



Школьников Е.И.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ АЛЮМОВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Энергетическое применение алюминия сдерживается отсутствием конкретных эффективных разработок.

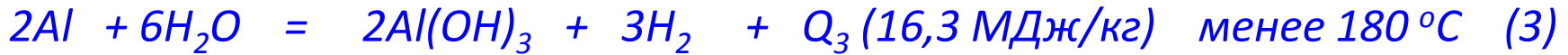


Способы преобразования химической энергии алюминия в электрическую энергию



- Окисление водой и водными растворами
- химическое окисление алюминия в водных растворах щелочей;
- механическая активация алюминия;
- **механохимическая активация алюминия;**
- **гидротермальное окисление алюминия**

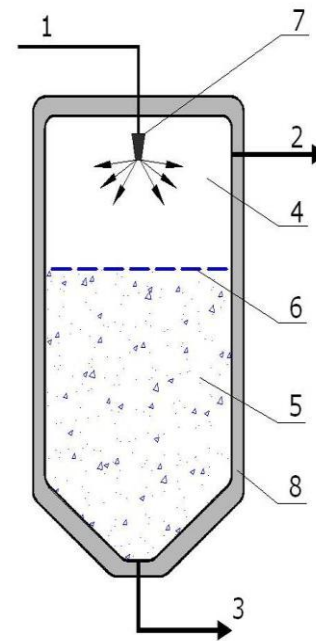
Реакция металлического алюминия с водой



масса водорода составляет 11%
от массы реагирующего
алюминия

Схема реактора для проведения реакции
гидротермального окисления алюминия ($T=320-350^\circ\text{C}$, $P=15-20\text{МПа}$)

- 1 – суспензия из порошка алюминия и воды,
- 2 – выход смеси сухого насыщенного пара и водорода,
- 3 – выход гидроксида алюминия и воды в жидкой фазе,
- 4 – объем, занимаемый сухим насыщенным паром и водородом,
- 5 – пульпа из гидроксида алюминия и воды в жидкой фазе,
- 6 – идеализированный уровень раздела газовой и жидко-твердой фаз реактора,
- 7 – форсуночное устройство,
- 8 – теплоизолированный реактор



реакция

$Al(OH)_3$

Al

H_2O

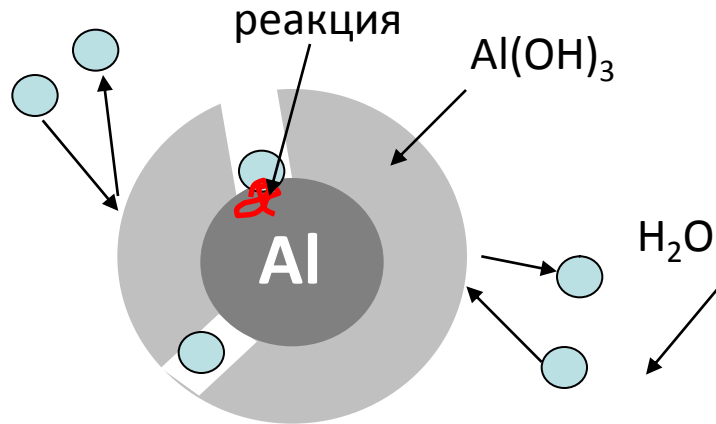
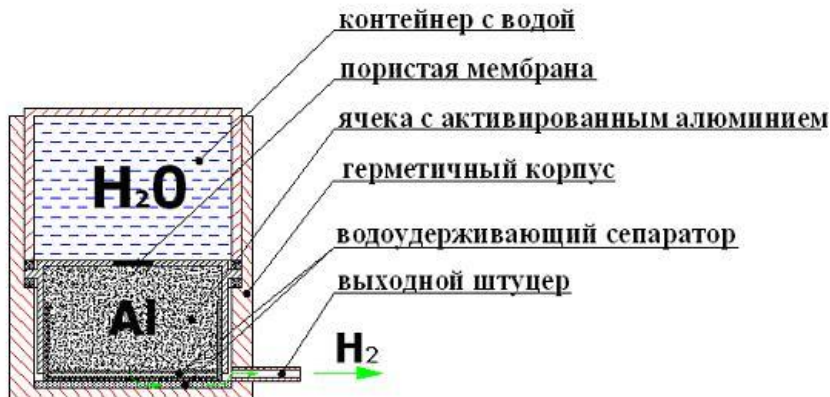


Схема микрогенератора водорода на основе окисления механохимически активированного алюминия ($T < 60^\circ\text{C}$)



Концепция алюмоводородной энергетики



Электро
энергия



Электро
энергия



Бокситы или
возвратные
ОКСИДЫ

Электролиз

Окисление



Алюминий

Электро
энергия

Электро
энергия



Диапазон мощностей разрабатываемых алюмоводородных энергетических установок



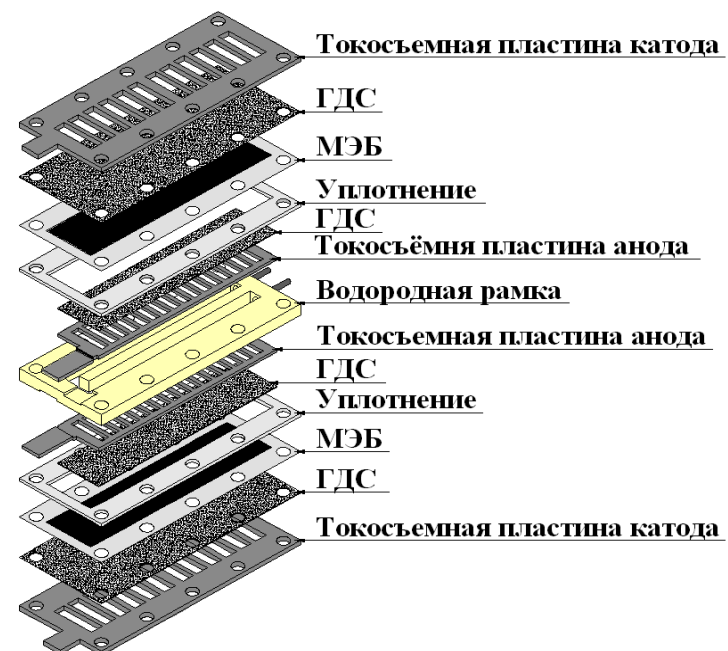
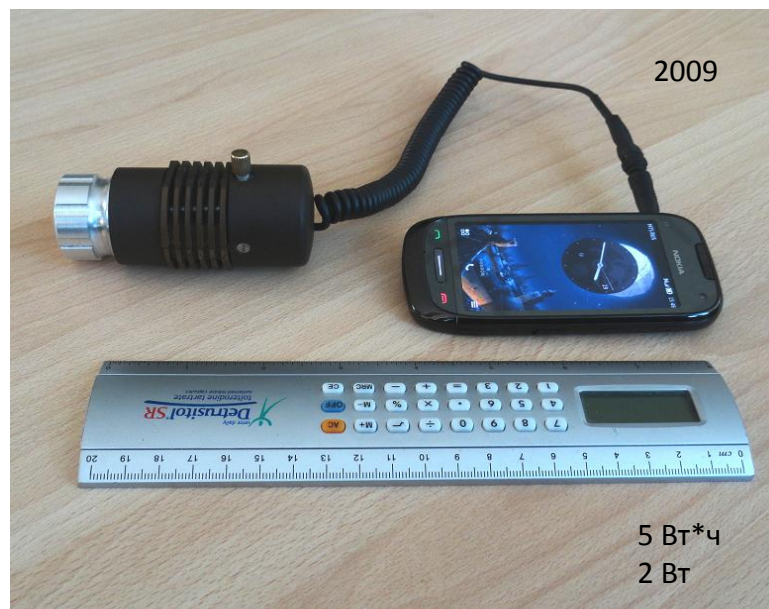
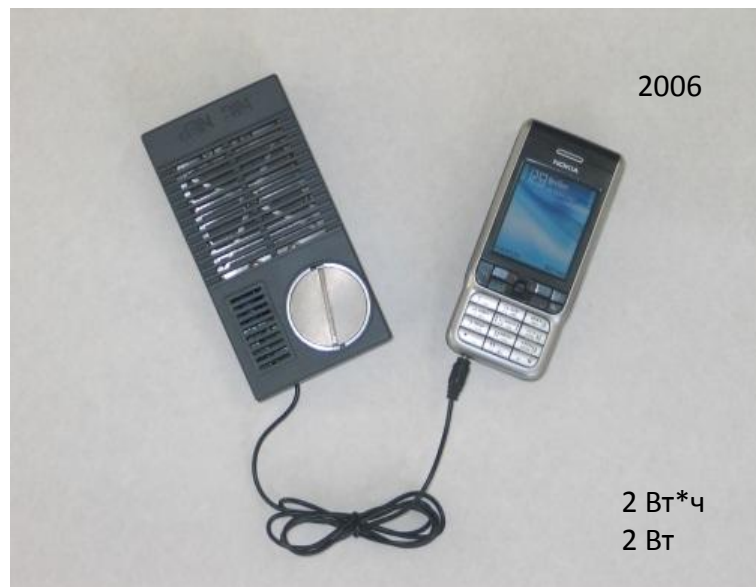
1 Вт

100 Вт

10 кВт

100 кВт

Портативные источники тока с микрогенераторами водорода на основе механохимически активированного алюминия





Энергетические и энерготехнологические установки на основе гидротермального окисления дисперсного алюминия

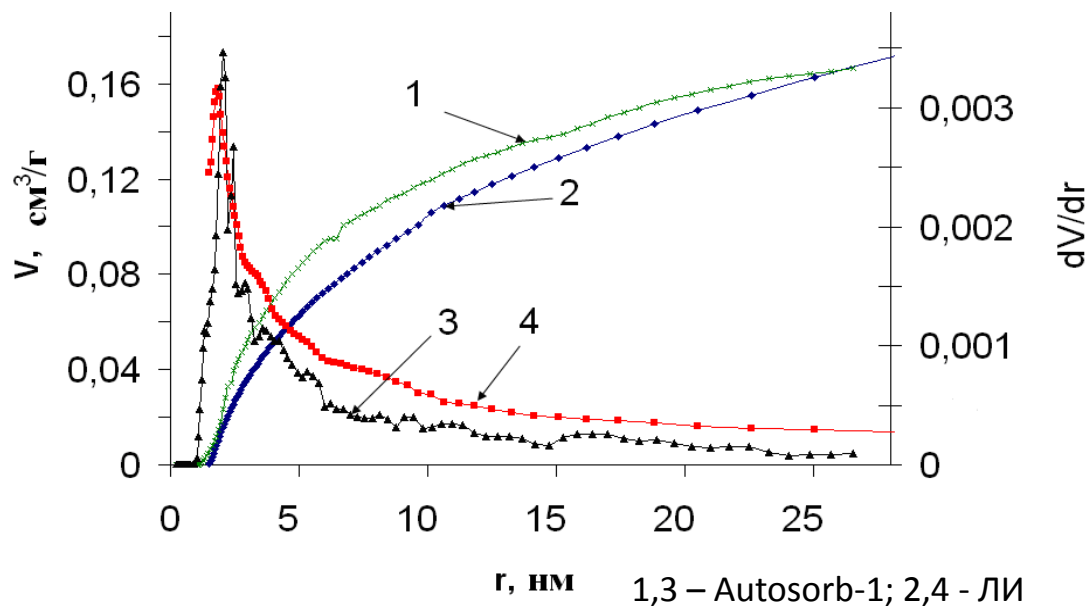
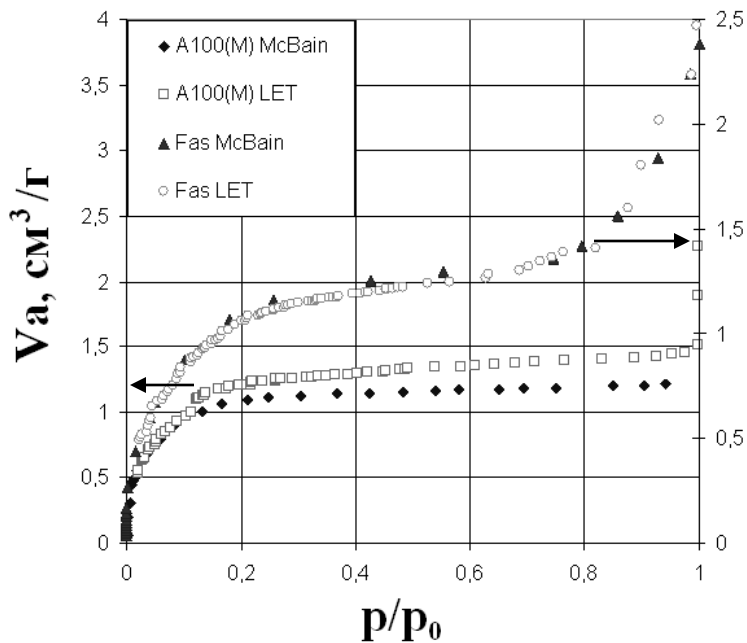
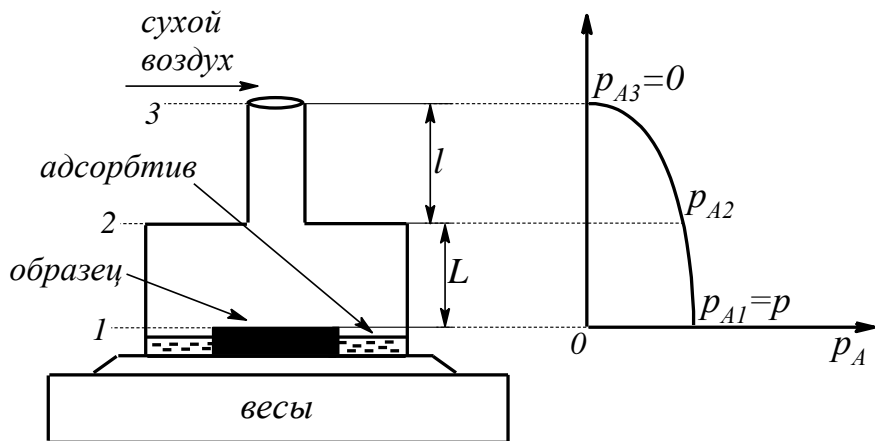


КЭУ-10



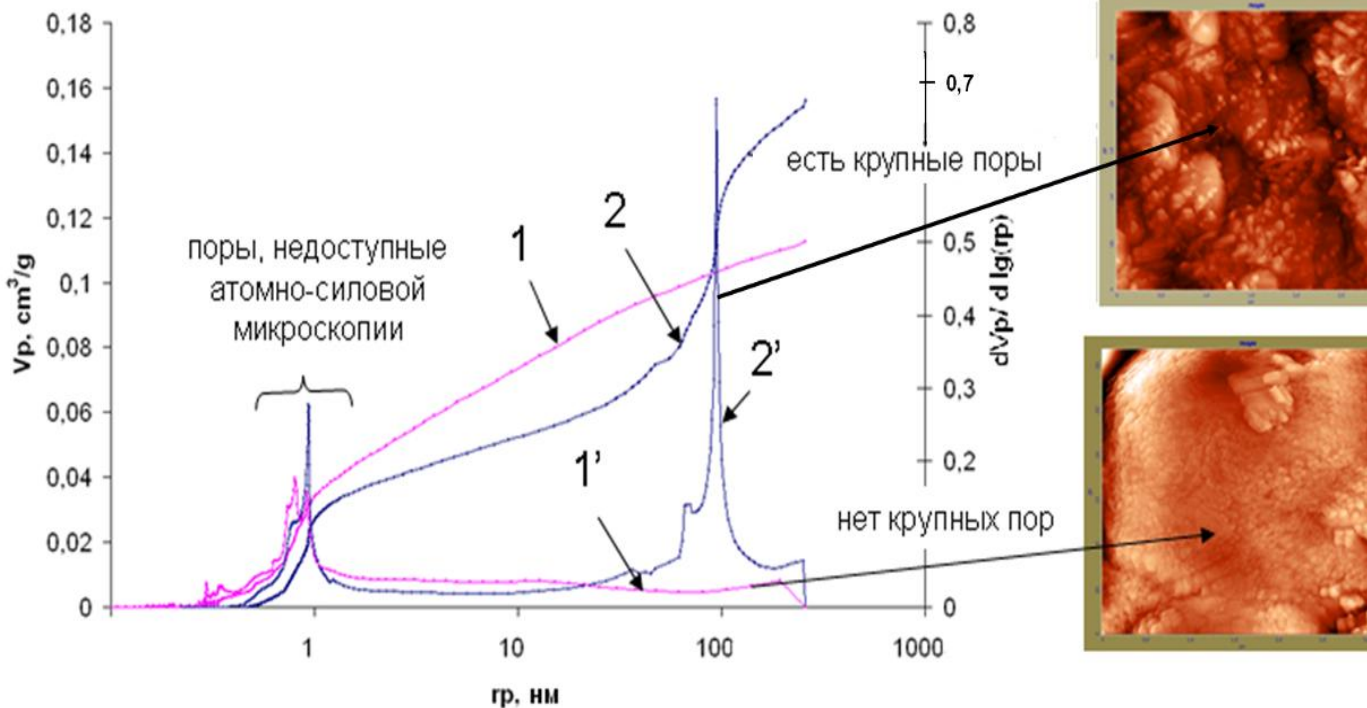
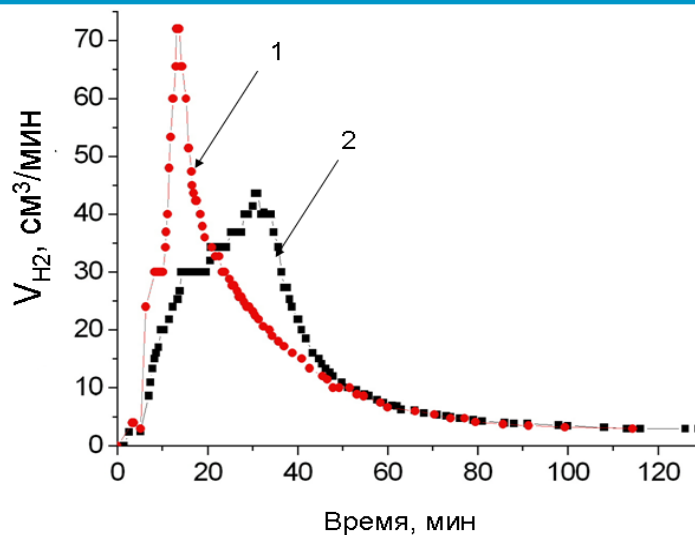
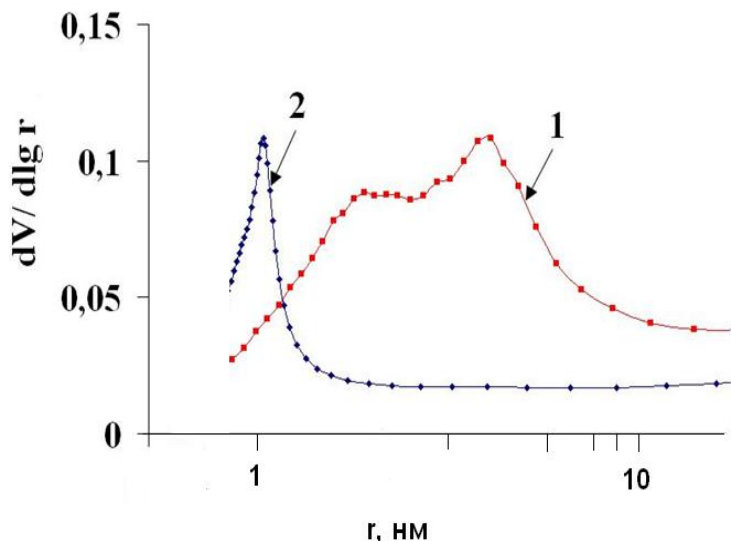
ЭТК-100

Метод «Лимитированного Испарения» для изучения пористой структуры. Результаты тестовых измерений



1,3 – Autosorb-1; 2,4 – ЛИ

Влияние активаторов на пористую структуру оксидов и скорость окисления алюминия водой

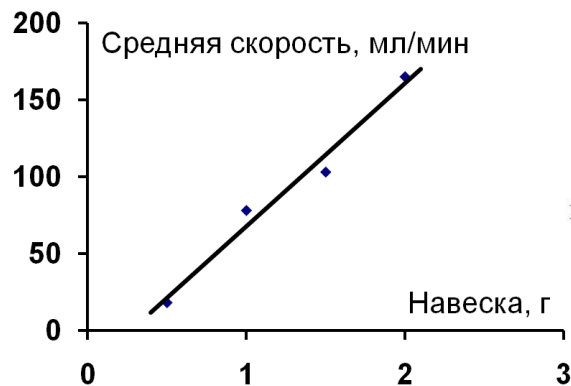
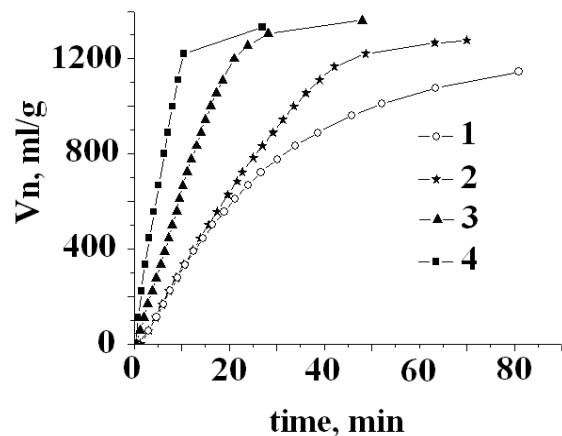
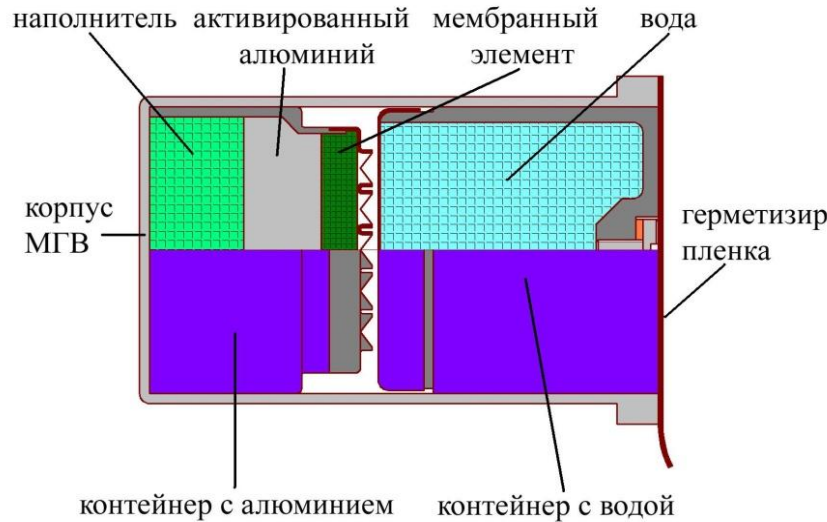


Микрогенераторы водорода картриджного типа на основе механохимически активированного алюминия для ХИТ

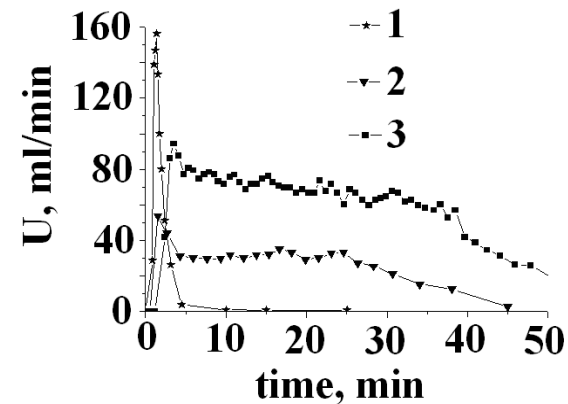
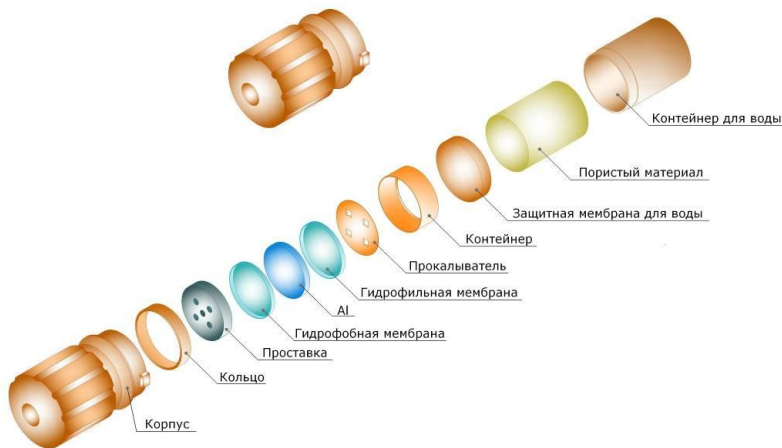


проблемы

- активирование алюминия дорогостоящими добавками;
- длительность хранения активированного алюминия;
- пассивация алюминия после остановки;
- равномерность образования водорода во времени;
- выделение большого количества тепла, разогрев корпуса
- необходимость закладывать избыток воды.



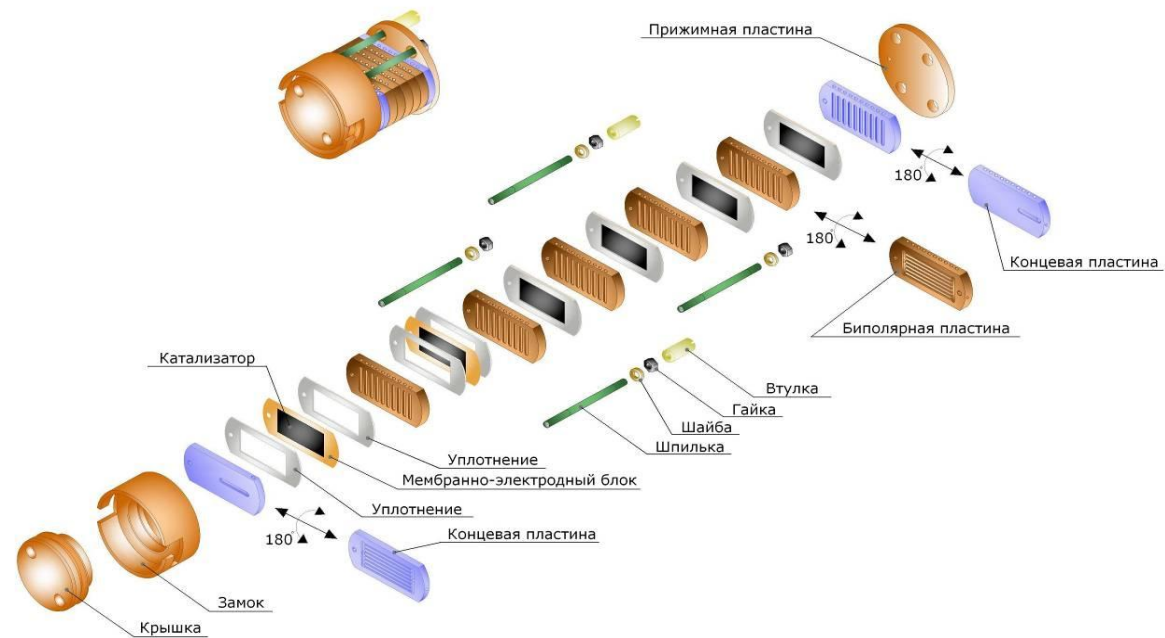
Микрогенератор водорода



Составные элементы макетов портативных ХИТ



Батарея топливных элементов



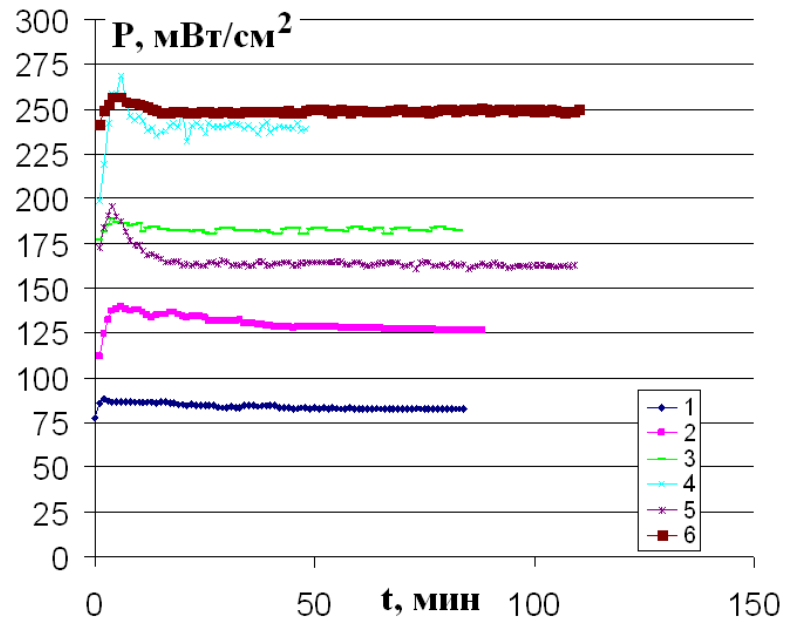
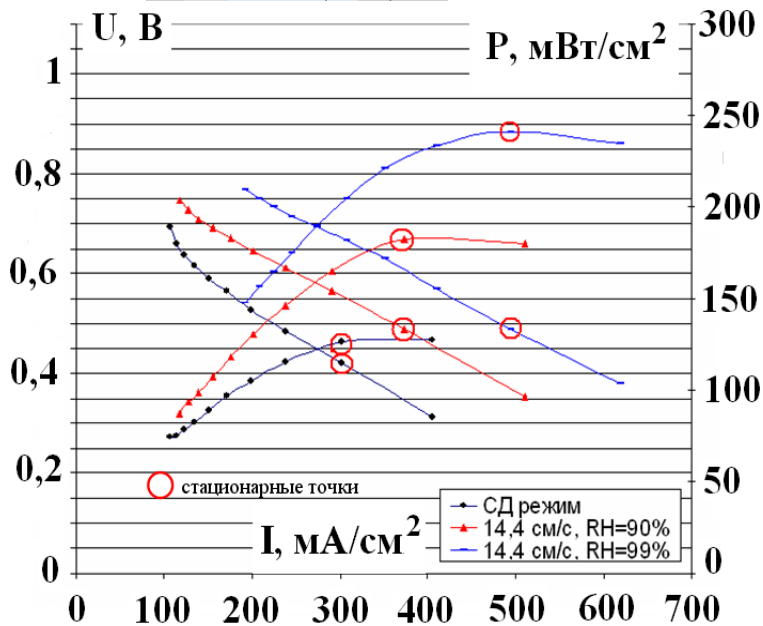
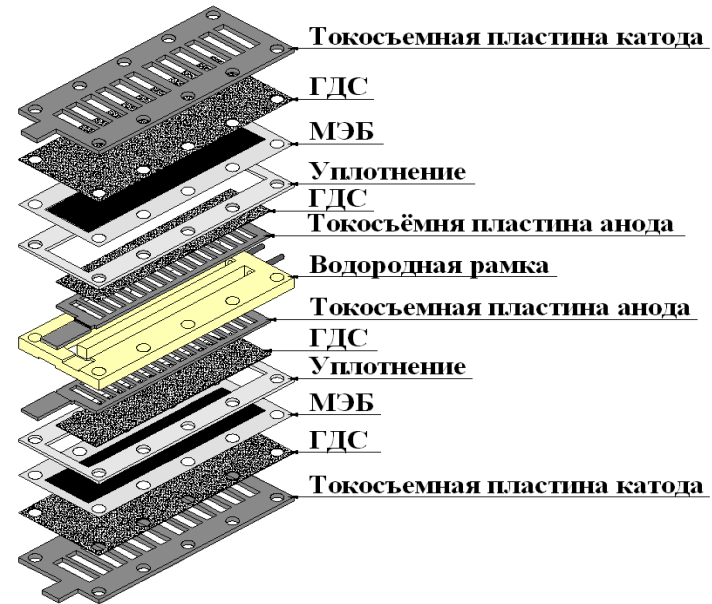
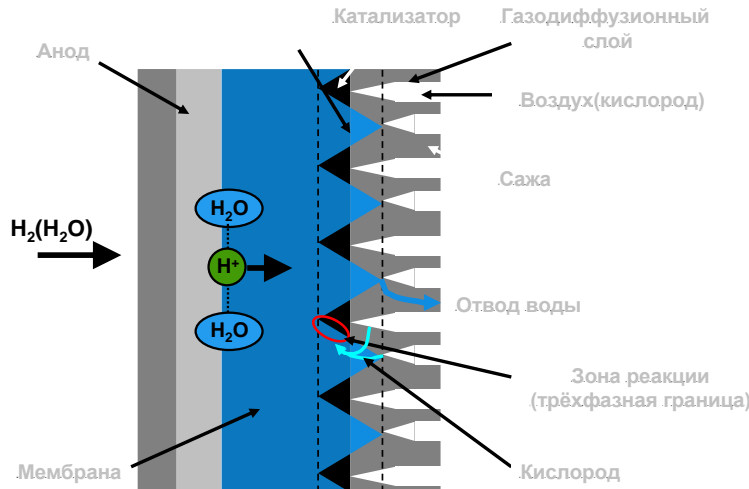
Водородно-воздушные топливные элементы со свободным доступом воздуха



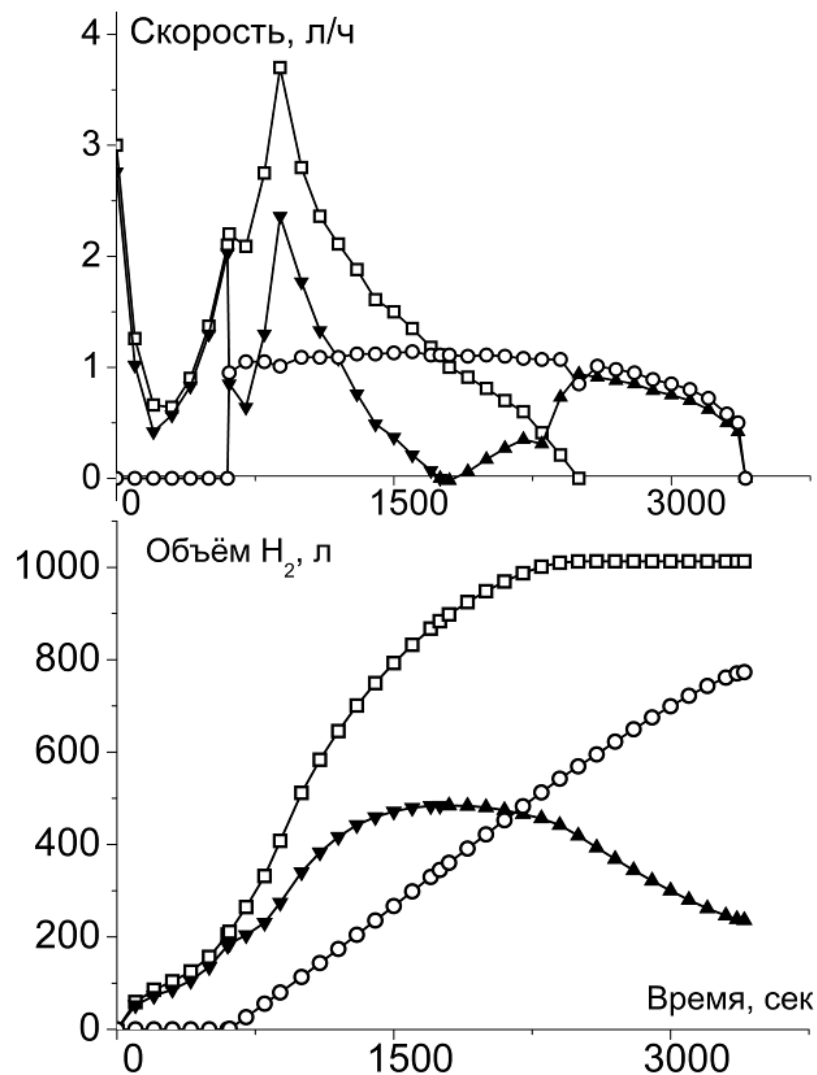
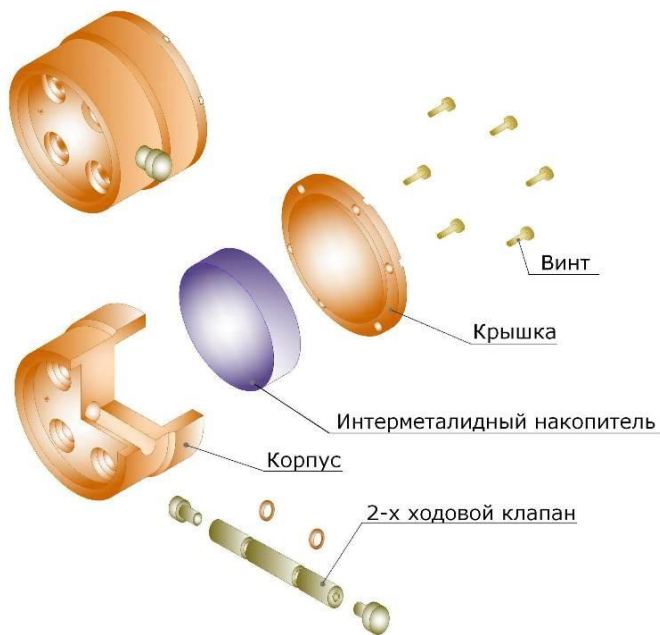
Макрокинетические процессы в катоде

Катодные реакции: в щелочной среде $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

в кислой среде $4H^+ + O_2 + 4e^- = 2H_2O$



Работа портативного алюмоводного ХИТ с буферным металлогидридным накопителем водорода





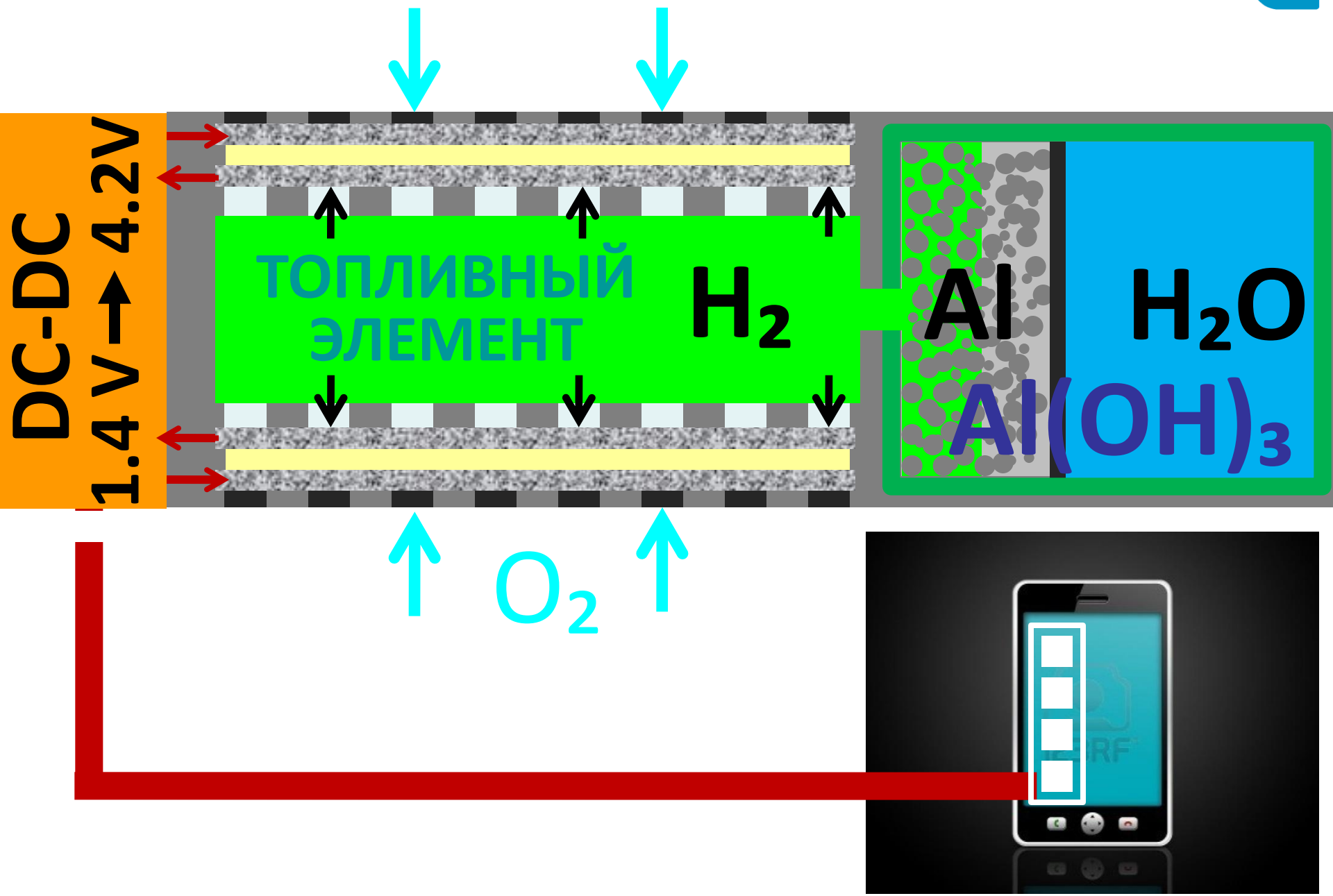
Источник тока в работе.avi

Дизайн-концепт предсерийного образца зарядного устройства для смартфонов мощностью до 10 Вт





Принцип работы устройства



Потенциальное применение портативных источников тока с алюмоводными микрогенераторами водорода



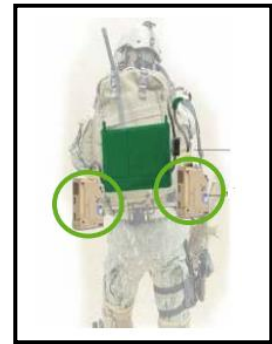
Для питания устройств в удаленных от электросетей зонах: приборов радиосвязи, осветительных приборов, туристического снаряжения, навигаторов



Для питания ноутбуков в дальних перелетах, быстрой подзарядки батарей портативных устройств во время передвижения по городу



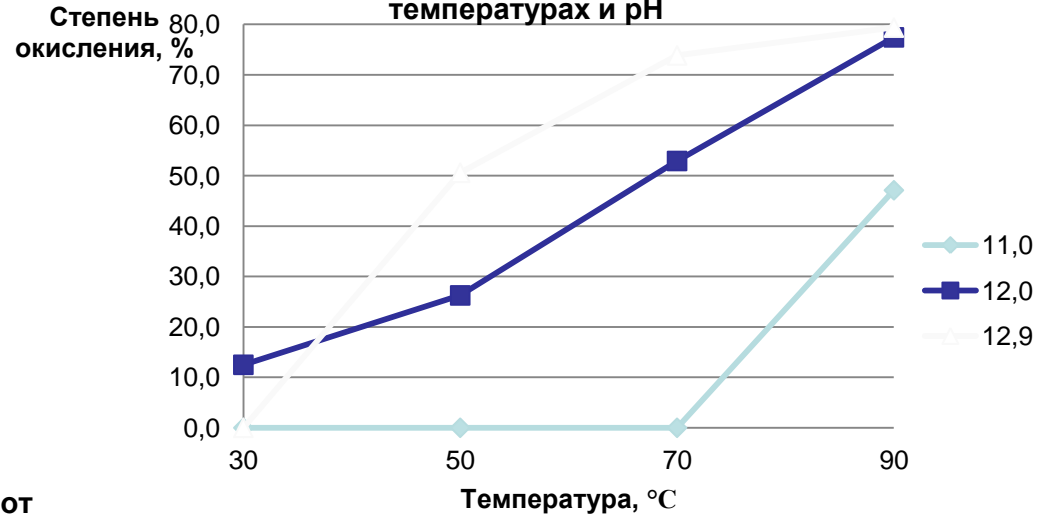
Для питания армейских портативных средств связи, навигации, управления и целеуказания



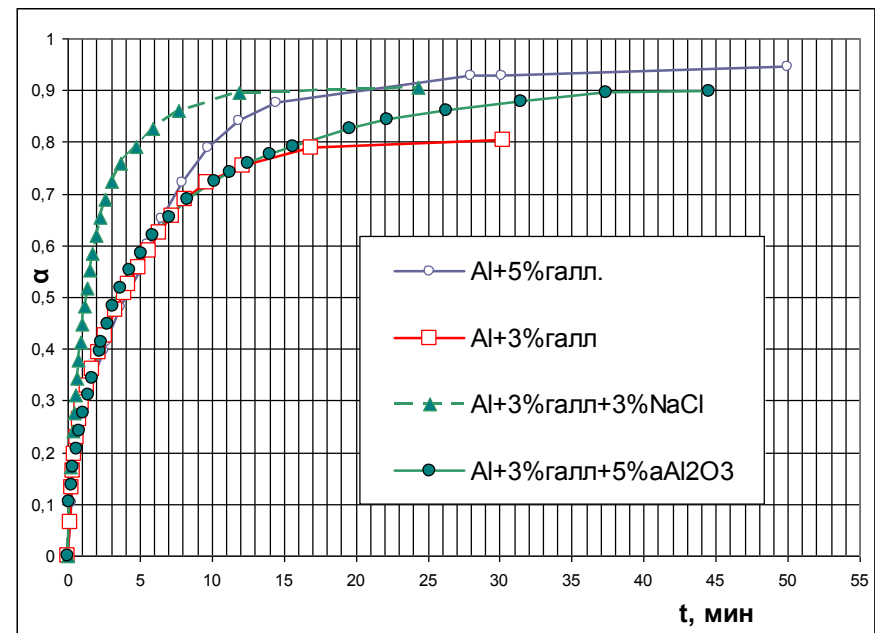
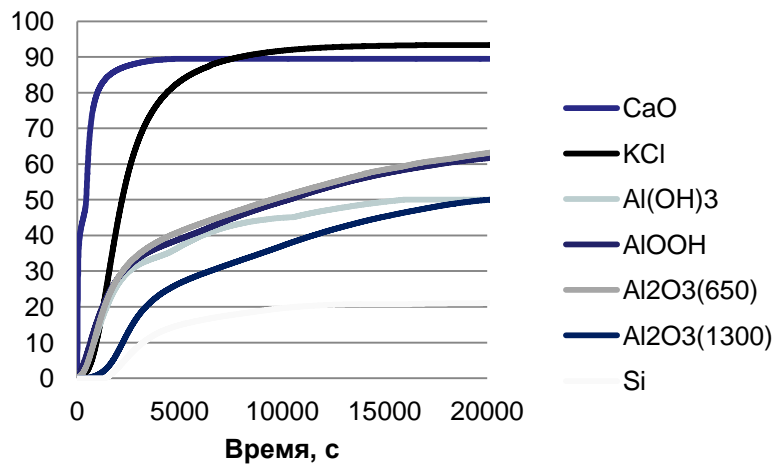
Окисление кремния и алюминия, активированного солями, оксидами/гидроксидами алюминия



Зависимость степени окисления 40 мкм порошка кремния в растворе натриевой щелочи при различных температурах и pH



Зависимость выхода водорода в процентах от теоретической величины при окислении в воде при 50°C крупного порошка алюминия, помолотого с различными активаторами





«Гидротермальный процесс» – любой процесс, протекающий в водном растворе или водяном паре при температуре выше 100 °С

Энергетическое применение

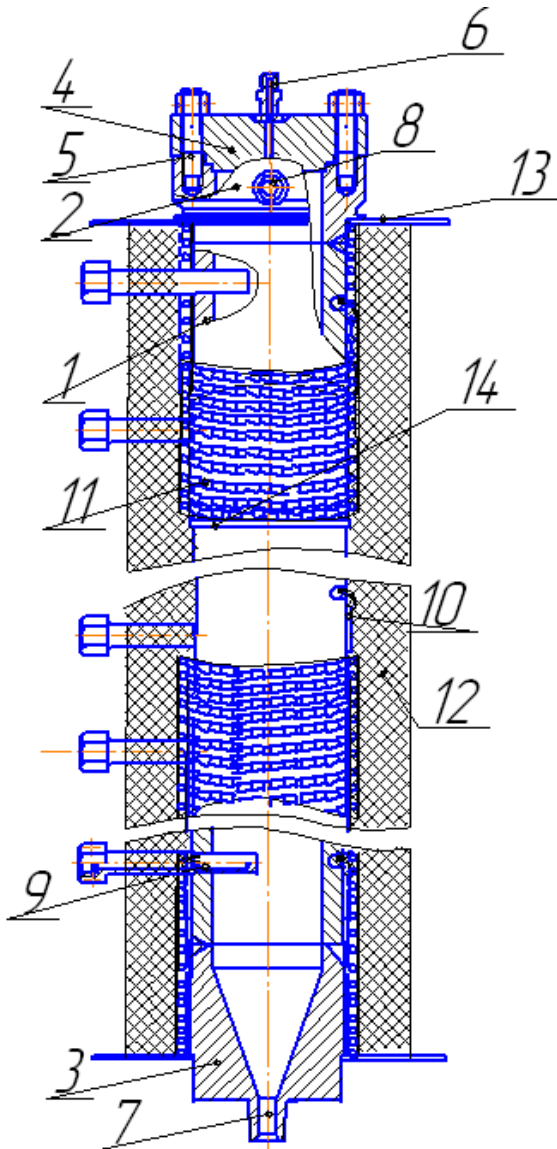
Преимущества в возможности использования:

1. в качестве исходных реагентов порошки алюминия и воду без каких-либо примесей и активирующих добавок.
2. относительно высокого температурного потенциала продуктов реакции, в частности пароводородной смеси.

Неэнергетическое применение

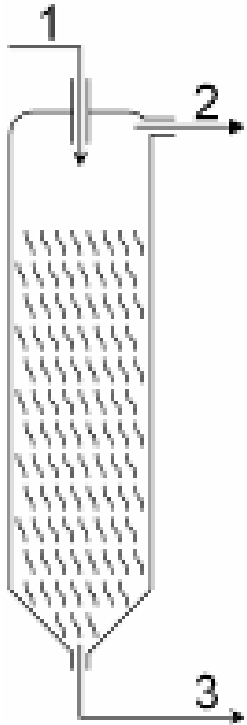
получение оксидов и гидроксидов алюминия с улучшенными по сравнению с процессом Байера физико-химическими свойствами, такими как дисперсность, удельная поверхность, структура пор, химический и фазовый состав, распределение частиц по размерам, себестоимость оксидов высокой чистоты и др.

Реактор гидротермального окисления алюминия



- 1 – корпус реактора,
- 2 – фланец,
- 3 – конус,
- 4 – донышко,
- 5 – шпилька,
- 6 – штуцер от форсунки,
- 7 – отверстие для вывода продуктов из реактора снизу,
- 8 – отверстие для вывода продуктов из реактора сверху,
- 9 – термомпара зоны реакции,
- 10 – термомпара корпуса реактора,
- 11 – электронагреватель,
- 12 – теплоизолятор,
- 13 – экран,
- 14 – опорный фланец.

Модель, условия и параметры расчета непрерывного режима работы реактора ГТОА



Модель реактора непрерывного действия

Идеальный непрерывный режим – непрерывный ввод исходных реагентов в реактор и непрерывный вывод из него продуктов реакции, при которых температура, давление и концентрации всех веществ внутри него остаются постоянными.

1 – непрерывный ввод суспензии порошка алюминия и воды,
2 – непрерывный вывод смеси сухого насыщенного пара и водорода,
3 – непрерывный вывод водной суспензии твердых продуктов окисления алюминия.

Параметры расчета:

Задаваемые: $m_{Al}, \varphi, T_0, P(T)$

Определяемые: $m_{H_2O}, m_{AlOOH}, m_{H_2}, m'', m', T(P), P_{H_2O}, P_{H_2}, Q_{вход}, Q_{верх}, V_p$

Необходимые условия идеального непрерывного режима работы реактора:

1. Массовый баланс: $m_{Al} + m_{H_2O} = m_{AlOOH} + m_{H_2} + m' + m''$
2. Энергетический баланс: $Q_{вход} = C_{Al} \times m_{Al} \times (T - T_0) + m_{H_2O} \times (h' - h_0) + m''(h'' - h')$

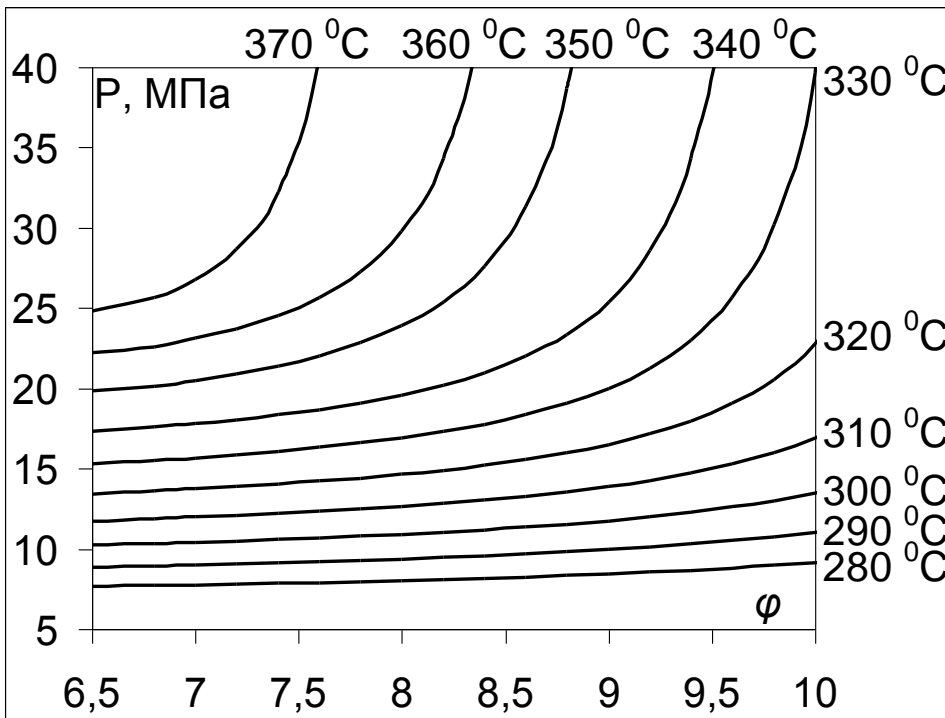
Результаты расчетов термодинамических параметров реактора ГТОА непрерывного действия



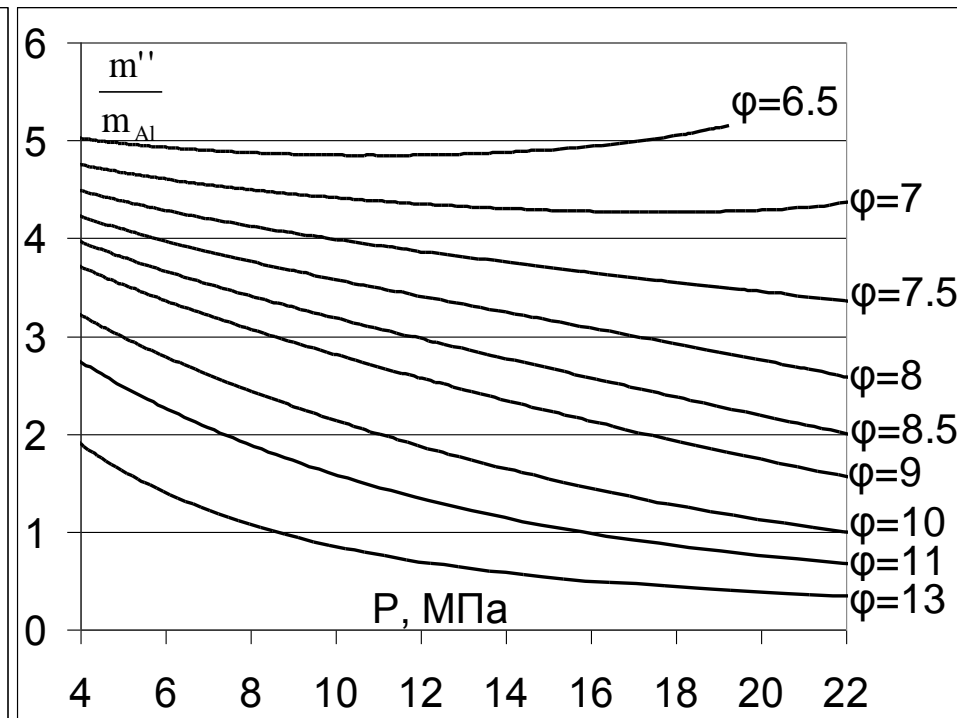
$$\varphi = \frac{m_{H_2O}}{m_{Al}} \quad Q_{\text{выход}} = C_{Al} \times m_{Al} \times (T - T_0) + \varphi \times m_{Al} \times (h' - h_0) + m''(h'' - h')$$

$$m'' = (Q_{\text{выход}} - C_{Al} \times m_{Al} \times (T - T_0) - \varphi \times m_{Al} \times (h' - h_0)) \times (h'' - h')^{-1}$$

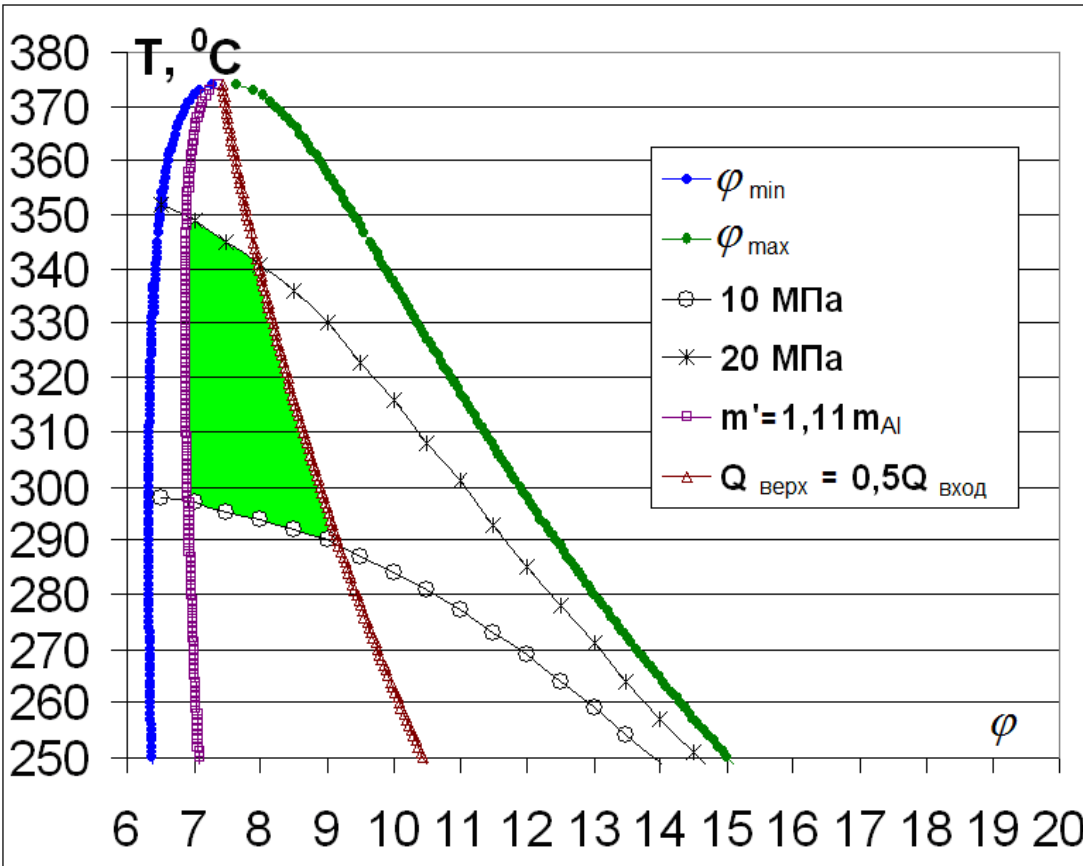
Взаимосвязь между P, φ и T



Зависимость m'' от P и φ



Расчетная область рабочих параметров реактора ГТОА непрерывного действия



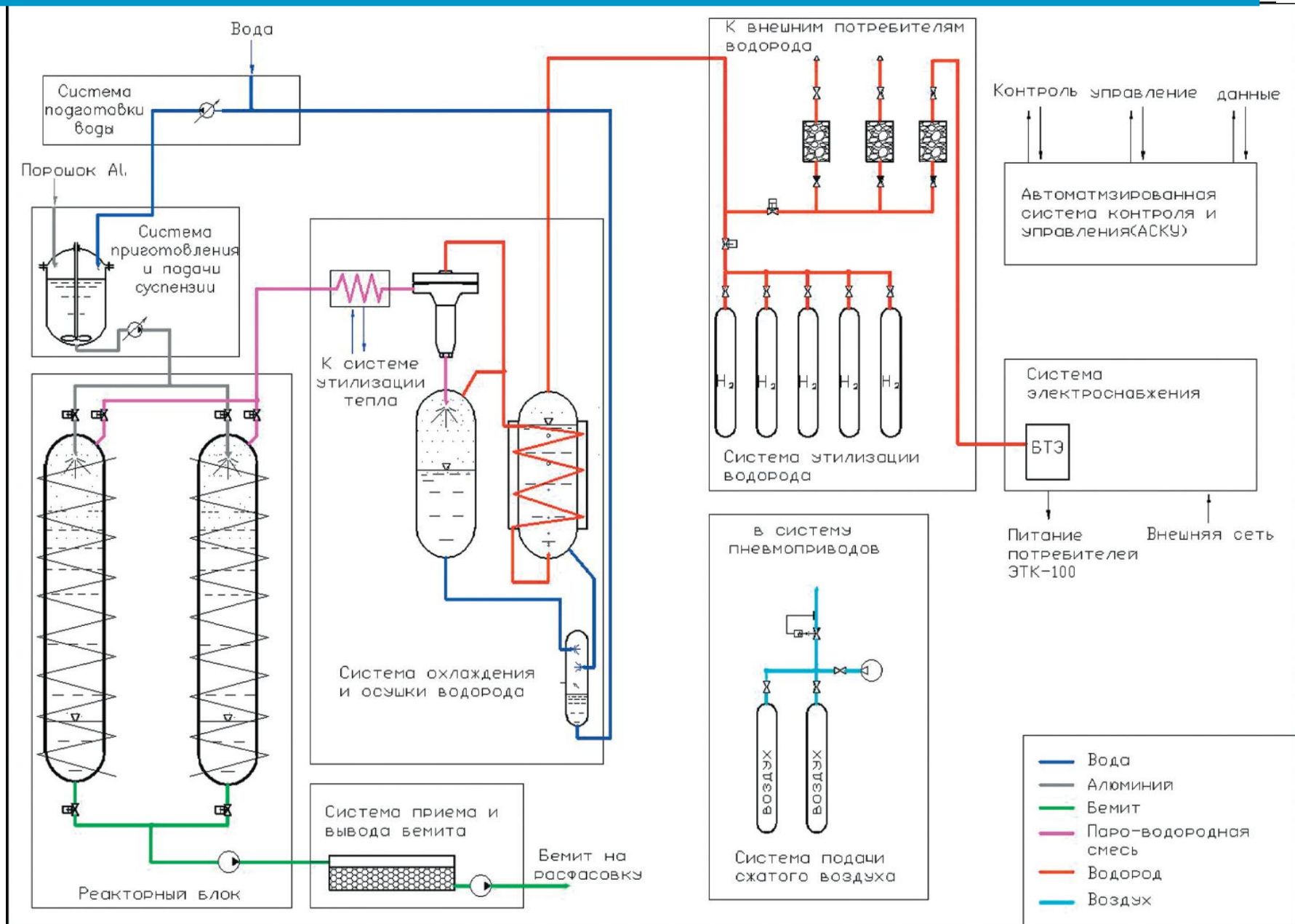
$$\varphi_{\min} = \frac{q - C_{\text{Al}} \times (T - T_0) + 1.33 \times (h'' - h')}{(h'' - h_0)}, (m'' \rightarrow 0)$$

$$\varphi_{\max} = \frac{q - C_{\text{Al}} \times (T - T_0)}{(h' - h_0)}, (m'' \rightarrow 0)$$

$$m' = \varphi \times m_{\text{Al}} - 1.33 m_{\text{Al}} - m'' \geq \frac{1}{2} \times m_{\text{AlOOH}} = 1.11 m_{\text{Al}}$$

$$\frac{Q_{\text{верх}}}{Q_{\text{вход}}} = \frac{C_{\text{H}_2} \times 0.11 \times (T - T_0) + \frac{m''}{m_{\text{Al}}} (h'' - h_0)}{C_{\text{Al}} \times (T - T_0) + \varphi \times (h' - h_0) + \frac{m''}{m_{\text{Al}}} (h'' - h')} > \frac{1}{2}$$

Технологическая схема энергоустановок на основе гидротермального окисления алюминия



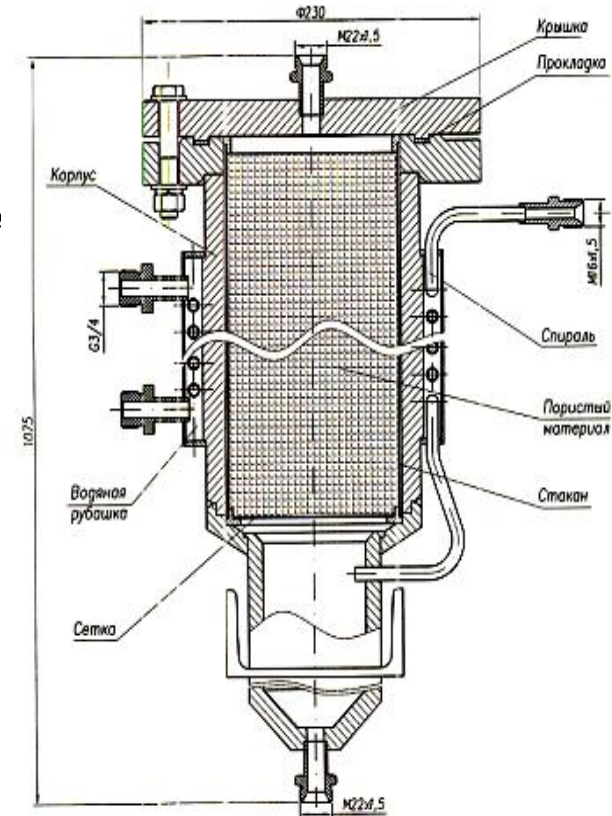
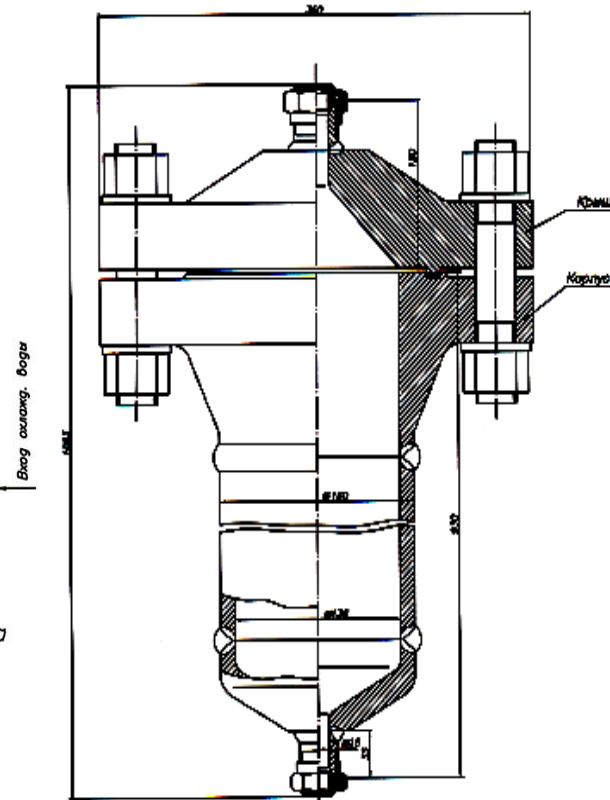
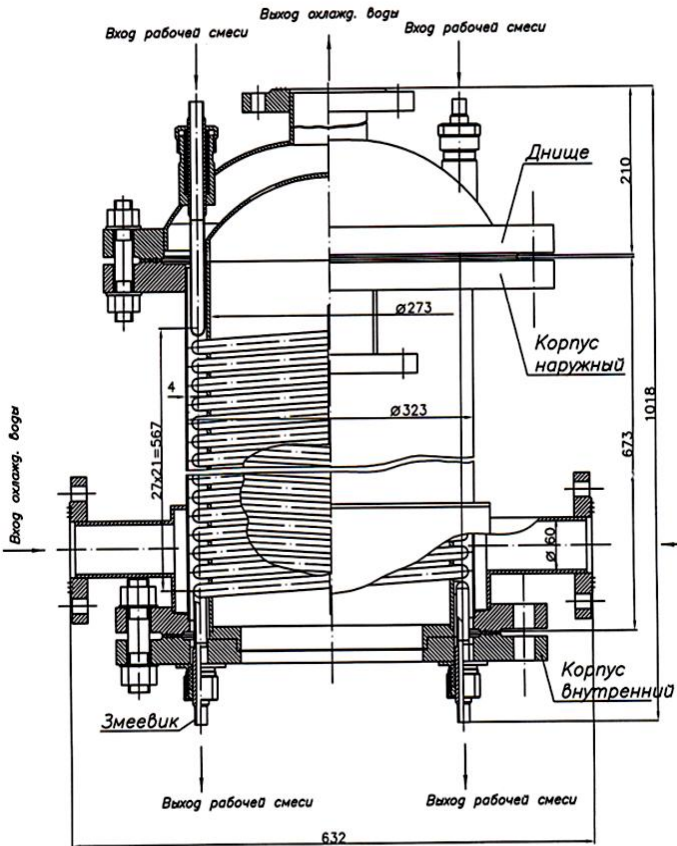
Элементы системы осушки водорода установок на основе гидротермального окисления алюминия



Конденсатор

Циклон-водоотделитель

Доохладитель



Экспериментальная установка для гидротермального окисления дисперсного алюминия



Когенерационная энергоустановка КЭУ-10

Реакторный блок

паро-водородная смесь

$T \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$
 $P \sim 10 \text{ МПа}$
калорифер

Водородные баллоны

H_2

Fuel Cell

АСКУ

$\sim 380 \text{ V}$

(собств. нужды)

Инверторы

$50 \div 70 \text{ V}$

$\sim 380 \text{ V}$

Потребитель



Мнемосхема системы АСКУ реакторного блока экспериментальной установка КЭУ-10



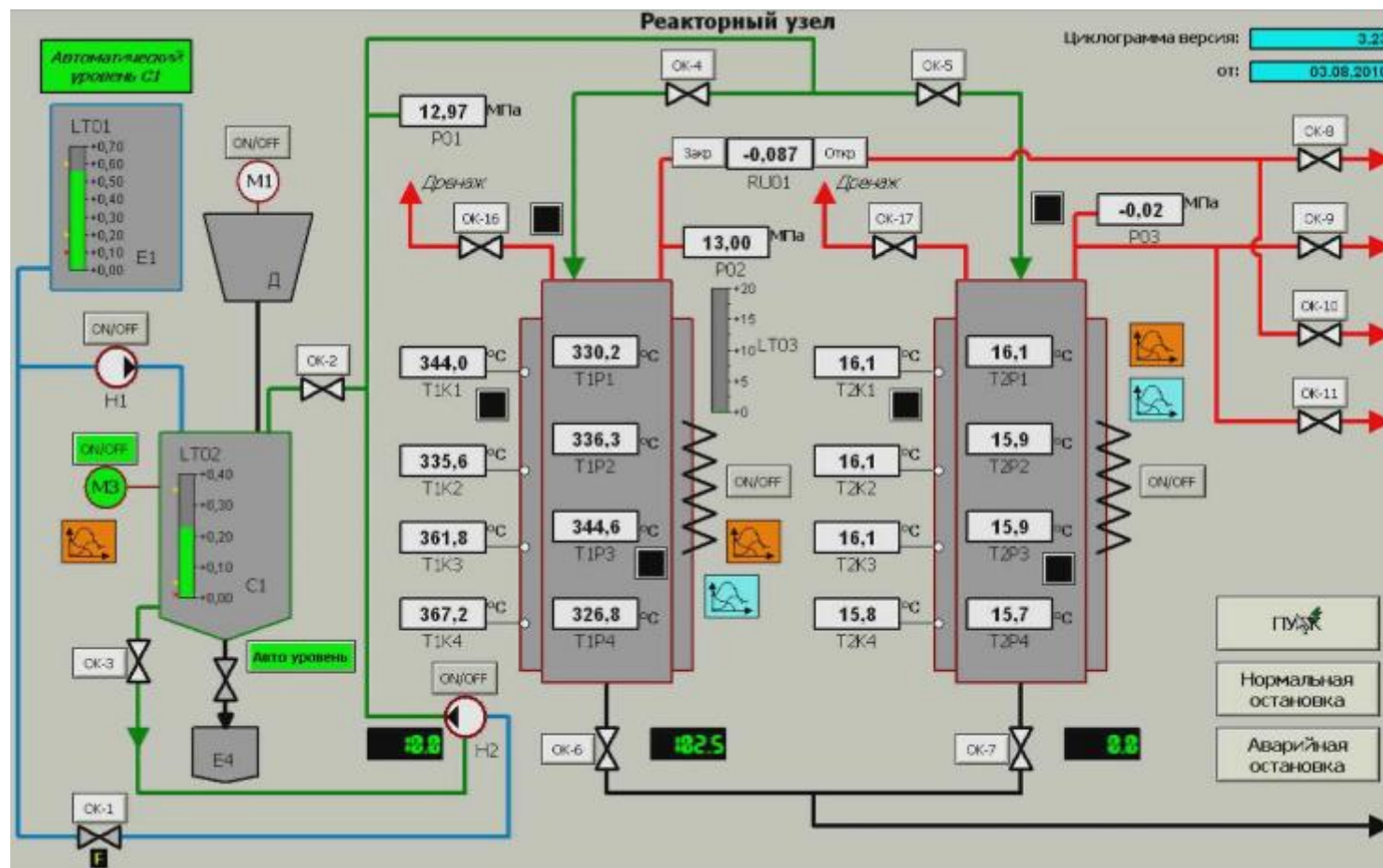
Испытания КЭУ-10

Предпусковые операции

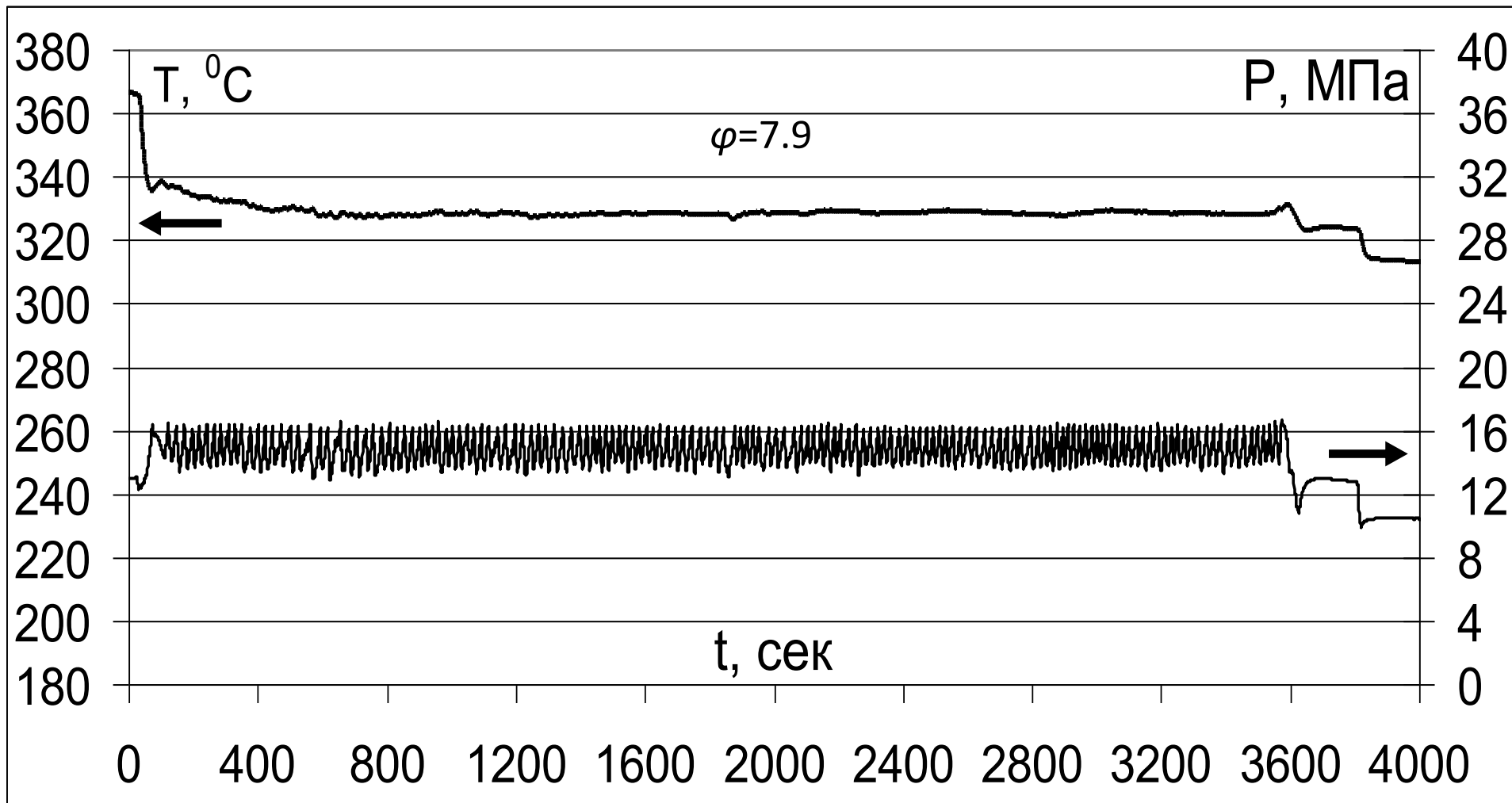
Рабочий режим

Приведение установки в
исходное состояние

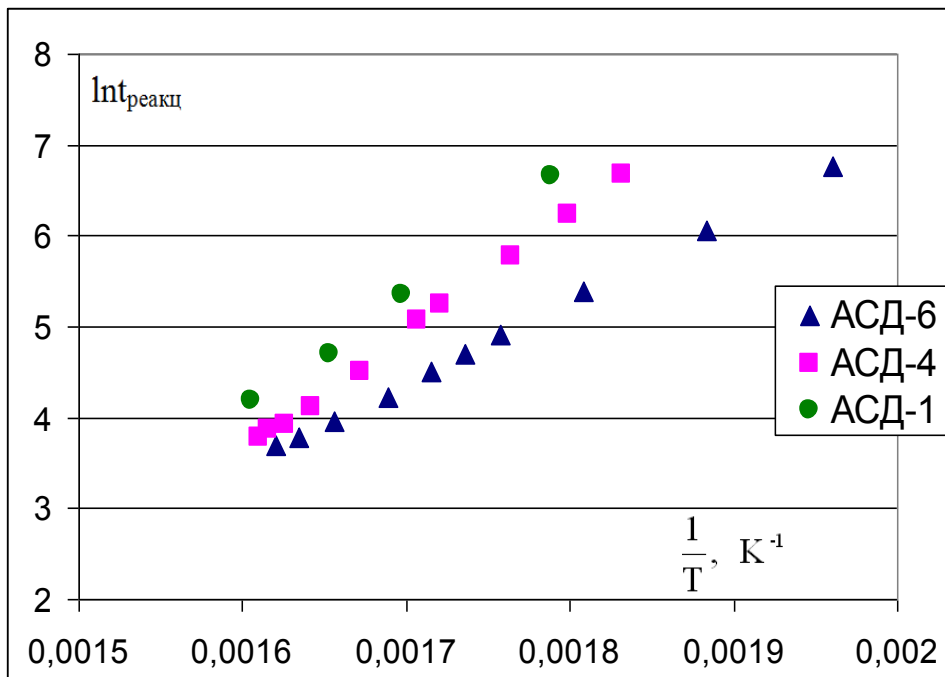
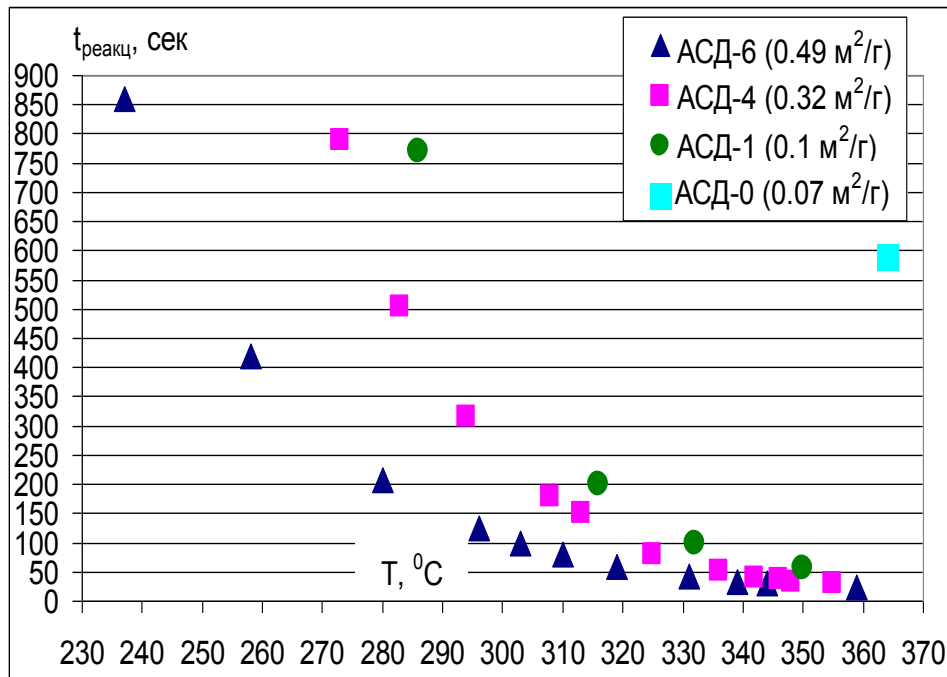
Алгоритм работы



Температура и давление в реакторе в ходе «часового» испытания КЭУ-10



Зависимость времени реакции от температуры



$$\alpha(t) = \text{const}_1 + \text{const}_2 \times \ln t$$

$$W = \frac{d\alpha}{dt} \sim K = K_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$



$$\ln t = \text{const} + \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$t_{\text{реакц}} = C_1 \times \exp\left(\frac{C_2}{T}\right)$$

Порошок алюминия	E_a кДж/моль
АСД-6 ($d_{cp}=4.1$ мкм)	77
АСД-4 ($d_{cp}=7.2$ мкм)	107
АСД-1 ($d_{cp}=22.5$ мкм)	120 ⁹

Работа КЭУ-10

СПРЭЭ



РБ



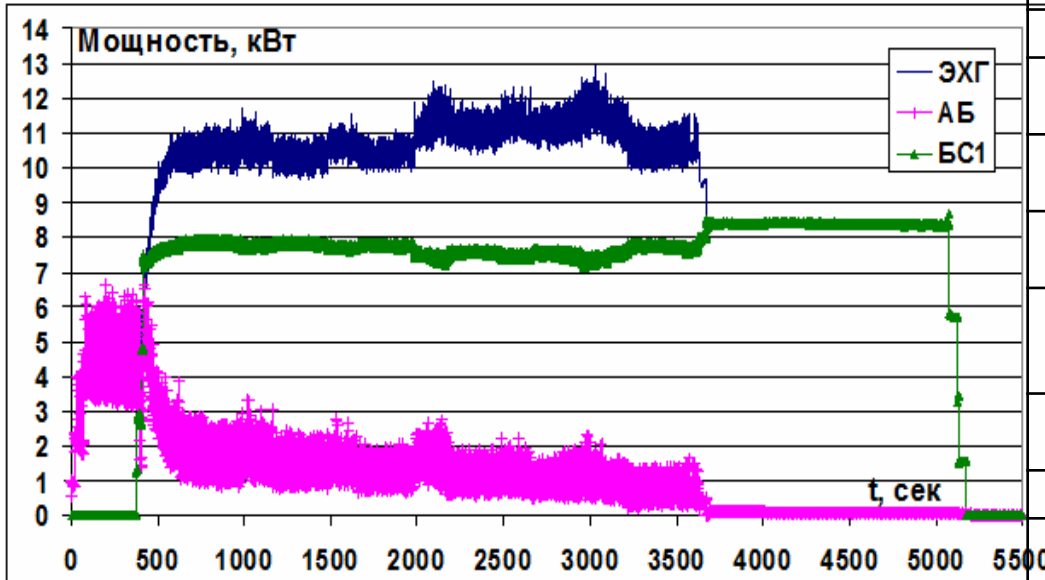
ЭХГ



ВР



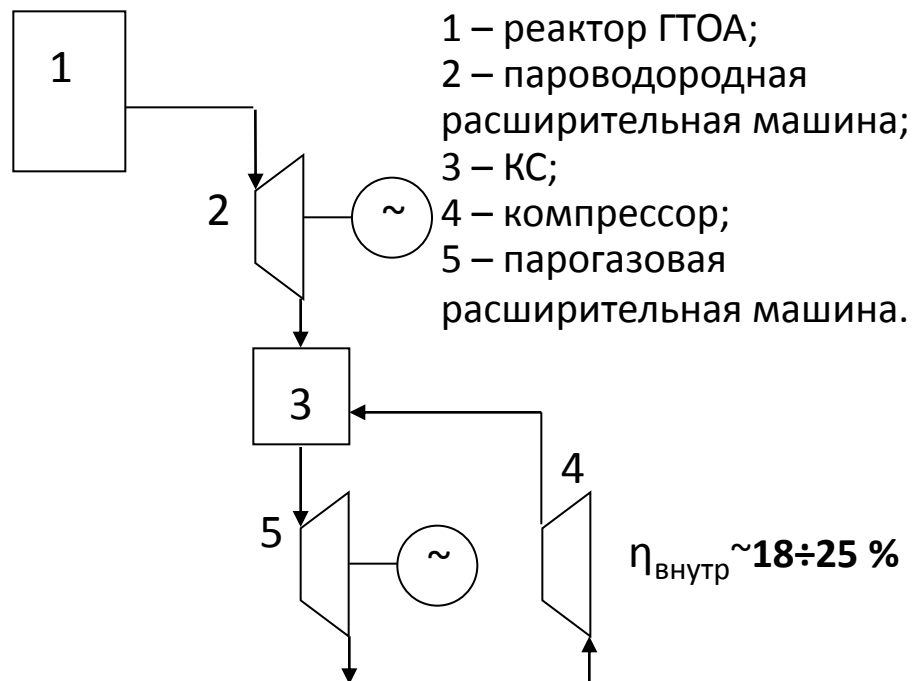
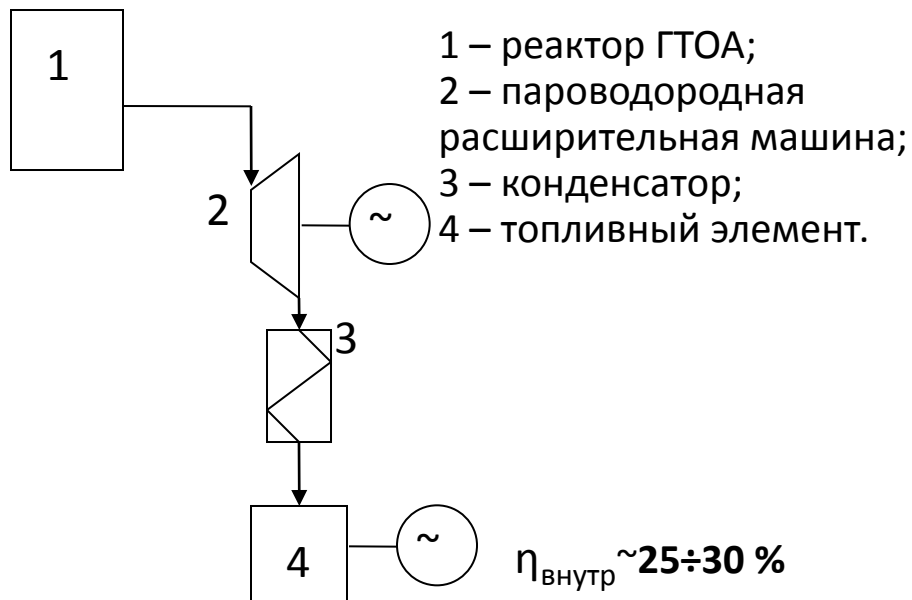
КУ



Параметр	Единица измерения	Значение
Среднее давление	МПа	15
Массовое отношение вода/алюминий в реакторе	-	8
Средняя температура	°С	324
Расход алюминия (всего)	кг	9.6
Полезный расход алюминия (загрузка в реактор)	кг	9.34
Производство гидроксида алюминия	кг	19
Потребление водорода в ЭХГ	нм³	10
Потребление электрической энергии на стадии предпусковых операций	кВтч	2.7
Разряд АБ	кВтч	1.5
Выработка электрической энергии в ЭХГ	кВтч	13.6
Потребление электрической энергии БС1	кВтч	10.5
Потребление собственных нужд КЭУ-10	кВтч	4.6
Выработка низкопотенциального (50 °С) тепла в ЭХГ	кВтч	21.6
Выработка тепловой энергии в РБ	кВтч	25
Электрический КПД	%	12
Коэффициент использования топлива (алюминия)	%	72

Схемы перспективных энергетических установок

В расчетах использовались база данных ИВТАН ТЕРМО и МСУ-1997

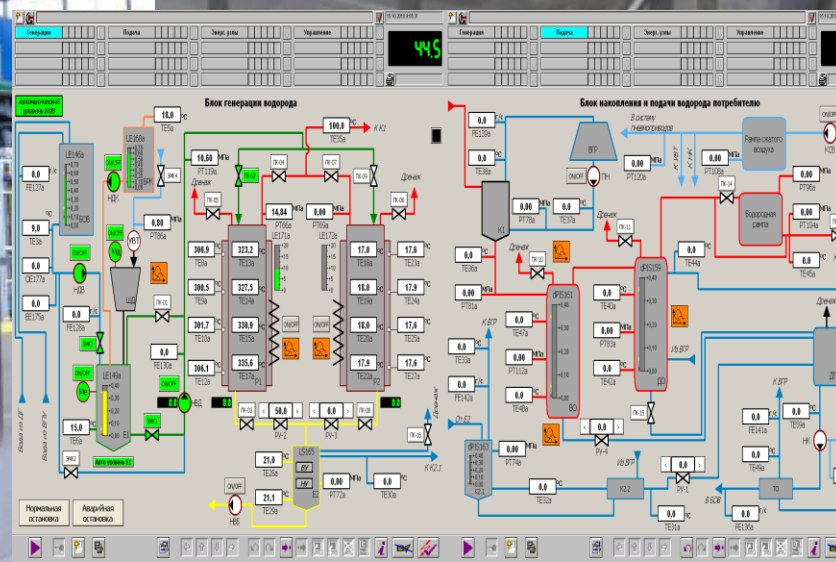


Схемы:	$\eta_{\text{внутр}}, \%$
с регенерацией тепла	29-34
бинарные	36-41
с производством водорода в качестве товарного продукта	-

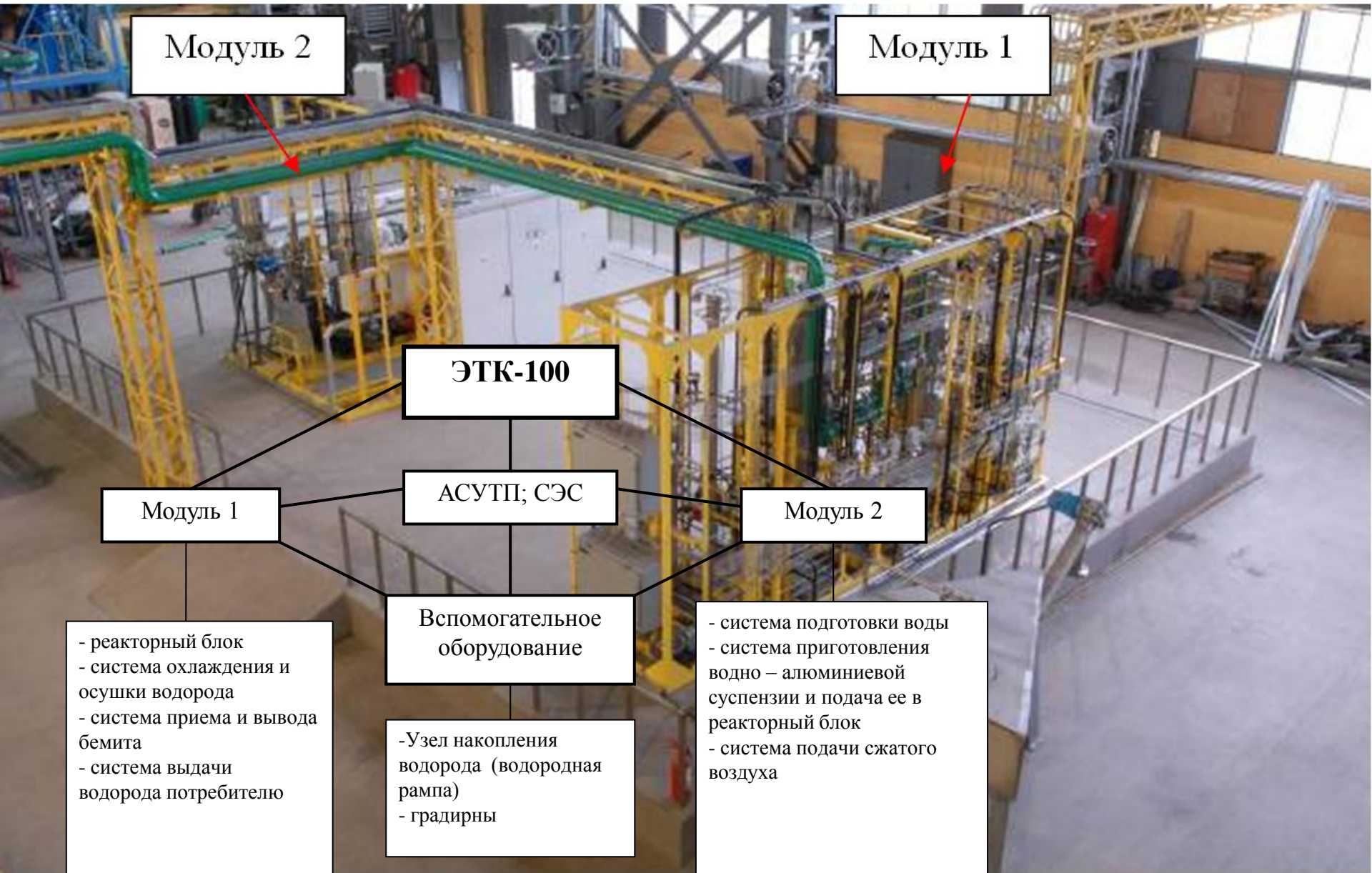


Энерго- технологический комплекс

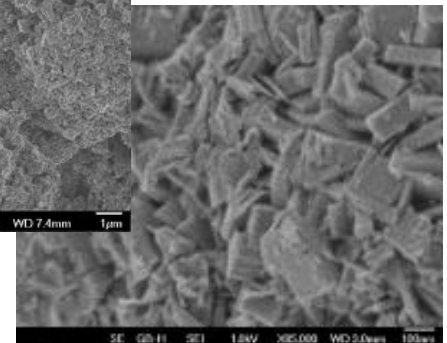
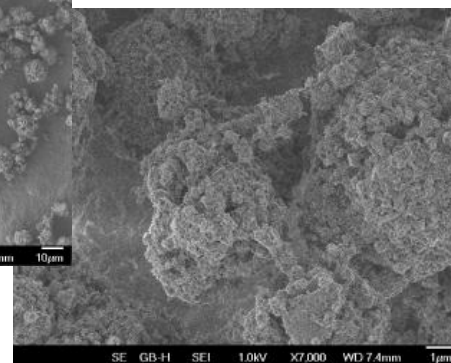
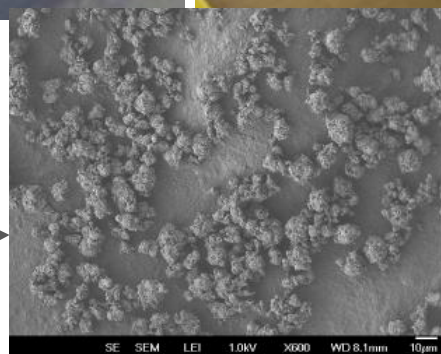
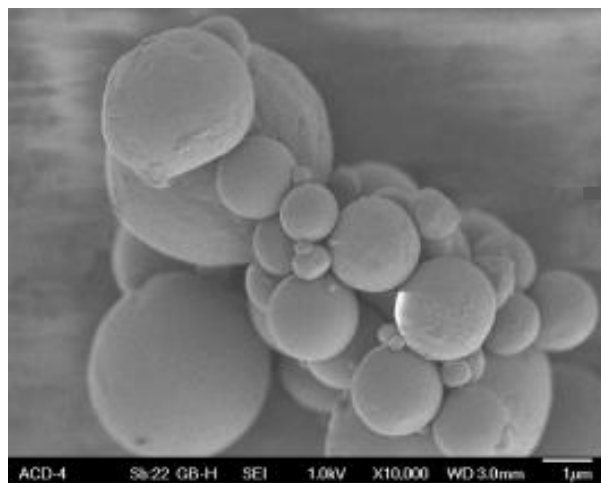
ЭТК-100



Состав ЭТК_100



Перспективное направление – применение установок на основе ГТОА для производства оксидов алюминия разного назначения

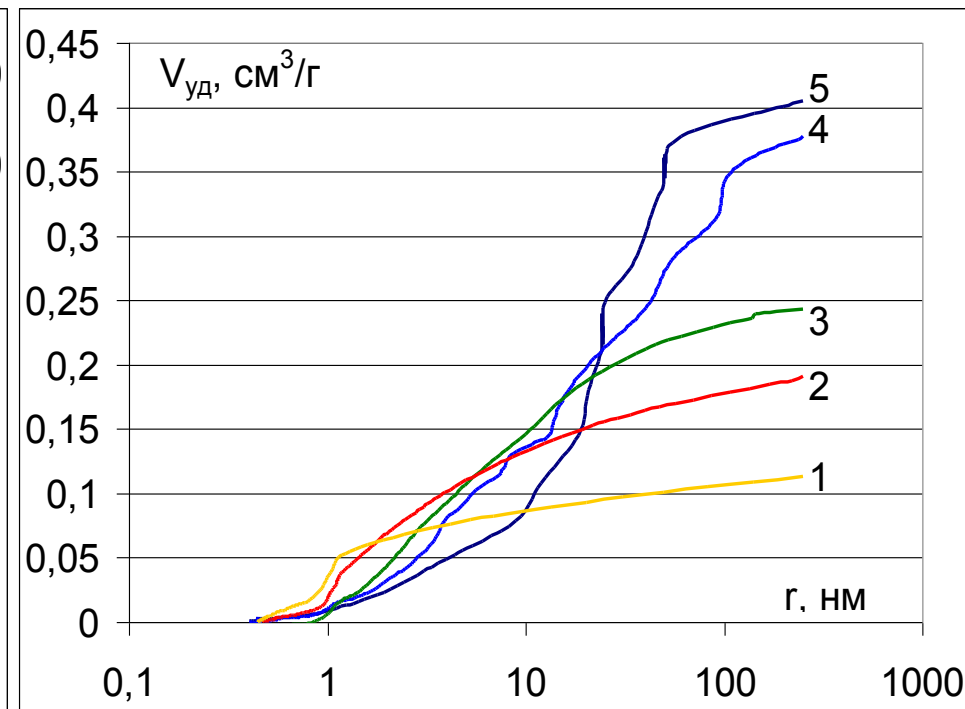
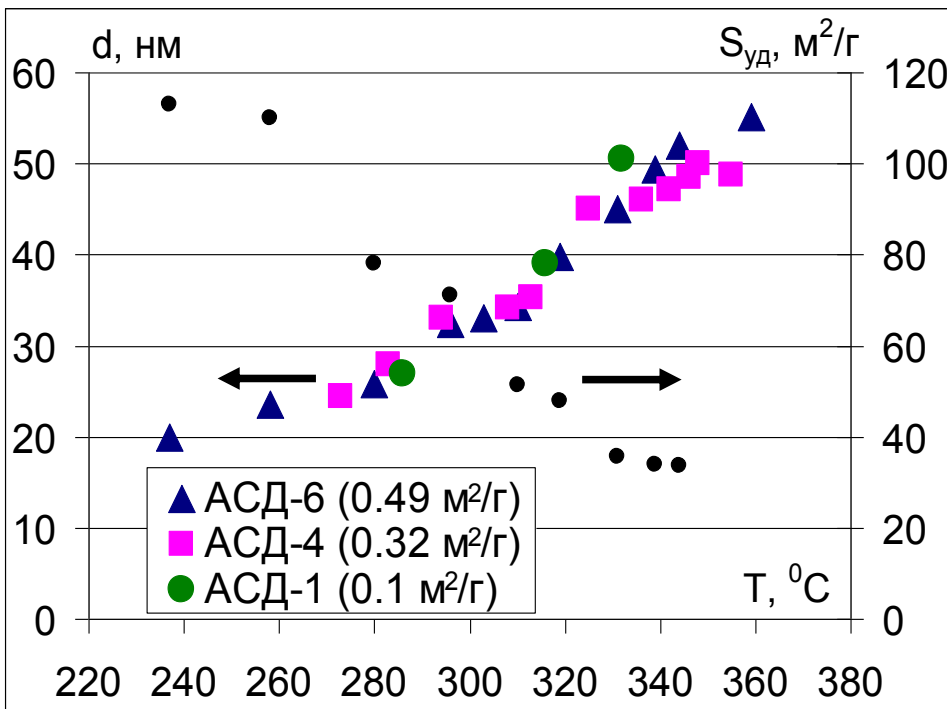




Фазовый состав: продуктом ГТОА в области температур 230-370 °С является оксигидроксид алюминия – бемит (AlOОН)

Средний размер кристаллов d и удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ бемита в зависимости от температуры его синтеза 1 – 237; 2 – 280; 3 – 303; 4 – 319; 5 – 359

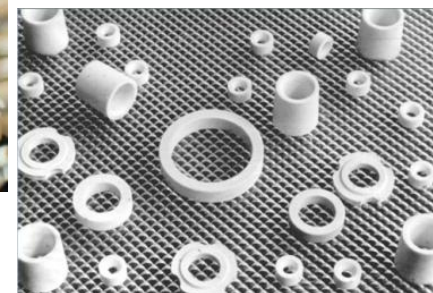
Распределение пор по размерам в зависимости от температуры (°С): 1 – 237; 2 – 280; 3 – 303; 4 – 319; 5 – 359



Продукты ГТОА – как прекурсор керамических и керамометаллических материалов

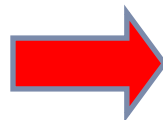


Неэнергетическое приложение ГТОА – производство чистого компримированного водорода и оксидов алюминия для различных технологических применений.



Свойства

- высокая механическая прочность,
- твердость,
- износостойкость,
- огнеупорность,
- теплопроводность,
- химическая инертность.



Применение

- керамические изделия
- катализаторы,
- адсорбенты,
- защитные покрытия, огнеупоры,
- микроэлектроника
- производство лейкосапфира и др.





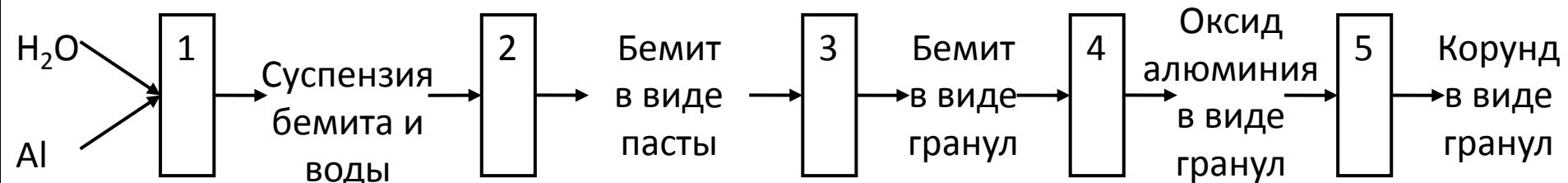
на входе:

порошок алюминия (типа АСД)
технической чистоты (99.8 %)



на выходе:

порошок/гранулы корунда (α - Al_2O_3)
высокой чистоты (99.99 % и
выше)



1 – гидротермальное окисление алюминия (получение бемита - AlOOH);

2 – отделение бемита от воды;

3 – гранулирование бемита;

4 – удаление кристаллизационной воды из бемита в муфельных печах (получение α -оксида алюминия);

5 – (вакуумно)термическая обработка оксида алюминия в печи по специальному режиму.

Получение высокочистого оксида для выращивания монокристаллов лейкосапфира



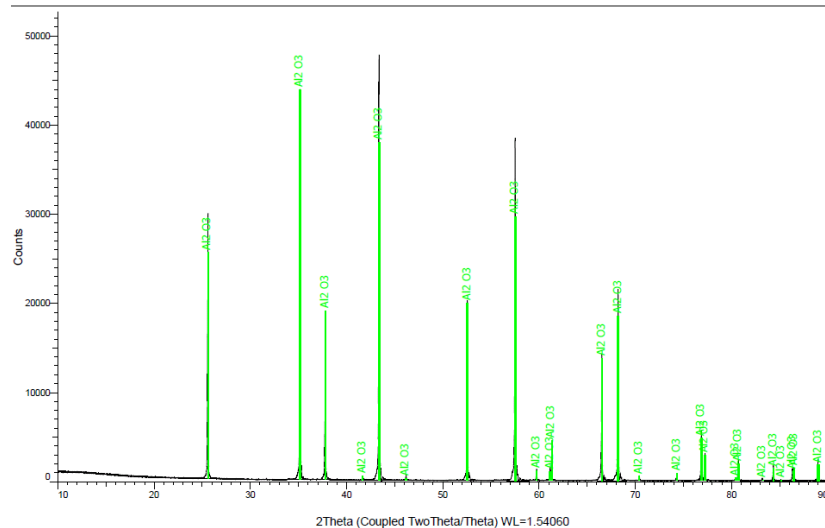
Достигнут результат по суммарному количеству примесей в образце на уровне 26 ppm.

Результат химического анализа полученного в ОИВТ РАН образца корунда высокой чистоты

	Результат тестирования, ppm		Требования к чистоте корунда в ОАО «Монокристалл», ppm
	собственный	в ОАО «Монокристалл»	
Si	-	6	10
K	<0.6	8.5	10
Na	<0.8	2.7	10
Fe	5.1	4	5
Ni	1.1	1.4	5
Cr	3.8	8.5	5
Ca	2.4	<1	5
Mg	1.2	4.5	5
Ti	8.5	15	5
Cu	<0.3	<1.0	5
Zn	<0.1	<1.0	5
Zr	<0.9	1.0	5
Y	<0.04	<1.0	5
Mn	<0.1	<1.0	5
Ga	<0.5	-	-
Li	<0.06	-	0.5
B	<0.3	-	0.1
Co	<0.1	-	0.1

Результат рентгенофазового анализа полученного в ОИВТ РАН корунда высокой чистоты

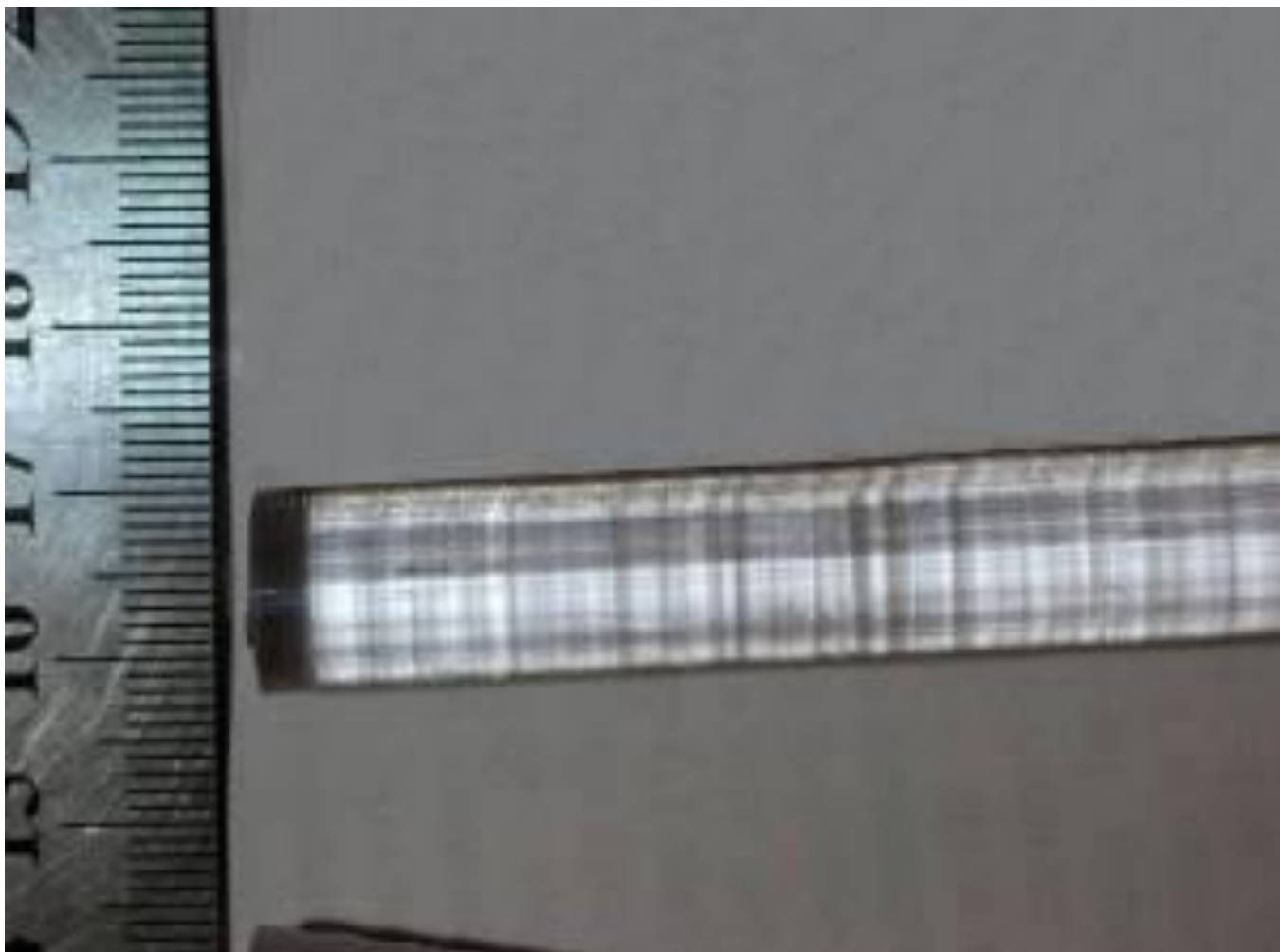
a-Al₂O₃_8.brml (Coupled TwoTheta/Theta)



100 % корунд (α -Al₂O₃)

В результате тестирования корунда было установлено, что его химическая чистота составляет 99.997 %. Полученный в ОИВТ образец корунда высокой чистоты в количестве 100 г прошел тестирование в ОАО «Монокристалл» (г. Ставрополь).

Монокристалл, выращенный из ВЧ оксида алюминия





Расчетная себестоимость корунда

установка производительностью 20 кг в час

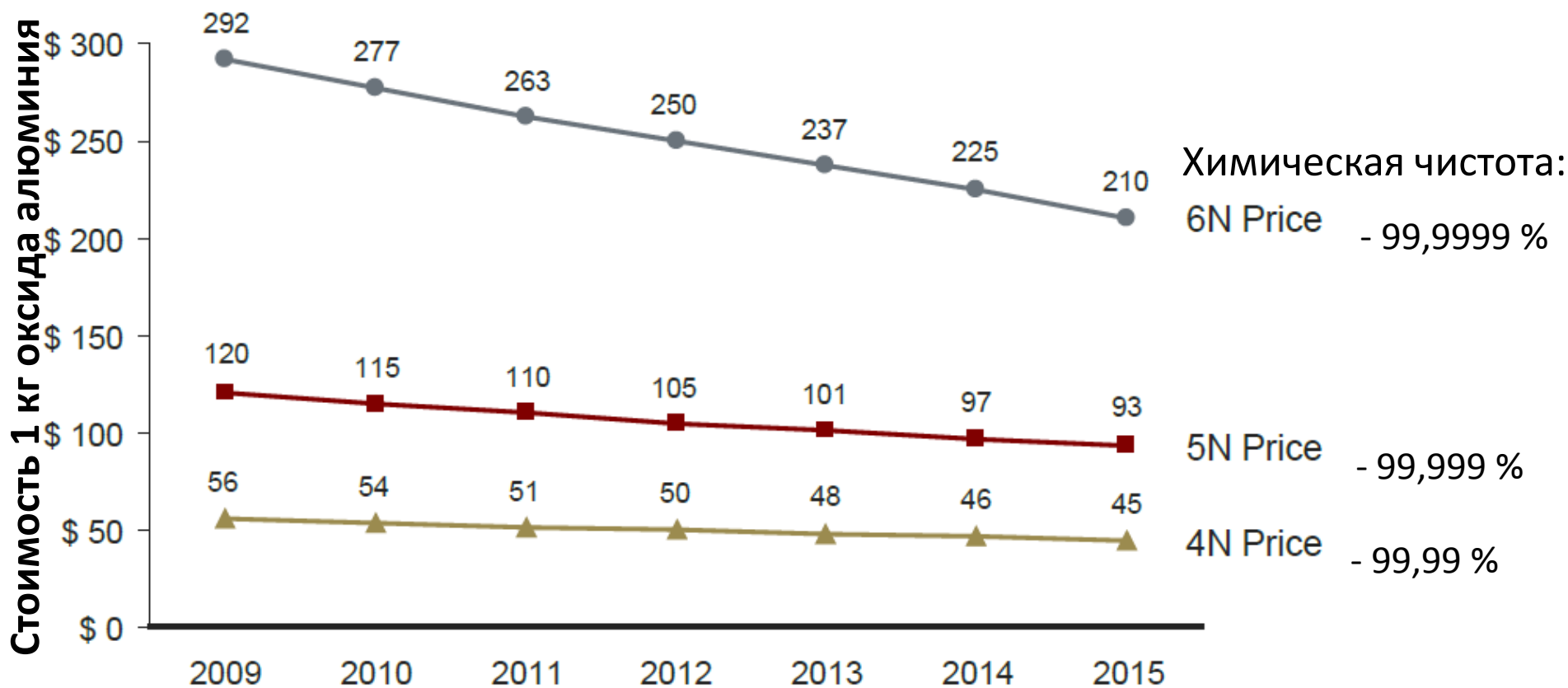
Статья затрат	Годовые затраты, USD/год	Удельные затраты, USD/кг
Производственные затраты		
Порошок алюминия	139 776	2,4
Электроэнергия на технологические нужды	99 456	1,7
Заработная плата производственного персонала	120 000	2,0
Начисления на заработную плату	36 240	0,6
Амортизация	157 143	2,6
ИТОГО:	552 615	9,3

Рыночная стоимость корунда высокой чистоты (99.994-99.999 %) превышает 25\$/кг. Себестоимость корунда высокой чистоты по разрабатываемой технологии должна составить 5-10 \$/кг.

Рыночная стоимость оксида алюминия высокой чистоты



Стоимость α -оксида алюминия высокой чистоты зависит от его качества (степени чистоты). Стоимость α -оксида алюминия с чистотой 99,99 % превышает 40 \$/кг. Стоимость α -оксида алюминия с чистотой 99,999 % может достигать 100-200 \$/кг.



Источник:

2011-2015 Deep Research Report on Global and China High-Purity Alumina Industry

Области и объемы потребления оксида алюминия высокой чистоты



ВЧ оксид алюминия

является сырьем для производства:

- Лейкосапфиров;
- Специальных видов керамики;
- Подложек для светодиодов;
- Солнечных элементов;
- Интегральных микросхем;
- Катализаторов;
- Медицинских инструментов
- Лекарств и косметики.



Общий объем рынка высокочистого корунда оценивается в 15 тыс. тонн в год с перспективой роста до 30% в год.



- В настоящий момент завершен процесс регистрации международного (PCT) патента на изобретение. Завершается его получение в Южной Корее.
- Приступили к проведению Прикладной научно-исследовательской работы в рамках ФЦП ИР 2014-2020 с целью масштабирования технологии. В качестве индустриального партнера выступает РУСАЛ.
- Планируется создание научно-производственной компании, которая на базе проведенных исследований создаст опытно-промышленную установку и выполнит наработку нескольких тонн высокочистого оксида алюминия. Создание опытно-промышленной установки планируется совместно с РУСАЛ.

Анализ некоторых технико-экономических аспектов применения алюминия в энергетике



- ❑ Алюминий не может рассматриваться видом топлива. Использование алюминия в энергетических целях перспективно для целей накопления энергии в качестве промежуточного энергоносителя. Алюминий, в силу возможности его регенерации, можно рассматривать как возобновляемый энергоноситель.
- ❑ Развитие ВИЭ требует разработки схем доставки энергии из регионов, где ее производство с помощью ВИЭ является наиболее эффективным, в густонаселенные энергопотребляющие регионы. Перспективным решением является использование для этой цели алюминия.
- ❑ Высокая цена алюминия – главное препятствие на пути его применения – связана с особенностями формирования мировых рыночных цен и с объективно высокими затратами на электроэнергию, необходимую для его производства – свыше 25% от затрат на производство алюминия-сырца. Возможное решение – использование недозагруженных мощностей АЭС или ВИЭ.
- ❑ Основным путем снижения затрат является создание замкнутого топливного цикла: производство алюминия – получения энергии у потребителя – возврат оксида алюминия в производственный цикл. Необходимы новые технологии производства алюминия.

Анализ некоторых технико-экономических аспектов применения алюминия в энергетике



- ❑ Себестоимость алюминия-сырца около 1,6 \$/кг. Использование возвратного оксида алюминия снизит эту величину до 1 \$/кг. Диспергирование алюминия до порошков микронного уровня повышает его стоимость до 2 \$/кг. Если КПД установки, использующей порошок, будет равен 30-40 %, то топливная составляющая стоимости вырабатываемой электрической энергии с возвратом продуктов окисления – 0.6-0.8 \$/кВтч, с учетом полезной тепловой энергии – 0,3 \$/кВтч.
- ❑ Энергоустановки на основе алюминия могли бы уже сегодня использоваться в некоторых специализированных областях: в районах с высокой экологической напряженностью, например, в мегаполисах, в качестве аварийных и резервных установок, на объектах военной инфраструктуры, в составе морских электроэнергетических систем.
- ❑ Дополнительные возможности дает использование установок на основе алюминия в качестве энерготехнологических для выработки электроэнергии, водорода, а также оксидов алюминия с улучшенными физико-химическими свойствами

Спасибо!