

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ*

Ф.З. Бадаев, В.В. Рыбальченко, А.Х. Хайри, Н.А. Касатова, А.И. Айрих

Приведены экспериментальные данные по кинетике реакции взаимодействия алюминиево-магниевого сплава с водным раствором гидроксида натрия. Показано, что с увеличением содержания магния в сплаве скорость реакции уменьшается. Установлено, что скорость реакции взаимодействия сплава АМгЗ с раствором гидроксида натрия больше, чем скорость реакции взаимодействия алюминия с этим раствором. На примере сплава АМг6 изучено влияние концентрации щелочи на скорость реакции и проведена оценка порядка реакции по гидроксиду натрия. Исследована температурная зависимость скорости реакции алюминиево-магниевого сплава с раствором гидроксида натрия. Определена энергия активации изученных реакций.

Ключевые слова: керамические материалы, химическая кинетика, алюминий, алюминиевые сплавы, оксид алюминия, получение водорода, гидроксид натрия.

Введение

В настоящее время активно изучается реакция алюминия с раствором щелочи, что связано с двумя аспектами.

Во-первых, в результате этой реакции можно получать гидроксид алюминия, а из него – ультрадисперсный порошок оксида алюминия, который широко используется во многих областях современной промышленности (катализ, электроника, металлургия, оптоэлектроника, керамические композитные материалы). Порошки оксида алюминия, получаемые из отходов производства при обработке различных алюминиевых сплавов, имеющих в машиностроительных производствах, можно использовать для получения керамических материалов. При этом различные добавочные компоненты к оксиду алюминия позволят модифицировать свойства керамических материалов [1].

Во-вторых, реакция алюминия с раствором щелочи применяется в одном из методов получения водорода в мобильных генераторах водорода, которые могут использоваться на

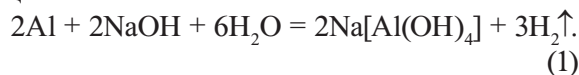
автомобилях [2]. Использование этой реакции позволит существенно снизить расход топлива традиционных видов и улучшить экологическую обстановку. Генераторы водорода могут использоваться также на удаленных автономных станциях в качестве высокоэффективного источника энергии в экстремальных ситуациях.

В связи с изложенным изучение реакции алюминиевых сплавов с растворами щелочей имеет важное прикладное значение.

В данной работе исследовали кинетические особенности реакции взаимодействия различных алюминиево-магневых сплавов типа АМг с водным раствором гидроксида натрия.

Методика эксперимента

Взаимодействие алюминия с раствором NaOH является сложным гетерогенным процессом, который описывается уравнением реакции

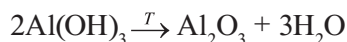


* Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 16.552.11.7082 и на оборудовании ЦКП «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Получение гидроксида алюминия основано на смещении равновесия обратимой реакции вправо:



После термической обработки гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате реакции



получают различные модификации оксида алюминия Al_2O_3 .

Кинетику реакции сплавов с водным раствором NaOH изучали газометрическим методом по скорости выделения водорода (1). Молярная концентрация водных растворов NaOH составляла $C_{\text{NaOH}} = 3 \dots 5$ моль/л, молярное отношение алюминия к гидроксиду натрия составляло 1:2. Известно, что магний в компактном состоянии с растворами щелочей не реагирует [3]. Для оценки энергии активации реакции E_a проводили изучение реакции при температурах 20, 35, 50 °С. Во всех экспериментах использовали компактные образцы технического алюминия и сплавов АМг3 (массовая доля магния $\omega_{\text{Mg}} \approx 3\%$), АМг6 ($\omega_{\text{Mg}} \approx 6\%$), АМг12 ($\omega_{\text{Mg}} \approx 12\%$), АМг20 ($\omega_{\text{Mg}} \approx 20\%$). Чистота технического алюминия составляла 99,4 % (по массе). Образцы представляли собой пластины, площадь поверхности которых $S = 8 \dots 10 \text{ см}^2$, а толщина $h = 1,5 \dots 2 \text{ мм}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость объема выделившегося водорода (из расчета на 1 см^2 площади поверхности) от времени при температуре 20 °С на начальных участках кинетических кривых. Из рис. 1 видно, что скорость выделения водорода в случае использования сплава АМг3 больше, чем в случае использования алюминия.

Во всех исследованных случаях через 2 – 4 мин после начала реакции скорость реакции r достигала максимального значения и сохраняла некоторое постоянное значение (рис. 2) в течение 40 – 50 мин.

Из рис. 2 видно, что, начиная со сплава АМг3, по мере увеличения содержания магния скорость реакции постепенно уменьшается. Для сплава АМг3 максимальная скорость реакции r составляла приблизительно $3 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. Самое низкое значение максимальной скорости r наблюдалось для сплава АМг20: $r \approx 0,5 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, что приблизительно в 6 раз меньше,

чем для сплава АМг3. Столь значительное уменьшение скорости реакции, по-видимому, связано не только с уменьшением содержания алюминия в нем, но и со структурными особенностями алюминиево-магниевых сплавов по мере увеличения содержания магния.

Исследование зависимости скорости реакции от концентрации гидроксида натрия на примере сплава АМг6 проводили в диапазоне молярных концентраций $C_{\text{NaOH}} = 3 \dots 5$ моль/л. Так как реакция (1) – гетерогенная, то кинетическое уравнение в общем виде будет иметь вид (вода находится в большом избытке):

$$r = kC_{\text{NaOH}}^n,$$

где k – константа скорости реакции; n – порядок реакции по гидроксиду натрия.

На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости реакции от молярной концентрации

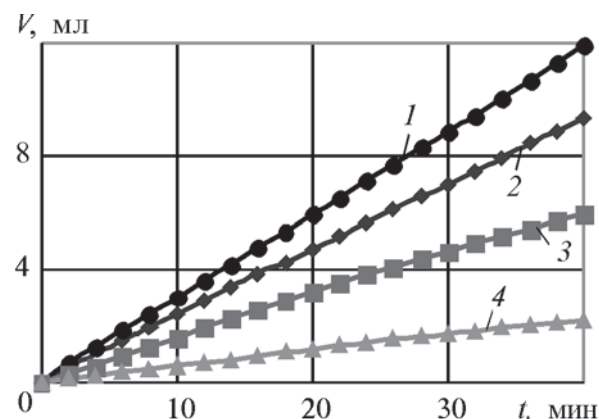


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося водорода V (в расчете на 1 см^2 площади поверхности) от времени t при температуре 20 °С для алюминия и различных сплавов:

1 – АМг3; 2 – АМг; 3 – АМг12; 4 – АМг20

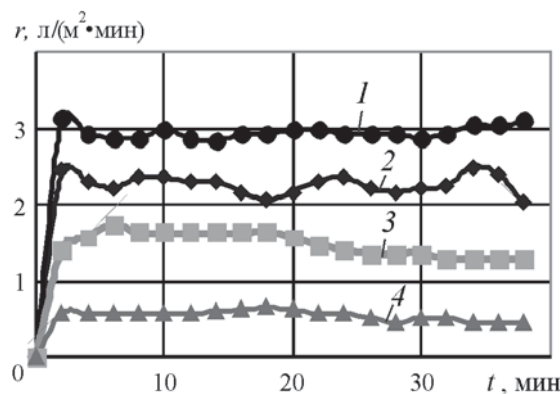


Рис. 2. Зависимость скорости реакции r от времени t при температуре 20 °С для алюминия и различных сплавов: 1 – АМг3; 2 – АМг; 3 – АМг12; 4 – АМг20

гидроксида натрия в водном растворе.

В данной работе проведена оценка порядка реакции методом начальных скоростей (метод Вант-Гоффа) [4]. Суть метода заключается в следующем. Если протекает реакция $A + B \rightarrow D$, то в соответствии с основным законом химической кинетики начальную скорость реакции можно записать в виде

$$r_0 = k C_{A0}^n C_{B0}^m,$$

где n и m – порядки реакций по веществам A и B .

Для определения порядка реакции n по веществу A проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества B и различных начальных концентрациях вещества A . При этих условиях

$$\lg r_0 = \lg k + \lg C_{B0}^m + n \lg C_{A0} = \lg k' + n \lg C_{A0},$$

где $k' = k C_{B0}^m$.

Таким образом, измерив начальные скорости при различных значениях концентрации C_{A0} и построив график зависимости $\lg r_0$ от $\lg C_{A0}$, получим прямую линию, тангенс угла наклона α которой равен порядку реакции по веществу A ($\lg \alpha = n$). Аналогично по данным другой серии экспериментов, когда $C_{A0} = \text{const}$, а $C_{B0} \neq \text{const}$, можно определить порядок реакции по веществу B .

На рис. 4 приведена зависимость логарифма начальной скорости от логарифма концентрации гидроксида натрия.

Проведенная оценка порядка реакции по гидроксиду натрия в реакции со сплавом АМг6 показала, что $n \approx 0,6$ (в реакции с алюминием $n \approx 0,5$).

Для оценки зависимости начальной скорости реакции алюминия и алюминиево-магниевого сплава с раствором NaOH от температуры T были получены кинетические кривые. На рис. 5 приведены кинетические кривые для

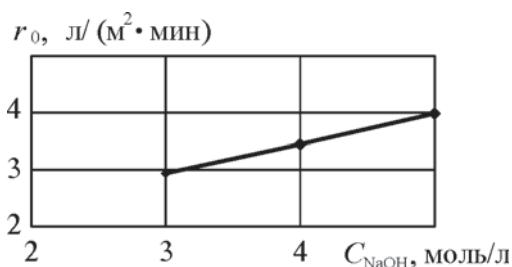


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от молярной концентрации гидроксида натрия в водном растворе C_{NaOH}

сплава АМг3.

Оценку энергии активации E_a проводили по формуле [4]

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{r_{02}}{r_{01}}}{T_2 - T_1},$$

где r_{01} и r_{02} – начальные скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ; R – газовая постоянная.

Результаты расчетов приведены ниже:

	Al	AMr3	AMr6	AMr12	AMr20
E_a , кДж/моль	57	51	48	48	55

Как видно из приведенных данных, для алюминия и рассматриваемых сплавов энергия активации составляет 48–57 кДж/моль.

Выводы

Экспериментально изучены кинетические особенности реакций алюминиево-магниевого сплава с водным раствором гидроксида

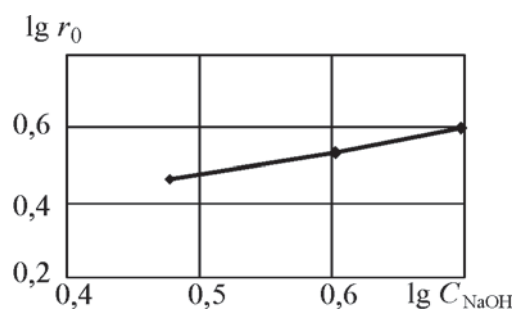


Рис. 4. Зависимость логарифма начальной скорости $\lg r_0$ от логарифма концентрации гидроксида натрия в водном растворе $\lg C_{NaOH}$

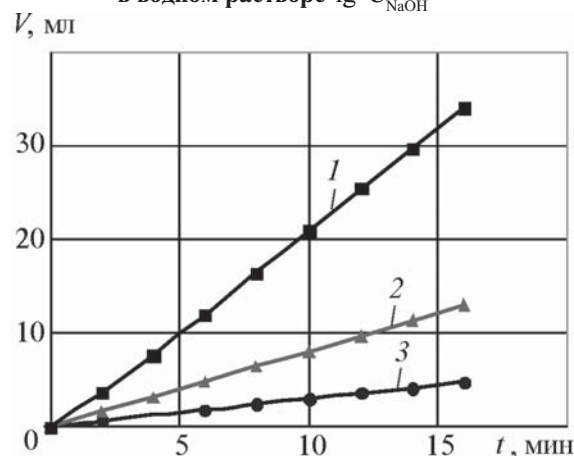


Рис. 5. Зависимость объема выделившегося водорода (на 1 см² площади поверхности) от времени t при различных температурах T для сплава АМг3:
1 – при $T = 50^\circ\text{C}$; 2 – при $T = 35^\circ\text{C}$;
3 – при $T = 20^\circ\text{C}$

натрия. Установлено, что максимальная скорость выделения водорода для сплава AMg_3 больше, чем для алюминия. При увеличении содержания магния в сплавах AMg_6 , AMg_{12} , AMg_{20} наблюдается постепенное уменьшение наибольшей скорости выделения водорода.

Проведены оценки порядка реакции по гидроксиду натрия на примере реакции со сплавом AMg_6 и энергии активации изученных реакций.

Заключение

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при разработке технологии получения порошковых материалов на основе оксида алюминия из отходов машиностроительных производств, а также при проектировании автономных генераторов водорода.

Список литературы

1. Шляпин А.Д., Рыбальченко В.В., Иванов Д.А. и др. Физико-механические свойства нового керамического материала // Машиностроение и инженерное образование. 2011. № 4. С. 34–48.
2. Козляков В.В., Стукалова Н.П., Омаров А.Ю. Способы получения водорода как топлива для автомобилей // Известия МГИУ. Естественные и технические науки. 2009. Вып. 4 (17). С. 35–42.
3. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: учеб. – М.: ИЦ «Академия», 2004. – 368 с.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: ИЦ «Академия», 2003. – 256 с.

Материал поступил в редакцию 06.02.2013

БАДАЕВ Фатих Захарович

E-mail: bfz1@mail.msiu.ru
Тел.: (495) 276-33-38

Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – кинетика и механизмы химических реакций, криохимия, физико-химические свойства ультрадисперсных частиц, нанохимия. Автор более 90 научных работ.

РЫБАЛЬЧЕНКО Виктор Викторович

E-mail: vvr_01@mail.ru
Тел.: (495) 276-32-72

Директор центра коллективного пользования «Научное оборудование в машиностроении» ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – керамические материалы, водородная энергетика. Автор четырех научных работ.

ХАЙРИ Азат Хасанович

E-mail: hah2@mail.msiu.ru
Тел.: (495) 276-33-38

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – технология контролируемого выделения химически и биологически активных веществ, водородная энергетика. Автор более 70 научных работ, 10 авторских свидетельств и патентов.

КАСАТОВА Наталья Александровна

E-mail: zna2@mail.msiu.ru
Тел.: (495) 276-34-49

Младший научный сотрудник научно-исследовательского отдела ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – свойства высокодисперсных порошков, композиционные и керамические материалы. Автор четырех научных работ.

АЙРИХ Александра Игоревна

E-mail: aai20@mail.msiu.ru
Тел.: (495) 276-33-38

Студентка ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – получение и свойства высокодисперсных порошков, керамические материалы. Автор двух научных работ.