

Моделирование начальных стадий процесса окисления активированного алюминия в воде

А. З. Жук, П. П. Иванов, А. В. Долженко, С. А. Кочанова, В. А. Семенова,
Е. И. Школьников и И. А. Липатова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 26 июля 2023 г.

Аннотация. Работа посвящена экспериментальному и расчетному исследованию начальной стадии реакции окисления активированного алюминия в воде. При изменении температуры воды в интервале 293–393 К длительность стадии индукции сокращается с 98 до 8 секунд. На этой стадии зависимость скорости реакции окисления алюминия от температуры воды удовлетворительно описывается простым соотношением типа формулы Аррениуса. Оценка энергии активации стадии индукции дает значение около 26 кДж/моль, что заметно ниже значений для неактивированных порошков алюминия. Активирование алюминия заметно снижает энергетические барьеры на индукционной (первой) и кинетической (последующей) стадиях реакции окисления. Сформулированы предположения об отличительных особенностях механизмов начальных стадий окисления порошков активированного и чистого алюминия. <https://doi.org/10.33849/2023109>

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические энергоносители являются многообещающей альтернативой ископаемому топливу в низкоуглеродной экономике будущего. Среди металлов-энергоносителей наиболее привлекательным является алюминий в виду его доступности и относительно низкой стоимости. Алюминий является распространенным элементом в земной коре, может производиться по безуглеродной технологии [1] и имеет множество потенциальных применений: в машиностроении, строительстве, а также в энергетике для производства водорода. Принципиальная простота устройств для генерации водорода методом окисления алюминия в воде позволяет создавать широкий спектр электрогенерирующих установок различной мощности на основе сочетания алюмоводных источников водорода и водородно-воздушных электрохимических генераторов.

К настоящему времени известно большое количество работ, посвященных экспериментальным исследованиям процесса окисления алюминия в воде. Довольно подробные обзоры таких исследований можно найти, например, в [2–8].

В работе [4] предложено разделять реакцию Al–вода на три стадии. Первая: начало реакции — индукционная стадия. Скорость этой фазы определяется временем преодоления водой тонкой оксидной пленки, защищающей поверхность алюминия от контакта с окружающей средой. Скорость второй, быстрой стадии определяется скоростью химической реакции окисления Al. Предполагается, что на этом этапе вода проникает к поверхности металла практически беспрепятственно. На третьей стадии реакция затухает так как поверхность алюминия покрыта толстым слоем продуктов реакции — гидроксидами алюминия. Продукты реакции затрудняют и даже могут полностью заблокировать доступ воды к алюминию.

Авторы [6] предположили, что начальная стадия реакции окисления контролируется процессом разрушения пассивирующей Al оксидной пленки пузырьками выделяющегося водорода. На начальной стадии вода проникает к поверхности металла через пористый слой

пассивирующей пленки в незначительных количествах. При этом между поверхностью металла и пленкой происходит относительно медленное накопление водорода. Когда равновесное давление в пузырьках водорода превышает прочность пассивирующей пленки, последняя разрывается, индукционная стадия заканчивается, и реакция переходит в быструю кинетическую стадию.

Наиболее популярными среди моделей, описывающих реакцию окисления алюминия в воде, являются различные варианты так называемой “модели сжимающегося ядра” (shrinking core model — SCM) [7, 8]. Модели сжимающегося ядра строятся с учетом трехстадийного процесса окисления алюминия [4] и основываются на следующих предположениях. Рассматриваются порошки неактивированного алюминия. Частицы алюминия имеют сферическую форму и сохраняют ее на протяжении всего процесса окисления. Химическая реакция происходит на границе между алюминием и продуктами реакции. В процессе окисления температура в зоне реакции остается постоянной.

Авторы [7] предложили вариант SCM, в котором учитывались нелинейное изменение коэффициента диффузии и увеличение размера частицы за счет роста слоя продуктов реакции. Предполагалось, что скорость реакции контролировалась только диффузией. Хорошее согласование результатов моделирования с экспериментальными данными достигалось за счет использования большого количества подгоночных параметров.

Авторы [8], на основе собственных экспериментальных данных и модели сжимающегося ядра предложили детализированное описание кинетики окисления неактивированного Al в воде. Были проведены расчеты предэкспоненциальных множителей и энергий активации реакции Al с водой, уравнения диффузии воды в слое продукта, а также гидролиза пассивирующей пленки оксида алюминия. Учитывались эффекты увеличения размера частиц, образования и разрушения исходного пористого слоя оксида алюминия. Предложенная версия SCM позволила вполне удовлетворительно описать полученные авторами экспериментальные данные об окислении алюминиевого порошка в воде при температурах 65–85 °С. Были оценены энергии активации

процессов для всех стадий реакции. Энергия активации этого процесса имеет весьма значительную величину — около 136 кДж/моль³.

Модель сжимающегося ядра хорошо описывает вторую и третью стадии реакции окисления алюминия в воде. Значительно меньшее внимание уделялось изучению более узкой, но не менее важной для прикладных задач проблеме — исследованию механизмов окисления Al в начале реакции, на стадии индукции. Следует подчеркнуть, что именно на этой стадии наиболее ярко проявляется различие в поведении активированного и неактивированного металла. Вероятно, такая ситуация сложилась из-за того, что измерение скорости реакции на начальной стадии обычно требует весьма значительной продолжительности эксперимента и наличия специализированного, весьма чувствительного измерительного оборудования, особенно в опытах при низких и умеренных температурах.

Для описания первой стадии реакции в модели сжимающегося ядра предполагается, что при поступлении воды в реакционный объем происходит гидратация пассивирующей пленки Al₂O₃, покрывающей поверхность алюминиевых частиц: Al₂O₃ + H₂O = 2Al(OH)₃ [4, 6–8]. Иными словами, предполагается, что на стадии индукции выделения водорода происходить не должно, поскольку контакт алюминия с водой отсутствует — пленка оксида еще не “промокла”. Подчеркнем, что это предположение согласуется с экспериментальными данными отнюдь не всегда.

Для описания процесса окисления активированного алюминия предложены два возможных механизма начала реакции. Первый механизм связан с эффектом Ребиндера [9, 10]. Активация алюминия обеспечивается при его обработке металлами, способными проникать в межкристаллическое пространство алюминия, превращая последний в сыпучий материал, вследствие чего обеспечивается доступ воды к неокисленной поверхности.

Другой механизм окисления алюминия предполагает образование микрогальванических коррозионных пар, в которых анодом является алюминий, а катодом — частицы активирующих металлов [11, 12]. Благодаря наличию коррозионных пар процесс окисления должен начинаться сразу после контакта микрогальванической пары с электролитом — водой.

Следует подчеркнуть, что доступная к настоящему времени литературная информация о механизмах начальной стадии окисления активированных порошков алюминия носит качественный характер.

Ранее, в работах [13, 14], нами был представлен демонстрационный образец автоматизированного генератора водорода. Водород выделялся в ходе реакции взаимодействия активированного алюминия и воды. Было замечено, что вопреки предположению, высказанному в [4–8], выделение водорода наблюдалось сразу после подачи воды в реактор — рисунок 1. Прямоугольником на рисунке 1 выделена область первого впрыска воды и соответствующего подъема давления в реакционном объеме — в капсуле, содержащей гидрогенирующую композицию.

Целью данной работы являлось экспериментальное и расчетное исследование начальных стадий реакции

окисления активированного алюминия в воде, в том числе определение зависимости скорости этих процессов от температуры подаваемой в капсулу воды.

Исследовалась кинетика реакции Al–вода с момента контакта частицы Al с водой до начала перехода реакции в стадию затухания, контролируемую диффузией воды через слой продуктов окисления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Конструкция экспериментальной установки (автоматизированного генератора водорода) и методика обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [13, 14].

Гидрогенирующая композиция (ГК) производилась методом механохимической активации алюминиевого порошка марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) чистотой 99%. Основные примеси: 0.35 Fe, 0.4 Si, 0.02 Cu масс.% (ООО “ПКФ-ЦВЕТ”). В качестве активирующих добавок использовались висмут и олово: 3.3 Bi, 1.4 Sn масс.% (обе добавки химически чистые, производства ОАО “Новосибирский оловянный комбинат”).

Для механохимической активации использовалась планетарная мельница САНД-1 (Ереванский механический завод) мощностью 2.2 кВт, скорость вращения — 300 об/мин. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 10 мм в массовом соотношении к алюминию 30:1. Смесь Bi (характерный размер частиц 2–3 мм) и Sn (характерный размер частиц 3–4 мм) перемешивали в блендере Microtron MB 550 (Kinematica AG) в течение 5 мин. Затем 50 г смеси активирующих добавок и алюминия помещали в стаканы объемом 1 л планетарной мельницы и перемалывали в течение 3.5 мин. Чтобы не допускать перегрева смеси свыше 80 °С, после каждого цикла измельчения стаканы помещали на 15 мин в воду со льдом для быстрого охлаждения. Данную процедуру повторяли 4 раза, т.е. суммарное время механической обработки композиции составляло 14 мин. После активации порошок просеивали через сито с размером ячейки 0.63 мм. Полученная гидрогенирующая композиция хранилась в герметичной таре.

В отличие от опытов, описанных в [13, 14], оксид кальция в гидрогенирующую композицию не добавлялся. Оказалось, что в условиях наших экспериментов эта добавка не влияет на скорость и полноту реакции окисления алюминия.

Перед опытом один грамм ГК засыпался в специальную капсулу. Капсула устанавливалась в механизм подачи капсул в автоматизированный генератор водорода (АГВ).

АГВ обеспечивает предварительный подогрев реакционной воды, рециркуляцию воды и рекуперацию выделяющейся теплоты реакции окисления алюминия, а также сепарацию пароводородной смеси. АГВ снабжен механизмом подачи и извлечения капсул, а также автоматизированной системой управления и контроля. Параметры работы генератора водорода записываются на внешнем носителе. Принципиальная схема АГВ показана на рисунке 2.

В данных опытах (рисунок 3) в капсулу засыпался один грамм гидрогенирующей композиции. На рисунке 3 показаны результаты регистрации давления в реакторе в начале реакции окисления алюминия в воде

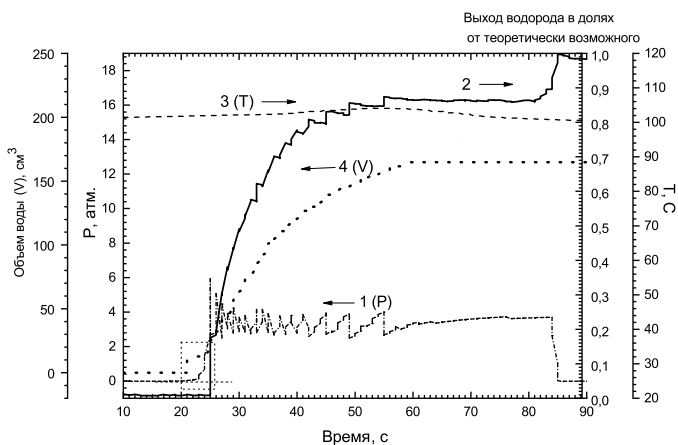


Рисунок 1. Характерная картина изменения параметров генератора водорода в экспериментах [13, 14]. Масса гидрогенирующей композиции в этом опыте 6 г. 1 — избыточное давление в реакторе; 2 — выход водорода в долях от теоретически возможного; 3 — температура подаваемой в реактор воды; 4 — объем подаваемой в реактор воды. Прямоугольником выделена область первого впрыска воды и соответствующего подъема давления в реакторе. Выход водорода (кривая 2) рассчитывался по температуре и давлению в ресивере известного объема.

(кривая 1). Также показаны зависимости от времени объема подаваемой в капсулу воды и ее температуры (кривые 2, 3). Первому впрыску воды соответствует небольшой скачок давления — показан на рисунках вертикальной пунктирной линией.

Программа управления генератором водорода настраивалась следующим образом. После впрыска в капсулу первой порции воды (~ 9 см³) подача воды прекращалась до тех пор, пока давление в капсуле и в водородной магистрали не достигало заранее установленного значения ~ 1 атм (сигнал датчика 10 на рисунке 2) (везде далее это избыточное давление в атм). После этого вода начинала подаваться в капсулу равномерно — по 6.5 мл через двухсекундные интервалы времени — кривая 2 на рисунке 3. После того, как в водородной магистрали достигалось давление 4 атм, открывался клапан 11, рисунок 2. При снижении давления ниже 4 атм клапан 11 закрывался. Таким образом, давление в водородной магистрали и капсуле поддерживалось на уровне около 4 атм — правая, осциллирующая часть кривой 1 на рисунке 3.

Из записей, представленных на рисунке 3, следует, что рост давления в капсуле начинается одновременно с подачей воды. Ступенька на кривых давления является следствием сжатия находящегося в капсуле воздуха вследствие ее заполнения водой.

Кривую давления (рисунок 3) можно разделить на два участка. Для первого участка характерен относительно медленный рост давления. При этом производная зависимости давления от времени плавно растет. Затем начинается быстрый рост давления в капсуле — крутой участок на кривой 1, рисунок 3. На этом участке производная давления от времени практически не меняется. В конце этого участка начинается сброс пароводородной смеси в ресивер. При этом регулярная подача

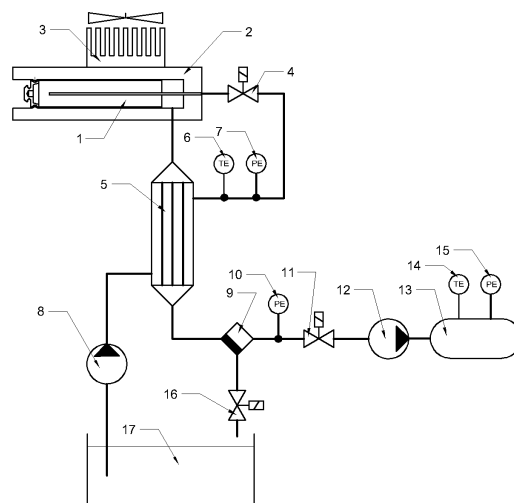


Рисунок 2. Принципиальная схема АГВ: 1 — капсула, 2 — реактор, 3 — радиатор с вентилятором, 4 — клапан впуска воды, 5 — теплообменник, 6, 7 — датчики температуры и давления воды, 8 — питательный насос высокого давления для воды, 9 — конденсатор-сепаратор, 10 — датчик давления водорода в водородной системе, 11 — клапан сброса, 12 — микрокомпрессор, 13 — ресивер, 14, 15 — датчики температуры и давления водорода в ресивере, 16 — поплавковый клапан сброса конденсата, 17 — емкость для воды (подпитывается из внешнего источника).

воды в капсулу продолжается. Типичная кривая роста давления в ресивере показана на рисунке 1 — кривая 2.

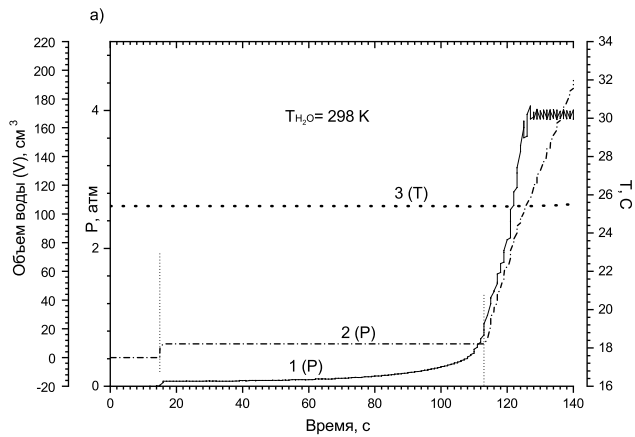
3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Характерная картина изменения параметров генератора водорода в экспериментах [13, 14] показана на рисунке 1. Соответствующая заполнению ресивера водородом кривая 2 начинается приблизительно на двадцать пятой секунде записи, с того момента, когда давление в капсуле (кривая 1) достигает предустановленного значения давления открытия клапана 11 — 4 атм.

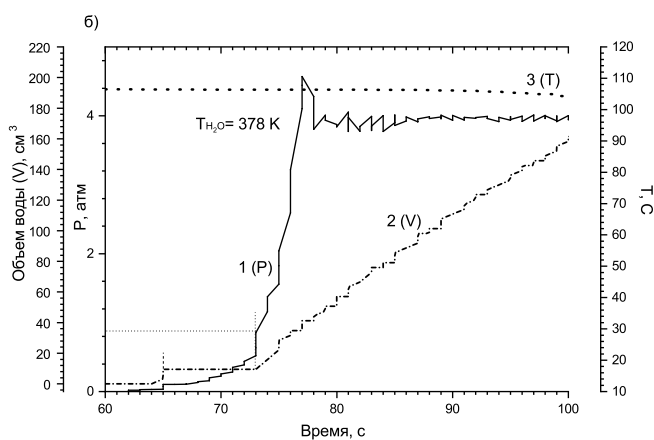
Квазистационарный процесс генерации водорода без учета начальной, индукционной стадии реакции (заполнение ресивера) при регулярной подаче воды в капсулу хорошо описывается с помощью математических моделей [7, 8]. Эти модели основаны на простых, хотя и довольно грубых предположениях: частицы алюминия имеют сферическую форму и сохраняют ее на протяжении всего процесса окисления. В процессе окисления температура во всем реакционном объеме остается постоянной. Во время индукционного периода водород не выделяется.

Модель [8] вполне удовлетворительно описывает результаты измерения скорости заполнения водородом ресивера в наших экспериментах [13, 14], несмотря на ряд факторов несоответствия идеальным условиям, принятым в этой модели, а именно:

- частицы порошка Al не сферические;
- используется не чистый алюминий, а алюминий с активирующими добавками (Bi, Sn), изменяющими кинетические характеристики процесса;



(a)



(b)

Рисунок 3. Характерная картина изменения параметров работы АГВ. Масса гидрогенирующей композиции в этом опыте 1 г. Давление в реакторе (1), объем подаваемой в капсулу воды (2) и ее температура (3). Вертикальными пунктирами линиями отмечены моменты впрыска первой порции воды в капсулу. (a) — температура воды 298 К и (b) — температура воды 378 К.

- реакция проводится не при атмосферном давлении, а при избыточном давлении 4 атм (0.5065 МПа);
- в наших опытах соотношение масс H_2O/Al не 50, как в [8], а около 9 в начале реакции.

Затем вода постоянно подается в капсулу с постоянной скоростью. При этом часть воды расходуется в реакции окисления, а часть уходит из капсулы вместе с водородом.

Постоянная, ранее подобранная экспериментально, скорость подачи воды необходима для поддержания постоянной скорости выделения водорода. При большом избытке воды температура в зоне реакции быстро падает, и скорость выделения водорода уменьшается.

При недостатке воды зона вблизи поверхности частицы Al перегревается, окружающий частицу слой продуктов реакции высыхает, уплотняется, и вода перестает поступать к поверхности алюминия. В этом случае реакция останавливается.

При выбранной скорости подачи воды обеспечивается квазистационарный процесс окисления алюминия

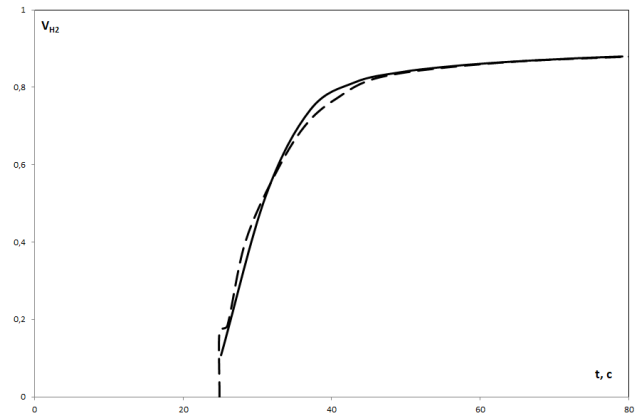


Рисунок 4. Экспериментальная кривая выхода водорода в долях от теоретически возможного (прерывистая линия) и результат расчета по модели [8] — сплошная линия.

и поглощение водой тепла реакции за счет испарения. При такой постановке эксперимента, согласно термодинамике реакции, давлению 0.5065 МПа соответствует равновесная температура ~ 420 К.

На рисунке 4 прерывистой линией показана экспериментальная зависимость полноты реакции (выход водорода в долях от теоретически возможного) от времени $V_{H_2} = f(t)$ (кривая 2 на рисунке 1). Формальная аппроксимация этой кривой с помощью математической модели из [8] позволяет провести довольно близкую к экспериментальной зависимости сплошную кривую при температуре 418.5 К при следующих параметрах модели:

- энергия активации для константы скорости реакции $E_2 = 13.51$ кДж/моль;
- энергия активации для коэффициента диффузии $E_3 = 150.234$ кДж/моль;
- параметр массообмена $B_d = 7.54 \times 10^{-8}$ м/с;
- параметр массообмена $C_d = 1.34 \times 10^{-7}$ м/с.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Недостатком моделей [7, 8] является представление начального этапа в виде индукционного периода, когда “ничего не происходит”. Поэтому такие модели можно применить только к кривой роста давления в ресивере (кривая 2 на рисунке 1). Это видно даже в масштабе рисунка 1, где давление в капсуле (кривая 1 на рисунке 1) начинает расти одновременно с поступлением первой порции воды.

Более подробно начало процесса иллюстрируется рисунком 3. Давление в реакторе начинает расти с момента подачи первой порции воды. Первая стадия реакции (индукционный период) заканчивается, когда давление достигает предустановленного значения (~ 1 атм) и начинается регулярная подача воды. Границе между первой и второй стадиями реакции соответствует второй впрыск и начало серии регулярных впрысков (вертикальные штриховые линии на рисунке 3).

На первой стадии при постоянном объеме впрыснутой воды происходит экспоненциальный рост давления, который можно попытаться описать с помощью уравне-

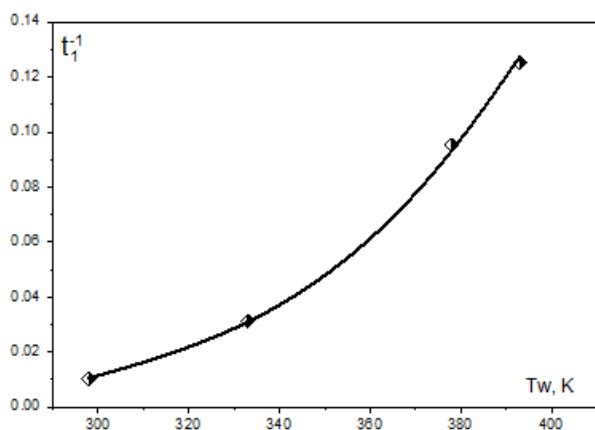


Рисунок 5. Сравнение результатов расчета по формуле (3) (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (ромбики).

ния — аналога известного уравнения для автокаталитических реакций, иногда применяемого и для описания топохимических реакций. При этом в начале реакции, при малых значениях α , множителем $(1 - \alpha)$ можно пренебречь:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1 - \alpha) \rightarrow \frac{dp}{dt} = kP \quad (1)$$

Тогда обратная величина длительности первого этапа реакции — t_1^{-1} , характеризует скорость реакции:

$$t_1^{-1} = \frac{1}{\Delta t} = k \frac{P}{\Delta P} \quad (2)$$

Экспериментальные значения t_1 и t_1^{-1} для четырех температур подаваемой воды приведены в таблице 1. Зависимость t_1^{-1} от температуры воды хорошо описывается уравнением типа формулы Аррениуса:

$$t_1^{-1} = \exp\left(-\frac{Q}{RT_w}\right) \quad (3)$$

Параметры формулы (3) по данным для четырех температур идентифицируются как $C = 328 \text{ с}^{-1}$, $Q = 26 \text{ кДж/моль}$. На рисунке 5 показано соответствие результатов расчета по формуле (3) экспериментальным значениям.

Кривые давления на второй стадии реакции для рассмотренных выше четырех значений температуры воды показаны на рисунке 6. Эти зависимости представляют собой наклонные линии с небольшой переменной кривизной — производная сначала падает, потом начинает расти. Падение интенсивности роста в начале этапа связано, по-видимому, с охлаждением зоны реакции при поступлении новой порции воды. Но оно невелико, и в первом приближении эти кривые можно характеризовать их средними производными, которые пропорциональны величинам, обратным продолжительности второго этапа t_2^{-1} (таблица 1). Чем выше температура подачи воды T , тем больше величина t_2^{-1} , пропорциональная средней производной кривой давления — средней скорости реакции.

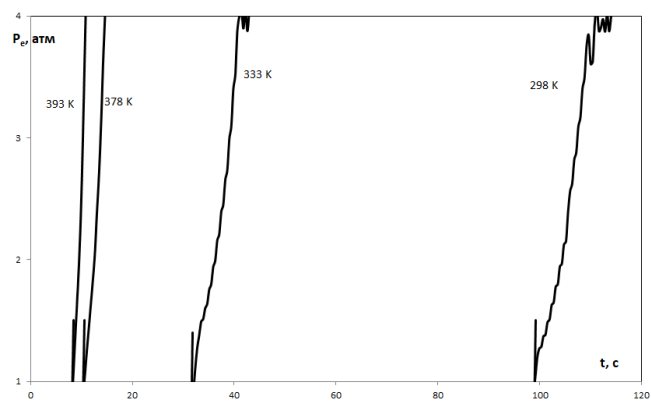


Рисунок 6. Кривые давления на второй стадии для рассмотренных выше четырех экспериментов с различными значениями температуры подачи воды.

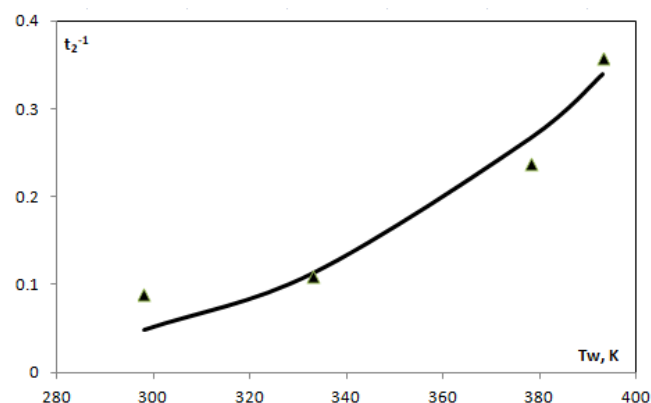


Рисунок 7. Сравнение результатов расчета по формуле (4) (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (маркеры).

Формула, аппроксимирующая зависимость $t_2^{-1} = f(T_w)$, имеет вид:

$$t_2^{-1} = 140 \exp\left(-\frac{19700}{RT}\right) \quad (4)$$

На рисунке 7 маркерами показаны экспериментальные значения t_2^{-1} и сплошная линия тренда, соответствующая формуле (4).

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты представленных выше измерений и расчетов позволяют сделать некоторые заключения о различии механизмов начального периода окисления гидрогенирующей композиции и порошков чистого алюминия.

В неактивированном порошке алюминия реакция начинается при проникновении воды в трещины между слоями оксидной пленки, покрывающей поверхность частиц металла. Эти трещины могут образоваться, например, вследствие трения между частицами в процессе транспортировки порошка, т.е. при температуре окружающей среды. Они заполнены проницаемыми для воды продуктами низкотемпературного окисления алюминия — гидроксидами. Скорость поступления

Таблица 1. Экспериментальные значения продолжительности этапов реакции в зависимости от температуры.

T(K)	t_1	t_1^{-1}	t_2	t_2^{-1}
298	98	0.0102	11.25	0.08889
333	32	0.03125	9.15	0.10929
378	10.5	0.09524	4.21	0.23753
393	8	0.125	2.8	0.35714

воды через слой гидроксида невелика, поэтому выделение водорода на первой стадии реакции зарегистрировать трудно. На этой стадии, в зоне контакта воды и Al формируются пузырьки водорода, которые постепенно растут и в какой-то момент начинают прорывать гидроксидные/оксидные пассивирующие пленки [15]. При этом участки металла освобождаются от пассивирующей пленки и начинают реагировать с водой. Площадь контакта алюминия с водой возрастает и выделение водорода становится заметным. Возрастают температуры вблизи областей контакта Al и воды. Вследствие этого реакция ускоряется. Начинается вторая, кинетическая стадия реакции окисления. Этой стадии соответствуют крутые участки кривой выделения водорода. Известно, что при температурах 200–300 °C реакция гидротермального окисления неактивированного алюминиевого порошка может протекать с большой скоростью [16–18].

Расчетные значения энергии активации первой стадии реакции неактивированного алюминия с водой лежат в диапазоне 30–90 кДж/моль [4–8, 15]. Наблюдаемые значения энергии активации зависят от размера частиц и существенно возрастают с увеличением их размеров. Эти значения энергии активации согласуются с оценками, полученными для энергии активации коррозии плоской поверхности алюминия — 46–53 кДж/моль [19].

В отличие от описанного выше процесса, первая стадия реакции активированного Al и воды начинается в местах контакта алюминия с частицами активатора. В местах контакта алюминия и активатора коррозия контролируется активностью микрогальванических пар Al-Bi/Sn [20]. Эта стадия реакции определяет время индукции — пологие участки на рисунке 3. Оценка энергии активации реакции окисления активированного Al дают значение около 26 кДж/моль. Это значение заметно ниже, чем оценки, полученные для не активированного алюминия. Пониженная энергия активации обеспечивает быстрый запуск реакции окисления даже при комнатных температурах — рисунок 3(a).

Далее, в областях контакта Al-Bi/Sn температура быстро повышается, а сами области повышенной температуры расширяются. За счет более высокой температуры в реакцию включаются частицы алюминия, не имеющие прямого контакта с активатором. Второй стадии реакции соответствуют крутые участки кривых выделения водорода.

Следует отметить, что оценки энергии активации реакции окисления алюминия в порошковых, пористых образцах носят принципиально приближенный характер, т.к. существенно зависят от распределения темпе-

ратуры в объеме реагирующей смеси. Эта температура может заметно отличаться и от измеряемой в опытах начальной температуры подаваемой воды и от усредненной по объему температуры реагирующей смеси.

Известно, что основной фазой продуктов реакции гидротермального окисления алюминия (ГТОА) до температур 350–400 °C является бемит [5–8, 17, 18]. Кроме основной фазы, в продуктах реакции могут присутствовать следы других гидроксидов алюминия и высокотемпературные фазы продуктов окисления — оксиды алюминия. Например, в наших опытах [13] в продуктах ГТОА были обнаружены следовые количества α -Al₂O₃ и Al(OH)₃. Наличие этих фаз позволяет предположить, что в некоторых областях ГК реакция шла при температурах ниже 100 °C (образовывался Al(OH)₃) и выше 400 °C (образовывался оксид алюминия).

Разница в оценках энергии активации второго этапа реакции в нашей работе и в работах [4–8, 15] вероятно связана с различием между измеряемой в эксперименте температурой и реальным, сложным температурным полем внутри реагирующих смесей алюминия и воды. Кроме того, следует отметить, что активирующая добавка продолжает выполнять свою функцию на всех стадиях процесса окисления, обеспечивая повышенную активность ГК, что выражается в понижении энергии активации и на второй стадии реакции окисления.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментального и расчетного исследования начальных стадий реакции окисления активированного алюминия в воде. Показано, что выделение водорода начинается сразу после подачи воды в реакционный объем. Начальный этап реакции состоит из двух стадий. На первой стадии, сразу после подачи воды в реакционный объем, наблюдается относительно медленный рост давления. При этом производная зависимости давления от времени плавно увеличивается. Для второй стадии характерно быстрое повышение давления. На этом участке производная давления от времени практически не меняется.

Скорость реакции окисления существенно зависит от температуры подаваемой воды. При увеличении температуры воды с 298 до 393 К, длительность первой стадии сокращается примерно в 10 раз.

Результаты экспериментов удовлетворительно описываются уравнением типа Аррениуса, что позволяет оценить энергию активации процесса окисления. Как и следовало ожидать, активирование алюминия заметно снижает энергетические барьеры на индукционной и кинетической стадиях окисления алюминия в воде.

Сформулированы предположения об отличительных особенностях механизмов начальных стадий окисления гидрогенирующей композиции и порошков чистого алюминия.

Активированные небольшими добавками висмута алюминиевые порошки являются наиболее дешевыми и безопасными при хранении и использовании гидрогенирующими композициями. Полученные в данной работе результаты необходимы при разработке энергонезависимых, компактных генераторов водорода. В сочетании с топливными элементами подобные генераторы могут применяться для создания экологически чистых

источников электроэнергии мощностью 0.1–10 кВт для стационарных энергоустановок и водного транспорта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuk A Z, Borzenko V I, Buzoverov E A, Ivanov P P and Shkolnikov E I 2022 *Renew Energy* **197** 1244–50
2. Trowell K A, Goroshin S, Frost D L and Bergthorson J M 2020 *Applied Energy* **275** 115112
3. Su M, Wang H, Xu H, Chen F, Hu H and Gan J 2022 *Int. J. of Hydrogen Energy* **47** 9969–9985
4. Nie H, Schoenitz M and Dreizin E I 2012 *Int. J Hydrogen Energy* **37** 11035–11045
5. Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson J M, Frost D L, Stowe R and Ringuette S 2013 *Int J Hydrogen Energy* **38** 14992–15002
6. Deng Z Y and Ferreira J 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 1521–1526
7. Razavi-Tousi S S and Szpunar J A 2016 *Int. Journal of hydrogen energy* **41** 87
8. Wang X, Li G and Eckhoff R K 2021 *International Journal of Hydrogen Energy* **46** 33635–33655
9. Rebinder P A and Shchukin E D 1973 *Sov. Phys. Usp* **15** 533–54
10. Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M and Kalmykov K B 2005 *J Alloys Compd* **397** 58–62
11. Guo J, Su Z, Tian J, Deng J, Fu T and Liu Y 2021 *International Journal of Hydrogen Energy* **46** 3453–63
12. Su M, Wang H, Xu H, Chen F, Hu H and Gan J 2022 *International Journal of Hydrogen Energy* **47** 9969–85
13. Жук А З, Школьников Е И и Долженко А В 2022 *ТВТ* **60** 637–40
14. Zhuk A Z, Shkolnikov E I, Borodina T I, Valiano G E, Dolzhenko A V, Kiseleva E A, Kochanova S A, Filippov E D and Semenova V A 2023 *Applied Energy* **334** 120693
15. Gai W, Liu W, Deng Z and Zhou J 2012 *Int.J of Hydrogen Energy* **37** 13132–140
16. Bergthorson J, Yavor Y, Palecka J, Georges W, Soo M, Vickery J, Goroshin S, Frost D and Higgins A 2017 *Applied Energy* **186** 13–27
17. Vlaskin M, Shkolnikov E and Bersh A 2011 *Int J Hydrogen Energy* **36** 6484–95
18. Vlaskin M S, Valyano G E, Zhuk A Z and Shkolnikov E I 2020 *Int J Energy Res* **44** 8689–715
19. Zhuk A Z, Sheindlin A E, Kleymenov B V et al 2006 *Journal of Power Sources* **157** 921–6
20. du Preez S and Bessarabov D 2019 *Int J Hydrogen Energy* **44** 21896–912