

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ*

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

Приведены экспериментальные данные по кинетике реакции взаимодействия алюминиево-кремниевых сплавов АК12 и АК20 с водным раствором гидроксида натрия. Установлено, что зависимость начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия имеет максимум около $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л. Скорость реакции взаимодействия с ним сплавов АК12 и АК20 больше, чем скорость реакции взаимодействия алюминия с раствором гидроксида натрия. Изучена температурная зависимость скорости реакции. Сделана оценка эффективной энергии активации.

Ключевые слова: химическая кинетика, алюминий, кремний, алюминийевые сплавы, получение водорода, раствор гидроксида натрия, керамические материалы.

Введение

В последнее время заметно возрос интерес исследователей к изучению взаимодействия алюминия и его сплавов с водой и водными растворами гидроксидов щелочных металлов. Во-первых, это связано с перспективой использования этого процесса в водородной энергетике. Алюминий и сплавы на его основе рассматриваются как эффективные водород-генерирующие материалы для создания автономных экологически чистых энергетических установок, которые могут использоваться в местах, лишенных централизованного энергоснабжения [1, 2]. Достоинством алюминия является то, что он инертен, так как при взаимодействии с кислородом воздуха он покрывается тонкой оксидной пленкой. Его хранение и транспортировка безопасны и не требуют создания какой-либо специфической инфраструктуры.

В настоящее время также активно проводятся исследования в области создания автомобилей с водородным топливом [3]. Поэтому актуальными являются работы по созданию бортовой установки получения водорода на

основе реакции порошков алюминия с водой и водными растворами щелочей.

В работах [1, 2, 4] отмечено, что другим технологическим направлением исследования реакции алюминия и его сплавов с водой и водными растворами щелочей является получение различных форм нанодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия. К ним относятся бемит, гибсит, байерит, диаспор, модификации оксида алюминия, которые могут быть востребованы в промышленности для получения высокопрочных керамических материалов, теплозащитных покрытий, носителей для катализаторов, материалов медицинского назначения.

В работах [5, 6] показано, что взаимодействие алюминиево-кремниевых сплавов с водными растворами щелочей может рассматриваться как оригинальный метод химического диспергирования алюминия и его сплавов для получения высокодисперсных порошков оксида алюминия с добавками соединений кремния, из которых можно получать высокопрочные керамические материалы. Для получения подобных материалов можно использовать отходы

* Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта №16.552.11.7082 и на оборудовании Центра коллективного пользования «Научные технологии в машиностроении».

обработки различных алюминиевых сплавов, которые в большом количестве имеются на многих машиностроительных производствах. При этом применение различных легирующих компонентов позволит модифицировать и варьировать свойства получаемых керамических материалов.

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

Данная работа посвящена исследованию кинетических особенностей реакции взаимодействия алюминиево-кремниевых сплавов АК12 и АК20 с водным раствором гидроксида натрия.

Экспериментальная часть

Кинетику реакции алюминия и алюминиевых сплавов с водным раствором NaOH изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода. Молярная концентрация водных растворов NaOH составляла $C_{\text{NaOH}} = 2\text{--}10$ моль/л, молярное отношение алюминия и гидроксида натрия составляло 1 : 2.

Во всех экспериментах использовали компактные образцы технического алюминия и сплавов АК12 (массовая доля кремния $\omega_{\text{Si}} \approx 12\%$) и АК20 ($\omega_{\text{Si}} \approx 20\%$). Чистота технического алюминия составляла 99,4% (масс.). Образцы представляли собой пластины площадью поверхности $S = 7\text{--}10$ см² толщиной $h = 1,5\text{--}2$ мм.

Образец сплава помещали в предварительно термостатированный стеклянный реактор, содержащий 30 мл водного раствора гидроксида

натрия и соединенный с термостатированной волюмометрической системой.

Для оценки энергии активации реакции E_a проведено изучение реакции при температурах 20, 35, 50 °С ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л).

Микрофотографии поверхности образцов после кинетических экспериментов получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование зависимости начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия провели для сплавов АК12, АК20 и алюминия в диапазоне молярных концентраций $C_{\text{NaOH}} = 2\text{--}10$ моль/л. На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости реакции от молярной концентрации раствора NaOH. Установлено, что зависимости имеют максимум около концентрации $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л.

Следует отметить, что начальные скорости реакции для сплавов АК12 и АК20 существенно не отличаются. Для алюминия начальные скорости меньше, чем для исследованных сплавов. Уменьшение начальной скорости реакции после максимума вероятно связано с уменьшением активности воды, которая участвует в процессах гидратации катионов и анионов.

Из полученных результатов следует, что в технологическом процессе можно использовать растворы с концентрацией гидроксида натрия меньше 6 моль/л, поскольку зависимость скорости реакции от концентрации NaOH не очень значительная.

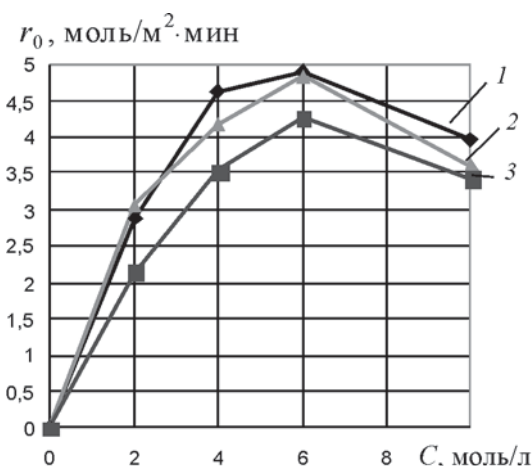


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции r_0 для сплавов АК12 (1), АК20 (2) и алюминия (3) от концентрации гидроксида натрия ($T = 25$ °С)

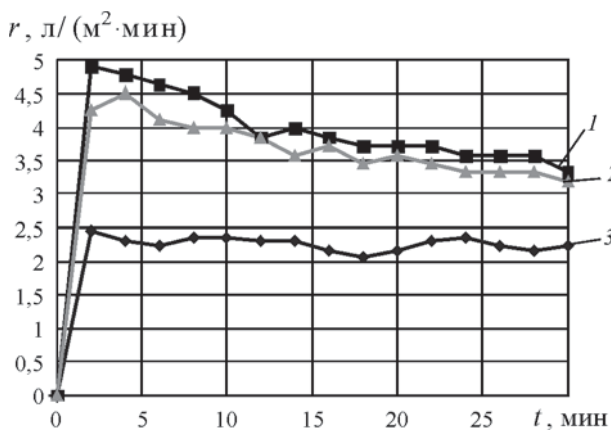


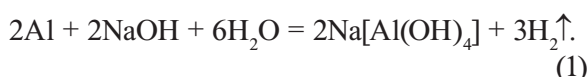
Рис. 2. Зависимость скорости реакции r от времени t при температуре 25 °С ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л): 1 – сплав АК12; 2 – сплав АК20; 3 – Al

На рис. 2 представлены графики зависимости скорости процесса от времени протекания реакции при молярной концентрации гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л.

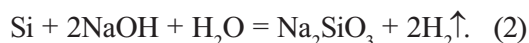
В реакции алюминия с водным раствором гидроксида натрия через 2–4 мин после начала процесса скорость реакции r становится максимальной, а затем приобретает некоторое постоянное значение, которое сохраняется в течение 40–50 мин. Для алюминия максимальная скорость реакции составляла $r \approx 2,4$ л/(м²·мин), а для сплавов АК12 и АК20 максимальная скорость реакции r составляла приблизительно $r \approx 4,5$ – $5,0$ л/(м²·мин). Затем скорость постепенно уменьшалась.

Известно, что двойные сплавы Al–Si (силумины) имеют диаграмму состояния эвтектического типа [7]. Эвтектика состоит из твердого раствора и кристаллов практически чистого кремния.

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



Известно, что кремний также реагирует с водными растворами щелочей с выделением водорода по реакции [8]:

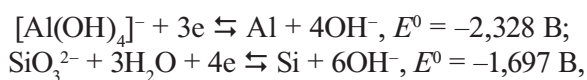


Причем аморфный кремний химически более активен, чем кристаллический кремний.

Увеличение скорости выделения водорода в реакциях сплавов АК12 и АК20 по сравнению с алюминием, вероятно, связано с тем, что, согласно уравнению реакции (2) на 1 моль прореагировавшего кремния образуется 2 моль молекулярного водорода. В то время как на 1 моль прореагировавшего алюминия образуется 1,5 моль водорода (см. уравнение реакции (1)). Кроме того, увеличение скорости выделения водорода может быть связано с особенностями структуры алюминиево-кремниевых сплавов (например, с уменьшением размеров зерна кристаллитов).

Постепенное уменьшение скорости реакции можно объяснить тем, что химическая активность кремния в реакции с водным раствором гидроксида натрия меньше, чем химическая активность алюминия. Это следует из сравнения стандартных электродных потенциалов полу-

реакций [9]:



где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции.

Поэтому по мере расходования более реакционноспособного алюминия скорость реакции постепенно уменьшается.

На рис. 3 показана область поверхности сплава АК20, в которой определялся элементный состав после 30 минут взаимодействия с водным раствором гидроксида натрия при температуре 25 °С. На микрофотографии отчетливо видны крупные ограниченные кристаллы кремния.

Среднее относительное содержание элементов на поверхности составило: $\omega_{\text{Al}} = 47,5$ % (масс.), $\omega_{\text{Si}} = 50,6$ % (масс.). Данные сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа свидетельствуют о том, что при $T = 25$ °С на начальной стадии взаимодействия сплава АК20 реагирует преимущественно алюминий.

Для оценки зависимости начальной скорости реакции алюминиево-кремниевых сплавов с раствором NaOH от температуры были получены кинетические кривые для сплавов АК12, АК20 и алюминия при температурах 20, 35, 50 °С ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л). Для примера на рис. 4 приведены кинетические кривые для сплава АК12.

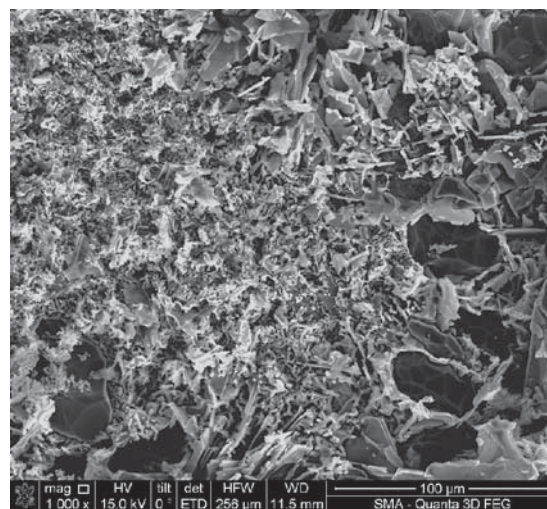


Рис. 3. Микрофотография поверхности пластины из сплава АК20 после взаимодействия с раствором NaOH в течение 30 мин при $T = 25$ °С

Оценку эффективной энергии активации E_a проводили по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{r_{02}}{r_{01}}}{T_2 - T_1},$$

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

Результаты оценки эффективной энергии активации приведены ниже.

Вещество	Al	AK12	AK20
E_a , кДж/моль	57	50	49

В работе [10] определено значение энергии активации взаимодействия алюминия с водным раствором щелочи в диапазоне малых концентраций гидроксид-ионов 0,001 – 0,1 моль/л, которое равно $E_a \approx 71$ кДж/моль.

Меньшее значение энергии активации, полученное в нашей работе при значительно большей концентрации щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л), по-видимому, связано с тем, что с поверхности металла в концентрированных растворах более эффективно удаляются продукты реакции. Гидроксид натрия может взаимодействовать с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и бемитом $\text{AlO}(\text{OH})$, растворяя их и тем самым уменьшая толщину пленки твердых продуктов, что облегчает диффузию молекул воды

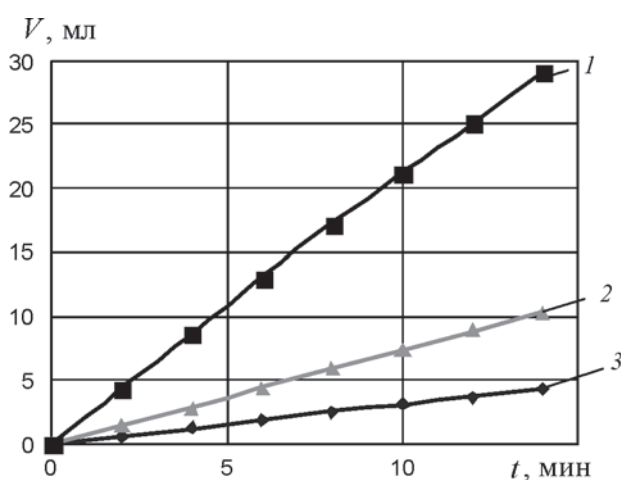


Рис. 4. Зависимость объема выделившегося водорода V (на 1 см² площади поверхности) от времени t при различных температурах T для сплава АК12 ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л): 1 – при $T = 50$ °C; 2 – при $T = 35$ °C; 3 – при $T = 20$ °C

к поверхности алюминия или алюминиевого сплава.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно отметить следующее.

1. Экспериментально изучены кинетические особенности реакции сплавов АК12 и АК20 с водным раствором гидроксида натрия в диапазоне концентраций $C_{\text{NaOH}} = 2$ –10 моль/л. Установлено, что максимальная скорость выделения водорода для сплавов АК12 и АК20 больше, чем для алюминия.

2. Для сплавов АК12, АК20 и алюминия исследована зависимость начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия в водном растворе. Установлено, что она имеет максимум при концентрациях гидроксида натрия около 6 моль/л. Это важно для обоснования выбора концентрации водного раствора гидроксида натрия при разработке технологического процесса получения высокодисперсных порошков.

3. Изучена температурная зависимость скорости реакций алюминиево-кремниевых сплавов и алюминия с водным раствором гидроксида натрия, проведена оценка эффективной энергии активации процесса.

Заключение

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

Список литературы

1. Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В. и др. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Альтернативная энергетика и экология – ISJFEE. 2010. № 6 (86). С. 26–32.
2. Дмитриев А.Л., Иконников В.К., Рыжкин В.Ю., Румянцев А.И. Технологии применения алюминия в водородной энергетике // Альтернативная энергетика и экология – ISJFEE. 2010. № 6 (86). С. 127–129.
3. Козляков В.В., Стукалова Н.П., Омаров А.Ю. Способы получения водорода как топлива для автомобилей // Известия МГИУ. Естественные и технические науки. 2009. № 4 (17). С. 35–42.

4. Хайри А.Х., Омаров А.Ю. Структура и свойства бемита, получаемого в качестве побочного продукта при производстве водорода // Машиностроение и инженерное образование. 2009. № 4. С. 35–41.
5. Шляпин А.Д., Омаров А.Ю., Хайри А.Х., Трифонов Ю.Г. Изучение порошков гидроксида алюминия, полученных методов химического диспергирования алюминия и его сплава // Новые огнеупоры. 2012. № 10. С. 27–31.
6. 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.
7. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: учебник. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
8. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: учебник. – М.: ИЦ «Академия», 2004. – 368 с.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 Ed, 2001–2002.
10. Лурье Б.А., Чернышов А.Е., Перова Н.Н., Светлов Б.С. Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 6. С. 1453–1458.

Материал поступил в редакцию 06.05.2013

**БАДАЕВ
Фатих Захарович**

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

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

**ХАЙРИ
Азат Хасанович**

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

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО «МГИУ». Область научных интересов – технология контролируемого выделения химически и биологически активных веществ, водородная энергетика. Автор более 70 научных публикаций, из них 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». Область научных интересов – свойства высокодисперсных порошков, композиционные и керамические материалы. Соавтор 5 научных публикаций.

**АЙРИХ
Александра Игоревна**

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

Студентка 5-го курса факультета «Прикладная математика и техническая физика» ФГБОУ ВПО «МГИУ». Область научных интересов – получение и свойства высокодисперсных порошков, керамические материалы. Соавтор 3 научных публикаций.