

РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЯ С РАСТВОРОМ ЩЕЛОЧИ*

А.Х. Хайри, А.Ю. Омаров

В статье приводится теоретический анализ образования продуктов взаимодействия металлического алюминия с водным раствором щелочи. Показано, что алюминий и щелочь могут расходоваться не в равных количествах вещества, как это следует из уравнения химической реакции, а количество вещества щелочи, необходимое для взаимодействия, может быть значительно уменьшено.

Ключевые слова: водород, равновесные процессы, константа устойчивости, комплексный ион.

Введение

В последние десятилетия стало очевидным, что дальнейшее интенсивное развитие современной энергетики ведет человечество к крупномасштабному энергетическому кризису. Стремительное сокращение запасов ископаемого топлива вынуждает переходить на альтернативные источники энергии. К таким источникам энергии можно отнести водород, запасы которого в водах Мирового океана неисчерпаемы. Неоспоримым достоинством водородного топлива являются относительная экологическая безопасность и возможность его использования для тепловых двигателей без существенного изменения их конструкции.

Существуют различные способы получения водорода [1–3]. Основным недостатком наиболее подходящих способов является невозможность их использования на автономных передвижных установках. В связи с этим наибольший интерес представляет способ получения водорода взаимодействием алюминия с водным раствором щелочи, так как продукт окисления алюминия является основным сырьем для получения металлического алюминия промышленным способом, т. е. алюминий представляет собой возобновляемый источник энергии. Однако для дальнейшего развития этого направления в энергетике недостаточно данных для пони-

мания химических процессов, протекающих при взаимодействии металлического алюминия с водным раствором щелочи.

В связи с этим целью данной работы были теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия алюминия с водным раствором щелочи, а также разработка оптимальных условий протекания этой реакции.

Механизм взаимодействия алюминия с раствором щелочи

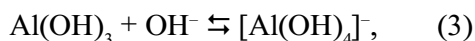
Взаимодействие алюминия с водным раствором щелочи принято записывать в виде уравнения:



Согласно этому уравнению реакции, как алюминий, так и NaOH должны расходоваться в одинаковых количествах вещества. Следовательно, можно предположить, что для промышленного производства водорода по реакции (1) необходим большой расход щелочи, что может служить существенным тормозом в развитии автономной передвижной алюмоводородной энергетики. Однако количество щелочи в процессе получения водорода может быть существенно уменьшено. Это связано с тем, что взаимодействие алюминия с водным раствором щелочи осуществляется последовательно по

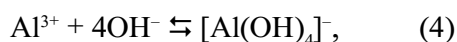
* Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.740.11.0685 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

реакциям:



приводящим к образованию легкорастворимого комплексного соединения, диссоциирующего на комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Состояние равновесия обратимой реакции образования этого комплексного аниона, состоящего из Al^{3+} и лигандов OH^-



характеризуется общей константой устойчивости

$$\beta_n = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4},$$

где в числителе и знаменателе – концентрации соответствующих ионов.

Константа β_n определяет меру общей устойчивости комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Состояние равновесия обратимой реакции образования этого же комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (3) из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и OH^- характеризуется константой устойчивости:

$$K_n = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{OH}^-]}.$$

Константа K_n определяет меру устойчивости комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ по сравнению с устойчивостью комплексного соединения $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

Константы K_n и β_n при $n > 2$ (в рассматриваемом случае $n=4$ – число лигандов в комплексном анионе) для комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ связаны между собой соотношением:

$$K_n = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}, \quad \beta_{n-1} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3},$$

где β_{n-1} – общая константа устойчивости комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

Константу K_n можно определить из выражения

$$\lg K_n = \lg \beta_n - \lg \beta_{n-1}.$$

Пользуясь табличными данными [4], находим

$$\lg K_n = 32,50 - 26,00 = 6,5,$$

$$K_n = 3,16 \cdot 10^6.$$

Как правило, пользуются не константой устойчивости K_n , а обратной величиной, которую называют константой нестойкости комплексного иона K_n :

$$K_n = \frac{1}{K_n}.$$

Константа нестойкости является мерой нестойкости комплексного иона. Чем меньше K_n , тем более устойчив комплексный ион. Таким образом, константа нестойкости для обратимой реакции



имеет вид:

$$K_n = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}.$$

Тогда получим:

$$K_n = 31,6 \cdot 10^{-8}.$$

При полном растворении 1 моль металлического алюминия в одномолярном растворе щелочи концентрация образующегося $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ также будет равна 1 моль/л. При диссоциации $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ образуется одинаковое количество $\text{Al}(\text{OH})_3$ и OH^- , т.е. $[\text{Al}(\text{OH})_3] = [\text{OH}^-]$ и

$$[\text{Al}(\text{OH})_3]^2 = 31,6 \cdot 10^{-8}.$$

Тогда получим:

$$[\text{Al}(\text{OH})_3] = [\text{OH}^-] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Эта величина на пять порядков больше растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, которая равна $3 \cdot 10^9$ моль/л, и $\text{Al}(\text{OH})_3$ будет выпадать в осадок из раствора. Выпадение осадка приводит к сдвигу равновесия в уравнении (5) вправо и к увеличению концентрации ионов OH^- в растворе, которые реагируют с вновь образованными молекулами $\text{Al}(\text{OH})_3$ при растворении новой порции алюминия. Таким образом, сдвиг равновесия в уравнении (5) вправо равносителен дальнейшему растворению металлического алюминия, когда он присутствует в избыточном количестве по сравнению с количеством щелочи, за счет связывания образующегося $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхности алюминия в легкорастворимый комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Следовательно, уравнение (5) является динамически равновесным, и процесс растворения алюминия будет протекать бесконечно долго и при меньшем количестве вещества щелочи по сравнению с количеством вещества металлического алюминия. Процесс будет особенно эффективным, если выпадение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора происходит вне реакционной сферы или при постоянном перемешивании.

При больших концентрациях щелочи равновесие в реакции (5) сдвигается влево, что приводит к увеличению расхода щелочи.

Результаты экспериментального исследования

С целью проверки приведенного теоретического вывода был проведен следующий эксперимент. В растворе с концентрацией щелочи 1 моль/л, содержащем 0,1 моль NaOH, растворяли последовательно по 0,1 моль металлического алюминия. По мере его полного растворения добавляли новую порцию алюминия. Всего в раствор внесли 4 раза по 0,1 моль металлического алюминия, который в итоге полностью растворился. Скорость растворения убывала последовательно при добавлении каждой новой порции алюминия. Таким образом, в данном опыте молярное соотношение $Al : NaOH = 4 : 1$. Это свидетельствует о том, что расход алюминия оказывается больше, чем это вытекает из стехиометрического уравнения (1) из-за обратимости реакции



Равновесная концентрация ионов OH^- , равная $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответствует значению $pH = 10,75$. По мере выпадения $Al(OH)_3$ из $[Al(OH)_4]^-$ значение pH увеличивается и будет растворяться новая порция алюминия. В проведенном опыте растворилось 4 моль Al в растворе, содержащем 1 моль щелочи. По мере протекания реакции скорость растворения алюминия замедляется, так как поверхность металлического алюминия постепенно покрывается мало-растворимым осадком $Al(OH)_3$. В связи с этим уменьшается площадь поверхности металлического алюминия, контактирующего с раствором щелочи, что приводит к уменьшению скорости выделения водорода.

Скорость выделения водорода зависит не только от площади поверхности реагирующего алюминия, но и от концентрации раствора щелочи, которая также уменьшается из-за образования комплексного аниона $[Al(OH)_4]^-$.

Расход алюминия и щелочи можно компенсировать периодическим внесением в реактор как алюминия, так и щелочи, поддерживая ее концентрацию на оптимальном уровне. Осадок $Al(OH)_3$ необходимо периодически удалять из сферы реакционной среды, отфильтровывая раствор. При проведении процесса растворения в таком режиме удалось достигнуть относительно высокой и постоянной скорости растворения алюминия при молярном соотношении $Al : NaOH = 3:1$.

Заключение

Было выяснено, что за счет установления химического равновесия в реакции распада комплексного аниона первоначально израсходованная на образование этого комплексного аниона щелочь снова возвращается в реакционную сферу и активно функционирует. В связи с этим концентрация щелочи в растворе поддерживается на необходимом уровне в течение длительного времени, что позволяет обеспечить процесс взаимодействия алюминия с раствором щелочи.

Теоретически и экспериментально установлено, что процесс взаимодействия алюминия с раствором щелочи может происходить с меньшим количеством щелочи по сравнению с уравнением реакции.

Полученные данные могут лечь в основу получения водорода с помощью окисления алюминия в щелочных средах, а также могут быть использованы при проектировании генераторов водорода на их основе. На практике использование щелочи с меньшей концентрацией позволит уменьшить габаритные размеры генераторной установки, избежать использования дорогостоящих материалов, защищающих внутреннюю полость установки от разъедания, снизить агрессивное воздействие на окружающую среду, а также сделает такие генераторы более биологически совместимыми.

Список литературы

1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
2. Чиркун И.Э. Получение водорода методом высокотемпературной электрохимической конверсии метана: дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Минск, 1990. – 133 с.
3. Кинетика и механизм растворения в воде алюминия, активированного галлием и висмутом / Л.Ф. Козин, С.Г. Волков, С.Г. Гончаренко, Е.Ф. Кузьменко, Б.И. Данильцев // Украинский химический журнал. 2010. Т. 76. № 1. С. 3–11.
4. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987. – 320 с.

Материал поступил в редакцию 25.08.2011

**ХАЙРИ
Азат Хасанович**

E-mail: hah2@mail.msiu.ru
Тел.: +7 (495) 620-39-19

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО «МГИУ». Область научных интересов – технология контролируемого выделения химически и биологически активных веществ, водородная энергетика. Автор более 60 научных и учебно-методических публикаций.

**ОМАРОВ
Асиф Юсифович**

E-mail: asif.omarov@yandex.ru
Тел.: +7 (495) 620-37-65

Кандидат технических наук, директор Молодежного инновационного центра при ФГБОУ ВПО «МГИУ». Область научных интересов – керамические материалы, водородная энергетика. Автор восьми научных публикаций.

Уважаемые читатели!

***Журнал «Машиностроение и инженерное образование»
входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов
и изданий, в которых публикуются основные научные
результаты диссертаций на соискание ученых степеней
доктора или кандидата наук.***

***Аннотации статей на русском и английском языках раз-
мещены на интернет-странице журнала: www.mio.msiu.ru***