

UDC 661.961.2

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/30>**Zabiaka N.A.**

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

Kanunnikova N.A.

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

Bukatenko N.O.

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

INFLUENCE OF KINETIC PARAMETERS ON HYDROGEN RELEASE BY INTERACTION OF AK7 ALLOY WITH ALKALINE-HALOGENIDE SOLUTION

In this work, the influence of kinetic parameters on the efficiency of hydrogen evolution by the interaction of cast aluminum alloy brand AK7 with solutions of sodium hydroxide with impurities of fluoride and chloride activators was studied. The activating effect of fluoride and chloride ions with concentrations of 0.2 mol/dm³ and 0.1 mol/dm³ on the dissolution of aluminum alloy AK7 in their simultaneous presence in NaOH solution with a concentration of 2.5 mol/dm³ at a temperature of $T = 293\text{--}298\text{ K}$. The results of the obtained data allow to increase the productivity of the process by hydrogen 10 times in comparison with previous experiments. At these concentrations, the rate of hydrogen evolution is 1.12 m³ per 1 m² for 1 hour; which allows to obtain promising results in the production of synthesized gas and to implement this method on an industrial scale.

The methods of statistical processing of experimental data calculate the relationship between the rate of corrosion process, the rate of hydrogen evolution and the main indicators of the interaction of the conditions of its dissolution. The obtained regression coefficients determine the most technological patterns of influence of alkaline-halide components of the solution and the time of research on the rate of dissolution of the alloy AK7 and the release of hydrogen for 1 hour.

It is determined that the rate of interaction of AK7 alloy with alkaline-halide solutions also depends on the surface purity class. It is established that when the purity class decreases, the rate of dissolution of the alloy increases and the rate of hydrogen evolution increases, which is explained by the presence of the mean values of protrusions and depressions on the test surface of the sample.

The choice of the chosen technological class of surface cleanliness, which is $\nabla 5$. For a surface with this roughness, the dissolution rate of the aluminum alloy is 1 000 g/m² for 1 hour; and the rate of hydrogen evolution is 830 cm³ for 1 hour.

Key words: hydrogen synthesis, alkali solution, halides, alloy AK7, chemical dissolution, specific gravity of dissolution.

Introduction. The development of the modern energy sector requires the use of environmentally friendly energy sources, among which a significant role is played by hydrogen energy. To date, a large number of scientific papers have been devoted to hydrogen production. Particular attention is paid to its use as an alternative and environmentally friendly fuel with high specific performance, which is a source of thermal energy.

The largest volumes of hydrogen are obtained by the vapor-phase method of methane conversion [1–4], but the obtained hydrogen requires additional purification from impurities, which leads to an increase in its cost by 8–10 times compared to natural gas. Intensive use of carbon fuel and, as a result, emissions of toxic

substances require the search for new, affordable, environmentally friendly and safe energy sources in the form of high-purity hydrogen, the advantages of which are the ability to be converted into heat.

Analysis of recent research and publications. Modern methods of hydrogen production are characterized by unsatisfactory environmental consequences, high cost of the final product and the difficulty of disposing of by-products of the reaction, which inhibits the development of the hydrogen industry [5]. Given the large scale of aluminum production, its developed infrastructure, in the works [6; 7] developed the concept of EAR. The authors [8–11] carry out the activation of aluminum by various methods, as a result of which the formed

monohydrides interact with water with the release of hydrogen. The rate of such interaction depends on the nature of the activator metals, their content in the alloy, temperature, number of components and their ability to form multicomponent eutectic alloys [12].

This method of hydrogen production has far-reaching goals for the future, but its implementation on an industrial scale takes a long time.

Dissolution of aluminum alloys in alkaline solutions is one of the promising areas in the release of hydrogen [13]. The use of this raw material can successfully solve the problem of obtaining cheap and safe hydrogen energy. In view of this, the chemical behavior of the aluminum alloy AK7 in alkali-chloride solutions was studied in [14–23]. The maximum rates of hydrogen evolution are $403 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ in a solution of $2.5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaOH} + 0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$.

The authors [24; 25] present the results of chemical dissolution of AK7 alloy in alkaline-fluoride solutions. The results of the obtained data show that at a concentration of NaF $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ the rate of hydrogen evolution is increased by 2 times in comparison with the impurities of chloride. However, the obtained hydrogen release rates are low for the application of these methods on an industrial scale.

The purpose of the work is to study the kinetic parameters of the rate of hydrogen evolution. To achieve this goal it is necessary to address the following issues:

1. To determine the technological parameters of chemical dissolution of AK7 alloy using simultaneous action of halide activators (NaF and NaCl) in alkaline solution;

2. Investigate the influence of the state of the surface of the aluminum alloy.

Results and discussions. In the table 1 shows the data of chemical dissolution of the alloy AK7 in a solution of NaOH with a concentration of $2.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ with impurities of halide activators NaF and NaCl concentrations of $0.2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ and $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, respectively, for 1 hour at temperatures of 293–298 K.

The choice of these concentrations of activators is due to the results of studies presented by us in [14–25].

The analysis of table. 1 shows a rapid increase in the rate of dissolution of the aluminum alloy ΔP with increasing time of the study. As a result of this behavior, the rate of weight loss increases and the rate of hydrogen evolution.

In Fig. 1 shows the dependence of the rate of hydrogen evolution on the influence of impurities NaF and NaCl concentrations of $0.2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ and

$0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ in a solution of $2.5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaOH}$ for 1 hour at temperatures of 293–298 K.

Table 1
Parameters of chemical dissolution of aluminum alloy AK7 in NaOH solutions with impurities NaF and NaCl

The composition of the electrolyte	τ , hour	ΔP , $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
NaOH $2,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaF $0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaCl $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$	0,25	179
	0,5	643
	0,75	1 366
	1	2 321

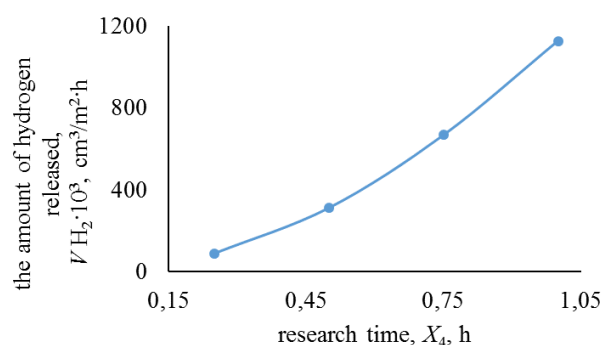


Fig. 1. The rate of hydrogen evolution from the flow of simultaneous action of two activators in an alkaline solution

The results of studies of the chemical dissolution of the alloy AK7 in alkaline-halide solution are interpreted in the form of table 1 and fig. 1, corresponding to polynomial functions by the following equations:

– changing the dissolution rate of the alloy AK7:

$$\Delta P = 1964,3X_4^2 + 405,3X_4 - 46,86;$$

– hydrogen release rate:

$$V_{H_2} = 948,4X_4^2 + 201,7X_4 - 22,78,$$

where X_4 – time of the study, τ , h

Comparing the obtained data of chemical interaction of AK7 alloy with alkaline-chloride and alkaline-fluoride solutions, these results differ significantly from previous works. When using two activators, the rate of hydrogen evolution reaches $130 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, which allows the promising use of alkali-halide solution on an industrial scale.

The purity class of the samples also affects the change in the specific gravity of the alloy ΔP ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and the rate of hydrogen evolution V_{H_2} ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$). In fig. Figures 2–4 show images of the surface structures of the alloy AK7, which correspond to different surface hardnesses after mechanical polishing.

Analysis of fig. 2–4 indicates the different nature of the studied surfaces, which corresponds to different classes of its purity.



Fig. 2. Surface structure of AK7 alloy after mechanical polishing with purity class $\nabla 3$



Fig. 3. Surface structure of AK7 alloy after mechanical polishing with purity class $\nabla 5$

In fig. 5 shows a histogram of the dissolution rate of the alloy AK7 in a solution of $2.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaF} + 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ from the classes of surface purity ($\nabla 3$, $\nabla 5$, $\nabla 7$) at temperatures of 293–298 K for 1 hour.

The change in this histogram indicates a significant influence of the state of the alloy surface on the rate of its interaction with the alkaline-halide medium. The metal surface is in contact with the solution in the form of plates with different surface roughness (with dimensions $R_{max} = 2.5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$). For such a surface, the weight loss of AK7 alloy increases with decreasing class of its purity.

The behavior of the samples (Fig. 5) is determined by the size of the average values of the radii of the protrusions and depressions of the investigated surface. As the purity class decreases from to, the dissolution rate of the alloy increases 2 times and is equal $\nabla 7$ to $\nabla 5$ $480 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ and $1000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, and for the surface of the 3rd class increases to 1400 g/m^2 in 1 hour.

According to fig. 5, the hydrogen evolution rate is similar to the data relative to the rate of dissolution of the alloy. In the 3rd class of surface purity, the rate of synthesized hydrogen is $1245 \cdot 10^3$ per 1 hour, but it should be noted that this surface roughness is in demand in industry in smaller quantities and therefore its deficiency indicates an economic justification for this choice. Thus, the technologically correct purity class for the synthesis of hydrogen by the interaction of the alloy AK7 with alkali-halide solutions is the surface of the 4–5th purity class. At this sample roughness, the rate of hydrogen evolution is $830 \cdot 10^3$ per 1 hour.

Conclusions. The results of these studies allow us to identify ways to address an important issue, the essence of which is to obtain and use hydrogen in energy and in everyday life. In the study of this

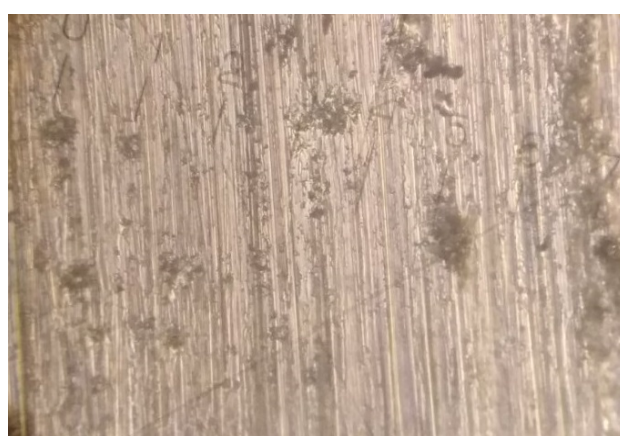


Fig. 4. Surface structure of AK7 alloy after mechanical polishing with purity class $\nabla 7$

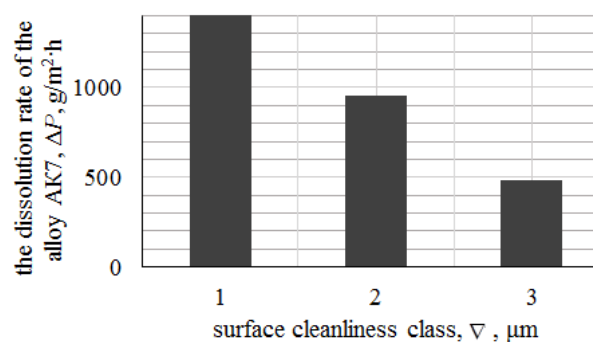


Fig. 5. The dependence of the dissolution rate of the alloy AK7 on the surface purity class: 1 – $\nabla 3$; 2 – $\nabla 5$; 3 – $\nabla 7$

issue, the use of aluminum alloys AK7 for hydrogen production by interacting with an alkaline halide solution, which solves the problem of obtaining an environmentally friendly and economically feasible energy source, as the reaction of dissolving aluminum alloys by depolarization by hydrogen or oxygen, ie

implementation of this method hydrogen synthesis does not require complex design solutions.

Prospects for further research are the design and implementation of the technological process of

hydrogen production by the interaction of aluminum alloys brand AK7 with alkali-halide solutions to obtain high-quality and environmentally friendly fuel that can be used to produce thermal energy.

References:

1. Chakik F.E., Koddami M., Mikou M. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 25550–25557.
2. Porciunkula C.B., Marcilio N.R., Tessaro I.C., Gerchmann M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brasilian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29. P. 337–348.
3. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашкин О.П. Промышленный мембранный электролиз: пособие для инженеров, конструкторов и научных работников. Москва : Химия, 1989. 240 с.
4. Кулешов В.Н., Довбыш С.А., Удрис Е.Я., Славнов Ю.А., Григорьев С.А., Яштулов Н.А. Высокоэффективные композитные катоды для щелочного электролиза воды. *Журнал прикладной химии*. 2017. № 3. С. 327–331.
5. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Металевий хімічний цикл синтезу водню для потреб енергетики. *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів* : матеріали конференції, м. Харків, 18–21 квітня 2017 р. : у 3–х ч. Ч. 3. Харків : НТУ «ХПІ», 2017. С. 28–29.
6. Kozin L.F., Volkov S.V. Production of high-parameters hydrogen with application of energy-accumulating substances. *Europeen Hydrogen Energt conf.*, Sept 2–5, 2003. Alpeexpo, Grenoble, France, Res.: C 01/20.
7. Козін Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.І. Одержання водню з використанням енергоаккумулюючих речовин. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. 2010. С. 9–37.
8. Драганов Б.Х., Сироватка М.А. Сонячна система генерації водню. *Відновлювальна енергетика*. 2013. № 1. С. 5–7.
9. Байрачний Б.І., Желавська Ю.А., Вороніна О.В., Ковальова А.А., Руденко Н.А. Дослідження впливу природи електродного матеріалу на параметри електросинтезу водню. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2016. № 35. С. 64–69.
10. Байрачний Б.І., Желавська Ю.А., Бондаренко Л.М., Руденко Н.О., Желавський С.Г. Використання відновлювальних джерел енергії в електросинтезі водню без виділення кисню. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2017. № 49. С. 5–10.
11. Байрачний Б.І., Мишина Е.Б., Коваленко Ю.І., Мнацакарян Р.Э. Электрокаталитические материалы для устройств солнечной и водородной энергии. *Энергосбережение. Все об энергоэффективности и ресурсосбережении. Тема: Зеленая энергия*. 2013. № 4. С. 27–29.
12. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. Киев : Наукова думка, 2006. 272 с.
13. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Хімічний цикл синтезу водню з використанням сплавів алюмінію для отримання екологічно безпечного тепла в енергетиці. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : мат. XXV міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2017, м. Харків, 17–19 травня 2017 р. : у 4-х ч. Ч. III. Харків : НТУ «ХПІ», 2017. С. 25.
14. Забіяка Н.А. Влияние кинетических параметров на производительность выделения водорода из щелочно-хлоридных растворов. *Экология и промышленность*. Харьков, 2019. № 1. С. 55–58.
15. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б., Руденко Н.О., Желавська Ю.А. Вплив технологічних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення алюмінієвого сплаву АК7. *Colloquium-journal*. Warszawa, Poland, 2019. № 6 (30). С. 24–27.
16. Байрачний В.Б., Забіяка Н.А., Желавський С.Г., Бондаренко Л.Н. Моделирование параметров растворения алюминиевого сплава АК-7 в щелочных растворах для синтеза водорода. *Современные электрохимические технологии и оборудование – 2017* : тезисы док. междунар. науч.-технич. конф., г. Минск, 28–30 ноября 2017 г. Минск, 2017. С. 231–235.
17. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Отримання водню взаємодією сплаву алюмінію марки АК-7, активованого добавками NaOH та NaCl з водою. *Тези доп. XII міжнар. наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів*, м. Харків, 17–20 квітня 2018 р. Харків, 2018. С. 43–44.
18. Руденко Н.О., Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Алюмодеполяризаційний синтез водню в розчинах гідроксиду натрію. *Тези доп. XIII всеукр. конф. молодих вчених та студ. з актуальних питань хімії*, м. Харків, 2–4 травня 2018 р. Харків, 2018. С. 86.
19. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Отримання водню за допомогою алюмінієвого сплаву в лужних розчинах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доп. XXVI міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2018, м. Харків, 16–18 травня 2018 р. Харків, 2018. С. 231.

20. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Дослідження оптимального складу електроліту на швидкість отримання водню в лужному розчині. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : тези доп. XXVII міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2019, м. Харків, 15–17 трав. 2019 р. Харків, 2019. С. 252.

21. Байрачний Б.И., Желавская Ю.А., Пилипенко А.И., Руденко Н.А., Забіяка Н.А. Использование сплавов алюминия для электрохимического получения водорода из щелочно-хлоридных растворов. *Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019* : тезисы док. междунар. науч.-технич. конф., г. Минск, 13–17 мая 2019 г. Минск, 2019. С. 209–212.

22. Байрачний Б.И., Руденко Н.А., Желавская Ю.А., Забіяка Н.А. Получение водорода растворением алюминиевых сплавов в щелочно-хлоридных растворах. *Стратегия качества в промышленности и образовании* : тезисы док. XV междунар. конф., г. Варна, 3–6 июня 2019 г. Варна, 2019. С. 32–35.

23. Забіяка Н.А., Руденко Н.О., Байрачний В.Б., Байрачний Б.І., Дідоренко В.М. Корозійне розчинення алюмінієвих сплавів в виробництві водню для потреб енергетики. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 7–8 листопада 2019 р. Харків, 2019. С. 151.

24. Забіяка Н.А., Байрачний В.Б. Вплив кінетичних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення сплаву АК7 в лужних розчинах з домішками активаторів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2019. № 5. С. 115–121.

25. Байрачний Б.І., Забіяка Н.А., Байрачний В.Б., Руденко Н.О., Лещенко С.А. Моделювання технологічних параметрів синтезу водню розчиненням сплаву АК7 в лужних розчинах. *Colloquium-journal*. 2020. № 33. С. 55–58.

Забіяка Н.А., Кануннікова Н.О., Букатенко Н.О. ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ВЗАЄМОДІЇ СПЛАВУ АК7 З ЛУЖНО-ГАЛОГЕНІДНИМ РОЗЧИНОМ

У роботі вивчався вплив кінетичних параметрів на ефективність виділення водню шляхом взаємодії ливарного алюмінієвого сплаву марки АК7 із розчинами натрію гідроксиду з домішками фторидних і хлоридних активаторів. Доведено активуючу дію фторидних і хлоридних іонів концентраціями 0,2 моль/дм³ та 0,1 моль/дм³ на розчинення алюмінієвого сплаву АК7 за їх одночасної присутності в розчині NaOH концентрацією 2,5 моль/дм³ за температури $T = 293\text{--}298\text{ K}$. Результати отриманих даних дозволяють збільшити продуктивність процесу за воднем у 10 разів у порівнянні з попередніми дослідженнями. За таких концентрацій швидкість виділення водню становить 1,12 м³ в перерахунку на 1 м² протягом 1 години, що дає можливість отримати перспективні результати в одержанні синтезованого газу й втілити такий спосіб у промислові масштаби.

Методами статистичної обробки експериментальних даних розраховані співвідношення між швидкістю корозійного процесу, швидкістю виділення водню та основними показниками взаємодії умов його розчинення. Отримані регресійні співвідношення визначають найбільш технологічні закономірності впливу лужно-галогенідних компонентів розчину й часу проведення досліджень на показники швидкостей розчинення сплаву АК7 і виділення водню протягом 1 години.

Визначено, що швидкість взаємодії сплаву АК7 із лужно-галогенідними розчинами також залежить від класу чистоти поверхні. Установлено, що під час зменшення класу чистоти відбувається ріст показника швидкості розчинення сплаву й збільшується швидкість виділення водню, що пояснюється наявністю розмірів середніх значень виступів і впадин на дослідній поверхні зразка.

Обґрунтовано вибір обраного технологічного класу чистоти поверхні, який становить $\nabla 5$. Для поверхні з такою шорсткістю показник швидкості розчинення алюмінієвого сплаву становить 1 000 г/м² протягом 1 години, а швидкість виділення водню дорівнює 830 см³ за 1 годину.

Ключові слова: синтез водню, розчин лугу, галогеніди, сплав АК7, хімічне розчинення, клас чистоти поверхні.