЭПХФ РАН	Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук
ФГУП ГНИИХТЭОС	Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
ЭВМ	Электронно-вычислительная машина
КПД	Коэффициент полезного действия
ББС	Блок балластных сопротивлений
ТУ	Технические условия
СО РАН	Сибирское отделение Российской академии наук
УДП	Ультра дисперсный порошок
АЦП	Аналогово-цифровой преобразователь
МЧС	Министерство чрезвычайных ситуаций
ВВТЭ	Водородно-воздушный топливный элемент
ИП	Источник питания
ПИД-закон	Пропорционально-интегрально-дифференциальный закон
ТЭЦ	Тепловая электростанция
АЭС	Атомная электростанция
ВПК	Военно-промышленный комплекс
ДВС	Двигатель внутреннего сгорания
ЭХГ	Электрохимический генератор
ГВ	Генератор водорода
ИМ	Интерметаллидный накопитель водорода
УЗ	Ультразвуковой
ДДП	Динамическая десорбционная порометрия

ВВЕДЕНИЕ

По окончании трех этапов работ по контракту были достигнуты следующие основные результаты:

- проведена сравнительная оценка и обоснование выбора альтернативных видов генераторов водорода с разными энергоносителями. Показано, что наилучшими веществами, используемых в качестве генераторов водорода, являются металлический алюминий и магний;

- на основе анализа научно-технической литературы для оценки уровня исследований и разработок в области генерирования водорода, а также анализа возможности и эффективности имеющегося научно-технического задела по разработкам технологий для получения водорода сформулированы направления исследований с целью повышения эффективности генерирования водорода;

- проведено предварительное обоснование выбора оптимальных типоразмеров модулей топливных элементов свободнодышащей конструкции номинальной мощностью 100 Вт;

- разработана соответствующая эскизная техническая документация и изготовлены компоненты экспериментальных образцов генератора водорода;

- разработаны методики проведения исследований в области генерирования водорода на основе реакций окисления в присутствии воды (6 шт.);

- синтезированы гидрореагирующие сплавы на основе магния и алюминия;

- проведены экспериментальные исследования физико-химических аспектов процессов получения водорода при взаимодействии металлов с водой;

- проведена эскизная проработка и изготовлены компоненты экспериментальных образцов источников тока: двух узлов сопряжения генераторов водорода с топливными элементами и экспериментального образца топливного элемента;

- изготовлены экспериментальные образцы двух генераторов водорода: генератор водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции и генератор водорода с дозировкой гранул магния;

- проведены испытания экспериментальных образцов генераторов водорода и водородно-воздушного топливного элемента;

- по результатам предварительных испытаний проведена доработка генераторов водорода. Содержание работ заключалось в разработке систем контроля, автоматизации и управления процессом выделения водорода в экспериментальных образцах генераторов водорода;

- разработана эскизная техническая документация на демонстрационные образцы генераторов водорода 2-х видов: генератор водорода с дозировкой гранул магния и генератор водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции.

Целью данного этапа работы является тестирование разработанных образцов генераторов водорода и водородно-воздушного топливного, обобщение и оценка результатов исследований.

На данном этапе изготовлены и протестированы демонстрационные образцы генератора водорода и топливного элемента. По результатам испытаний проведена доработка демонстрационных образцов, а также обработка полученных экспериментальных данных.

По результатам проведенных тестирований откорректирована эскизная документация генератора водорода.

Изучены фундаментальные основы физико-химических процессов, определяющих получение водорода путем окисления металлов (алюминия, магния) водой, в том числе влияния типоразмера частиц металла на скорость образования газообразного водорода и фазовый состав твердых продуктов окисления. На основе полученных результатов проведен выбор оптимального металлического сырья с точки зрения влияния структуры, состава и дисперсности металла (порошки, пудры и сплавы, производимые отечественной промышленностью) на процесс его окисления.

Проведены технико-экономические исследования эффективности внедрения разработок (генераторов водорода и топливных элементов) в народное хозяйство.

Обобщены результаты предыдущих этапов работ. Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

Выработаны рекомендации по развитию результатов разработки.

1. Изготовление, тестирование и доработка демонстрационных образцов, обработка экспериментальных данных

1.1. Расчет параметров демонстрационных образцов генераторов водорода

1.1.1. Расчет опытного образца генератора производительностью 165 л/час (мощность 250 Вт)

а) Общее количество водного раствора NaCl необходимое для работы генератора за заданное время:

$$V_{\text{раб р-ра}} = V_{\text{уд}} * t,$$

где $V_{\text{уд}}$ – удельный объем раствора NaCl, требующейся для генерации 2,751 л/мин, водорода в соответствии со стехиометрией при заданной концентрации NaCl и свойств сплава магния.

$$V_{\text{уд}} = 1,125 \text{ л/час},$$

t – время работы генератора (2 часа),

$$V_{\text{раб р-ра}} = V_{\text{уд}} * t = 2,25 \text{ л}.$$

б) Общее количество сплава магния необходимое для работы генератора за заданное время:

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{Mg.уд}} * t,$$

где $M_{\text{Mg.уд}}$ – удельное количество сплава магния, требующееся для генерации 2,751 л/мин водорода в соответствии со стехиометрией и заданными свойствами сплава магния.

$$M_{\text{Mg.уд}} = 190 \text{ г},$$

t – время работы генератора (2 часа работы в соответствии со стехиометрией при заданных свойствах сплава магния).

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{Mg.уд}} * t = 190 \text{ г} * 2 = 380 \text{ г}.$$

С учетом процесса пассивации и добавок (30 % веса), вес сплава магния составит $G_{\text{см}} = 380 + 114 = 494 \text{ г}$.

в) Расчет объемов элементов генератора водорода исходя из объемов реагентов и принятой технологии работы реактора генератора с принудительной подачей раствора в зону реакции.

$$V_{\text{общ генер}} = V_{\text{р.р.}} + V_{\text{рз}} + V_{\text{сз}};$$

где:

$V_{р.р}$ – объем рабочего раствора = 2,25 л;

$V_{р.з}$ – объем реакционной зоны = $V_{р.р}$ = 2,25 л;

$V_{сз}$ – объем сепарационной зоны принят 15 % от $V_{р.з}$. = $V_{сз}$ = 0,34 л;

$V_{к.м.}$ – объем картриджа сплава магния (объем реакционной зоны генератора, заполненного стержнями магния).

$$V_{к.м.} = V_{возд} + V_{стерж.}$$

Принимая объем заполненной стержнями реакционной зоны 80 %, и 20 % – объем воздуха, получим:

$$V_{стерж.} = 494/2,1 = 235 \text{ см}^3;$$

$$V_{к.м.} = 235/0,8 = 293 \text{ см}^3;$$

$$V_{общ генер} = V_{р.р.} + V_{рз} + V_{сз} = 2,25 + 2,25 + 0,34 = 4,84 \text{ л.}$$

г) В соответствии с обеспечением рассчитанных объемов реагентов и принятой цилиндрической формой конструкции рассчитаем конструкторские размеры генератора заданной мощности.

- общая высота генератора $H_{ген} = 200$ мм;

- общий диаметр генератора $D_{ген} = 180$ мм;

- высота реакционной зоны $H_{р.з.} = 170$ мм;

- диаметр реакционной зоны $D_{всз} = 130$ мм;

- высота сепарационной зоны $H_{сз} = 30$ мм;

- высота картриджа стержней сплава магния = 115 мм;

- диаметр картриджа стержней сплава магния = 50 мм;

Конструктивный объем генератора $V_{к.г.} = \pi * D/2 * H = 5,086$ л.

Конструктивный объем реакционной зоны генератора $V_{р.з.} = \pi * D/2 * H = 2,255$ л.

Конструктивный объем сепарационной зоны генератора $V_{к.с.з.} = \pi * d/2 * H = 0,398$ л.

Конструктивный объем картриджа стержней сплава магния $V_{к.м.} = 293$ мл.

Конструктивный объем зоны рабочего раствора (тороидальная часть генератора) = $V_{к.т.з} = \pi * (R * R - r * r) * H = 2433 \text{ см}^3$.

1.1.2. Расчет опытного образца генератора производительностью 700 л/час (мощность 1 кВт)

а) Общее количество водного раствора NaCl необходимое для работы генератора за заданное время:

$$V_{\text{раб р-ра}} = V_{\text{уд}} * t;$$

где $V_{\text{уд}}$ – удельный объем раствора NaCl, требующейся для генерации 11 л/мин, водорода в соответствии со стехиометрией при заданной концентрации NaCl и свойствами сплава магния.

$$V_{\text{уд}} = 4,5 \text{ л/час};$$

t – время работы генератора (8 часов);

$$V_{\text{раб р-ра}} = V_{\text{уд}} * t = 4,5 * 8 = 36 \text{ л.}$$

б) Общее количество сплава магния необходимое для работы генератора за заданное время:

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{Mg.уд}} * t.$$

где $M_{\text{Mg.уд}}$ – удельное количество сплава магния, требующееся для генерации 11 л/мин водорода в соответствии со стехиометрией и заданными свойствами сплава магния.

$$M_{\text{Mg.уд}} = 760 \text{ г};$$

t – время работы генератора (8 часов работы в соответствии со стехиометрией при заданных свойствах сплава магния).

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{Mg.уд}} * t = 760 \text{ г} * 8 = 6080 \text{ г.}$$

С учетом процесса пассивации и добавок (30% веса) вес сплава магния составит $G_{\text{см}} = 6,08 + 1,82 = 7,9 \text{ кг.}$

в) Расчет объемов элементов генератора исходя из объемов реагентов и принятой технологии работы реактора генератора с принудительной подачей раствора в зону реакции.

$$V_{\text{общ генер}} = V_{\text{р.р.}} + V_{\text{рз}} + V_{\text{сз}};$$

где $V_{\text{сз}}$ – объем сепарационной зоны принят 15 % от $V_{\text{р.з.}}$. $V_{\text{сз}} = 3,8 \text{ л};$

$$V_{\text{р.з.}} - \text{объем реакционной зоны} = V_{\text{р.р.}} = 36 \text{ л};$$

$$V_{\text{р.р.}} - \text{объем рабочего раствора} = 36 \text{ л.}$$

$V_{к.м.}$ – объем картриджа сплава магния (объем реакционной зоны генератора, заполненного стержнями магния).

$$V_{к.м.} = V_{возд} + V_{стерж.}$$

Принимая объем заполненной стержнями реакционной зоны 80 %, и 20% – объем воздуха, получаем:

$$V_{стерж} = 7900/2,1 = 3591 \text{ см}^3;$$

$$V_{к.м.} = 3591/0,8 = 4488 \text{ см}^3;$$

$$V_{общ генер} = V_{р.р.} + V_{рз} + V_{сз} = 36 + 36 + 3,8 = 75,8 \text{ л.}$$

г) В соответствии с обеспечением рассчитанных объемов реагентов и принятой цилиндрической формой конструкции, рассчитаем конструкторские размеры генератора заданной мощности:

- общая высота генератора $H_{ген} = 510$ мм;

- общий диаметр генератора $D_{ген} = 440$ мм;

- высота реакционной зоны $H_{р.з.} = 450$ мм;

- диаметр реакционной зоны $D_{всз} = 340$ мм;

- высота сепарационной зоны $H_{сз} = 60$ мм;

- высота картриджа стержней сплава магния = 400 мм;

- диаметр картриджа стержней сплава магния = 120 мм;

Конструктивный объем генератора $V_{к.г.} = \pi * D/2 * H = 77,5$ л.

Конструктивный объем реакционной зоны генератора $V_{р.з.} = \pi * D/2 * H = 36,18$ л.

Конструктивный объем сепарационной зоны генератора $V_{к.с.з.} = \pi * d/2 * H = 4,82$ л.

Конструктивный объем картриджа стержней сплава магния $V_{к.м.} = 4,488$ л.

Конструктивный объем зоны рабочего раствора (тороидальной зоны)

$$V_{к.р-р} = V_{ктз} = \pi(R * R - r * r) * Hг = 3,14 * (484 - 256) * 51 = 36,512 \text{ л.}$$

В соответствии с проведенными расчетами были изготовлены, смонтированы и испытаны корпуса двух демонстрационных образцов генератора водорода.

1.2. Изготовление демонстрационных образцов генератора водорода на основе гидрореагирующего сплава магния

1.2.1. Изготовление картриджа генератора водорода на основе гидрореагирующего сплава магния

Для получения гидрореагирующего сплава магния было использовано сырье:

- магний марки МГ-90;
- порошок никеля марки НПЭ-1.

Для изготовления сплава магния было взято 95% магния и 5% никеля.

Для плавки и розлива сплава магния используется специальная механизированная печь ППО-1-08 (рис.1).



Рис.1. Фото плавильной печи.

После приготовления гидрореагирующего сплава магния были изготовлены демонстрационные образцы картриджей генераторов водорода (рис.2).



Рис. 2. Демонстрационный образец картриджа генератора водорода на основе гидрореагирующего сплава магния.

Изготовление картриджей соответствующих геометрических размеров осуществлялось на токарных и фрезерных станках.

1.2.2. Изготовление демонстрационного образца системы контроля и управления генератором водорода

Автоматизированная система контроля и управления наладочно-испытательного стенда для генераторов, производительностью 165 л/ч (рис.3) и 700 л/ч (рис.4) включает:

- датчики контроля;
- исполнительные механизмы;
- контроллер «Контар»;
- ЭВМ.

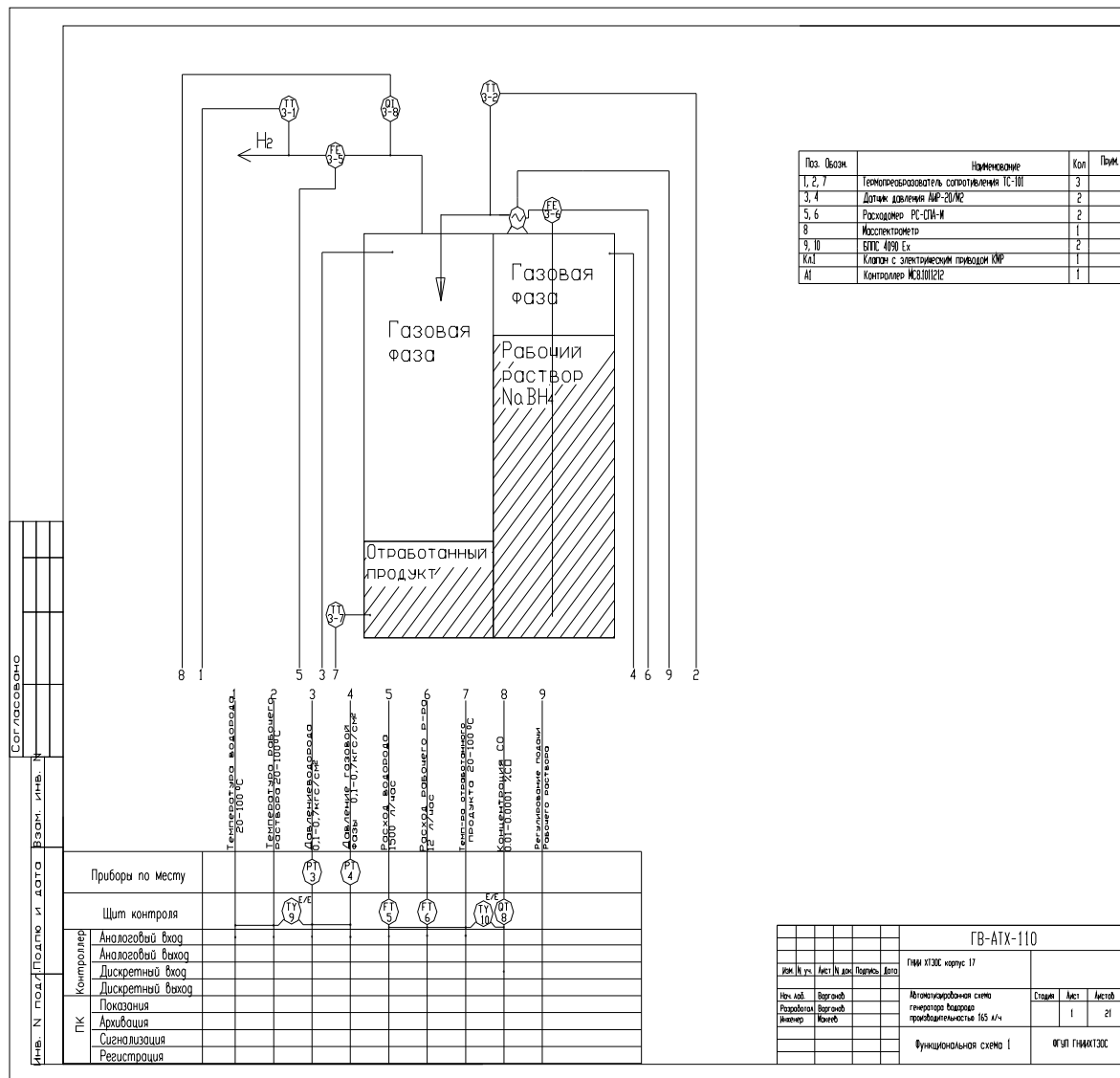


Рис.3. Автоматизированная система контроля и управления наладочно-испытательного стенда для генератора водорода производительностью 165 л/ч.

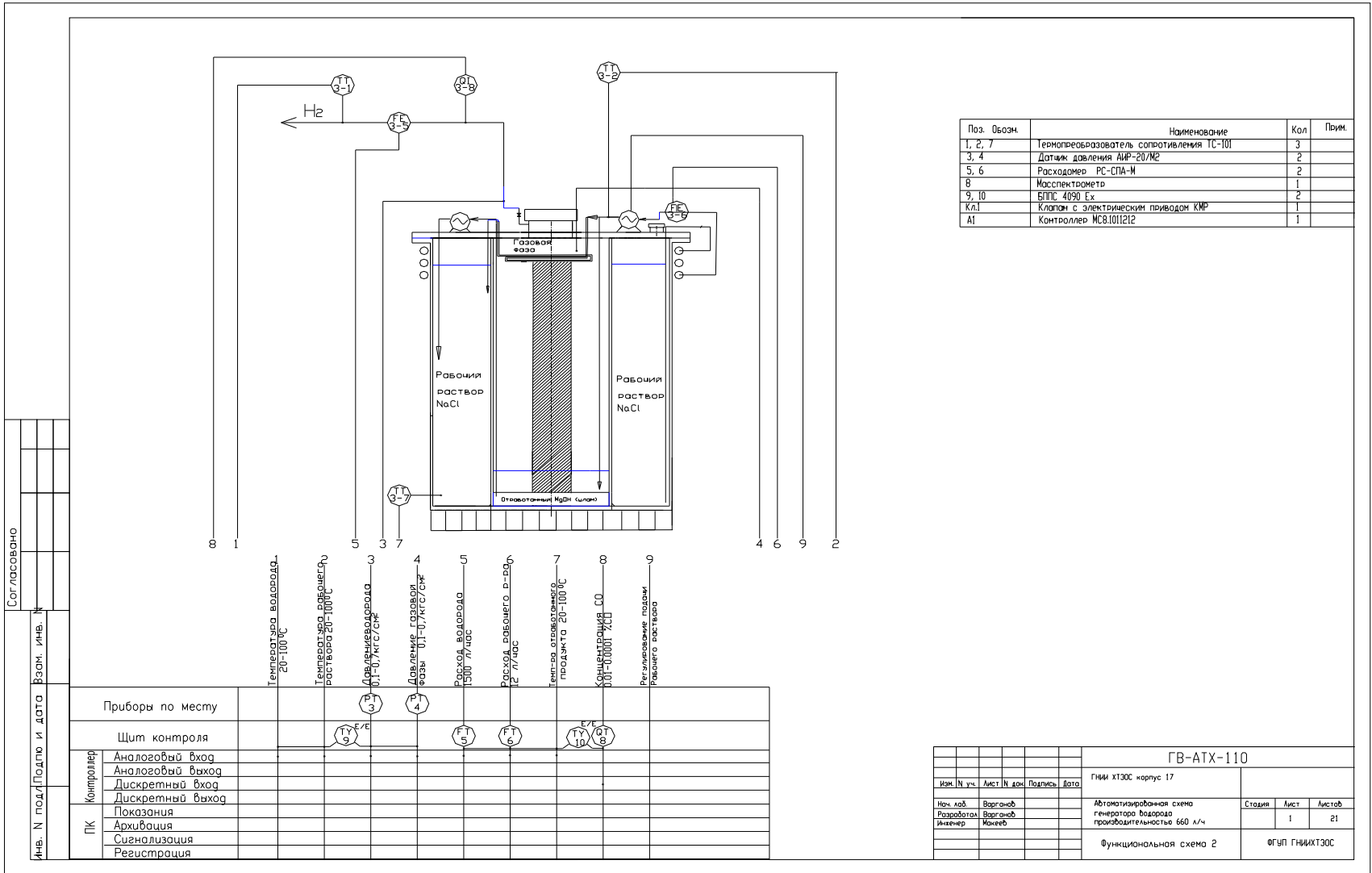


Рис.4. Автоматизированная система контроля и управления наладочно-испытательного стенда для генератора водорода производительностью 700 л/ч.

Динамика изменения величин параметров, характеризующих работу генератора:

- величина расхода водорода,
- величина давления генератора,
- величина температуры в реакционной зоне,
- величина температуры рабочего раствора,
- величина температуры водорода на выходе генератора,

отражена на мнемосхемах компьютера (рис.5,6). На рис.5 отображена технология и динамика изменения параметров для отдельных частей генератора: емкости с рабочим раствором, емкости реакционной зоны, сепарационной зоны для исследования работы отдельных элементов генератора. На рис.6 отображается динамика изменения параметров процесса для генератора в целом.



Рис.5. Мнемосхема генератора водорода, отражающая динамику изменения параметров отдельных частей генератора.



Рис.6. Мнемосхема генератора водорода, отражающая динамику изменения параметров процесса для генератора в целом.

1.3. Тестирование демонстрационных образцов генератора водорода в целом

На основе конструкторско-технической документации автоматизированной системы контроля и управления были изготовлены и испытаны два демонстрационных образца генератора водорода: на 165 л/ч и 700 л/ч, что соответствует электрической мощности 250 Вт и 1кВт. Изготовление и монтаж демонстрационных образцов генераторов водорода включает операции по комплектации и сборке в единую технологическую систему: корпуса генератора водорода; средств контроля и регулирования; средств индикации; транспортных и импульсных трубок; дросселей предохранительных клапанов.

Были проведены следующие виды испытаний: а) проверка динамики генерации водорода опытных образцов генераторов водорода производительностью 165 л/час; б) проверка динамики изменения температурных режимов в реакционной, сепарационной и тороидальной зонах генераторов водорода; в) проверка

работоспособности генераторов водорода с принудительной подачей рабочего раствора в реакционную зону и откачкой рабочего раствора при отсутствии потребления водорода со стороны топливного элемента.

а) Процесс испытаний генератора водорода показал, что при включении в работу генератора осуществляется автоматическая подача рабочего раствора из тороидальной зоны в реакционную зону (т.к. давление в генераторе ниже заданной нормы).

Начальные условия работы – температура рабочего раствора 20 °С и нулевое избыточное давление в генераторе водорода. В течении первых 15 минут реакция гидролиза протекала медленно с производительностью от 0 до 10 л/ч (из-за низкой начальной температуры), после чего, ввиду увеличения температуры рабочего раствора и картриджа, производительность увеличилась до 100 л/ч и при температуре близкой к 100 °С реакция сопровождалась резким увеличением производительности до 250 л/ч (через 40 мин). После этого скорость выделения водорода постепенно падает. Продолжительность процесса – примерно 1 час, средняя скорость выделения водорода – 165 л/час.

б) Анализ динамики изменения температурных режимов в реакционной, сепарационной и тороидальной зонах генератора показал, что стабильность работы генератора (т.е. обеспечение заданного стабильного расхода водорода) может быть обеспечена при температуре в реакционной зоне 65-75 °С.

При этом температура рабочего раствора в тороидальной зоне, учитывая теплосъем стенок змеевиков и радиатора, составила 50-60 °С. Указанный температурный режим обеспечивается соответствующим теплосъемом с корпуса генератора за счёт соответствующей конструкции генератора (корпуса генератора, змеевиков, радиатора).

При указанных температурных режимах система автоматизации обеспечивает стабильность регулирования по ПИД-закону периодической подачи заданных объемов рабочего раствора с помощью микронасоса из тороидальной в реакционную зону, т.е. обеспечением соответствующей площади контакта сплава магния с рабочим раствором.

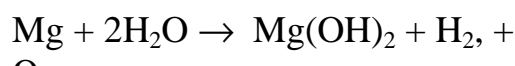
в) Технология работы генератора с принудительной подачей рабочего раствора в реакционную зону и откачкой рабочего раствора из реакционной зоны показала уверенную работоспособность системы автоматизации и микронасосов. Подача осуществлялась с заданной регулируемой производительностью без сбоев и отказов. В режиме откачки рабочего раствора из реакционной зоны (режим остановки работы генератора при отсутствии потребления водорода со стороны топливного элемента) были случаи остановки насоса из-за забивки его отработанным MgOH. После установки сетчатого фильтра в зоне всасывающего патрубка насос показал стабильную работу.

1.4. Доработка демонстрационных образцов генератора водорода

Температура рабочего раствора в тороидальной зоне, учитывая теплосъем стенок змеевиков и радиатора, составляет 50-60 °С. Указанный температурный режим обеспечивается соответствующим теплосъемом с корпуса генератора за счёт соответствующей конструкции генератора (корпуса генератора, змеевиков, радиатора). Ниже приведён расчёт тепловой мощности генератора и оценка эффективности теплосъема создаваемого генератора.

1.4.1. Выделение тепла и тепловая мощность

Исходя из протекающей в генераторе реакции образования водорода



и стандартных значений термодинамических функций (см. табл.1), можно оценить тепловой эффект реакции. Тепловой эффект составит

$$Q_p = \Delta H^0_{298, \text{Mg}(\text{OH})_2} + \Delta H^0_{298, \text{H}_2} - \Delta H^0_{298, \text{Mg}} - 2\Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = -924,7 + 0 - 0 + 2 \cdot 285,838 = 353,024 \approx 353 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 1

Стандартные значения энтальпии ΔH^0_{298} , энтропии ΔS^0_{298} и энергии Гиббса ΔG^0_{298} при образовании веществ

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{298} , кДж/моль
Mg(OH) ₂ кр	-924,7	63,14	-569,57
H ₂ г	0	130,586	0
Mg	0	32,51	0
H ₂ O ж	-285,838	69,940	-237,191

Полученное значение теплового эффекта велико. По сравнению с энергетической мощностью разрабатываемого генератора его тепловая мощность примерно в три раза больше. Так, например, для генератора водорода энергетической мощностью 250 Вт его тепловая мощность составит:

а) количество выделяющегося водорода $G = 175$ л/ч или $G = 175/22,4 = 7,8125$ моль H₂/ч (при н.у.);

б) количество выделяющегося тепла (тепловой поток) $Q = G \cdot Q_p = 7,8125 \cdot 353 = 2,76 \cdot 10^3$ кДж/ч;

в) тепловая мощность $W = 2,76 \cdot 10^3 / 3600 = 0,766$ кДж/с = 0,766 кВт.

Аналогично для генератора мощностью 100 Вт его тепловая мощность составит 306 Вт, а для генератора на 1000 Вт – 3,06 кВт.

Требующаяся для отвода тепловая мощность генератора будет меньше указанных выше значений из-за уноса части тепла потоком водорода с парами воды. При температуре водорода примерно 60 °С унос тепла составит

$$Q_y = G \cdot \Delta t \cdot C_{p, \text{г}} + G \cdot (P_v/P) \cdot \Delta t \cdot C_{p, \text{п}},$$

где Δt – изменение температуры за счет нагревания газа до 60 °С; $C_{p, \text{г}}$ – теплоемкость водорода; $C_{p, \text{п}}$ – теплоемкость водяных паров; P_v – парциальное давление водяных паров при температуре 60 °С.

При значениях теплоемкости $C_{p, \text{г}} = 28,76 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К) в интервале 0–200 °С и $C_{p, \text{п}} = 36,26 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К) в интервале 100–500 °С и давлении водяных

паров $P_v = 19,9$ кПа, унос тепла с парогазовой смесью при ее нагревании от 20 °С до 60 °С для генератора мощностью 250 Вт будет равен

$$Q_y = W_y = 7,8125 \cdot (60 - 20) \cdot (28,76 \cdot 10^{-3} + 19,9/103 \cdot 36,26 \cdot 10^{-3}) = 11,18 \text{ кДж/ч} = 0,003 \text{ кВт.}$$

Найденное значение составит всего $(0,003/0,766) \cdot 100 = 0,4$ %, что пренебрежимо мало по сравнению с общей тепловой мощностью рассматриваемого генератора и не может оказать влияние на решение задачи теплосъема.

1.4.2. Процессы, происходящие в генераторе водорода

Для упрощения анализа наблюдаемых явлений принимаем, что:

- генератор представляет собой металлический цилиндр с днищем и крышкой, внутреннее пространство которого разделено диаметральной перегородкой, создающей две равные по объему камеры;

- в одной из камер находится жидкий реагент (растворная камера), а в другой – сплав магния и никеля (реакционная камера);

- крышка корпуса генератора имеет патрубки для жидкости из растворной камеры и подачи раствора в реакционную камеру, а также патрубков для вывода водорода;

- загрузка сплава магния и никеля в реакционной камере представляет собой стержни квадратного сечения (сторона квадрата может варьироваться от 4 мм до 8 мм);

- подача жидкого реагента из растворной камеры в реакционную производится дозирующим насосом в верхнее сечение последней над загруженными в камеру стержнями;

- подача раствора осуществляется в центральную область сечения реакционной камеры.

После начала поступления раствора в реакционную камеру он стекает по поверхности стержней в имеющиеся между ними зазоры. Раствор начинает скапливаться в нижней части камеры, где преимущественно и протекает реакция образования водорода. За счет теплового эффекта реакции происходит повышение температуры раствора, сплава и образующегося водорода.

Увеличение температуры реакционной смеси приводит к увеличению скорости реакции взаимодействия воды с магнием, что, в свою очередь, вызывает дополнительное тепловыделение и дальнейшее повышение температуры в ядре реакционной зоны.

Распространение тепла в объеме реакционной камеры протекает как в осевом (вертикальном) направлении (за счет теплопроводности сплава, передачи тепла конденсации водяных паров, теплообмена с нагретым водородом и вследствие той же реакции образования водорода), так и в поперечном направлении (за счет теплопроводности раствора и сплава).

Образование водяного пара неизбежное следствие нагревания раствора. Образовавшийся водород насыщается парами воды. Поскольку в направлении перемещения водорода (снизу вверх) имеет место градиент температуры, в верхней части внутреннего пространства реакционной камеры происходит конденсация водяных паров.

Так как реакция преимущественно протекает в нижнем сечении реакционной камеры, происходит нагрев днища корпуса генератора и теплосъем с корпуса в окружающий воздух.

При достижении тепловых потоков поверхности внутренней перегородки происходит нагревание раствора в растворной камере и распространение тепла как в поперечном, так и в осевом направлении.

По мере повышения температуры в реакционной камере и, далее, в растворной камере, осуществляется нагревание корпуса аппарата, и соответственно, возрастает поверхность теплосъема от корпуса к окружающему воздуху.

В силу распространения тепла по объему генератора и теплоотдачи в окружающую среду температура в реакционной зоне генератора начинает понижаться. При достаточной величине поверхности теплообмена устанавливается тепловой баланс между поступлением тепла за счет химической реакции образования водорода и отвода тепла в окружающее пространство. При этом градиент температуры в аппарате может стабилизироваться.

1.4.3. Требуемая поверхность теплообмена

Для условий установившегося теплового режима принимаем температуру в реакционной зоне внизу генератора равной 90 °С, температуру в верхней части генератора равной 60 °С, температуру стенки – 50-60 °С, температуру окружающего воздуха – 20 °С.

Для установившегося состояния

$$F = W / (K \cdot T_{\text{ср}}), \quad (1)$$

где F – поверхность теплообмена; K – коэффициент теплопередачи; $T_{\text{ср}}$ – среднее значение температуры.

Для определения коэффициента теплопередачи принимаем, что теплообмен внутри генератора лимитирован теплопроводностью жидкой фазы, а теплопроводность корпуса аппарата соответствует теплопроводности хромистой стали. При этом теплопроводность раствора определяется теплопроводностью воды.

Для указанных выше условий значения коэффициентов теплопроводности составят по справочным данным:

$$\lambda_p = 0,65 \text{ Вт/(м·К) при температуре } 40 \text{ °С};$$

$$\lambda_c = 30 \text{ Вт/(м·К)};$$

$$\lambda_b = 243 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/(м·К)},$$

где λ_p – теплопроводность жидкой фазы, принятая равной теплопроводности воды; λ_c – теплопроводность стали, из которой изготовлен корпус генератора; λ_b – теплопроводность окружающего генератор воздуха.

С учетом значений коэффициентов теплопроводности и заданной толщине стали 0,8 мм оценочное значение коэффициента теплопередачи составит $K \approx (100 - 200) \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Среднее значение температуры определяется выражением

$$T_{\text{ср}} = (\Delta T_6 - \Delta T_m) / [\ln (\Delta T_6 / \Delta T_m)],$$

где ΔT_6 и ΔT_m – наибольшая и наименьшая разность температуры соответственно.

Значения ΔT составят:

$$\Delta T_6 = 40 \text{ К}; \Delta T_m = 35 \text{ К (при нагревании воздуха на } 5 \text{ К)}.$$

Среднее значение будет равно $T_{cp} = 37,4$ К.

С использованием полученных данных по уравнению (1) определим требуемую поверхность теплообмена:

$$F = 0,763 \cdot 10^3 / [(100 - 200) \cdot 37,4] = (0,1 - 0,2) \text{ м}^2.$$

Сравним полученное значение поверхности теплообмена с геометрической поверхностью генератора.

Если принять, что для генератора мощностью 250 Вт диаметр корпуса равен $D = 160$ мм, высота составляет $H = 160$ мм и теплосъем в равной степени осуществляется с $\frac{1}{2}$ всей геометрической поверхности корпуса, то такая поверхность будет равна

$$F_r = \pi \cdot D^2 / 4 + \frac{1}{2} H \cdot \pi \cdot D = 3,14 \cdot (0,16^2) / 4 + \frac{1}{2} 0,16 \cdot 3,14 \cdot 0,16 = 0,12 \text{ м}^2.$$

Для генератора водорода мощностью 1000 Вт

$$F_r = \pi \cdot D^2 / 4 + \frac{1}{2} H \cdot \pi \cdot D = 0,5 \text{ м}^2.$$

Указанный расчёт поверхности теплосъема сделан без учета внутренних и внешних возмущений температурных режимов, для их учёта требуется увеличение поверхности теплосъема в 2 – 3 раза, т.е. $F_r = 0,24 - 0,36 \text{ м}^2$ для генератора мощностью 250 Вт и $F_r = 1 - 1,5 \text{ м}^2$ для генератора мощностью 1000 Вт, что обеспечивается конструкцией разработанных нами генераторов.

1.5. Обработка экспериментальных данных при испытании генераторов водорода

После проведенных испытаний по указанной выше последовательности (см. п.1.3) были сделаны следующие выводы:

- для обеспечения стабильной генерации водорода с производительностью 165 л/ч необходимо заливать рабочий раствор в реакционную зону на начальном этапе при температуре 30 °С;

- заданную величину давления в генераторе выставить в пределах 0,05 кг/см², т.е. уменьшить вдвое;

- после 10 мин работы генератора установку давления изменить на рабочее давление 0,1 кг/см².

При указанных условиях обеспечивается нормальный теплосъем генератора, т.е. температура в тороидальной зоне 50 °С, а температура в реакционной зоне около 60 °С, что обеспечивает стабильную генерацию водорода и регулируемый режим площади контакта рабочего раствора с картриджем магния.

1.6. Изготовление, тестирование и доработка демонстрационных образцов источников энергии

1.6.1. Изготовление демонстрационных образцов источников энергии

По результатам работы по контракту был изготовлен демонстрационный образец источника энергии (рис.7), включающий:

- 1) генератор водорода, работающий на основе реакций окисления в присутствии воды, модуль топливных элементов;
- 2) интерметаллидный накопитель водорода, служащий буферным аккумулятором для сглаживания неравномерностей производства и потребления водорода и для накопления избыточного количества водорода;
- 3) модуль топливных элементов, включающий встроенную систему управления и измерения.

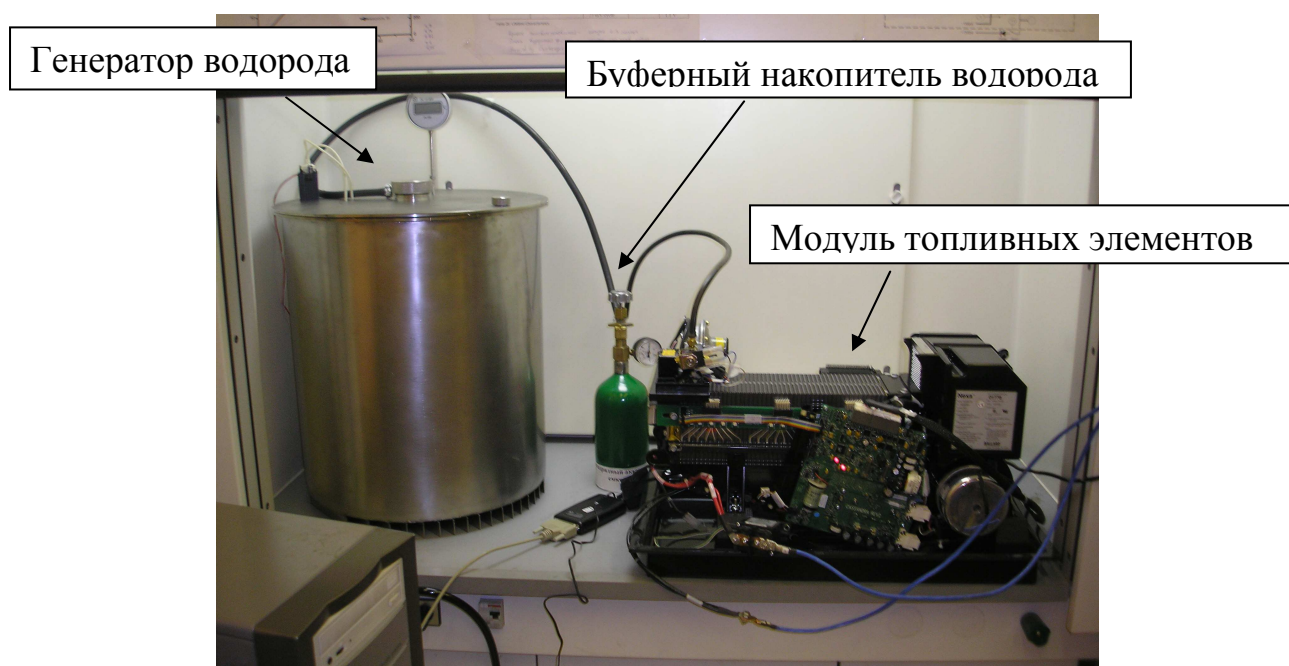


Рис.7. Демонстрационный образец источника энергии.

Стек модуля топливных элементов (рис.8) набран из отдельных биполярных пластин, между которыми зажат мембранно-электродный блок на основе полимерной мембраны. Вертикальные каналы в каждой пластине служат для прохождения воздуха и охлаждения. Всего в стеке 50 последовательно соединенных элементов, общая площадь активной поверхности мембранно-электродных блоков составляет 5000 см².

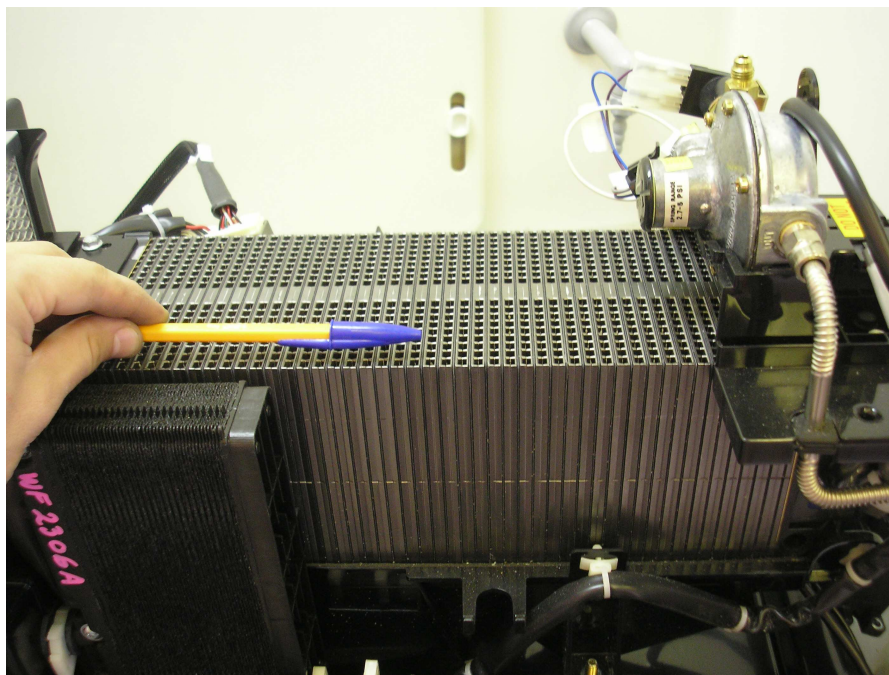


Рис.8. Стек модуля топливных элементов.

Для потребления электрической мощности, вырабатываемой модулем топливных элементов, была подключена нагрузка из блоков балластных сопротивлений со специально подобранными параметрами.

Для регистрации параметров работы модуля топливных элементов был подключен персональный компьютер, в который данные от встроенной в модуль системы измерения передавались по RS-232 кабелю. Источник энергии, нагрузка и компьютер вместе составляют испытательный стенд (рис.9).

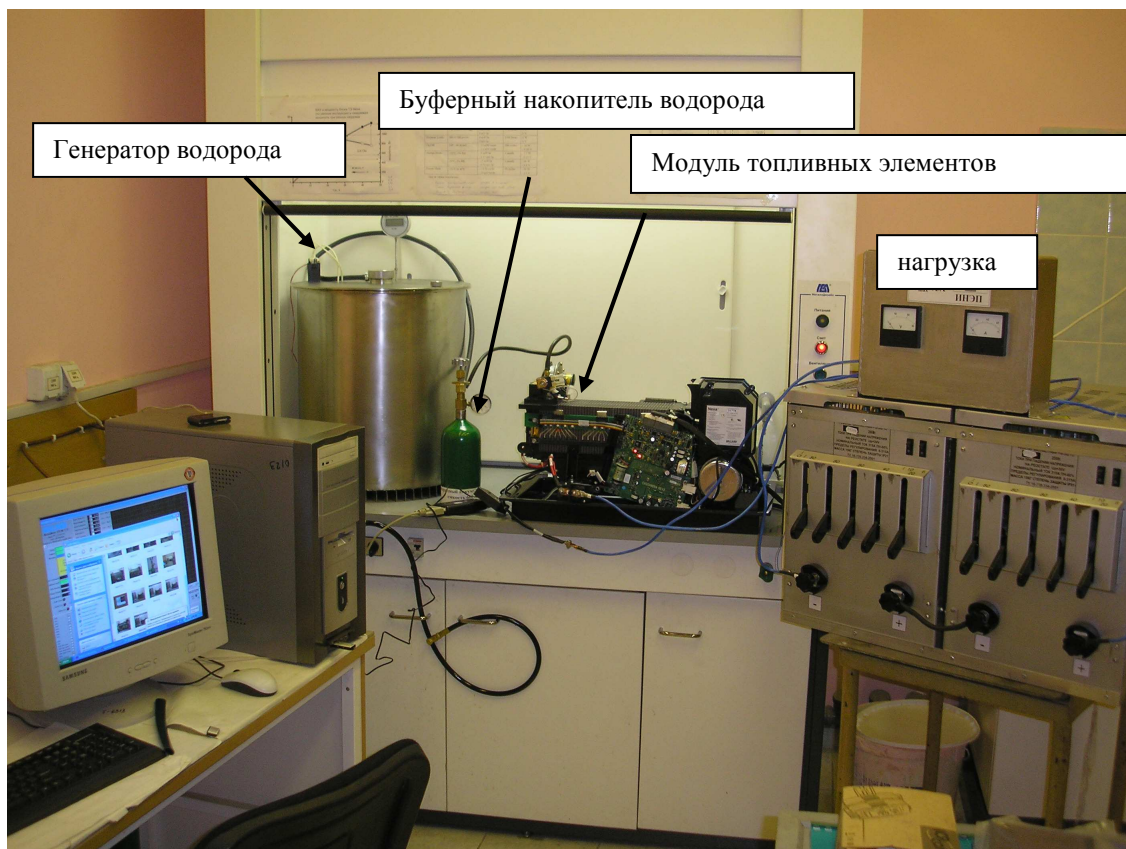


Рис.9. Стенд для испытания демонстрационного образца источника энергии.

1.6.2. Тестирование демонстрационных образцов источника энергии

С помощью встроенной в модуль топливных элементов системы измерения фиксировались практически все параметры работы этого модуля: ток, напряжение, мощность, температура, расход водорода, скорость прохождения воздуха и т.д. Данные сохранялись на компьютере в виде log-файла и в виде графика, характерный вид которого представлен на рис.10. Ток и напряжение на нагрузке измерялись отдельно, с помощью вольтметра и амперметра, установленных на самом блоке балластных сопротивлений.

Напряжение блока топливных элементов на холостом ходу составило 46-48 В. При подключении нагрузки блок производит электрический ток, напряжение снижается с увеличением тока. В режиме максимальной мощности напряжение составляет 25 В, ток 56 А. Максимальная мощность стека топливных элементов составила 1400 Вт, максимальная полезная мощность на нагрузке 1150 Вт. Расход водорода составил 18 л/мин при максимальной мощности, что соответствует КПД преобразования водорода 40% и находится на уровне известных аналогов.

Источник тока испытывался на нескольких мощностях. Сопротивление нагрузки и, соответственно, потребляемые нагрузкой ток и мощность менялись переключением рубильников на БЭС.

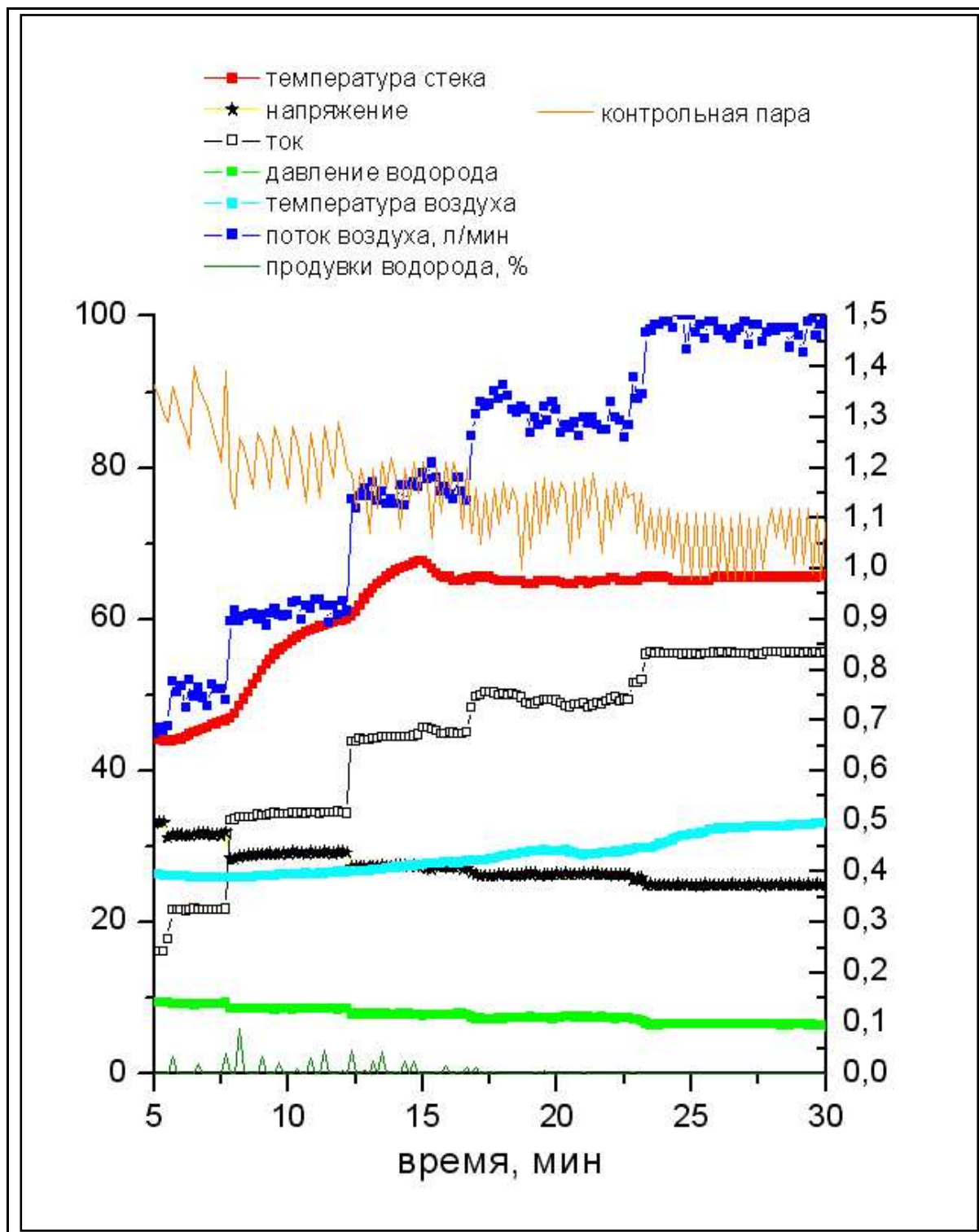


Рис.10. Характерное представление измеряемых параметров работы источника энергии.

По полученным данным строились вольтамперные и прочие характеристики источника энергии (рис.11-13):

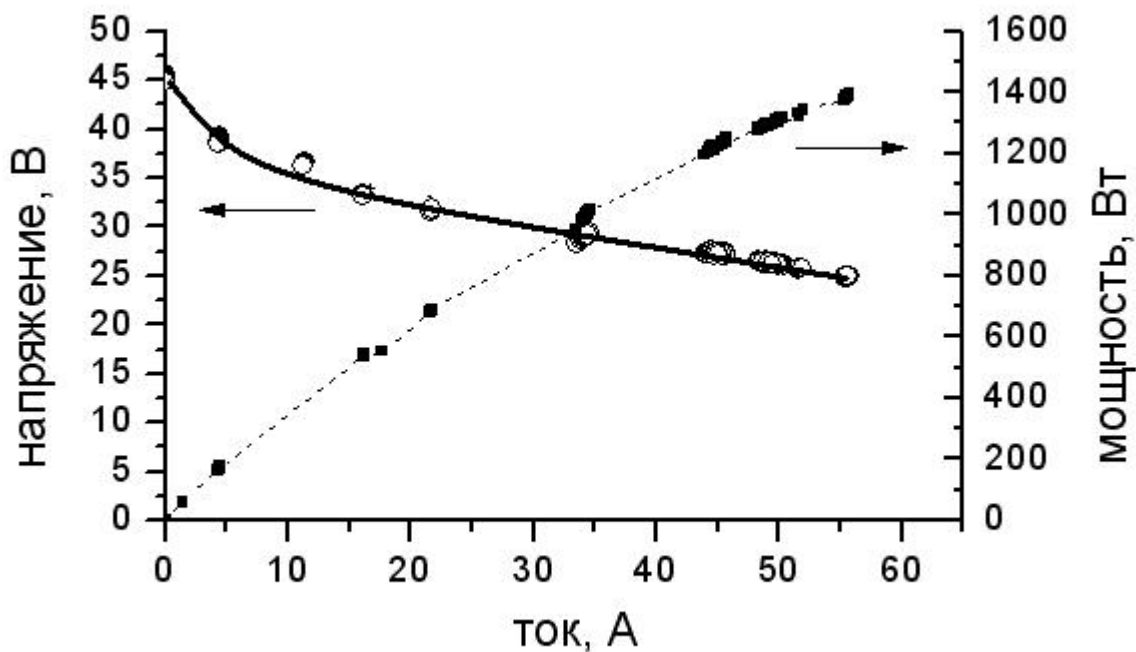


Рис.11. Вольтамперная характеристика и кривая мощности источника энергии.

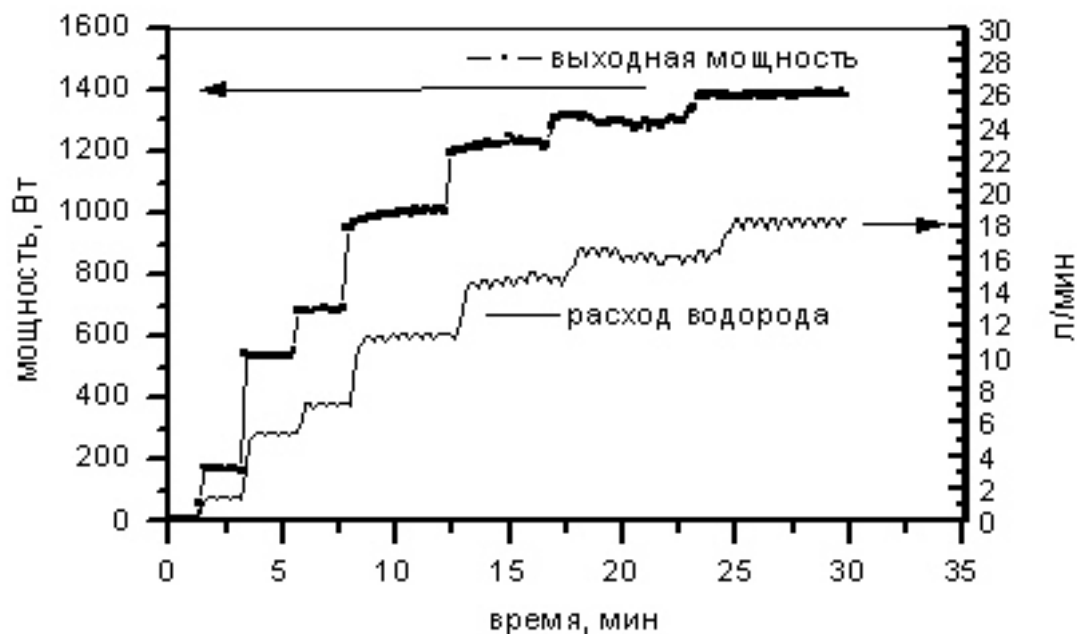


Рис.12. Электрическая мощность и расход водорода в блоке топливных элементов.

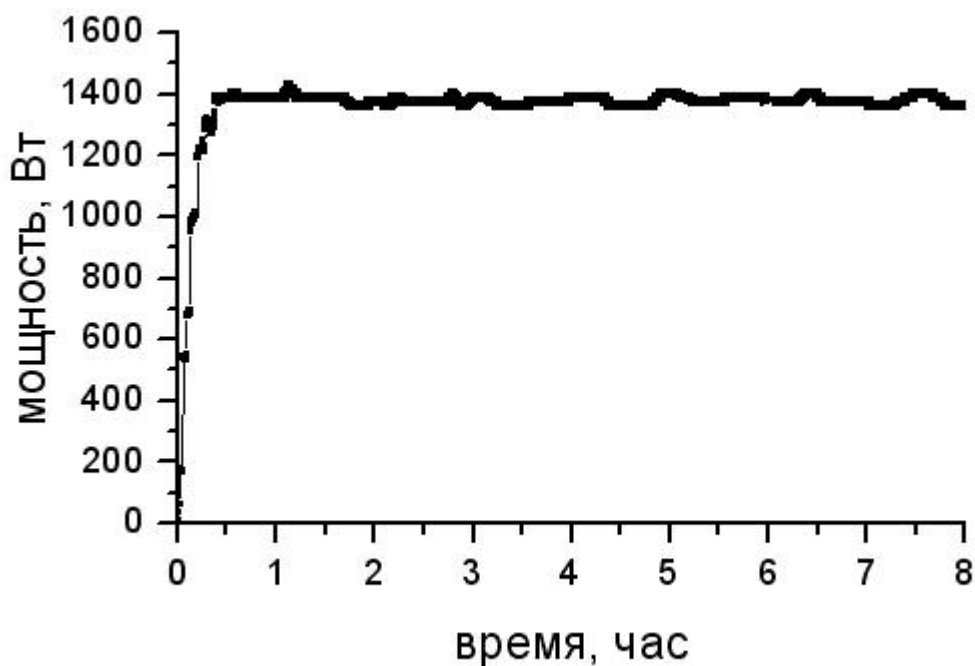


Рис.13. Непрерывная работа источника энергии в течение 8 часов.

1.6.3. Доработка демонстрационных образцов источника энергии

При резком переключении на большие мощности происходил резкий скачок потребления водорода, при котором давление водорода в соединительных трубках между генератором водорода и блоком топливных элементов резко понижалось, вследствие чего автоматика размыкала цепь нагрузки и отсоединяла блок топливных элементов (запрограммированное отключение при резком отключении водорода). Для устранения этого была проверена пропускная способность соединительных трубок и устранена причина низкой пропускной способности — дроссель в газовом редукторе, в котором нет необходимости.

2. Корректировка эскизной документации по результатам проведенных тестирований

На основании проведенных ранее расчетов была разработана эскизная техническая документация, представленная на этапе 3 контракта. По указанной документации был изготовлен демонстрационный образец генератора водорода с принудительной подачей рабочего раствора в реакционную зону номинальной производительностью 700 л/час. После его изготовления была проведена отработка режимов генерации водорода и изучение динамики температурного изменения в отдельных частях генератора водорода.

Все испытания проводились на основе автоматизированной системы контроля и управления наладочно-испытательного стенда. При испытаниях величина, созданная в 3 кг/см^2 , в течение 6 часов изменилась менее чем на один процент, что соответствует требованиям для работы опытных установок.

В результате проведенных испытаний были сделаны следующие выводы о необходимой доработке конструкции генератора водорода.

1) При гидролизе образуется большое количество MgOH , который занимает соответствующий объем реакционной зоны. Как показал опыт, для полного осаждения MgOH требуется увеличение реакционной зоны, в нижней части которой он осаждается.

2) При повышении температуры реакционной зоны до $95 \text{ }^\circ\text{C}$ резко увеличивается скорость генерации водорода. При этом генератор становится плохо управляемым с точки зрения регулирования производительности по водороду. Анализ динамики изменения температурных режимов в реакционной, сепарационной и тороидальной зонах генератора показывает, что стабильность работы генератора, т.е. обеспечение заданного стабильного расхода водорода, обеспечивается при температуре в реакционной зоне $65\text{-}75 \text{ }^\circ\text{C}$.

3) Для обеспечения указанного температурного режима в течение 8 часов непрерывной работы требуется увеличение интенсивности теплопередачи как за счет экстенсивных, так и интенсивных факторов. Был сделан вывод о необходимости увеличения объемов реакционной и тороидальной зон

(экстенсивный фактор). Интенсивность теплообмена была повышена также за счет увеличения степени перемешивания слоя жидкости в тороидальной зоне путем увеличения скорости циркуляции рабочего раствора по контуру: тороидальная зона, наружный змеевик, внутренний змеевик, тороидальная зона.

Таким образом, для обеспечения указанных выше температурных режимов работы генератора и осаждения заданного количества MgOH были проведены новые расчеты параметров демонстрационного образца генератора водорода производительностью 700 л/час (п.1.1). На основании расчетов были выбраны размеры как реакционной, так и тороидальной зон. Это привело, соответственно, к изменению массогабаритных параметров генератора. На основании этого была осуществлена соответствующая корректировка документации и выпущен новый комплект документации (ГЗ-КД-55).

В Приложении 1 дана скорректированная конструкторская документация на генератор водорода производительностью 700 л/час, что обеспечивает созданию электрической мощности 1 кВт. По данной технической документации был изготовлен экспериментальный образец генератора водорода.

Детали корпуса:

- обечайка корпуса;
- обечайка реакционной зоны;
- крышка и днище генератора;
- крышка для подачи и выгрузки раствора;
- втулка;
- центральная крышка для подачи раствора;
- радиатор охлаждения;
- фланец; прокладка.

Указанные детали изготовлены из стали 12Х18Н10Т. При монтаже корпуса генератора применялась сварка и резьбовые соединения. После изготовления корпус был испытан на герметичность, при этом использовался компрессор, создающий избыточное давление азота до 3 кг/см², и течеискатель. Канал контроля давления состоит из датчика контроля давления «Зонд», контроллера и персонального компьютера.

3. Выбор оптимального металлического сырья для эффективного получения водорода

С точки зрения доступности и стоимости, наиболее перспективными на сегодня источниками водорода для портативных систем могут служить алюминий или магний в сочетании с обычной водой. Поэтому именно они были выбраны в качестве водородогенерирующего вещества при разработке источников энергии мощностью до 1 кВт, включающих водородно-воздушные топливные элементы и генераторы водорода.

Применение алюминия и магния как энергетического сырья обеспечивает возможность создания необходимых энергоресурсов, так как для их транспортировки и хранения не требуются специальные емкости и заправочные системы, а срок их хранения и запасы (особенно алюминия) практически неограничены по сравнению с углеводородным горючим.

Создание в рамках водородных технологий электроэнергетических установок, кроме решения основной задачи перехода на альтернативные источники энергии будет способствовать существенному снижению техногенной нагрузки на окружающую среду путем кардинального уменьшения вредных выбросов в атмосферу. Решение экологических проблем путем замены органических энергоносителей, экологически вредных металлов и их соединений в источниках энергии для автономных устройств нетрадиционными экологически чистыми энергоносителями-источниками водорода является важной и актуальной проблемой.

3.1. Изучение влияния структуры, состава и дисперсности алюминия (порошки, пудры и сплавы, производимые отечественной промышленностью) на процесс его окисления

В процессе работы был изучен процесс окисления алюминиевых частиц с различным средним размером и формой частиц дистиллированной водой (при линейном нагреве образцов до температуры, близкой к температуре кипения воды и в изотермическом режиме для температур в диапазоне 30-100°C), а так же водяным паром (при линейном нагреве образцов до 800°C) при атмосферном давлении.

Процессы окисления алюминия рассматривались как возможный источник получения газообразного водорода.

Поскольку результаты работы в перспективе планируются к практическому использованию в генераторах водорода, использующих реакцию окисления алюминия водой, то значительные усилия были предприняты для изучения свойств перспективных объектов, серийно производимых Российской промышленностью, в частности, дисперсных порошков типа АСД.

3.1.1. Объекты изучения

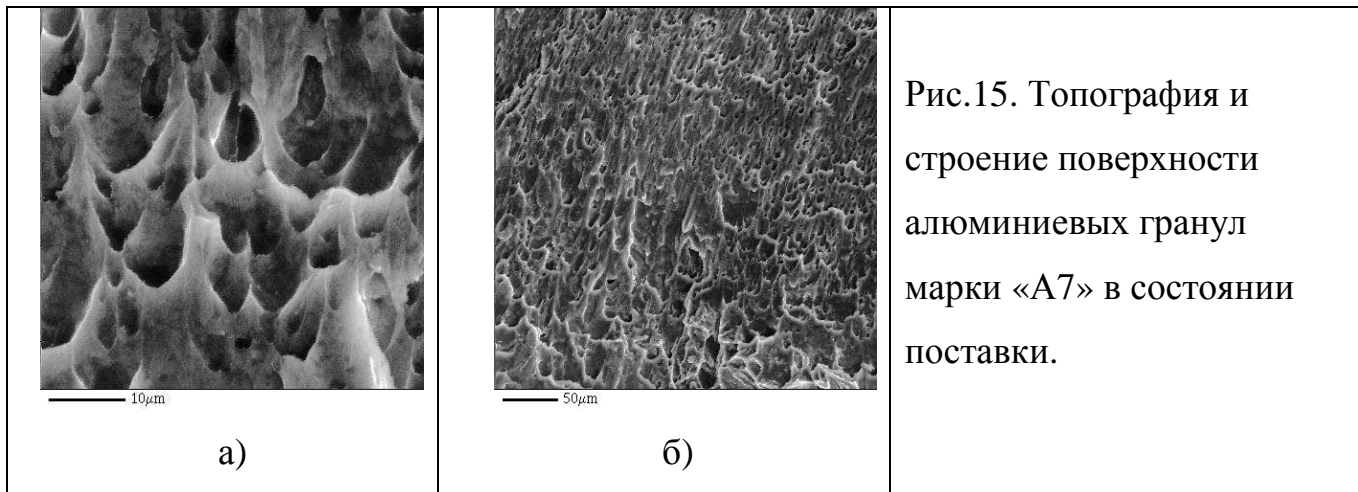
Гранулированный алюминий

а) гранулированный алюминий (марка «Ч», ТУ 6-09-02-529-92), представляющий собой смесь несимметричных гранул (лепешек) с диаметром от 5 до 15 мм. Электронные фотографии поверхности гранул в состоянии поставки приведены на рис.14. На поверхность гранул выходит значительное количество трещин и каверн, свидетельствующее о неравновесности процессов формирования гранул. Полученные электронные изображения дают основание предположить, что характерный размер кристаллитов, расположенных вблизи поверхности гранул, составляет 10-20 нм.



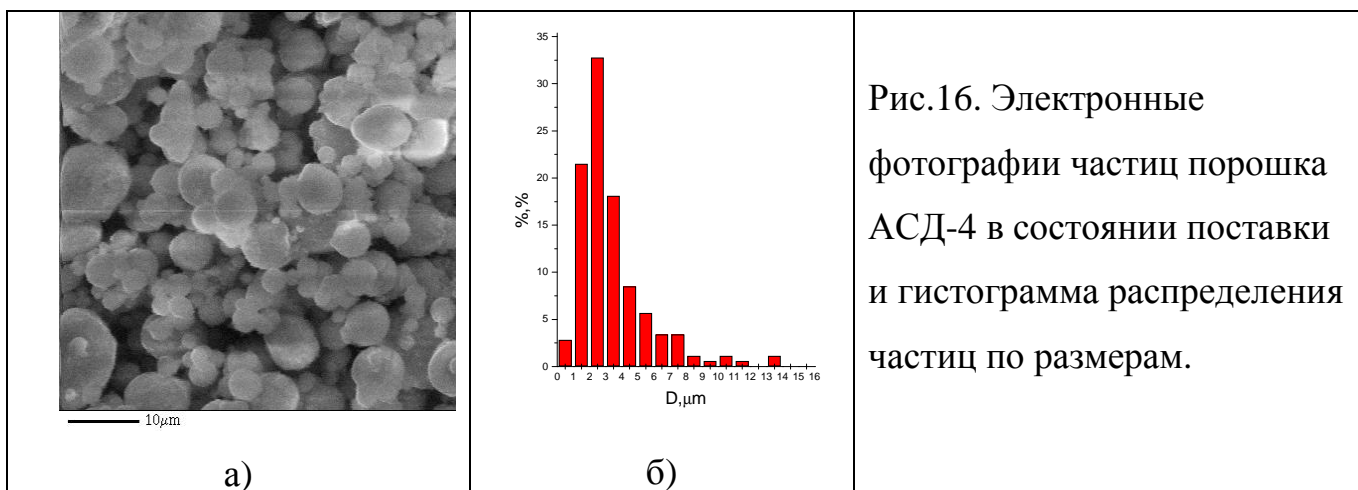
б) гранулированный алюминий марки А7 (99,7% Al, ГОСТ 11069-74), представляющий собой смесь несимметричных гранул (лепешек) с диаметром от 5 до 10 мм, полученный быстрым охлаждением капель расплавленного алюминия для образования в них мелкокристаллической структуры. Образцы поставлены

Институтом легких сплавов, Москва. Электронные фотографии поверхности гранул в состоянии поставки приведены на рис.15. При большом увеличении поверхность гранул представляет собой микропористую структуру с характерным размером пор, выходящих на поверхность, 5-10 мкм.



Дисперсные порошки и пудры алюминия, производимые промышленностью РФ (ГОСТ 4960-72)

а) алюминиевый порошок АСД-4 со средним размером частиц около 4 мкм (электронные фотографии частиц порошка в состоянии поставки и гистограмма распределения частиц по размерам приведены на рис.16).

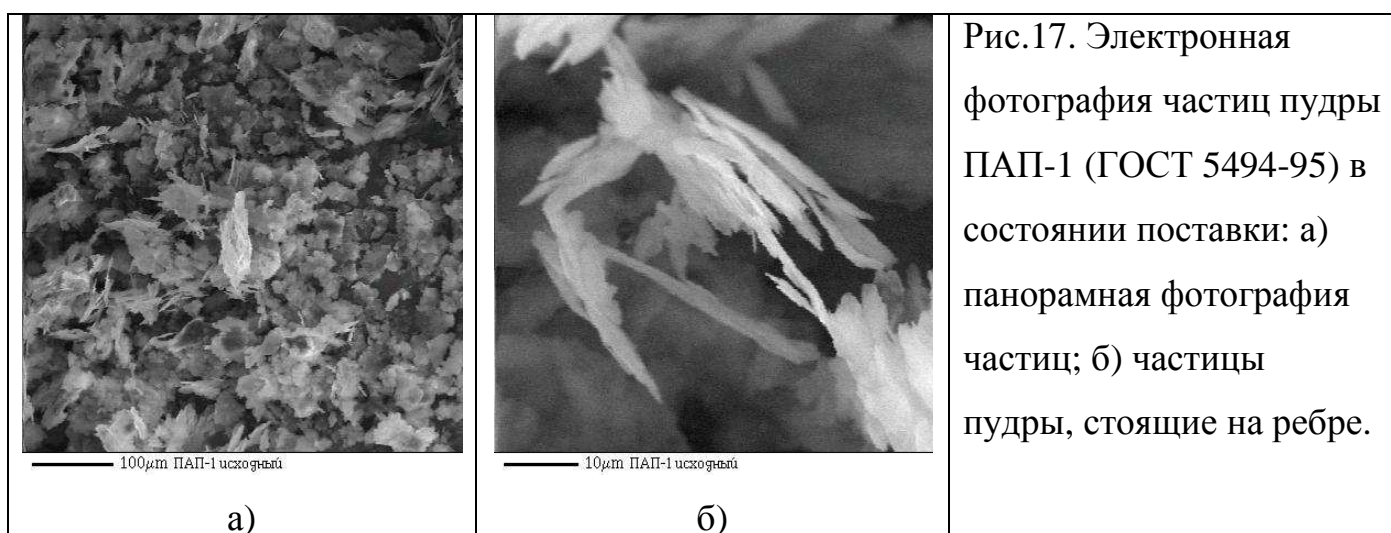


б) алюминиевый порошок ПА-1.

Произведенное фракционирование порошка ПА-1 рассеиванием на ситах показало, что этот порошок является хорошо фракционированным и состоит:

- на 97,6% из частиц с размером $d < 0,5$ мм;
- на 96% из частиц с размером $0,2 < d < 0,5$ мм;
- на 0,76% из частиц с размером $0,16 < d < 0,2$ мм;
- на 0,84% из частиц с размером $0,0 < d < 0,16$ мм.

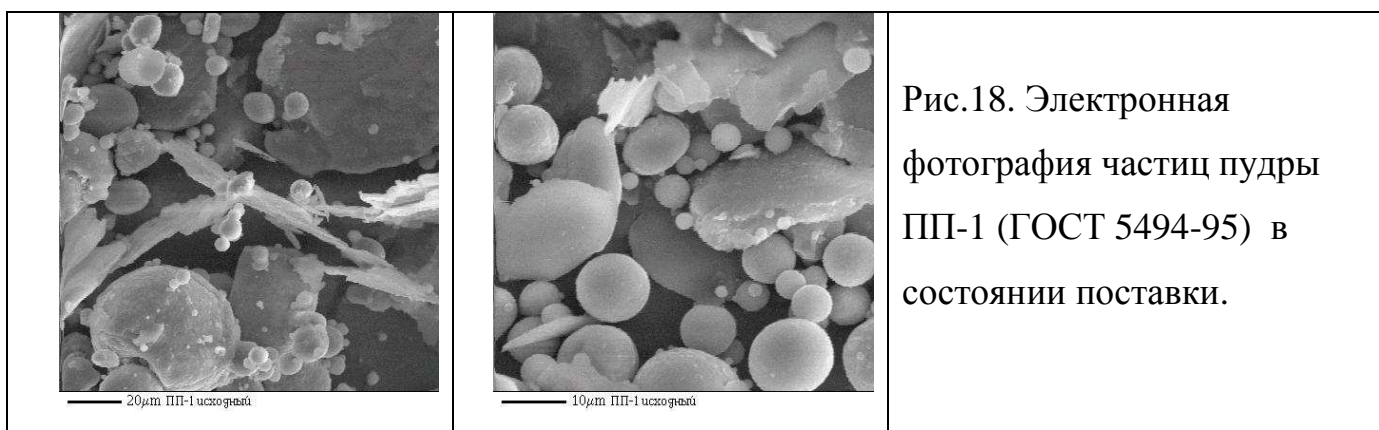
в) алюминиевая пудра ПАП-1, представляющая собой чешуйки с характерными размерами 20×8 мкм², толщиной меньше 1 мкм (электронные фотографии частиц пудры в состоянии поставки приведены на рис.17). Электронно-микроскопическое исследование показывает, что частицы, составляющие пудру, представляют собой чешуйки неправильной формы с максимальным линейным размером от 10 до 90 мкм со слоистой структурой. При этом толщина чешуек, состоящих из нескольких слоев, составляет менее 1 мкм. Чешуйки изготавливаются методом размолла алюминиевого порошка в шаровых мельницах. В соответствии со способом производства (ГОСТ 5494-95) поверхность чешуек покрыта пленкой (до 2,8 % вес.) жировых органических веществ, обеспечивающих поверхности гидрофобность и совместимость с органическими растворителями. Присутствие органических веществ при размалывании алюминиевого порошка является необходимым требованием технологии изготовления чешуек алюминиевой пудры.



Проведенное дериватографическое исследование (линейный нагрев до температуры 800 °С со скоростью нагрева 20 град/мин образца в потоке инертного газа аргона с регистрацией ДТА, ТГ кривых) показывает, что изучаемые образцы

пудры действительно содержат 2,2-2,8% летучих добавок, удаляющихся с поверхности чешуек при повышении их температуры.

г) алюминиевая пудра ПП-1, представляющая собой смесь чешуйчатых (напоминающих чешуйки пудры ПАП-1) и сферических частиц (напоминающих частицы порошка АСД с размерами от 1 до 20 мкм). Электронные фотографии частиц пудры ПП-1 в состоянии поставки приведены на рис.18. Проведенное дериватографическое исследование (линейный нагрев до температуры 800 °С со скоростью нагрева 20 град/мин образца в потоке инертного газа аргона с регистрацией DTA, TG кривых) показывает, что образцы пудры ПП-1 содержат до 0,7% летучих добавок, гидрофобизирующих поверхность частиц и удаляющихся с поверхности при повышении температуры образца.



Ультра дисперсные субмикронные (наноразмерные) порошки, изготовленные различными методами

а) методом Гена-Миллера - конденсации пара металла в потоке инертного газа носителя, (ИНЭП ХФ РАН, г. Москва). Метод позволяет производить субмикронные частицы, поверхность которых покрыта либо оксидной пленкой (порошки А11-1 и А11-Ох), либо химически модифицирована [1] обработкой газофазными реагентами, добавляемыми в поток газа носителя. Примером последних является порошок А11-б, поверхность частиц которого, обработанная парами гексаметилдисилазана, имеет гидрофобные свойства.

Проведенные исследования показали, что порошок А11-Ох состоит из 2-х фракций со средними размерами частиц 18 нм (8 % вес.) и 256 нм (92 % вес.),

порошок A11-1 имеет средний размер частиц A11-1, равный 150 нм, а средний размер частиц порошка A11-6S равен 143 нм.

б) методом электрического взрыва проволоки (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск). Метод позволяет производить субмикронные частицы с размером от 50 до 200 нм, поверхность которых в зависимости от состава среды, в которой производится взрыв, либо покрыта пленкой оксидов, либо химически модифицирована взаимодействием алюминия с реакционно-способными компонентами газовой среды [2-4].

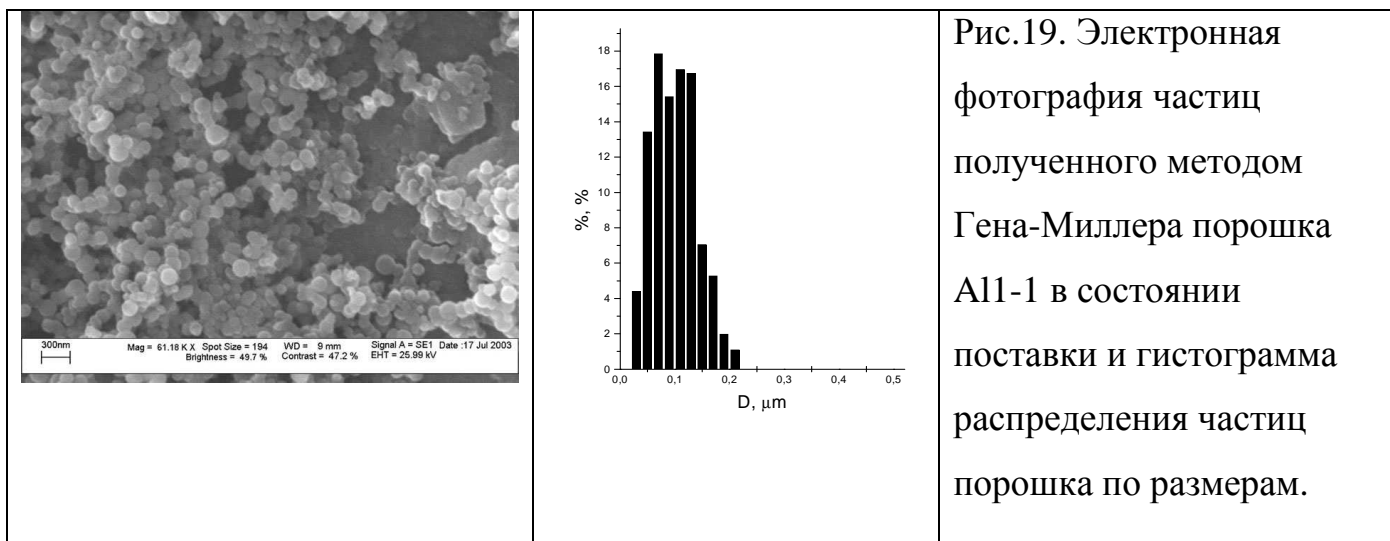
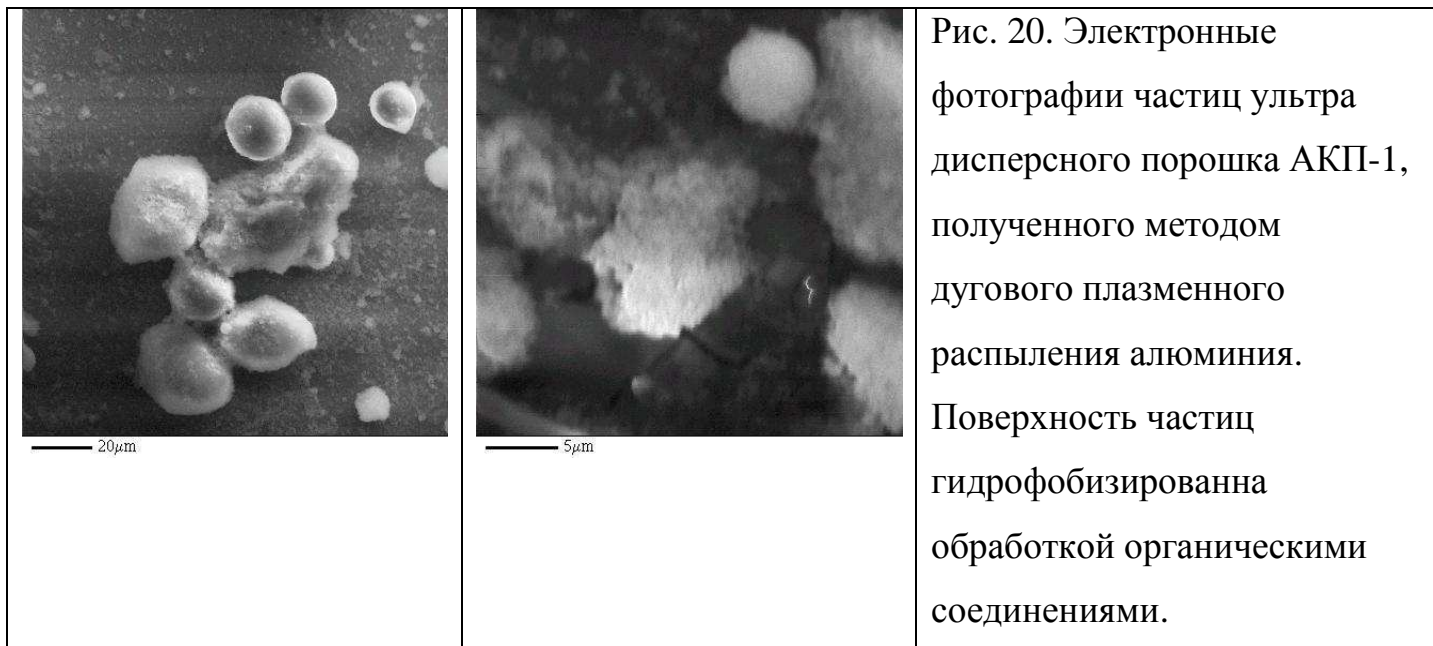


Рис.19. Электронная фотография частиц полученного методом Гена-Миллера порошка A11-1 в состоянии поставки и гистограмма распределения частиц порошка по размерам.

Пример электронной фотографии наноразмерных частиц, покрытых пленкой оксидов алюминия, и гистограмма их распределения по размерам приведены на рис.19.

в) методом дугового плазменного распыления алюминия (г. Москва). Метод [5] позволяет производить субмикронные частицы с размером от 200 до 1000 нм, поверхность которых может быть либо покрыта пленкой оксидов, либо химически модифицирована взаимодействием алюминия с реакционно-способными компонентами, как правило, жидкофазными. В настоящей работе был исследован порошок АКП-1, поверхность частиц которого была гидрофобизирована органическими веществами.



На рис.20 приведены электронные фотографии частиц порошка АКП-1. Видно, что частицы представляют собой агломераты размером до 20 мкм. По-видимому, частицы агломерируют благодаря наносимым на их поверхность органическим веществам.

Проведенное дериватографическое исследование (линейный нагрев до температуры 800 °С со скоростью нагрева 20 град/мин образца в потоке инертного газа аргона с регистрацией DTA, TG кривых) показывает, что изучаемые образцы АКП-1 действительно содержат до 1 % летучих добавок, удаляющихся с поверхности частиц при повышении их температуры. Потеря массы образцов начинается при температуре выше 100 °С (физсорбированные на поверхности соединения) и прекращается при температуре 400 °С (хемосорбированные на поверхности соединения, твердые продукты их термической деструкции и нелетучие соединения, присутствующие на поверхности). При температуре 270 °С на кривой потери массы наблюдается перегиб, свидетельствующий об изменении характера термического разложения присутствующих органических соединений.

Отметим, что методы б) и в) являются наиболее технически проработанными для производства крупных (промышленных и полупромышленных) партий алюминиевых ультра дисперсных порошков (десятки-сотни килограммов). При этом сбор ультрадисперсного порошка возможен: как в сухом виде (после фракционирования по среднему размеру частиц), так и в жидкофазную матрицу

(диспергация порошка в заданной жидкости, взаимодействие поверхностных атомов алюминия с молекулами которой обеспечивает модификацию поверхности частиц). Такого рода модификация поверхности, в том числе и химическая, проводится, чтобы придать поверхности частиц необходимые потребительские свойства, в ряде случаев, чтобы избежать агломерации частиц при их изготовлении и хранении.

Пассивация поверхности частиц призвана обеспечить безопасный контакт изготовленных порошков с атмосферным воздухом при их последующем использовании или изучении. Поверхность УДП обычно подвергается мягкому окислению кислородом. При этом на поверхности частиц алюминия образуется пленка оксидов алюминия толщиной около 2 нм, предотвращающая самовоспламенение порошков при их контакте с атмосферным воздухом [6].

Принципиальным отличием метода Гена-Миллера является то, что в этом методе субмикронные частицы формируются через механизм синтеза (конденсации), в отличие от двух других методов, в которых для формирования частиц используется механизм деструкции (взрыв, распыление). Экспериментальные результаты показывают, что на наноуровне частицы, производимые этими различными по своей природе методами, могут проявлять различные свойства.

3.1.2. Взаимодействие частиц алюминия различных форморазмеров с жидкой водой

Экспериментальная установка, разработанная и изготовленная для изучения взаимодействия порошков алюминия с дистиллированной водой, позволяла проводить реакцию при атмосферном давлении и заданной температуре (в диапазоне температур 0 – 100 °С) и обеспечивала возможность измерения объема образующегося в реакции водорода. Схема установки представлена на рис.21.

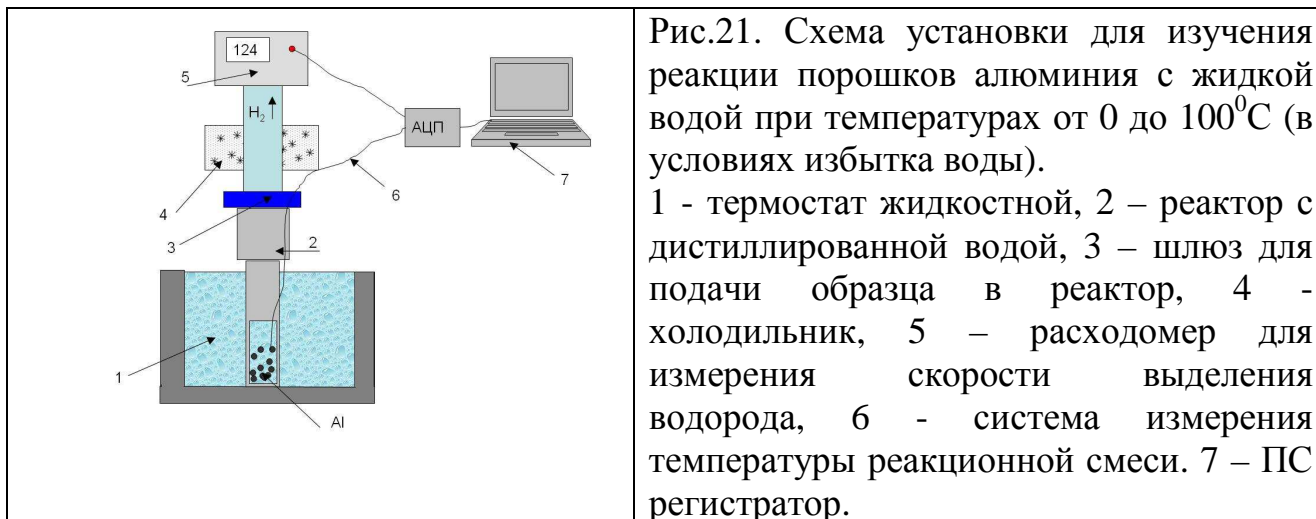


Рис.21. Схема установки для изучения реакции порошков алюминия с жидкой водой при температурах от 0 до 100⁰С (в условиях избытка воды).

1 - термостат жидкостной, 2 – реактор с дистиллированной водой, 3 – шлюз для подачи образца в реактор, 4 - холодильник, 5 – расходомер для измерения скорости выделения водорода, 6 - система измерения температуры реакционной смеси. 7 – ПС регистратор.

Установка состоит из ректора (2), снабженного шлюзом (3) для подачи образца. Наполненный дистиллированной водой реактор помещается в жидкостной термостат (1). Дистиллированная вода в реакторе нагревается до температуры термостата и стабилизируется при этой температуре. Температура воды контролируется системой терморегуляции. Реактор через охлаждаемую систему (4), очищающую водород от паров воды, соединяется с системой измерения скорости выделения водорода (5), представляющую собой измерители потока водорода (фирма «Aalborg», США), соединенные через АЦП с регистрирующим компьютером. Заданная навеска исследуемого алюминиевого порошка, помещенная в тefлоновый контейнер, устанавливалась в реакторе над поверхностью дистиллированной воды. Реактор герметизировался и после достижения системой теплового равновесия ($t \sim 1$ мин) контейнер опрокидывался в воду. Исследуемый образец получал возможность контакта с дистиллированной водой, и скорость образующегося водорода измерялась как функция времени контакта образца с жидкой водой. Параллельно производилась регистрация температуры (6) реакционной смеси.

Для определения времени достижения системой теплового равновесия и поправки на изменение объема холодного воздуха, попадающего в систему при установке контейнера с образцом, каждому эксперименту предшествовал холостой опыт, в котором в систему загружался пустой контейнер. Данная методика позволяла учитывать специфические условия проведения каждого конкретного

эксперимента (объем воды в реакторе, уровень воды в термостате или водяной бане, использовавшихся для поддержания температуры реактора).

Отметим, что при реализованной подаче образца в реактор на начальном этапе эксперимента в течение примерно 1 мин пока происходит достижение системой теплового равновесия, образец, насыпанный в контейнер, контактирует с насыщенным водяным паром. Это приводит к взаимодействию поверхности частиц с молекулами воды и, как следствие, к слипанию частиц с образованием пористой трехмерной структуры, которая при опрокидывании контейнера в воду, не всегда покидала контейнер. Взаимодействие образца и дистиллированной воды происходит в этом случае внутри контейнера.



При этом, чем меньше средний размер изучаемых частиц, тем более прочная структура образуется. На рис.22 приведены фотографии трехмерных структур, образующихся для порошков АСД-4, А11-1. Таким образом, с одной стороны, изучению подвергались образцы порошков с поверхностью частиц, предварительно подвергнутой обработке насыщенным водяным паром при температурах близких к температуре кипения воды, т.е. пассивирующее покрытие окисляемых частиц не соответствовало пассивирующему покрытию частиц в состоянии поставки. С другой стороны, такая ситуация (предварительный контакт поверхности частиц с водяным паром) может часто реализовываться при практическом применении алюминиевых порошков.

Изучение взаимодействия порошков дисперсных (микронного размера), ультрадисперсных (субмикронного размера) и наноразмерных порошков алюминия с дистиллированной водой проводилось в диапазоне температур до 99⁰С при атмосферном давлении. Были исследованы серийно производимые порошки

алюминия ПА-1 и АСД-4, алюминиевые пудры ПАП-1 и ПП-1 и экспериментальные ультрадисперсные порошки, производимые следующими методами:

а) Гена-Миллера конденсации паров алюминия в потоке инертного газа носителя (А11-Ох, А11-6).

б) электровзрывного распыления алюминиевой проволоки (типа Alex)).

в) дугового плазменного распыления алюминия (АКП-1).

3.1.2.1. Реакция алюминиевого порошка ПА-1 с дистиллированной водой

При контакте образцов дисперсного порошка ПА-1 с дистиллированной водой выделение незначительного количества молекулярного водорода (до 10 см³ /1г образца) регистрируется на начальном этапе (первые 10-15 мин) взаимодействия. Дальнейший контакт порошка с кипящей водой (до 5 часов) не приводил к образованию заметного количества водорода.

Учитывая фракционный состав порошка ПА-1 можно предположить, что ответственными за образование водорода является реакция с водой его наиболее мелкой фракции.

Практическое использование алюминиевого порошка ПА-1 для получения водорода в реакции с жидкой водой требует разработки методов активации поверхности частиц порошка и/или способов диспергирования частиц в процессе их окисления.

3.1.2.2. Реакция алюминиевого дисперсного порошка АСД-4 с дистиллированной водой

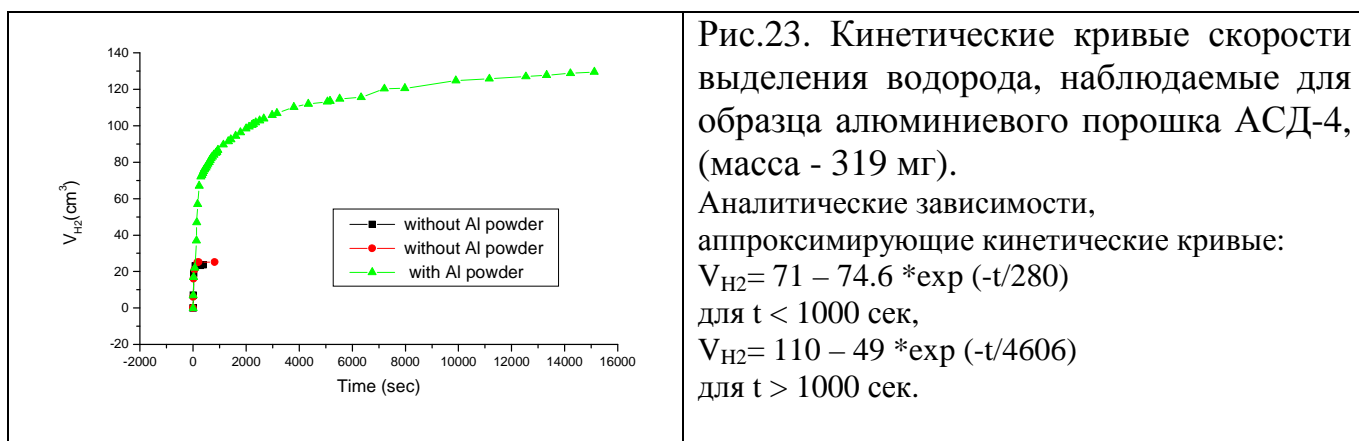
Электронно-микроскопические фотографии частиц порошка АСД-4 в состоянии поставки, показывают, что в составе частиц присутствуют, в основном, частицы с размером 2-5 микрон, а так же наблюдаются частицы с размером до 0,5 и 15 микрон.

При взаимодействии порошка АСД-4 с жидкой водой можно выделить два этапа:

- 1) Постепенно затухающее быстрое выделение водорода на начальном этапе взаимодействия (первые 15-20 мин от начала контакта металла с жидкой водой). На этом этапе происходит выделение около 50 % объема водорода, образующегося при взаимодействии.

2) Последующее, так же замедляющееся с течением времени выделение водорода продолжающееся более 7 часов (максимальное время наблюдения, реализованное в экспериментах). Скорость выделения H_2 на заключительном этапе эксперимента составляла 0,01 см³/сек на 1 грамм начальной массы алюминиевого порошка.

На рис.23 приведены кинетические кривые образования водорода, наблюдаемые для образцов АСД-4. Начальные ($t < 1000$ сек) и более продолжительные времена взаимодействия ($t > 1000$ сек) хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями, характеризующими параметры процесса взаимодействия.



Следует отметить, что кипячение порошка АСД-4 в избытке дистиллированной воды в течение 15 часов не приводит к полному окислению металлического алюминия в его частицах. Об этом свидетельствует наблюдаемое выделение газообразного водорода. По данным рентгенофазового анализа продукты реакции, главным образом байерит ($Al(OH)_3$), содержат до 14% металлического алюминия (рис.24), что подтверждается результатами волюметрического анализа. Количество водорода, выделяющегося в реакции с 10% раствором щелочи, отвечало 10% содержанию металла в изучавшихся продуктах окисления.

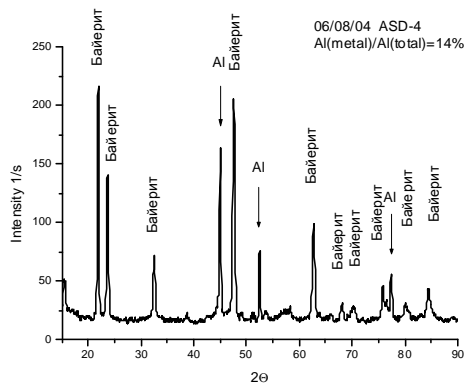


Рис.24. Рентгенограмма продуктов окисления порошка АСД-4 жидкой водой после 15 часов окисления.

Для времени взаимодействия 6 часов содержание металлического алюминия, обнаруживаемого в продуктах окисления, составляло от 14 % (данные волюметрического анализа) до 39 % (данные рентгенофазового анализа).

Таким образом, процесс полного окисления алюминиевого порошка АСД-4 кипящей дистиллированной водой при условии избытка последней является длительным. Для ускорения процесса необходимо использование методов химической и/или физической активации процесса окисления или обеспечения разрушения (диспергации) алюминиевых частиц с целью увеличения активной поверхности реагирующего с водой металла. Отметим, что дополнительные исследования показали, что приближение массового отношения реагентов к стехиометрическому приводит к ускорению процесса окисления.

На рис.25 приведены фотографии продуктов окисления алюминиевого порошка АСД-4 в избытке жидкой воды. Сравнение изображений частиц порошка в состоянии поставки (рис.16) и продуктов окисления показывает, что в результате взаимодействия с водой частицы порошка агломерируют, образуя агломераты, внутри которых, по-видимому, капсулируется не успевший окислиться металлический алюминий. Капсулирование поверхности металла уменьшает эффективную реакционно-способную поверхности частиц.

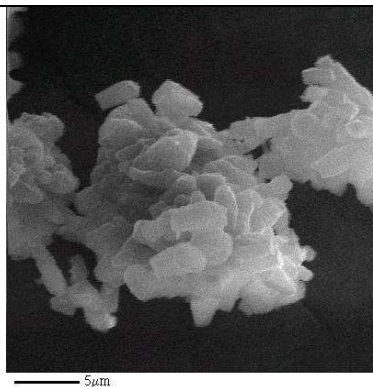


Рис 25. Электронные фотографии продуктов реакции порошка АСД-4 с избытком дистиллированной воды при 99°C (время окисления 15 часов).

Можно ожидать, что проведение реакции в условиях интенсивного перемешивания, препятствующего агломерации частиц, может ускорить процесс их окисления.

3.1.2.3. Реакция алюминиевой пудры ПАП-1 с дистиллированной водой

Как уже отмечалось выше частицы, составляющие пудру, представляют собой чешуйки неправильной формы с размером от 20 до 90 мкм. При этом толщина чешуек составляет менее 1 мкм (рис.17). Такая образом, принимая во внимание размер толщины частиц, можно ожидать, что пудра является перспективным реагентом для получения водорода в реакциях с жидкой водой при температурах до 100 °С.

а) Изучение реакции алюминиевой пудры ПАП-1 в состоянии поставки

Гидрофобность поверхности, присущая поверхности частиц пудры ПАП-1 в состоянии поставки, создает определенные трудности при организации контакта поверхности этих частиц с жидкой водой и может препятствовать возможному их использованию для получения водорода высокой чистоты в реакциях окисления алюминия жидкой водой.

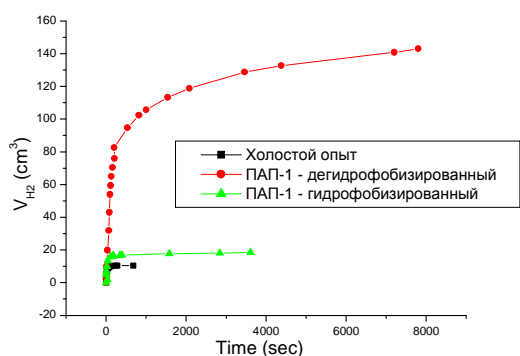


Рис.26. Выделение водорода для образцов пудры ПАП-1, окисляемых в избытке кипящей дистиллированной воды при атмосферном давлении:

- дегидрофобизированного (отмытого в ацетонитриле и высушенного при температуре 150°C).

	- гидрофобизированного (в состоянии поставки) Масса образцов 0.2 г
--	---

Образец пудры ПАП-1, помещенный в тефлоновый контейнер, при опрокидывании контейнера в воду запирается в контейнере и, благодаря гидрофобной поверхности частиц, не пропускает воду внутрь контейнера. Таким образом, контактирующим с водой является только тонкий пограничный слой пудры. В этом поверхностном слое происходит реакция алюминия с водой, наблюдаемая по выделению водорода (рис.26). Скорость образования водорода крайне низкая – 0,03 см³/мин/г, для контейнера диаметром 1 см. О протекании реакции только в узком пограничном слое свидетельствуют и данные электронно-микроскопического исследования частиц, после нескольких часов пребывания в химическом реакторе. Окислительная эрозия поверхности, свидетельствующая о протекании химической реакции, обнаруживается у частиц, располагавшихся в узком (несколько миллиметров) слое вблизи входа в контейнер. Отметим, что образец пудры, стряхиваемый на поверхность кипящей воды, не смачивается водой, плавает на поверхности воды и не обнаруживает признаков выделения водорода при контакте с кипящей водой в течение 3-х часов.

б) Изучение реакции дегидрофобизированной алюминиевой пудры ПАП-1

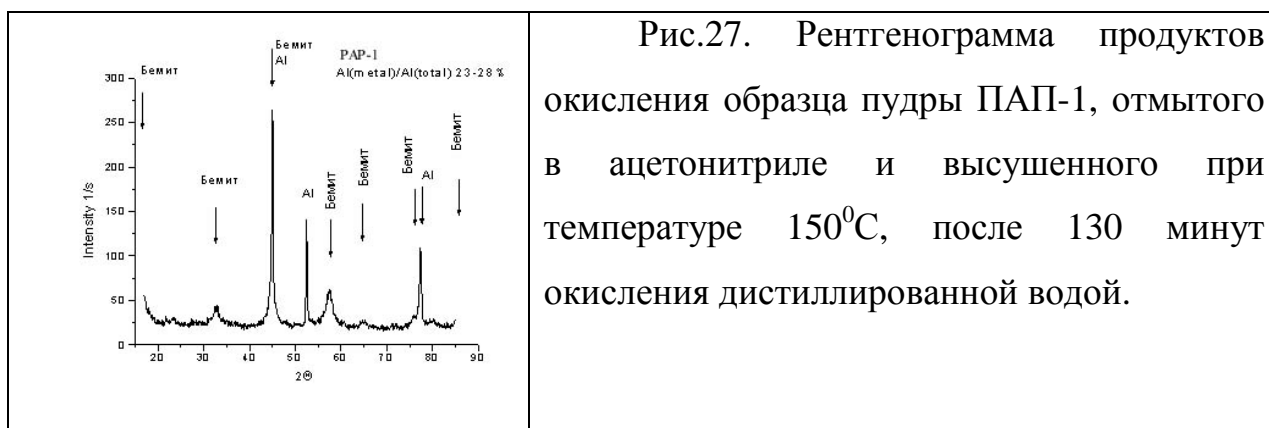
С целью удаления жировых добавок с поверхности частиц ПАП-1 была проведена отмывка образцов в петролейном эфире и ацетонитриле. Отмывка проводилась при комнатной температуре и интенсивном помешивании взвеси в течение 6 часов. Во время процедуры растворитель заменялся трижды. Высушивание образцов пудры ПАП-1 после отмывки проводилось при комнатной температуре и температуре 150 °С в атмосфере воздуха.

Предварительные опыты по изучению реакционной способности отмытых образцов пудры ПАП-1 по отношению к жидкой воде при температуре 100 °С показали, что процедура отмывки значительно увеличивает реакционную способность пудры.

На рис.26 приведена кривая образования водорода для образца, отмытого в ацетонитриле и высушенного при температуре 150 °С.

Скорость образования водорода изменяется от 4,5 см³/сек/г в первую минуту взаимодействия образца с водой до 0,02 см³/сек/г после часа взаимодействия образца с водой.

На рис.27 приведена рентгенограмма продуктов окисления образца пудры ПАП-1, отмытого в ацетонитриле и высушенного при температуре 150 °С дистиллированной водой после 130 минут окисления. Основным продуктом окисления частиц алюминиевой пудры в отличие от продуктов окисления микронного порошка АСД-4 является бемит (AlOOH). По-видимому, это связано с наличием у чешуек пудры одного субмикронного размера.



Отмывание пудры ПАП-1 в ацетонитриле является более эффективным способом дегидрофобизации частиц, чем отмывание в петролейном эфире. Повышение температуры сушки образцов так же увеличивает реакционную способность пудры по отношению к кипящей воде. Отметим, что обработка поверхности алюминия ацетонитрилом, по-видимому, может рассматриваться как способ ее активации. Поставленные опыты показали, что гранулированный алюминий Марки «Ч», обработанный ацетонитрилом и помещенный в горячую воду выделяет водород, наблюдаемый визуально в течение первых 3-5 минут контакта. При этом выделение водорода не наблюдается для гранулированного алюминия Марки «Ч» в состоянии поставки.

3.1.2.4. Изучение реакции алюминиевых ультра дисперсных порошков с жидкой водой

I. Окисление порошков, полученных методом конденсации паров алюминия в потоке инертного газа (метод Гена-Миллера).

а) Порошок Al1-Ox.

При помещении в кипящую воду после индукционного периода (30-40 сек) начинается интенсивная реакция с выделением водорода, протекающая в течение 60 сек. На рис.28 приведена кинетическая кривая выделения водорода для образца Al1-Ox со средним размером частиц 100 нм.

Начальный участок кривой хорошо описывается экспоненциальным уравнением:

$$V = 0.009 \exp(t/10.1),$$

которое показывает, что постоянная времени процесса окисления алюминиевых частиц с поверхностью, пассивированной оксидом алюминия, со средним размером 100 нм составляет всего 10 секунд. Уменьшение среднего размера частиц приводит к уменьшению постоянной времени окисления.

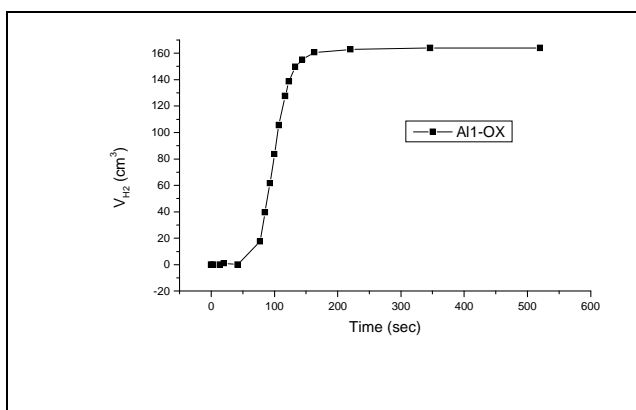


Рис.28. Кривая выделения водорода для образца ультра дисперсного порошка Al1-Ox, полученного методом конденсации паров металла:
(масса образца 0.15 г)

Основным твердым продуктом окисления субмикронных частиц в отличие от продуктов окисления микронных частиц является бемит (AlOOH) (рис.29).

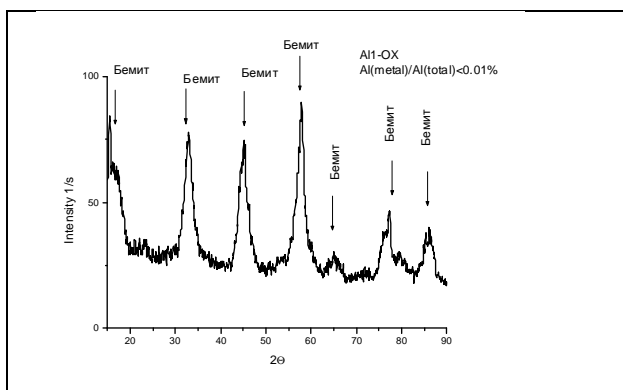


Рис.29. Рентгенограмма продуктов окисления порошка Al1-Ox жидкой водой после 10 минут окисления.

б) Порошок Al1-6.

Благодаря химическому модифицированию поверхность частиц данного порошка является гидрофобной. Тем не менее, при контакте с кипящей водой протекает интенсивная реакция с выделением водорода, протекающая в течение 30 мин и приводящая (рис.30) к полной переработке металлического алюминия в бемит $AlOOH$.

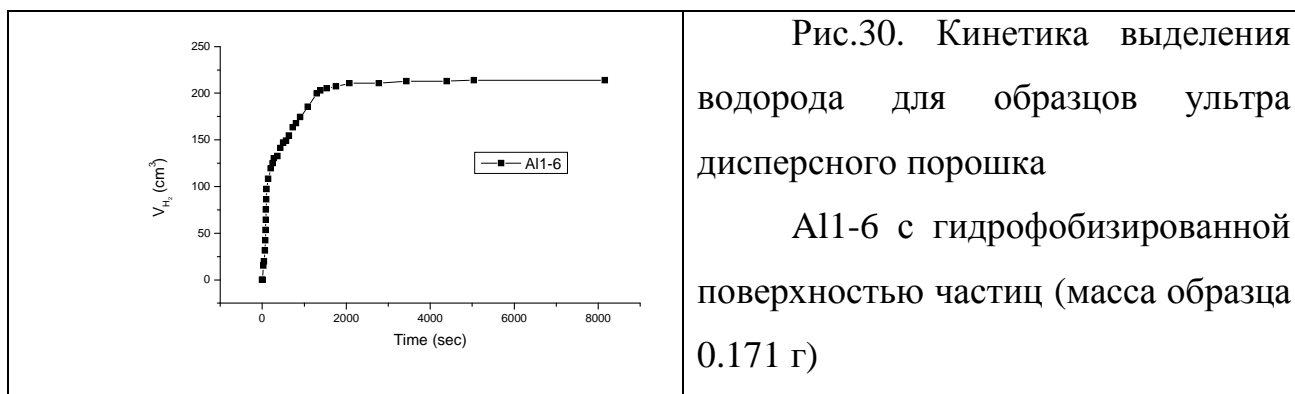


Рис.30. Кинетика выделения водорода для образцов ультрадисперсного порошка Al1-6 с гидрофобизированной поверхностью частиц (масса образца 0.171 г)

Отметим, что хотя средний размер частиц порошка Al1-0x больше, чем порошка Al1-6, наличие гидрофобного покрытия на частицах последнего значительно замедляет их взаимодействие с водой. Наличие гидрофобного покрытия так же приводит к многостадийному процессу окисления, в котором можно выделить, по крайней мере, три последовательных стадии, первая из которых аналогична по своим параметрам процессу окисления субмикронных частиц с оксидным покрытием.

II. Окисление порошков типа «Аlex», полученных методом электрического взрыва алюминиевой проволоки.

При помещении в кипящую воду наноразмерных порошков с пассивирующим оксидным покрытием начинается интенсивная реакция с выделением H_2 , протекающая в течение 2 мин и приводящая к полному окислению металлического алюминия, содержащегося в образце. Основным твердым продуктом окисления таких субмикронных частиц в отличие от продуктов окисления микронных частиц является бемит ($AlOOH$).

При помещении в кипящую воду наноразмерных порошков с пассивирующим покрытием, синтезированным окислением поверхности частиц в атмосфере, содержащей азот, начинается интенсивная реакция с выделением водорода,

протекающая в течение нескольких минут (2 – 5 мин. в зависимости от условий формирования пассивирующего покрытия) и приводящая к выделению 70 % общего количества водорода. Далее процесс замедляется, однако выделение водорода со скоростью около $1 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г}$ регистрируется при времени контакта с кипящей водой до 60 мин. Серый цвет продуктов окисления свидетельствует об отличии модифицирующего покрытия от оксидного.

III. Окисление порошков, полученных методом дугового распыления алюминия.

Был исследован образец АКП-1 с гидрофобизированной органической покрытием поверхностью. Электронные фотографии частиц порошка приведены на рис.7.

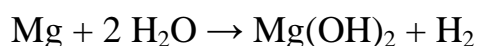
При контакте с кипящей водой в течение 5 часов заметного выделение водорода не обнаруживалось, более того, после вскрытия реактора оказалось, что часть порошка плавает на поверхности воды. Таким образом, данный порошок оказался практически непригодным для использования в качестве источника получения водорода в реакции с жидкой водой.

Изучение реакция УД порошков с кипящей водой показало, что реакция всех порошков, за исключением образец АКП-1, протекает быстро и за времена от 1 до 60 мин, приводит к полной переработке металлического алюминия в бемит AlOOH . Время реакции зависит от среднего размера частиц и состояния их поверхности.

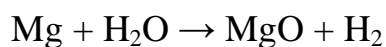
3.2. Исследование свойств магния (и его сплавов) при использовании его в качестве источника водорода для нужд портативной энергетики

3.2.1. Вводная часть

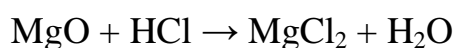
Близкими к схеме окисления алюминия в воде являются предложения получать водород окислением магния [7]:



В определённых условиях реакция может идти по схеме:



В этом случае для удаления окиси магния из реактора можно использовать реакцию:



и промывку реактора чистой водой.

Количество водорода, выделяющегося при взаимодействии 1 г магния с водой 0,88 л (что немного ниже, чем для алюминия). Магний относится к щелочноземельным металлам. Природный магний состоит из трех стабильных изотопов ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%).

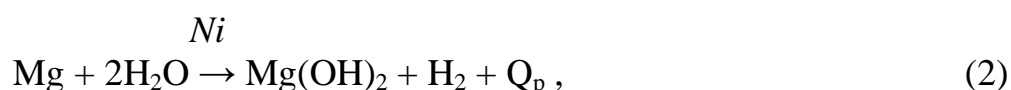
Магний – один из самых распространенных в земной коре элементов, он занимает VI место после кислорода, кремния, алюминия, железа и кальция. Содержание магния в земной коре 2,35% по массе. В природе магний встречается только в виде соединений. Известно более 100 минералов, содержащих магний, большинство из них – силикаты и алюмосиликаты. К числу важнейших из таких минералов относятся, в частности, углекислые карбонатные породы, образующие огромные массивы на суше и даже целые горные хребты – *магнезит* MgCO_3 и *доломит* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Под слоями различных наносных пород совместно с залежами каменной соли известны колоссальные залежи и другого легкорастворимого магнийсодержащего минерала – *карналлита* $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в Соликамске, например, пласты карналлита достигают мощности до 100 м). Кроме того, во многих минералах магний тесно связан с кремнеземом, образуя, например, *оливин* $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ и реже встречающийся *форстерит* $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$. Другие магнийсодержащие минералы – это *бруцит* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *кизерит* MgSO_4 , *эпсонит* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *каинит* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На поверхности Земли магний легко образует водные силикаты (тальк, асбест и др.), примером которых может служить *серпентин* $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из известных науке 1500 минералов около 200 (более 13%) содержат магний. Однако природные соединения магния широко встречаются и в растворенном виде. Кроме различных минералов и горных пород, 0,13% магния в виде MgCl_2 постоянно содержатся в водах океана (его запасы здесь неисчерпаемы – около $6 \cdot 10^{16}$ т) и в соленых озерах и источниках [21].

В [8] для получения водорода предлагается использовать реакцию взаимодействия магника (сплава магния с никелем) с 3%-ным раствором хлористого натрия или с морской водой. Авторы патента [9] в качестве гидрореагирующего материала для получения водорода предлагают сплав магния с цинком (0,02-0,05%) при введении в него в качестве катализаторов никеля, кобальта и/или марганца (0,5-

3%). Катализаторы вводятся для повышения коррозионной стойкости сплава в воздухе.

В генераторах для производства водорода методом гидролиза твердотельного реагента необходимо иметь систему, поддерживающую постоянство выхода водорода. В [10] предлагается это делать, изменяя площадь твёрдого реагента, соприкасающуюся с водой. При этом скорость образования водорода оказывается линейно пропорциональной площади, в то время как выход водорода с изменением температуры T меняется как $\exp(-1/T)$, то есть нелинейно. Кроме этого, технически трудно быстро менять температуру больших объёмов жидкости и металла.

В связи с тем, что взаимодействие магния с водой при комнатной температуре не протекает, то для ее осуществления можно использовать различные каталитические добавки. В ГНИИХТЭОС разрабатываются генераторы водорода на основе сплавов магния с металлами 8-й группы периодической системы, в частности никель и железо. В качестве катализатора реакций образования водорода используется металлический никель в виде его сплава с магнием в соотношении x , % масс. В связи с этим, реакции окисления магния может быть представлена в следующем виде



где Q_p – теплота реакции.

Реакция экзотермическая и характеризуется значительным тепловым эффектом. Тепловой эффект для реакции (2) составляет

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H^0_{298, \text{Mg}(\text{OH})_2} + \Delta H^0_{298, \text{H}_2} - \Delta H^0_{298, \text{Mg}} - 2\Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = \\ &= -924,7 + 0 - 0 + 2 \cdot 285,838 = 353,024 \approx 353 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

На рис.31 представлены образцы магния, а также его сплавы с никелем.

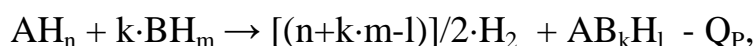


Рис.31. Образцы магния и его сплавов с никелем.

3.2.2. Технология и процессы, протекающие в генераторе водорода

В общем случае процесс образования водорода в рассматриваемом генераторе протекает за счет необратимого химического взаимодействия реагентов, из которых, как минимум, один является водородсодержащим веществом. Такой процесс может идти в присутствии катализатора и сопровождается выделением тепла.

В общем виде указанный процесс можно представить уравнением реакции следующего вида:



где А, В – не содержащие водород части молекул веществ или индивидуальные вещества в случае $n = 0$ или $m = 0$;

n, m, k, l – число атомов водорода в молекуле или стехиометрический коэффициент;

Q_p – тепловой эффект реакции.

Например, для магниевого генератора, действие которого основано на реакции взаимодействия магния с водой, $n = 0$ и, соответственно, не содержащая водород молекулярная часть А представляет собой металлический магний, а молекулярная часть В – атом кислорода в молекуле H_2O . В этом случае коэффициенты m, k и l равны двум.

При этом, независимо от химических процессов, приводящих к получению водорода, функционирование генератора, действие которого основано как на реакции взаимодействия магния с водой (магниевый генератор водорода), можно представить совокупностью нескольких стадий, определяющих его работоспособность. К числу таких стадий следует отнести:

- стадию подачи одного из реагентов или реакционной смеси в реакционный объем (реакционную камеру);
- стадию химического взаимодействия реагентов, результатом которого является получение водорода;
- стадию вывода продуктов химического взаимодействия из реакционного объема, в том числе водорода, как основного продукта;
- стадию отвода тепла химической реакции образования водорода от реакционного объема и, далее, из генератора в целом в окружающую среду.

Первая стадия – стадия подачи реагента или реакционной смеси – это подача жидкой (водной) фазы в реакционный объем из предварительно снаряженной отдельной емкости. В случае магниевого генератора – это вода с растворенным в ней хлоридом натрия. Подача раствора производится из отдельной емкости для хранения исходного раствора.

Вторая стадия – стадия химического взаимодействия реагентов – в генераторе она осуществляется в гетерогенной среде, а именно, при участии вышеупомянутых водных растворов с твердой фазой. В магниевом генераторе твердая фаза представляет собой сплав магния с никелем, т.е. твердая фаза содержит реагирующий компонент – магний.

Третья стадия – стадия вывода продуктов химического взаимодействия из реакционного объема, в том числе водорода – прежде всего, предусматривает отвод H_2 из реакционного объема и, далее, из генератора водорода к потребителю (топливный элемент).

При этом т.к. химические реакции и в магниевом генераторе протекают с участием водного раствора, образующийся водород покидает реакционную камеру насыщенным парами воды. Побочные продукты реакции (гидроксид магния) в

генераторе выводятся из реакционного объема или могут оставаться в реакционном объеме.

Четвертая стадия – стадия отвода тепла химической реакции образования водорода – включает в свою очередь три процесса:

- унос тепла с образовавшимся и насыщенным парами воды водородом;
- передачу тепла из реакционного объема жидкому теплоносителю;
- передачу тепла от жидкого теплоносителя в окружающее пространство.

Количество тепла $Q_{исп}$, уносимого с потоком образовавшегося водорода G_{H_2} , определяется расходом энергии на испарение воды, а потому зависит от равновесного давления паров воды P_{H_2O} :

$$P_{H_2O} = f(T)$$

и давления паро-газовой смеси P на выходе из генератора:

$$P = P_{H_2O} + P_{H_2}.$$

По отношению к количеству образовавшегося водорода доля водяного пара в нем составит:

$$[(P/P_{H_2O}) - 1]^{-1} = f(T, P),$$

и, тогда

$$Q_{исп} = G_{H_2} \times [(P/P_{H_2O}) - 1]^{-1} \times \Delta H_{исп} = f(G_{H_2}, T, P),$$

где $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения воды.

Количество тепла Q_T , передаваемое из реакционного объема жидкому теплоносителю, также, как и $Q_{исп}$, не является постоянным. В общем случае Q_T будет зависеть от поверхности теплообмена F , температурного напора ΔT , расхода G_T и свойств (теплоемкость $C_{p,T}$, коэффициент теплопроводности λ_T) теплоносителя, а также иных факторов:

$$Q_T = f(F, \Delta T, G_T, C_{p,T}, \lambda_T, \dots).$$

Практически тоже самое утверждение следует отнести и к количеству тепла Q_{oc} , передаваемому от жидкого теплоносителя в окружающее пространство, причем, с учетом свойств такого пространства, т.е. свойств окружающего воздуха:

$$Q_{oc} = f (F, \Delta T, G_T, C_{P,T}, \lambda_T, C_{P,B}, \lambda_{T,B}, \dots).$$

Естественно, что в соответствии с тепловым балансом, тепло, выделяющееся за счет реакции образования водорода Q_P :

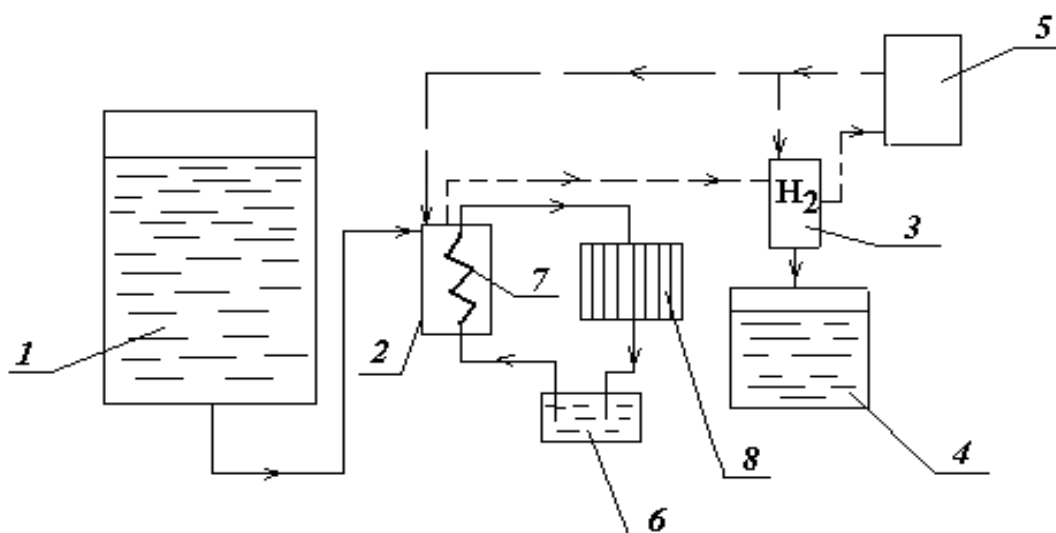
$$Q_P = \sum_i Q_i = Q_{исп} + Q_T + Q_{oc}.$$

3.2.3. Общая технологическая блок-схема генератора водорода

В общем виде генератор водорода состоит из таких основных узлов, как:

- емкость исходного раствора;
- реакционный объем или реактор;
- емкость для охлаждающей воды;
- воздушный теплообменник (радиатор);
- емкость для приема побочных продуктов;
- сепаратор;
- система контроля и управления работой генератора (датчики температуры и давления, жидкостной насос или насосы, арматура – клапаны).

Принципиальная технологическая блок-схема генератора водорода, подключенного к потребителю водорода (топливному элементу) показана на рис.32.



- *раствор реагента или вода*
- - - - - *после реакторная смесь или водород*
- — — *вода из топливного элемента*

Рис.32. Общий вид принципиальной технологической блок-схемы генератора водорода с топливным элементом (элементы системы контроля и управления работой генератора не показаны):

1 – емкость исходного раствора; 2 – реактор; 3 – сепаратор; 4 - емкость для приема побочных продуктов; 5 -топливный элемент; 6 - емкость для хладагента (воды); 7 – теплообменник реактора; 8 – воздушный теплообменник (радиатор).

Генератор водорода работает следующим образом. Водный раствор водородсодержащего реагента из емкости для исходного раствора 1 подается в реактор 2. В последнем в результате реакции, протекающей в соответствующих условиях, происходит образование водорода и его насыщение парами воды. Полученный H_2 в составе газо-парожидкостной смеси совместно с иными продуктами химического взаимодействия (т.н. послереакторная смесь) поступает в сепаратор 3, где происходит отделение насыщенного парами воды водорода от жидкой фазы и иных продуктов реакции. Жидкая фаза поступает в емкость для приема побочных продуктов 4, а водород покидает сепаратор и генератор водорода в целом, направляясь на питание топливного элемента 5. Отвод тепла в генераторе производится за счет принудительной циркуляции хладагента, например, воды, в замкнутом теплообменном контуре, состоящем из емкости 6, теплообменника реактора 7 и воздушного теплообменника или радиатора 8. В результате работы указанного контура осуществляется отвод тепла от реактора 2 к хладагенту и далее от последнего в окружающее пространство через радиатор 8.

При этом, при необходимости вода из топливного элемента 5 может быть направлена в реактор 2 и (или) на орошение сепаратора 3.

3.2.4. Проверка реакционной способности сплавов магния

При исследовании свойств генератора водорода проводилась проверка реакционной способности сплава магния с никелем с четырехкратным избытком воды против стехиометрии реакции.

Сплав магния был получен путем расплава магния и порошка никеля в печи и последующей обработке сплава для получения заданной геометрии стержней и гранул.

– при исследовании элементарных образцов сплавов магния, содержащего 5 % никеля, массой 2 г с четырехкратным избытком воды против стехиометрии реакции, достигается полный выход водорода (близкий к теоретическому значению) и средняя скорость 15-20 мл/мин при выделении 95 % водорода (от теоретического значения). Температура проведения реакции 25 °С (рис.33);

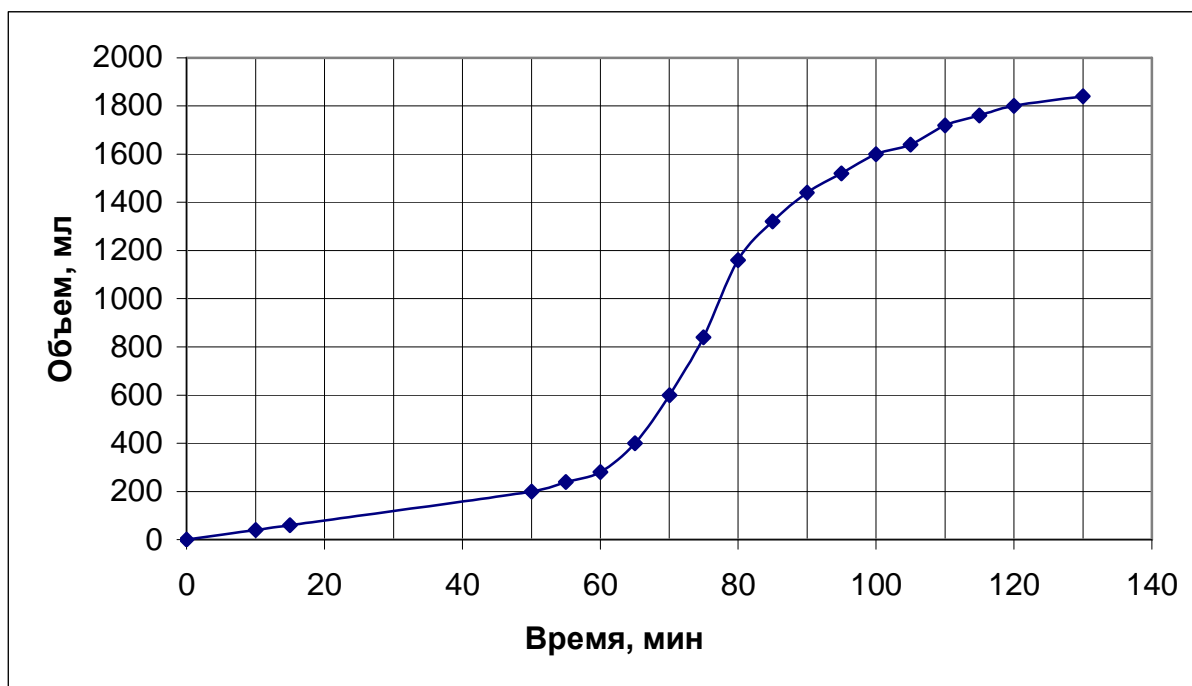


Рис.33. Кинетическая кривая выделения водорода при взаимодействии сплава магния с водой.

– при исследовании элементарных образцов сплавов магния (6 см³), содержащего 5 % никеля, с четырехкратным избытком воды против стехиометрии реакции, достигается полный выход водорода (близких к теоретическому значению) и средняя скорость 120 мл/мин при выделении 80 % от теоретического значения водорода. Температура проведения реакции 45 °С. Для поддержания температуры постоянной, реакционный сосуд помещали в водяной термостат.

3.3. Сравнительный анализ эффективности использования алюминия и магния в генераторах водорода

Наиболее реакционно-способными по отношению к жидкой воде являются ультра дисперсные (субмикронные и наноразмерные) порошки алюминия с пассивирующим покрытием на основе оксидов алюминия, полученным «мягким» окислением поверхности свежеприготовленных порошков атмосферным воздухом

при комнатной температуре. Эти порошки являются перспективными источниками водорода при использовании дистиллированной воды в качестве окислителя. Повышение температуры воды увеличивает скорость образования водорода. В избытке воды при температуре 100 °С полное окисление содержащегося в частицах алюминия происходит с характерными временами от нескольких минут до нескольких десятков минут в зависимости от среднего размера частиц и состояния их поверхности. Гидрофобизация поверхности частиц органическими и кремнийорганическими веществами замедляет скорость взаимодействия алюминия с водой может полностью блокировать реакцию образования водорода. Существенным препятствием для промышленного использования данных порошков в настоящее время является их высокая стоимость и малый объем производства (лабораторное и экспериментальное оборудование).

Из порошков, серийно выпускаемых российской промышленностью, наиболее перспективными источниками водорода при использовании дистиллированной воды в качестве окислителя являются порошки типа АСД, состоящие из частиц микронного размера с поверхностью пассивированной пленкой оксида алюминия. На примере порошка АСД-4 со средним размером частиц 3,8 мкм показано, что при временах контакта с дистиллированной водой несколько часов может быть окислено до 90% содержащегося в них алюминия. Время окисления содержащегося в частицах порошка металла существенно зависит от среднего размера частиц и начальной температуры окисляющей воды. Механическая активация может ускорить процесс окисления.

Порошки с субмиллиметровым размером частиц (типа ПА) могут быть окислены за разумное время дистиллированной водой при условии организации процесса диспергации частиц этих порошков во время их окисления.

Из пудр, серийно выпускаемых российской промышленностью, наиболее перспективными источниками водорода при использовании дистиллированной воды в качестве окислителя являются пудры типа ПАП, состоящие из частиц чешуйчатой формы микронного размера при условии дегидрофобизации их поверхности. На примере пудры ПАП-1 с толщиной чешуек менее 1 мкм, дегидрофобизированной ацетонитрилом, показано, что при временах контакта с

дистиллированной водой около двух часов может быть окислено до 75% содержащегося в них алюминия. Механическая активация может ускорить процесс окисления. Для широкого промышленного использования данных пудр для получения газообразного водорода высокой чистоты необходима разработка технологии изготовления частиц пудр с негидрофобизированной поверхностью.

Состав твердых продуктов окисления алюминия при использовании в качестве окислителя дистиллированной воды зависит от среднего размера окисляющихся частиц. Для алюминиевых частиц с микронным и выше микрона средним размером частиц основным продуктом окисления является байерит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), для субмикронных и наноразмерных алюминиевых частиц - бемит (AlOOH). Интересно, в случае окисления двумерных микронных структур (чешуйки пудры) при толщине чешуек меньше 1 микрона так же образуется бемит. Образование бемита может свидетельствовать, что локальная температура поверхности во время окисления алюминия жидкой водой превышает температуру термического перехода байерит - бемит (180°C). Различие в удельных объемах и параметрах кристаллических решеток байерита и бемита может объяснять высокую реакционную способность ультрадисперсных порошков алюминия к дистиллированной воде. Возможно, что проведение реакции окисления алюминия жидкой водой в диапазоне температур $180 - 230^\circ\text{C}$ (температуры образования и разложения бемита) позволит существенно ускорить процесс окисления алюминиевых порошков со средним размером частиц больше микрона.

Полученные результаты ранее проведенных исследований и проведенные расчеты показали, что применение магниевых генераторов водорода позволит при том же запасе энергии, что в аккумуляторах или сухих батареях, снизить массу источника энергии и уменьшить стоимость потребляемой электроэнергии в сравнении с сухими элементами. Большим преимуществом созданных генераторов водорода является многолетняя эксплуатация (7-10 лет), с заменой по мере необходимости водородгенерирующих картриджей и расходуемых рабочих растворов.

На основании изучения реакций получения водорода и исследования возможностей управления процессом, в качестве одного из наиболее приемлемого

вещества генератора водорода был выбран, как оптимальный по критерию стоимостно-потребительских свойств – гидрореагирующий активированный магний. Этот сплав не требует особых условий хранения, продукты реакции экологически чистые ($Mg(OH)_2$ – компонент природной глины).

Для активации магния используются металлы 8-й группы, в частности никель и железо, добавляемые в малых количествах. Получаемый водород не требует дополнительной очистки и может подаваться прямо в водородно-воздушный топливный элемент с ионообменными мембранами для выработки электрической энергии. Применяемые сплавы магния, в отличие от чистого магния, реагируют с водой без добавления кислот.

Количество водорода получаемого после одной зарядки (перезарядки) генератора определяется количеством гидрореагирующего вещества, размещенного в аппарате, и для генераторов различных размеров дает возможность получить электроэнергию от сотен Вт-часов до нескольких кВт-часов.

Разработка генераторов водорода с использованием выделяющих большое количество водорода легких металлов позволяет создать целый ряд автономных высокоэффективных источников энергии для самых различных гражданских и специальных применений.

Например:

- носимые системы энергообеспечения для личного состава при выполнении им специальных миссий, для работников МЧС, для сотрудников пожарной и лесной охраны, для поисковиков, геологов и др.

- мобильные системы для аварийного питания больниц, пунктов управления, полевых госпиталей, сборных пунктов, лагерей и необорудованных стоянок.

- автономные долговременные источники питания радиомаяков, радиобуев, морских буев и систем наблюдения и слежения.

- резервные энергетические установки в наземных, воздушных и водных транспортных средствах.

Таким образом, на сегодняшний момент представляется целесообразным (как по техническим соображениям, связанным с необходимостью снижения массогабаритных характеристик изделия, так и по экономическим, связанным со

снижением стоимости его эксплуатации) сосредоточить усилия на развитии направлений, связанных с получением водорода через окисление алюминия в дополнение к окислению магния. В то же время видно, что при некоторых условиях баллонное хранение водорода, несмотря на все неудобства, связанные с обеспечением мер безопасности при хранении и транспортировке, остается экономически оправданным. Поэтому необходимо сосредоточить усилия на снижении стоимости исходного сырья для окисления, как путем снижения доли дорогостоящих материалов (вплоть до полного отказа от их использования), так и путем оптимизации технологии производства порошков.

4. Проведение технико-экономических исследований эффективности внедрения разработок в народное хозяйство

4.1. Проблема обеспечения бесперебойного питания объектов

В настоящее время проблема обеспечения бесперебойного питания таких объектов, как узлы связи, вычислительные центры, лечебные и образовательные учреждения, системы автоматики и телемеханики на железных дорогах стоит достаточно остро. Быстрое устаревание систем централизованного энергоснабжения и необходимость наличия нескольких независимых источников резервного питания на объектах, функционирование которых связано с обеспечением безопасности людей и национальной безопасности заставляет искать новые источники энергии. Дизель-генераторные установки и аккумуляторные батареи представляют собой наиболее часто применяемые решения. Однако шумность и выбросы накладывают определенные ограничения на использование последних (их использование в жилом секторе и рекреационных зонах будет затруднено именно по этой причине), а массогабаритные характеристики первых представляют определенную трудность при необходимости их замены либо ограничениях на массогабаритные характеристики источника резервного питания. В отличие от дизеля, ВВТЭ не дают вредных выбросов и работают бесшумно, а от аккумуляторов их отличает более высокая энергоемкость. Перезарядка данным системам не нужна, они работают до полного израсходования топлива – в данном случае водорода. Такие системы могли бы стать решениями для целого ряда систем резервного энергопитания, где требуется бесшумный резервный ИП с достаточно высокой мощностью (5-50 кВт) и длительностью работы более 2 часов. В настоящее время основным источником топлива, применяемого в системах бесперебойного питания на основе ВВТЭ, являются баллонные модули хранения водорода. Это резко ограничивает их область применения, так как по действующим в РФ на настоящий момент стандартам [11] расположение баллонов ближе, чем на 100 м. к зданиям, где находятся люди, запрещено. Кроме того, хранение, перегрузка и транспортировка баллонов высокого давления, заполненных водородом, требует особых мер безопасности. Компримирование водорода до высоких давлений также требует дополнительных

затрат энергии в местах его производства, в то время как его давление в топливных элементах не превышает 1 изб. атм. При таком положении дел различные системы, позволяющие производить водород прямо в местах его потребления, имеют весьма многообещающие перспективы. Наиболее традиционной системой, позволяющей вырабатывать водород на месте потребления, являются топливные процессоры углеводородных топлив. Однако их пуск и останов в течение короткого времени не является возможным, да и проблему выбросов они полностью не решают. Кроме того, полученный переработкой углеводородов водород обычно нельзя использовать в топливных элементах без дополнительной очистки. Такой водород содержит достаточно большое количество CO (до 20 об. %), являющегося ядом для катализаторов топливных элементов. Внедрение систем очистки усложняет схему генератора, ухудшает стоимостные и энергетические показатели из-за расходования части энергии топлива на поддержание реакции реформинга. В этой связи имеет смысл рассматривать применение водородно-воздушных топливных элементов с источниками водорода, в которых последний генерируется при взаимодействии воды с различными материалами – алюминием, магнием, боргидридом натрия. При этом если в качестве активатора/стабилизатора не используется щелочь, компоненты таких систем являются безопасными при хранении и транспортировке. С точки зрения промежуточного энергоносителя вышеперечисленные вещества имеют ряд преимуществ перед водородом с точки зрения удобства транспортировки, хранения и мер безопасности.

Разработанные в данном проекте генераторы водорода и электрической энергии могли бы занять нишу среди источников питания мощностью от 100 Вт до 5 кВт в приложениях, где необходимы бесшумные системы резервного питания с нулевым уровнем вредных выбросов (то есть, неприменимы дизель-генераторные системы). По разным оценкам (в основном на основе текущего спроса на дизель-генераторные системы, темпы их ввода в строй и выбытия, а также с учетом того, что доля топливных элементов на данном сегменте рынка в первые годы после появления на рынке составит несколько процентов от общего числа продаваемых ЭУ мощностью менее 5 кВт) спрос на подобные системы в РФ может составить от нескольких сотен до нескольких тысяч установок в год до 2012 года. После 2012

года, по мере внедрения источников питания на основе топливных элементов в РФ и остальном мире, совершенствования нормативной базы и информирования общества о новых энергетических технологиях, доля ТЭ на рынке может возрасти до 10 %. К 2020 году спрос на подобные системы составит до 10000 шт./год. Подобные генераторы мощностью от 100 Вт могут использоваться в различных областях. Ниже приведены примеры применений с примерной оценкой потребностей. При этом более высокие, нежели 5 кВт мощности, могут достигаться за счет установки нескольких модульных систем, объединенных по управлению и силовой части.

4.2. Рыночные ниши для разрабатываемых систем

Как уже говорилось выше, одними из основных потребителей могут стать системы автоматики, телекоммуникации и связи, расположенные на удалении от крупных объектов инфраструктуры. В этом случае необходимо резервирование по отношению к основному источнику питания – централизованной электрической сети. Мощность, потребляемая подобными системами, составляет 10-20 кВт, поэтому в составе источника питания должны быть объединены несколько 2-х или 5-ти кВт-ных модулей, включающих в себя блоки генерирования водорода и топливные элементы. Так, для резервного питания потребителя мощностью 5 кВт в течение 8 часов потребуется около 200 кг литий-ионных аккумуляторов, имеющих энергоемкость около 200 Вт*ч/кг. Из-за высокой стоимости таких аккумуляторов они могут быть заменены на свинцово-кислотные, при этом их масса возрастет в 3-5 раз, пропорционально снижению энергоемкости. В настоящее время ряд фирм (Plug Power, P21, Ballard Power Systems, Cellkraft, Arcotronics) разрабатывают системы для резервного питания телекоммуникационных ретрансляторов на основе водородно-воздушных топливных элементов. Учитывая то, что в одном только Московском регионе расположено около 2500 ретрансляторов, нуждающихся в источниках резервного питания средней мощностью около 10 кВт каждый, потребуется поставок источников питания суммарной мощностью 25 МВт. Ретрансляторы телекоммуникационных систем не являются единственным потенциальным потребителем источников питания на основе ТЭ. Такие системы могут быть востребованы для обеспечения электропитания при длительном (до 10-15 часов)

аварийном отключении централизованного электроснабжения таких объектов как банки, центры обработки данных, системы автоматики и телемеханики на трубопроводах и железных дорогах, в аэропортах. При этом суммарная потребность в таких источниках может достигать 1000-3000 шт. в год при той же мощности, что и для телекоммуникационных ретрансляторов.

Перспективной нишей для генераторов водорода с топливными элементами является обеспечение энергопитания (не только резервного) малых предприятий (киосков) по продаже продуктов питания, печатной и сувенирной продукции расположенных в энергодефицитных зонах с жесткими ограничениями по шуму и выбросам – центры населенных пунктов, рекреационные зоны, медицинские учреждения и т.д. Провести точную оценку данной ниши затруднительно, однако можно утверждать, что потребность может составить не менее 1000 – 5000 источников питания в год при условии формирования структуры доставки топлива и сбора продуктов реакции. Мощность подобных систем может варьироваться от 1 до 10 кВт в зависимости от потребителя. В настоящее время эта ниша может быть освоена энергоустановками на топливных элементах только при наличии реформера или генератора водорода на месте его потребления – баллонное хранение недопустимо по соображениям безопасности.

К источникам питания для рекреационных приложений можно отнести и вспомогательные энергоустановки для яхт, маломерных прогулочных и пассажирских судов. Соображения те же – экологичность и бесшумность в данном случае не позволит широко применять дизель–генераторы, а бортовое хранение водорода в баллонах также требует специальных мер предосторожности. Данная рыночная ниша по своим размерам гораздо меньше, нежели, например, предыдущая, однако сопоставление стоимости прогулочных яхт и генератора позволяет надеяться на данную нишу как на пилотную для внедрения подобных систем. Близким и более широким применением является создание вспомогательных энергоустановок для большегрузных автомобилей, совершающих дальние рейсы. В этом случае картриджи для перезарядки генераторов могут распространяться (и собираться для последующей утилизации) на автозаправках или стоянках, а сами генераторы позволят отказаться от использования для

жизнеобеспечения экипажа машины основной энергетической установки с целью снижения выбросов вредных веществ в атмосферу на автодорогах и в районах стоянок и продления ресурса главной энергоустановки автомобиля.

Еще одной перспективной рыночной нишей являются переносные источники питания для различных применений вне помещений – начиная от систем мощностью 100-200 Вт для зарядки в полевых условиях аккумуляторных батарей различных портативных устройств и освещения границ зон ремонтных и строительных работ в темное время суток, до систем для энергоснабжения полевых госпиталей, лагерей беженцев, пунктов расположения спасательных и аварийных команд и других быстромонтируемых объектов для развертывания в зонах стихийных бедствий и военных действий. Диапазон мощности таких устройств оценивается как 100 Вт – 50 кВт, а суммарную потребность в них – около 3000 шт/год.

Для повышения конкурентоспособности с существующими системами резервного энергоснабжения, прежде всего дизель-генераторными установками, необходимо добиться снижения стоимости кВт установленной мощности до уровня 1500 – 2000 долларов США и ресурса в 2000 – 5000 часов.

Отдельной нишей для применений подобных систем являются элементы систем оружия и обеспечения боевых действий силовых ведомств. Однако данная тематика традиционно является закрытой, особенно в плане объемов закупок. Кроме того, учитывая обычно высокие требования по климатическому исполнению и ресурсу к таким устройствам, в настоящее время сложно говорить об объемах и параметрических рядах подобных систем в применении к ВПК.

Кроме рынка систем генерирования электроэнергии имеет смысл более подробно остановиться на рынке генераторов чистого водорода, входящего в состав разработанной в ходе выполнения проекта установки. В настоящее время, помимо применений в водородной энергетике, рассматриваются следующие рыночные ниши для генераторов водорода:

- пищевая промышленность (для гидрогенизации жиров). Промышленность ориентирована на крупные блоки по 250 $\text{nm}^3\text{H}_2/\text{ч}$. Здесь сохраняется стабильная с точки зрения производства маргариновой продукции ситуация, но отмечается

возрастание вклада себестоимости водорода в отпускную цену продукта из-за большого потребления электроэнергии используемыми в настоящее время электролизерами производства Уральского завода химического машиностроения «Уралхиммаш» (щелочные электролизеры с матричным электролитом типа СЭУ-40 в настоящее время занимают большую часть российского рынка электролизеров);

- металлургия – получение твердых сплавов и восстановления металлов из руд;

- электронная промышленность – создание восстановительной атмосферы при различных технологических процессах формирования полупроводниковых структур, например, эпитаксии;

- энергетика - охлаждение мощных турбогенераторов. Для этой цели на крупных ТЭЦ и АЭС создаются электролизные станции с расходом водорода около $6,10^{-3}$ м³/МВт·ч. Таким образом, станция содержит 2 электролизера (один резервный) производительностью 10 или 20 нм³Н₂/ч;

- стекольная промышленность.

Вышеперечисленные потребители заинтересованы в системах, генерирующих водород в объемах от 10 нм³/ч. Помимо них существует не менее 50 – 100 потребителей, заинтересованных в поставках генераторов водорода меньшей производительности. Это фармацевтические предприятия, учебные заведения, химические лаборатории на различных производствах.

Поскольку проектный срок службы электролизеров ОАО «Уралхиммаш» составляет 10 лет, практически все электролизеры морально и технически устарели и подвергаются в настоящее время ремонтам различной степени сложности. Таким образом, уже сегодня в нашей стране существует потребность в большом количестве высокоэффективных и дешевых источников водорода. Другими недостатками системы, разработанной и поставляемой ОАО «Уралхиммаш», является высокое потребление электроэнергии, и необходимость дополнительной очистки водорода от примесей щелочи. Достижение же требуемой производительности источников водорода на основе гидролиза металлов и других соединений может достигаться путем масштабирования химического реактора или объединением в систему группы модулей меньшей производительности.

4.3. Сравнительная технико-экономическая эффективность традиционных энергоустановок и перспективных альтернативных систем

Проводится сравнение традиционных и альтернативных систем, рассчитанных на непрерывную работу в качестве резервного бесперебойного питания с мощностью 1 кВт в течение 8 часов. В качестве традиционных систем рассматриваются аккумуляторы и бензиновые электрогенераторы.

Стоимость топливных элементов, преобразующих энергию водорода в электричество, принимается равной \$2000 за кВт установленной мощности, то есть стоимость ТЭ мощностью 1 кВт - 50 000 руб.

Амортизацию ТЭ отнесем ко времени ресурсной работы, которое для них находится в пределах 1500-3000 часов. Это соответствует амортизационным расходам 18-36 руб/кВт-ч.

Стоимость металло-водного генератора водорода мала по сравнению со стоимостью ЭХГ, порядка 5 000 рублей, срок службы — гораздо больше, чем у ЭХГ.

Амортизацию электрогенераторов на основе двигателей внутреннего сгорания (ДВС) также отнесем к 3000 часам работы. Стоимость бензинового электрогенератора номинальной мощностью 1 кВт составляет около 10 000 рублей. (например, профессиональный бензиновый электрогенератор Damask УГБ-1300 со временем непрерывной работы до 17 часов — 9890 рублей, [12]). Амортизационные расходы будут равны 3,3 руб/кВт-ч.

КПД ТЭ примем 40% относительно низшей теплоты сгорания, КПД ДВС — 30%.

Низшая теплота сгорания водорода $10,8 \text{ Мдж/н.м}^3 = 3 \text{ кВт-ч/н.м}^3$.

Следовательно, на работу 1 кВт-ч, в зависимости от КПД преобразования, потребуется 0,84 — 1,11 н.м³ водорода. На работу 8 кВт-ч, в зависимости от КПД преобразования, потребуется 6,7 — 8,9 н.м³ водорода, 0,6 — 0,8 кг по массе.

Цены на металлы приводятся с [13].

Магний как аккумулятор энергии

Из 1 кг магния можно получить 0,992 н.м³ водорода, что при КПД преобразования водорода 40% даст 1,19 кВт-ч энергии, при КПД 30% - 0,89 кВт-ч.

Масса магния на 8 кВт-ч составит 6,7-9,0 кг. Активированный магнием включает в себя 5% никеля (НПЭ).

Стоимость магния составляет около \$ 4000 за тонну — т.е. 100 руб/кг, никеля стоит около \$ 10000 за тонну — 250 руб/кг. Исходя из заданного массового соотношения стоимость 1 кг активированного магния составляет 112,5 руб. за кг. С учетом затрат на размол и сплавление, с одной стороны, и возможности возврата продуктов реакции на переработку, с другой стороны, стоимость можно оценить на уровне 200 руб./кг. Стоимость энергии составит 168 руб/кВт-ч и 225 руб/кВт-ч при К.П.Д. 40% и 30% соответственно, без учета стоимости размола и сплавления.

Алюминий как аккумулятор энергии

При помощи 1 кг алюминия можно получить 1,244 н.м³ водорода,

Соответственно, из 1 кг алюминия при КПД преобразования водорода 40% в итоге получим 1,49 кВт-ч энергии, при КПД 30% - 1,12 кВт-ч. Масса алюминия на 8 кВт-ч — 5,4-7,1 кг.

Активированный алюминий, включающий в себя 0,7% Ga и 0,3% In, а также другие, менее дорогие добавки. Стоимость 1 кг алюминия составляет около \$ 2000 за тонну — 50 руб/кг, 1 кг галлия – 22000 руб., 1 кг индия – 30000 руб. Стоимость активированного порошка алюминия составит 294 руб/кг. Стоимость энергии составит от 197 до 263 руб/кВт-ч в зависимости от КПД, без учета стоимости приготовления (размола и смешивания компонентов).

Ga и In, подобно катализаторам, не расходуются в реакции. При промышленном выделении их из продуктов реакции и повторном использовании, их стоимость можно не учитывать. А если продавать твердый продукт реакции — гидроокись алюминия — по цене бокситов (\$ 0,44/кг), используемых в производстве алюминия, то стоимость использования активированного алюминия можно оценить как \$1,66/кг и 27,8-37 руб/кВт-ч.

Промышленный алюминиевый порошок типа АСД-4 стоит около 9 долл. США или 230 руб (РусАл). Стоимость энергии 154 - 205 руб/кВт-ч в зависимости от К.П.Д.

При условии продажи продуктов окисления алюминия для промышленных нужд (стройматериалы, наполнители в шинной промышленности и т.д.) или для

регенерации алюминия, итоговая стоимость может быть значительно снижена. Из 1 кг алюминия может получиться до 2 кг неочищенного (с чистотой на уровне 80%) бемита по цене ~ 4 \$/кг. То есть, итоговая цена использования алюминия может снизиться до 1 \$/кг и 17 - 23 руб/кВт-ч.

Водород в баллонах

Баллонная заправка ТЭ водородом. Система на 8 кВт-ч должна включать два баллона 40 л с давлением 150 Атм. (в одном таком баллоне массой 75 кг содержится 6 н.м³, что эквивалентно 5,4-7,2 кВт-ч в зависимости от КПД преобразования). Сейчас стоимость заправки баллона водородом в зависимости от объемов поставки и поставщика может варьироваться от 600 (чистота водорода 99,95%) до 3000 (чистота водорода 99,99%, поставщик – российский филиал Linde Gas) руб. При таком высоком уровне стоимость энергии составит 100-500 руб/кВт-ч. Дешевый менее чистый водород можно подавать только в электрогенератор на основе ДВС, т.к. ЭХГ на топливных элементах требует водород чистотой 99,99%. Причем, в литературе сообщается, что себестоимость производства водорода находится на уровне 3 (из углеводородов) — 9 (электролиз воды) \$ за кг, т.е. 4,5 — 9 руб/н.м³ или 5-15 руб/кВт-ч.

Водород в интерметаллиде

Интерметаллид (LaNi₅ - наиболее распространенное соединение этого класса) — материал для адсорбционного хранения водорода на уровне 2% по массе (в лучшем случае). Во избежание отравления материала необходимо использовать водород высокой чистоты - 99,99%. Цена интерметаллида — около 3000 руб/кг. Для накопления 0,6 кг водорода на 8 кВт-ч потребуется минимум 30 кг интерметаллида общей стоимостью 90 000 руб.

Аккумуляторные батареи

Ресурс аккумуляторов составляет в лучшем случае 500 циклов заряд-разряд для литий-ионных и 300 циклов для свинцовых; при работе 8 часов в сутки с последующей перезарядкой, ресурс в часах составит 4000 часов работы для литий-ионных и 2400 для свинцовых аккумуляторов соответственно. Приблизительно амортизацию аккумуляторов также можно отнести к 3000 часам работы.

Стоимость одной зарядки аккумуляторов примем равной стоимости сетевой электроэнергии, 2,37 руб/кВт-ч.

При использовании литий-ионных аккумуляторов при цене порядка 2 долл. США за Вт-ч. Стоимость аккумулятора емкостью 8 кВт-ч составит 16 000 долл. или 416 000 руб.

При использовании свинцово-кислотных аккумуляторов (стоимость порядка 15 руб./кВт-ч). Стоимость самого аккумулятора составит 120 000 руб.

Бензин

Стоимость бензина 25 руб./лит, энергоемкость при сжигании в бензиновом электрогенераторе около 2 кВт-ч/литр, то есть 12,5 руб./кВт-ч.

Результаты оценки технико-экономических параметров сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Сравнение технико-экономических параметров традиционных и альтернативных энергосистем

Система	Капитальные затраты, руб	Амортизационные затраты (при ресурсе 3000 ч), руб./кВт-ч	Топливная составляющая стоимости, руб./кВт-ч	Масса системы, кг
активир. Mg + ГВ + ТЭ	55 000	18	168	60
активир. Al + ГВ + ТЭ	55 000	18	197	55
			28*	
АСД-4 + ГВ + ТЭ	55 000	18	154	55
			17*	
АСД-4 + ГВ + водор. ДВС-ЭГ	15 000	5	205;	70
			23**	
H ₂ (99,99%) + баллон + ТЭ	50 000	16	500***	170

H ₂ (99,99%) + ИМ + ТЭ	115 000	38	500***	55
H ₂ (99,95%) + баллон + ДВС- ЭГ	10 000	3,3	100***	185
Свинцовые аккумуляторы	120 000	40	2,4	850-1100
Литий-ионные аккумуляторы	416 000	140	2,4	220
Бензин + ДВС- ЭГ	10 000	3,3	12,5	43

* с учетом возврата твердых продуктов для воспроизводства

** с учетом реализации неочищенного бемита

*** стоимость заправки, без учета стоимости баллона.

Из таблицы 2 следует:

- 1) Альтернативные системы на основе металло-водных генераторов водорода, при условии возврата твердых продуктов реакции на переработку или коммерческую реализацию, уже в настоящее время сопоставимы по технико-экономическим показателям с традиционными бензиновыми электрогенераторами, но при этом являются экологически чистыми установками с нулевым выбросом.
- 2) Генерация водорода на месте потребления «по требованию» с помощью металло-водных генераторов водорода даже без учета возврата твердых продуктов по техническим и экономическим показателям в 3 и более раз превосходит баллонное и интерметаллидное хранение водорода для альтернативных энергоустановок при сегодняшнем уровне цен на чистый водород.

- 3) Несмотря на то, что топливные элементы существенно дороже электрогенераторов на основе водородных ДВС, эксплуатация энергоустановок на основе ТЭ в целом более экономична вследствие более высокого КПД.
- 4) Стоимость эксплуатации литий-ионных аккумуляторов и массогабаритные характеристики свинцовых аккумуляторов существенно уступают соответствующим параметрам водородных энергоустановок, хотя топливная составляющая стоимости электроэнергии при зарядке из сети существенно ниже водородных энергоустановок. При этом энергосистемы на основе аккумуляторов не являются полностью автономными, так как требуют подзарядки от сети.

5. Обобщение результатов предыдущих этапов работ

5.1. Генераторы водорода на основе гидрореагирующих сплавов магния

В ходе выполнения предыдущих этапов работ были получены следующие основные результаты:

1) Выработана основная концепция создаваемого генератора водорода на основе гидрореагирующего сплава магния, позволяющая осуществить автоматическую регулировку количества производимого газа, потребляемого топливным элементом, обеспечивая при этом постоянное давление водорода на выходе генератора. Рассматриваются два принципа работы генератора на основе гидрореагирующего сплава магния: генератор с использованием принципа непрерывно-периодического дозирования, и генератор, сконструированный по принципу гидропневматического процесса изменения площади контакта рабочего раствора и гидрореагирующего вещества.

Разработана соответствующая эскизная техническая документация и изготовлены компоненты экспериментальных образцов генератора водорода: корпус генератора водорода, реактор генератора с крышкой корпуса, узел зажима крышки и корпуса генератора, двухмембранный клапан.

2) Проведена сравнительная оценка и обоснование выбора альтернативных видов генераторов водорода с разными энергоносителями. Показано, что наилучшими веществами, используемых в качестве генераторов водорода, являются металлический магний и алюминий.

3) Разработана методика получения гидрореагирующих сплавов магния, а также синтезированы данные сплавы магния. Они состоят из магния (95 %) и порошка никеля (5 %).

Полученные сплавы обладают высокой реакционной способностью по отношению к воде, что позволяет эффективно использовать их в генераторах водорода.

4) Изготовлены экспериментальные образцы двух генераторов водорода: генератор водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции и генератор водорода с дозировкой гранул магния.

5) Разработана программа и методика испытаний экспериментальных образцов «Определение параметров генерации водорода в малогабаритном генераторе водорода».

Подготовлен испытательный стенд для испытания экспериментальных образцов генератора водорода.

б) Проведены испытания экспериментальных образцов генераторов водорода. Испытания осуществлялись в двух направлениях: а) проверка реакционной способности сплава магния. Было установлено, что средняя скорость выделения водорода при окислении магния 4-х кратным избытком воды достигает значения 120 мл/мин при температуре реакции 45 °С; б) проверка работоспособности генератора водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции. Было определено, что максимальная скорость выделения водорода – 180 мл/мин, а средняя скорость – 160 мл/мин при 80 % выделившегося водорода от теоретического значения.

7) По результатам предварительных испытаний проведена доработка генераторов водорода. Содержание работ заключалось в разработке систем контроля, автоматизации и управления процессом выделения водорода в экспериментальных образцах генераторов водорода.

8) Разработана эскизная техническая документация на демонстрационные образцы генераторов водорода 2-х видов: генератор водорода с дозировкой гранул магния и генератор водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции. Приведена детализировка последнего типа генератора, включающая: крышку генератора водорода, радиатор, крышку загрузочного отверстия, крышку подачи раствора и выгрузки раствора.

9) Все это позволило перейти к разработке и изготовлению полноразмерного демонстрационного образца генератора водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции производительностью 660 л/ч (с электрической мощностью 1 кВт).

5.2. Перспективность использования алюминия для генераторов водорода на основе реакций окисления в присутствии воды

Помимо реакции окисления металлического магния водой с целью получения газообразного водорода высокой чистоты были изучены возможности

использования для подобных целей реакции окисления водой металлического алюминия. Последняя имеет ряд заметных преимуществ, среди которых следует отметить:

- большой удельный (по массе) выход водорода ($1/9$ для Al и $1/12$ для Mg);
- большой удельный выход тепла;
- меньшая себестоимость металлического Al по сравнению с металлическим Mg;
- большая стабильность Al порошков к внешним воздействиям и, соответственно, более низкий уровень безопасности необходимый при работе с этими порошками.

Практическое использование реакции окисления алюминия водой требует решения нескольких вопросов, в частности, необходимо:

во-первых, обеспечить заданную площадь реагирующей с водой металлической поверхности, достаточную для обеспечения заданной скорости образования водорода;

во-вторых, иметь возможность быстро нарушать сплошность оксидной плёнки, пассивирующей поверхность металла, и, тем самым, обеспечивать запуск реакции окисления;

в-третьих, обеспечить недопущение восстановления сплошности оксидной пленки за счет образующихся твердых продуктов окисления алюминия, что позволит обеспечить полноту окисления металла, находящегося в реакционной смеси;

Реально решение первой задачи сводится либо к окислению алюминиевых порошков с заданными формо-размером частиц и дисперсностью, либо к созданию условий, при которых возможна контролируемая диспергация металлического алюминия в процессе его окисления.

Результаты настоящих исследований показали, что уменьшение среднего размера частиц алюминиевого порошка до субмикронного и наноразмерного значительно повышает удельную (на единицу массы металла) скорость образования водорода. Однако уменьшение среднего размера частиц значительно увеличивает стоимость порошка, а, следовательно, стоимость вырабатываемого с участием этого

порошка водорода. В этой связи оптимальным с точки зрения соотношения цена - химическая активность представляется использование для получения водорода микронных порошков типа АСД или алюминиевых пудр типа ПАП. Частицы последней представляют собой плоские чешуйки с характерным размером 40 мкм x 80 мкм. Результаты электронного микроскопического исследования показывают, что частицы по толщине представляет собой несколько сдвинутых друг относительно друга слоев с общей толщиной меньше 1 мкм. Таким образом, чешуйки пудры представляют собой объекты, имеющие один наноразмерный параметр. Наличие этого параметра существенным образом повышает реакционную способность частиц пудры, приближая ее для частиц с дегидрофобизированной поверхностью к реакционной способности субмикронных частиц. Существенным недостатком пудры типа ПАП является то, что при ее изготовлении операция растирания частиц алюминия в чешуйки производится в присутствии стеариновой кислоты, что приводит к гидрофобизации поверхности чешуек. Присутствие стеариновой кислоты на поверхности частиц уменьшает их реакционную способность, поскольку ограничивает возможность контакта металла с жидкой водой и загрязняет образующийся водород продуктами термоокислительной деструкции кислоты.

Результаты изучения влияния ультразвуковой (УЗ) активации на процесс окисления микронного алюминиевого порошка АСД-4, в частности, обнаружение бемита в составе твердых продуктов окисления, дают основание предположить, что одновременно с процессом окисления удастся реализовать и процесс диспергации алюминиевых частиц. Полученные результаты имеют принципиальное значение, поскольку свидетельствуют о возможности частичного использования тепла, выделяющегося в результате реакции окисления алюминия, для диспергации последнего. Дальнейшее изучение и разработка этого вопроса может позволить разработать технологию широкого использования дешевых грубодисперсных порошков для получения водорода.

Успешное решение второй задачи обеспечивает заметное сокращение периода индукции процесса окисления и может быть осуществлено химическими и физическими методами или их совокупностью.

Среди химических методов следует отметить возможность управления продолжительностью стадии индукции и увеличения скорости водородообразования путем изменения кислотности реагирующей среды с использованием буферных активаторов, смещающих рН реакционной среды в слабощелочной диапазон и поддерживающий его на заданном уровне в течение всего процесса окисления металла. Данный способ позволяет уменьшить в несколько раз время индукции процесса окисления и увеличить скорости образования водорода. Одновременно возникает возможность перейти к решению третьей задачи, поскольку рН среды оказывает влияние на процесс формирования твердых продуктов окисления.

Среди физических методов активации процесса окисления следует отметить изучавшийся в данной работе метод УЗ активации. Результаты проведенных исследований показали, что применение данного метода позволяет увеличить скорость образования водорода при окислении порошков микронного размера в несколько раз. К сожалению, применение УЗ активации не уменьшает заметным образом период индукции процесса окисления. Возможно, данную проблему удастся решить путем добавления порошка абразива (например, Al_2O_3) в состав реакционной смеси. Под действием УЗ поля частицы абразива будут разрушать (травмировать) оксидное покрытие частиц, толщина которого составляет всего 2-4 нм, приводя к образованию локальных центров окисления алюминия. Применение метода УЗ активации в сочетании с методом буферной активации характеризуется одновременным уменьшением времени индукции и увеличением скорости образования водорода. При этом для скорости образования водорода наблюдается синергетический эффект, благодаря которому ее величина возрастает в несколько десятков раз по сравнению со скоростью, наблюдаемой для алюминиевых частиц и дистиллированной воды.

Перспективным представляется метод активации процесса окисления водой алюминиевого порошка с помощью СВЧ излучения. Известно, что металлические поверхности, в том числе поверхности частиц алюминия благодаря наличию электронов проводимости, практически полностью отражают СВЧ волны. При этом металл нагревается только в очень тонком поверхностном слое, в котором

происходит отражение. Если поверхность металла не гладкая, а шероховатая, то на ней даже возможно возникновение дугового разряда. Что же касается оксидного пассивирующего покрытия покрывающего поверхность металлического алюминия, то корунд практически прозрачен для СВЧ волн и имеет низкую теплопроводность. Таким образом, облучение частиц алюминия может приводить к локальному перегреву поверхностного слоя металла, вызывающему его тепловое расширение или в некоторых случаях его плавление (дополнительное расширение за счет фазового перехода). Данное расширение будет приводить к разрушению пассивирующего оксидного покрытия, обеспечивая контакт металла с водой. Проведенные предварительные эксперименты показали, что кинетика образования водорода при активации процесса окисления микронного порошка АСД-4 СВЧ полем, заметно отличается от кинетики образования водорода при термическом иницировании процесса окисления. Более детальные исследования позволят определить практическую пригодность данного метода активации.

Все вышеперечисленные способы и методы активации процесса окисления алюминия представляют фундаментальный научный интерес и представляются перспективными с точки зрения практического применения.

5.3. Водородно-воздушные топливные элементы

В ходе выполнения предыдущих этапов работ по исследованию водородно-воздушных топливных элементов были получены следующие основные результаты:

1) Проведено предварительное обоснование оптимальных типоразмеров, компоновочных и схемных решений при создании модулей топливных элементов и энергетической установки в виде блока модулей свободнодышащих водородно-воздушных топливных элементов. По оценочным данным, оптимальные размеры 100 Вт модуля из 12-ти 2-х элементных батарей с активной площадью элементов $2 \times 43 \text{ см}^2$ будут составлять $11,5 \text{ см} \times 11 \text{ см} \times 15 \text{ см}$. Номинальная мощность блока из 9 модулей топливных элементов будет составлять 900 – 1000 Вт.

2) Проведено обоснование выбора типоразмеров модулей топливных элементов. Исходя из конструктивных соображений и реальных технических возможностей предложено скомпоновать источник номинальной мощностью 1 кВт из 10 модулей по 20 элементов площадью 50 см^2 каждый. То есть $N_{\text{мод}} = 10$, $N_{\text{эл}} = 20$,

$S_{эл} = 50 \text{ см}^2$. Модули топливных элементов необходимо строить по схеме стека с биполярными пластинами. Кроме того, выбрана оптимальная конструкция стека водородно-воздушных топливных элементов.

3) Разработана программа и методика испытаний экспериментальных образцов топливных элементов «Определение характеристик водородно-воздушного топливного элемента».

4) Проведены испытания экспериментальных образцов водородно-воздушного топливного элемента. Для этого проводилось два вида испытаний: а) работа ТЭ в потенциостатическом режиме при разных скоростях обдува; б) измерение импеданса при работе ТЭ с целью оптимизации его конструкции. При работе топливного элемента с разными скоростями обдува, максимальное значение тока ТЭ было достигнуто при обдуве с напряжением вентилятора 7,5 В. При испытаниях с периодическим кратковременным обдувом, средняя мощность ТЭ = 5,74 Вт, ток не опускается ниже значения 9,2 А (больше предполагаемого номинального значения).

При измерениях импеданса ТЭ, высокочастотный предел импеданса R_{hf} составил 0,014 Ом, низкочастотный предел R_{lf} – 0,050 Ом. Таким образом, суммарное внутреннее омическое сопротивление элемента $R_{ом} = R_{hf} = 0,014 \text{ Ом}$ ($0,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Причем, наибольший вклад в это сопротивление оказывает сопротивление биполярных пластин и газодиффузионных слоев. Значения сопротивления протонпроводящей мембраны мембранно-электродного блока, вычисленные по параметрам, заявленным производителем, и сопротивления, вычисленного нами, согласуются (0,001 Ом). Сопротивление реакции $R_{ORR} = R_{lf} - R_{hf} = 0,036 \text{ Ом}$ ($1,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).

5) По результатам предварительных испытаний водородно-воздушного топливного элемента была установлена необходимость использования вентилятора и проведен подбор оптимальной скорости обдува с целью оптимизации работы воздушного электрода ТЭ.

6. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

6.1. Введение

В рамках данной работы проведены обеспечивающие НИОКР, позволившие приступить к разработке генераторов электрической энергии на основе топливных элементов с питанием водородом за счет реакции с водой магния или алюминия электрической мощностью до 1 кВт. На малоразмерных ячейках были отработаны различные водород-генерирующие композиции на основе активированного магния, активированного алюминия и промышленных алюминиевых порошков типа АСД с добавками гидроксида кальция в качестве буферного активатора. Также начаты работы по исследованию влияния ультразвука на кинетику реакции окисления алюминия и магния, что также повышает степень управления реакцией окисления при работе в реальном устройстве. Показано, что существует принципиальная возможность отказаться как от экологически небезопасных сильных оснований, так и от дорогих металлических активаторов алюминия и магния. Проведена отработка режимов безопасного останова реакции. Подготовлены расчеты и конструкторская документация для полноразмерных генераторов электрической мощностью 250 Вт и 1 кВт, изготовлены и испытаны демонстрационные образцы генераторов водорода. Для отработки взаимодействия генератора водорода и батареи топливных элементов приобретен ЭХГ Nexa фирмы Ballard Power Systems. Исследованы режимы совместной работы ЭХГ и генератора водорода. Выполнен технико-экономический анализ разработанных решений в области генерирования водорода. Проведена отработка топливного элемента собственной конструкции с твердополимерным электролитом и свободной конвекцией атмосферного воздуха в качестве окислителя. По сравнению с зарубежным ЭХГ система со свободной конвекцией обладает меньшей шумностью, что увеличивает преимущества генератора в целом. Проведены испытания экспериментальных образцов генераторов водорода и топливных элементов, начата отработка алгоритмов системы управления. Вместе с тем следует отметить, что из-за необходимости дальнейшей оптимизации теплосъема с реактора не удастся добиться стабильной работы генератора при

производительности по водороду 660 л/ч. Это приводит к необходимости продолжения работ по оптимизации тепловой схемы системы в целом.

6.2. Сравнение полученных результатов с мировыми аналогами

До недавнего времени реформинг углеводородов рассматривался в качестве основной технологии получения водорода для топливных элементов при генерации водорода в момент его потребления. Для специальных применений ряд компаний (Protonex, Millenium Cell) разрабатывал и продолжает разрабатывать системы с генерированием водорода в момент потребления на основе реакции гидролиза боргидрида натрия. Еще одной традиционной системой хранения водорода являются интерметаллические и металлогидридные соединения. Публикации на тему возможности создания генератора водорода на основе гидролиза магния или алюминия появлялись и до 2006 г., однако это в основном касалось чисто научных аспектов проблемы [14] или речь шла о патентных документах [15]. Летом 2006 г. японская телекоммуникационная компания DoCoMo [16] объявила о создании зарядного устройства для сотового телефона с получением водорода из воды при ее взаимодействии с металлом. Коммерциализация данной системы намечена на 2009 г., поэтому все подробности тщательно скрываются. Известно лишь, что устройство выходной мощностью 2 Вт включает в себя генератор водорода, где вода по каплям добавляется к порошку металла или сплава, и преобразовывающую водород в электроэнергию батарею топливных элементов с конвективной подачей атмосферного воздуха в качестве окислителя. Про систему другой японской компании, Maxell [16], известно немногим больше. Она аналогична предыдущей, за исключением мощности – в данном случае она предназначена для питания базовых телефонных станций и мощность составляет 10 Вт. Там в качестве «топлива» используется активированный алюминий, к которому из соседнего картриджа микронасосом подается вода. Активированный алюминий также используется в генераторах американской компании AlGaCompany [17], которая планирует разрабатывать устройства для питания водородом не только портативных ТЭ, но и ТЭ, используемых в качестве главной энергоустановки автомобиля. Также разработки в области применения алюминиевой энергетики есть у канадской компании Altek [18], которая в большей степени ориентирована на алюминий-

воздушные системы с проточным щелочным электролитом. Компания Samsung [19] в 2007 г. продемонстрировала прототип встроенного в сотовый телефон источника питания также на основе гидролиза металлов и/или сплавов. В 2007 г. компания ESOtality заявила о разработке 5 кВт-ного источника питания Hydratus [20]. В нем источником водорода служит генератор (реакция – взаимодействие магния с водой), а источником электрической энергии – батарея топливных элементов. Эта разработка является наиболее близким аналогом сделанной в ходе выполнения проекта – и по используемым материалам, и по мощности. Разработки в области гидролиза боргидрида натрия продолжаются фирмами Protonex, Millenium Cell. Однако система C50 фирмы Protonex ограничена по мощности 25 Вт. Более мощная система, Pulse 250, использует в качестве топлива метанол. В этом плане использование гидролизных систем выглядит более предпочтительным, так как:

А) отсутствует токсичный метанол;

Б) устойчивость реформера к пускам-остановам (в основном к термоциклированию) ниже, чем у картриджа-генератора водорода. В случае малых систем с одноразовыми картриджами эта разница становится особенно заметной.

Сравнивая боргидрид натрия, алюминий и магний, необходимо иметь в виду, что рыночная цена 1 кг промышленного алюминия составляет около 3-5 долларов, магния (МГ-90) – 5-6 долларов, а боргидрида натрия – 45 долларов США. В то же время для проведения реакции гидролиза раствора боргидрида натрия необходим катализатор, а для его стабилизации – щелочная среда. При использовании активированного алюминия его цена возрастает до 20-35 долларов США за кг, однако в качестве второго компонента, используемого в генераторе, выступает обычная вода. Ни щелочь, ни катализатор в этом случае не требуются. Окисления магния водой при обычных условиях не происходит, поэтому применяются различные каталитические добавки, в частности, порошки никеля. При этом стоимость полученного сплава магния (95 %) с никелем (5 %) увеличивается в два раза (около 11 долларов США за кг).

Проведение гидролиза обычного алюминия без активирующих добавок в щелочной среде существенно снижает стоимость производимого водорода за счет отсутствия дорогостоящих активаторов. Вместе с тем, использование щелочи (по

крайней мере такой активной, как калиевая или натриевая) крайне нежелательно по соображениям экологии и безопасности. Данные о возможности активации реакции гидролиза алюминия с применением гидроокиси кальция и/или ультразвука, полученные при выполнении данного проекта, позволяют повысить конкурентоспособность конечного изделия, так как появляется возможность использовать промышленные порошки алюминия, отказавшись как от металлических активаторов, так и от активной щелочи. Массовое применение генераторов с использованием щелочи (Altek) вызывает сомнения по соображениям экологии и безопасности, а металлических активаторов (AlGaCompany) – по экономическим соображениям (в этом случае стоимость становится сравнимой с достигаемой при использовании боргидрида натрия). Использование последних еще может быть оправданно в малых системах (1-10 Вт), где удельный вес стоимости источника водорода в стоимости изделия будет не так велик, как для 1-5 кВт-ного источника питания. Наиболее близким аналогом разрабатываемой системы является разрабатываемый ECOtality Hydratus, однако пока отсутствие подробной технической информации о нем, а также необходимость доведения разрабатываемого образца до близких к Hydratus мощностей не позволяют сделать более конкретные выводы о превосходстве той или иной системы. При сравнении с гидридными или интерметаллическими системами хранения водорода (считая емкость интерметаллида равной 1-2 масс.% по водороду) можно видеть выигрыш как по весу (для запасания 1 м³ водорода требуется 4,5 кг интерметаллида при нормальных условиях, в случае генератора водорода необходимо 2 кг воды и 1 кг алюминия и некоторое количество буферного активатора), так и по эксплуатации системы (известно, что зависимость скорости выделения водорода из интерметаллических соединений достаточно высока, в то время как для алюминия эта зависимость гораздо меньше). Что касается стоимости, то на сегодняшний день стоимость одного из самых распространенных интерметаллических соединений LaNi₅ составляет около 45 долларов США за 1 кг. Таким образом, система хранения для 1 м³ водорода на основе LaNi₅ будет стоить порядка 200 долларов США, что эквивалентно 22 зарядкам алюмо-водного генератора (при стоимости порошка АСД-4 порядка 9 долларов США за кг). Однако нужно иметь в виду, что система на

основе LaNi_5 может выдержать от 10 до 500 циклов зарядки-разрядки, в зависимости от чистоты подаваемого водорода и условий эксплуатации. Обеспечение зарядки таких систем требует создания специальной инфраструктуры, включающей в себя электролизеры с системой глубокой очистки водорода от паров воды. Разрабатываемая система не нуждается в такой инфраструктуре. Для сравнения стоимости и эффективности обеих систем был проведен расчет стоимости 100 заправок водородом абстрактного потребителя по 1 м^3 каждая с помощью интерметаллидной системы и генератора водорода с активированным алюминием (исходные данные и результаты приведены в таблице 3).

Таблица 3

Курс рубля к доллару, руб.	25	
Стоимость 1 кг алюминия, долл.	30	
Стоимость 1 кг воды, руб.	0,15	
Стоимость 1 кг интерметаллида, долл.	45	
Емкость интерметаллида по водороду, масс. %	2	0,02
Заправочный объем, м ³	1	
Ресурс интерметаллида, количество циклов	100	
Al/H ₂ O, кг/кг	0,25	
Выход водорода, % от теоретического	90	
Расход алюминия на 1 м ³ водорода, кг	0,803	
Потребная масса интерметаллида, кг	4,5	
Стоимость 1 кВт-ч электроэнергии, руб.	2	
Стоимость электролизера, долл./м ³ водорода	39200	HySTAT-A 1000S/10/10, Hydrogenics (Бельгия)
Производительность электролизера, нм ³ /ч	10	
Энергозатраты, кВт-ч/нм ³	4,8	
Стоимость водорода, полученного гидролизом, 100 заправок, руб.		66970,2
Стоимость водорода, полученного из интерметаллида, 100 заправок, руб.		9805159
Из них:		
Капитальные затраты на интерметаллид, руб.		5062,5
Капитальные затраты на электролизер, руб.		9800000
Эксплуатационные расходы, руб.		96
Стоимость баллонного водорода, руб./м ³		625
При заправке интерметаллида баллонным водородом стоимость водорода, полученного из интерметаллида, 100 заправок, руб.		67562,5

В качестве электролизера при данном анализе была выбрана бельгийская система HySTAT-A 1000S/10/10 компании Hydrogenics, активно продвигаемая на российский рынок. При ее замене на отечественную ИВ-1 (НТЦ «Ньютек») стоимость 100 заправок падает до 350 000 руб, при этом снова превосходя по цене вариант с генератором водорода. Если использовать для заправки интерметаллидного накопителя баллонный водород (по цене 2000 руб/м³ – данные российского представительства Linde Gas) то стоимости становятся еще ближе (67562,5 руб за 100 заправок без стоимости транспортировки баллонов). При учете вклада в стоимость периферийных систем разрабатываемого генератора водорода можно ожидать, что она возрастет на 20-25%. Таким образом, из представленных данных видно, что при существующих ценах на исходные материалы и комплектующие, разрабатываемая система способна конкурировать с интерметаллическими накопителями водорода, а также с источниками водорода на основе гидролиза боргидрида натрия в силу более высокой стоимости последнего.

7. Выработка рекомендаций по развитию результатов разработки

7.1. Общие технические рекомендации

а) Батарея ТЭ

Основные усилия должны быть сосредоточены на замене существующих материалов биполярных пластин углеродными или металлическими с углеродным покрытием с целью снижения контактных сопротивлений и сопротивлений пластин. Мощность батареи на уровне 1 – 1,2 кВт является оптимальной. Масштабирование с целью увеличения мощности должно производиться путем наращивания числа модулей.

Площадь электродов и количество элементов при этом должны быть рассчитаны исходя из необходимости получения рабочего напряжения на батарее в 24, 36 или 42 В (обычно именно на такое выходное напряжение рассчитаны существующие инверторы). Должна быть проведена дополнительная оптимизация режимов работы батареи, направленная на сглаживание пиков и провалов мощности при включении и выключении вентилятора. Момент запуска вентилятора должен определяться системой управления по началу падения напряжения на батарее ТЭ. Скорость обдува должна быть оптимизирована.

б) Генератор водорода

Оптимизация теплового баланса генератора является основной при доработке тепловой схемы устройства в целом. Давление водорода на выходе из генератора должно быть согласовано с входным давлением батареи ТЭ. В качестве основного варианта для водород-генерирующей композиции необходимо рассматривать активированный алюминий и промышленные порошки типа АСД. Обоснование приведено ниже. Прикладные НИР необходимо сосредоточить на ультразвуковом варианте активации реакции окисления алюминия, при этом особое внимание будет уделено геометрии излучателя и реактора. Необходимо снижать стоимость производимого водорода и провести дополнительные исследования влияния примесей в воде на ход реакции и качество водорода. Мощность, потребляемая на собственные нужды, не превышать 10 % от генерируемой батареей ТЭ. Должны

быть проведены дополнительные оценки вклада в стоимость энергии исходных материалов.

в) Система для генерирования электроэнергии

При дальнейшем развитии проекта рекомендуется завершить оптимизацию газовой и тепловой схем устройств в целом, что позволит довести систему до уровня электрической мощности в 3-5 кВт и дополнить прототип инвертором, способным выдавать постоянный или переменный ток напряжением 48 или 220 В соответственно. Это позволит провести комплексную отработку всего генератора и оценить вклады различных вспомогательных систем в стоимость и энергетический баланс устройства. По результатам испытаний подобного прототипа необходимо оптимизировать систему управления и вспомогательные устройства. При этом потребление энергии на собственные нужды не должно превышать 100 Вт. При построении системы необходимо заложить возможность ее масштабирования путем наращивания числа модулей.

7.2. Рекомендации по дальнейшему использованию разработок

Из порошков, серийно выпускаемых российской промышленностью, наиболее перспективными источниками водорода, при использовании дистиллированной воды в качестве окислителя, являются порошки типа АСД, состоящие из частиц микронного размера с поверхностью, пассивированной пленкой оксида алюминия. На примере порошка АСД-4 со средним размером частиц 3,8 мкм показано, что при временах контакта с дистиллированной водой несколько часов может быть окислено до 90% содержащегося в них алюминия. Время окисления содержащегося в частицах порошка металла существенно зависит от среднего размера частиц и начальной температуры окисляющей воды. Физико-химические методы активации могут ускорить процесс окисления.

Использование для активации алюминия низкотемпературных сплавов на основе галлия, и их дальнейшая механохимическая обработка позволяет получить мелкодисперсные порошки (средний размер частиц 25-50 мкм), обладающие высокой реакционной способностью по отношению к воде. При этом в качестве исходного сырья можно использовать как высокочистый алюминий (гранулы), так и

промышленные сорта (слитки, проволока). Качество воды также не очень важно, т.е. можно использовать водопроводную воду, а не только дистиллированную.

Выработанные в рамках данного контракта научно-технологические основы создания активированного алюминия, а также технологии изготовления гидрореагирующих сплавов магния, открывают хорошие перспективы для создания компактных источников водорода с картриджной системой заправки исходными реагентами на основе окисления легких металлов водой в диапазоне производительности 30-3000 л/час для обеспечения уровня мощностей электрохимических генераторов в диапазоне 0,05-5 кВт.

Рекомендация 1

Работы по физико-химической и механохимической активации алюминия перевести в стадию ОКР для создания опытных образцов генераторов водорода для конкретных потребителей.

Для исследования пористых продуктов реакции окисления алюминия разработана методика на основе метода «Динамической десорбционной порометрии» (ДДП). Метод ДДП характеризуется большой универсальностью в отношении к самым разнообразным материалам по химической природе и физическим свойствам (жестким, мягким, хрупким). Он не требует сложного специального оборудования и поэтому доступен неспециализированной лаборатории. Кроме того, метод ДДП осуществляет непрерывную запись сигнала во времени, не нуждаясь в постоянном мониторинге при проведении измерений, тем самым, переводя сложные порометрические измерения в разряд рутинных. Диапазон радиусов измеряемых пор превосходит диапазон обычных адсорбционных методов порометрии и составляет 1 – 200 нм. Диапазон измеряемых относительных давлений паров адсорбата составляет 0,01 – 0,995.

Данная исследовательская методика может использоваться не только для изучения энергетических материалов, но и имеет самостоятельное значение, поскольку позволяет исследовать широкий круг пористых материалов в нанометровом диапазоне радиусов пор независимо от химической природы материалов.

Рекомендация 2

На базе разработанной методики создать мелкосерийное производство по изготовлению приборов для исследования пористой структуры материалов в наноразмерном диапазоне пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении работ по Госконтракту с целью разработки технологий источников энергии мощностью до 1 кВт, включающих топливные элементы и генераторы водорода на основе реакций окисления в присутствии воды, были получены следующие основные результаты:

1) Проведена сравнительная оценка и обоснование выбора альтернативных видов генераторов водорода с разными энергоносителями. Показано, что наилучшими свойствами в качестве источника водорода обладают металлический магний и алюминий при их взаимодействии с водой.

2) Проведено обоснование выбора типоразмеров модулей топливных элементов. Подобрана оптимальная конструкция стеков. Проведены испытания экспериментальных образцов топливных элементов. По результатам испытаний проведена доработка конструкции батареи водородно-воздушных топливных элементов. Изготовлены экспериментальные образцы топливных элементов.

3) Разработаны методики получения гидрореагирующих сплавов магния и активированного алюминия. Полученные составы обладают высокой реакционной способностью по отношению к воде, что позволяет эффективно использовать их в генераторах водорода. По данным методикам синтезированы сплавы магния и алюминия.

4) Изготовлены экспериментальные образцы двух генераторов водорода: генератор водорода с принудительной подачей раствора в зону реакции и генератор водорода с дозировкой гранул магния.

Разработана программа и методика испытаний экспериментальных образцов генераторов водорода. Подготовлен испытательный стенд для испытания экспериментальных образцов генератора водорода. Проведены испытания экспериментальных образцов генераторов водорода.

5) По результатам проведенных испытаний осуществлена корректировка эскизной технической документации (см. Приложение 1).

6) Изготовлен и испытан демонстрационный образец энергоустановки номинальной мощностью 1 кВт в составе генератора водорода на основе

гидрореагирующего сплава магния и батареи водородно-воздушных топливных элементов.

7) На основе сравнительного анализа проведен выбор оптимального металлического сырья для получения водорода. Установлено, что помимо сплавов магния эффективным источником водорода может служить и алюминий.

8) Проведены технико-экономические исследования эффективности внедрения разработок в народное хозяйство. Показано, что

- Стоимость эксплуатации литий-ионных аккумуляторов и массогабаритные характеристики свинцовых аккумуляторов существенно уступают соответствующим параметрам водородных энергоустановок, хотя топливная составляющая стоимости электроэнергии при зарядке из сети существенно ниже водородных энергоустановок. При этом энергосистемы на основе аккумуляторов не являются полностью автономными, так как требуют подзарядки от сети.

- Перспективной нишей для генераторов водорода с топливными элементами является обеспечение энергопитания: резервного, малых предприятий, жилых помещений, расположенных в энергодефицитных зонах с жесткими ограничениями по шуму и выбросам – центры населенных пунктов, рекреационные зоны, медицинские учреждения и т.д. По предварительным оценкам, потребность в них может составить не менее 1000 – 5000 источников питания в год при условии формирования структуры доставки топлива и сбора продуктов реакции. Мощность подобных систем может варьироваться от 1 до 10 кВт в зависимости от потребителя.

- Перспективной рыночной нишей для разрабатываемых систем являются переносные источники питания для различных применений вне помещений – начиная от систем мощностью 100-200 Вт для зарядки в полевых условиях аккумуляторных батарей различных портативных устройств и освещения границ зон ремонтных и строительных работ в темное время суток, до систем для энергоснабжения полевых госпиталей, лагерей беженцев, пунктов расположения спасательных и аварийных команд и других быстромонтируемых объектов для развертывания в зонах стихийных бедствий и военных действий. Диапазон мощности таких устройств оценивается как 100 Вт – 50 кВт, а суммарную потребность в них – около 3000 шт/год.

9) Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Показано, что при существующих ценах на исходные материалы и комплектующие:

- Альтернативные системы на основе металло-водных генераторов водорода, при условии возврата твердых продуктов реакции на переработку или коммерческую реализацию, уже в настоящее время сопоставимы по технико-экономическим показателям с традиционными бензиновыми электрогенераторами, но при этом являются экологически чистыми установками с нулевым выбросом.

- Генерация водорода на месте потребления «по требованию» с помощью металло-водных генераторов водорода даже без учета возврата твердых продуктов по техническим и экономическим показателям в 3 и более раз превосходит баллонное и интерметаллидное хранение чистого водорода для альтернативных энергоустановок.

- Несмотря на то, что топливные элементы существенно дороже электрогенераторов на основе водородных ДВС, эксплуатация энергоустановок на основе ТЭ в целом более экономична вследствие более высокого КПД.

10) Обобщены результаты предыдущих результатов работ. Выработаны рекомендации по развитию результатов разработки. Успешное выполнение НИР по созданию научных основ технологий получения активированного магния и алюминия, а также создание прототипа энергоустановки на основе генератора водорода и ВВТЭ дает основание рекомендовать перевод данных работ на стадию ОКР для разработки опытных образцов энергоустановок в диапазоне мощностей 0,05-50 кВт.

Работы по контракту выполнены на высоком научно-техническом уровне, в полном объеме, в установленные сроки, в строгом соответствии с Техническим заданием. Содержание работ соответствует Календарному плану выполнения работ. Отчет готов для представления в Федеральное агентство по науке и инновациям.

Достигнутые положительные результаты научно-исследовательской работы позволяют перейти в стадию опытно-конструкторских работ с целью разработки конкурентоспособных технологий для последующей коммерциализации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Жигач А.Н., Лейпуский И.О., Кусков М.Л., Пшеченков П.А., Березкина Н.Г., Ларичев М.Н., Красовский В.Г., “Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия”, Химическая физика, 2002, 21, №4, стр. 72-78.
2. V.S. Sedoi, V.V. Valevich and N.N. Gerasimova, “Synthesis of ultra-fine powders by electrical explosion in low pressure gases,” //Physics and Chemistry of Materials Treatment//, N4, 1999, P.92-95.
3. Sanden R. - Characterization of electro-exploded Aluminum (Alex), 29th International Conference of ICT, June 30, July 3, 1998, Karlsruhe, Germany, pp. 77-1 to 77-10.
4. Cliff, M., Tepper, F., Lisetsky, V. Ageing characteristics of Alex Nanosize Aluminum, AIAA-2001-3287.
5. Павловец Г.Я., Мазалов Ю.А., Чиннов В.В. Состав и структура ультрадисперсных порошков на основе алюминия, //Физика горения и взрыва//, №2, 1993, стр. 72-75.
6. R. W. Armstrong, B. Baschung, D. W. Booth, and M. Samirant, “Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticles” // Nano Letters // V.3, N2, 2003, pp. 253 – 255.
7. В. Б. Аваков, В. И. Зинин, Б. А. Иваницкий, Г. В. Кулаков, И. К. Ландграф, М. М. Хрестинин. Способ хранения и получения водорода гидролизом магния для автономных энергетических установок с электрохимическими генераторами. Патент RU2241656. Приоритет от 21.01.2003 г.
8. В. А. Константиновский, В. И. Кириллов, Ю. П. Ванин, А. С. Трусков. Способ получения водорода и устройство для его осуществления. Патент RU2060928. Приоритет от 24.02.1993 г.
9. В. И. Кириллов, А. Н. Ястребов. Гидрореагирующий материал для получения водорода и способ его получения. Патент RU2031834. Приоритет от 07.06.1990 г.

10. В. Ф. Челябин, И. Н. Глухих, Ф. Н. Щербаков, А. Г. Аракелов, В. И. Михайлов, В. П. Кашинкин. Генератор водорода транспортной энергоустановки. Патент RU2243147. Приоритет от 29.05.2003 г.

11. Правила безопасности при производстве водорода методом электролиза воды (утв. постановлением Госгортехнадзора РФ от 6 июня 2003 г. N 75))

12. www.gen-set.ru

13. www.metaltorg.ru

14. L. Soler et al. / Journal of Power Sources 169 (2007) 144–149

15. В. Б. Аваков, В. И. Зинин, Б. А. Иваницкий, Г. В. Кулаков, И. К. Ландграф, М. М. Хрестинин. Способ хранения и получения водорода гидролизом магния для автономных энергетических установок с электрохимическими генераторами. Патент RU2241656. Приоритет от 21.01.2003 г.

16. <http://www.nikkeibp.com>

17. Fuel Cell Today, News, 31 August 2007.

18. www.altekfuel.com

19. www.fuelcellworks.com

20. www.ecotality.com