

В.Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук, ИПМаш НАНУ, Харьков,
Н.Н. ЗИПУННИКОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Б.А. ТРОШЕНЬКИН, докт. техн. наук, ИПМаш НАНУ, Харьков

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ВЫТЕСНЕНИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ АЛЮМИНИЕВЫМИ И АЛЮМОКРЕМНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ

Встановлені значення електродного потенціалу для активованого алюмінію і сплавів на основі кремнію та алюмінію при взаємодії з водою. Вивчено вплив добавок заліза, титану, марганцю і цинку в алюмокремнієвих сплавах на процес виділення водню з води. Визначені значення енергії активації для реакцій сплавів з водою

Установлены значения электродного потенциала для активированного алюминия и сплавов на основе кремния и алюминия при взаимодействии с водой. Изучено влияние добавок железа, титана, марганца и цинка в алюмокремниевых сплавах на процесс выделения водорода из воды. Определены значения энергии активации для реакций сплавов с водой

The electrode potential for the activated aluminum and alloys of silicon and aluminum by reaction with water are rated. The influence of admixtures of iron, titanium, manganese and zinc in aluminum-silicic alloys on the process of hydrogen getting from water are studied. The values of activation energy for the reactions of the alloys with water are determined

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными и практическими заданиями.

Наиболее перспективным способом производства водорода в автономных условиях является получение водорода из воды с использованием сплавов [1]. Определение значений электродных потенциалов при взаимодействии сплавов с водой даст возможность достоверно оценить кинетику процесса вытеснения водорода из воды алюминиевыми и алюмокремниевыми сплавами.

Исследование кинетики взаимодействия с водой алюминия, активированного индием, галлием и оловом позволили создать наиболее активный сплав АГ5О5И5 (масс. %: Al – 85, Ga – 5, Sn – 5, In – 5) [2]. Выбор режимов эксплуатации водородных генераторов должен учитывать условия, обеспечивающие высокую скорость выделения водорода и свободное разделение продуктов реакции. В связи с этим изучена скорость выделения водорода потенциометрическим методом и исследовано влияние начальных условий процесса на формирование, и отделение гидроксидов алюминия.

Изложение основного материала исследований.

При производстве, транспортировке и хранении активированный

алюминий неизбежно соприкасается с атмосферным воздухом. Поскольку воздух содержит влагу, то при этом начинается реакция образования оксида алюминия и водорода. Степень превращения образцов сплавов с окружающим воздухом определяется по уравнению

$$\alpha = \frac{G_0 - G}{G_0}, \quad (1)$$

где G_0 – начальный вес чистого алюминия, кг; G – текущий вес чистого алюминия, кг.

При химических реакциях с участием газовой фазы характерными параметрами при низких давлениях является парциальное давление или концентрация, которые в данном случае зависят от относительной влажности воздуха (φ). На рисунке 1 представлены экспериментальные данные зависимости степени превращения от времени реакции кусков сплава АГ5О5И5 с атмосферным воздухом (с участием Петрова Л.А.).

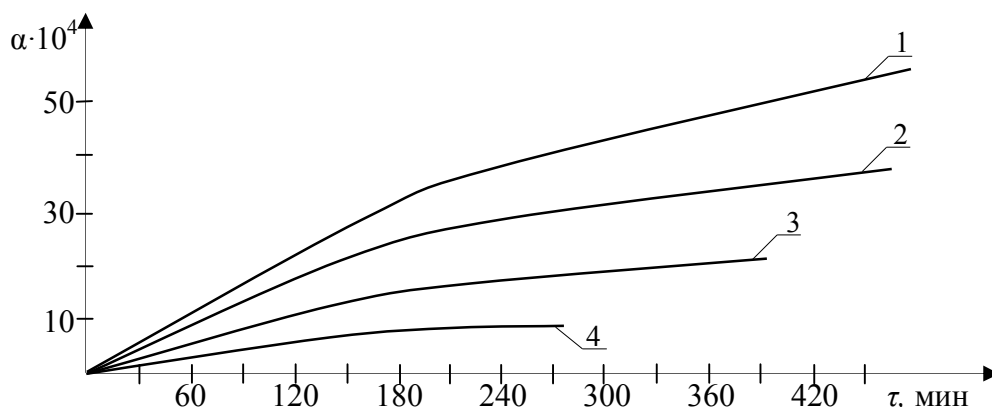


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени реакции сплава АГ5О5И5 с атмосферным воздухом: 1 – $\varphi = 65\%$, $t = 16,5\text{ }^\circ\text{C}$, $G_0 = 3,388\text{ г.}$; 2 – $\varphi = 65\%$, $t = 16,5\text{ }^\circ\text{C}$, $G_0 = 4,248\text{ г.}$; 3 – $\varphi = 72\%$, $t = 16,5\text{ }^\circ\text{C}$, $G_0 = 12,651\text{ г.}$; 4 – $\varphi = 50\%$, $t = 16\text{ }^\circ\text{C}$, $G_0 = 4,1\text{ г}$

Образцы сплава АГ5О5И5 (поз. 1,2,4 – рис. 1) – куски овальной формы с наибольшим размером около 1,5 см. Образец (поз. 3 – рис. 1) – цилиндрический брусок из литого алюминия с диаметром 4 см и высотой 0,3 см. При топахимических реакциях скорость превращения возрастает с уменьшением размеров образцов, увеличением температуры и концентрации газообразного компонента.

По данным опытов была рассчитана степень превращения частиц

различных размеров. Разработаны следующие рекомендации по хранению алюминиевых сплавов (при этом предполагалось, что допустимая степень превращения не превышает 10 %): 1. для частиц алюминия размером до 10 микрон недопустимо пребывание на воздухе при любой влажности и температуре; 2. для частиц размером 70–100 микрон при температуре менее 16 °С и концентрации водяного пара менее шести грамм на кубический метр допустимо пребывание на воздухе в течение нескольких минут; 3. при тех же условиях для кускового литого алюминия с минимальным размером не менее двух сантиметров допустимо время пребывания на воздухе до одного года.

Определение электродного потенциала выполнено по рекомендациям Сахарова Б. П. и Цихановской И. В., которые в свою очередь базируются на общепринятой методике [3, 4]. Опыты проведены при температуре 20–60 °С, навеске свежеразмолотого активированного алюминия в 1 г с дисперсным составом $(0,1-1,6) \cdot 10^{-3}$ м, избытке воды $\alpha = 5-50$ и рН среды 6,01-10,1. Типичные зависимости электродного потенциала от времени представлены на рисунках 2 и 3.

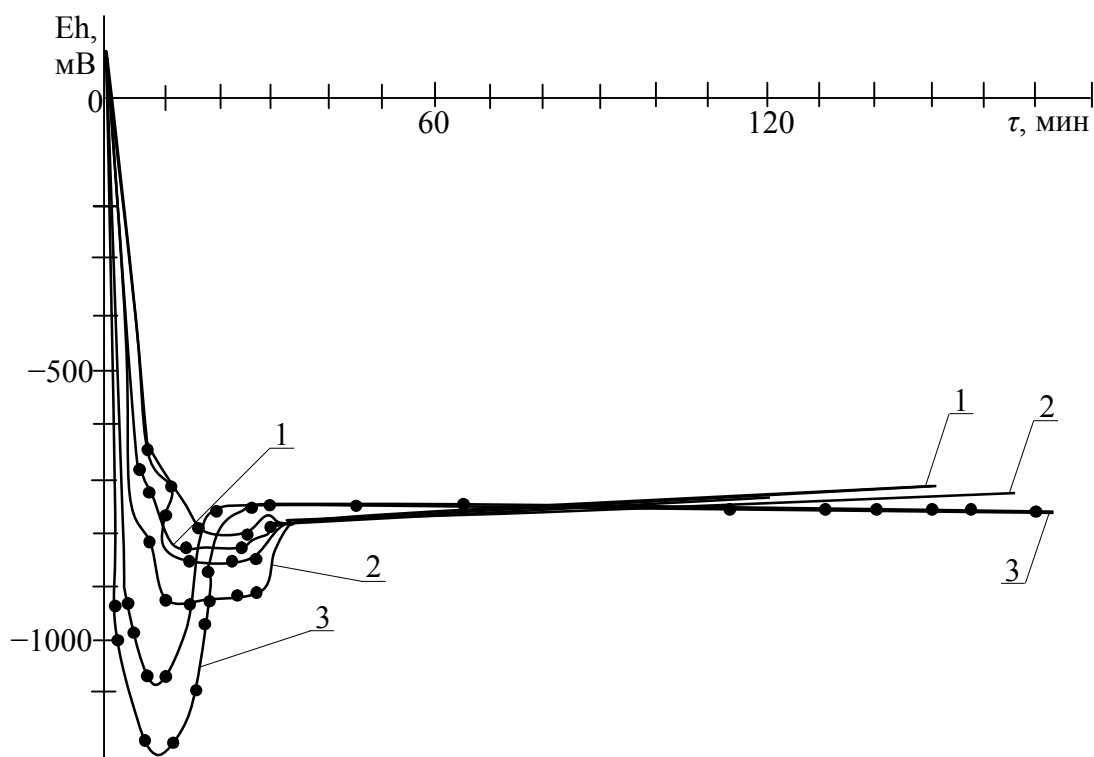


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от времени при $t = 40$ °С и количестве воды, мл.: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20

Электродный потенциал изменяется от значений, соответствующих чистому алюминию с оксидной пленкой на поверхности, до величин, близких к стандартному электродному потенциалу [5]. Колебания потенциала между максимальным и минимальным значениями объясняется повышенной растворимостью гидроксида алюминия, поскольку не прошел процесс «старения», заключающийся в перекристаллизации.

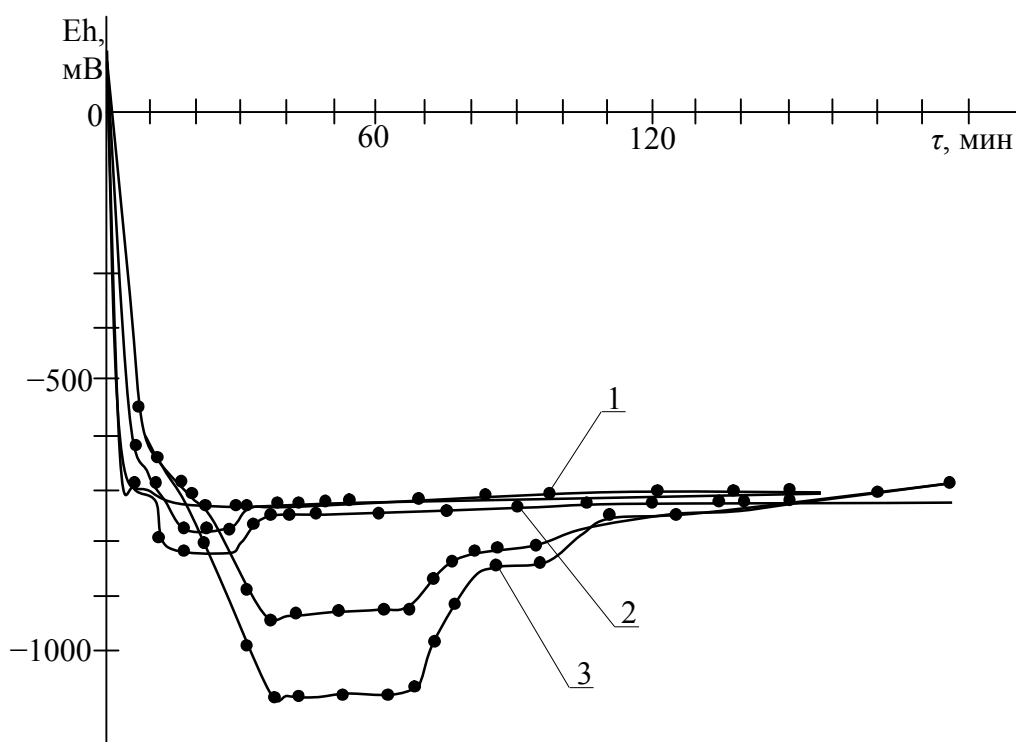


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала от времени при 60 мл и температуре, °C: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20

После завершения процесса „старения” электродный потенциал стабилизируется и в течение 1–3 часов остается постоянным на уровне (–700) – (–760) мВ. Увеличение количества воды и температуры приводит к сдвигу потенциала в положительную область и уменьшению неустойчивой зоны. С учетом этих факторов продукты необходимо выдерживать определенное время до завершения процесса старения и укрупнения частиц гидроксида. Затем их можно фильтровать и подвергать дальнейшей переработке. Измеренные значения рН среды (6,01–10,1) и электродного потенциала (–600) – (–1300) мВ соответствуют области пассивности диаграммы Пурбэ,

в которой продуктами реакций алюминия с водой является бемит и байерит [6, 7]. Предварительная серия опытов позволила обоснованно выбрать сплавы для дальнейших исследований и получить точные кинетические характеристики реакции с использованием активированного алюминия. Данная реакция послужила эталоном для сравнения реакций алюмокремниевых сплавов с водой [8–11].

Алюминиевые сплавы с добавками кальция и магния, а также алюмокремниевые сплавы менее подвержены окислению при хранении. Опыты по получению водорода с помощью сплава АКМ (Са – 0,8 – 2 %; Mg – 0,8 – 2 %; Al – остальное) проведены в кинетическом реакторе ($V_p = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) при взаимодействии с водным раствором NaOH от 5 до 10 % и температуре реакции от 25 до 90 °С, дисперсный состав сплава 0,05-0,16 мм. Период полуреакции фракции 0,05 мм при концентрации щелочи 5 % и температуре 25 °С в 2,1 раза меньше, чем для фракции 0,16 мм.

При высоких температурах влияние дисперсного состава сказывается слабее. Сплав АКМ примерно в 15 раз более активен, чем сплав АС (Al – 66,7 %; Si – 33,3 %) [8] и примерно в 2 раза активнее сплава АСД-1 (Al – 99 %; Ti – 1 %) [12]. рН среды во время реакции АКМ с водой незначительно возрастает (с 11,32 до 11,92), а затем снижается до 11,64. Электродный потенциал процесса снижается от (–122) мВ до (–1035) мВ, а затем повышается до (–1029) мВ. Максимальные значения электродного потенциала сплава АКМ менее электроотрицательны, чем у активированного алюминия.

Значение рН и электродного потенциала при 10 % NaOH проходят через экстремум следующим образом:

для сплава АС 15 (масс. %: Al – 85-90; Si – 10-15 %), дисперсный состав $(0,05-0,16) \cdot 10^{-3}$ м: рН = 11,32; 11,77; 11,58; Eh = (–122); (–1041); (–1026) мВ;

для сплава АС 25 (масс. %: Al – 75 - 80; Si – 20 -25 %), дисперсный состав $(0,05-0,16) \cdot 10^{-3}$ м: рН = 11,33; 11,76; 11,57; Eh = (–122); (–1035); (–1032) мВ;

для сплава АС 40 (масс. %: Si – 15 - 40 %; Fe – 1 - 4; Ti – 1 - 3; Mn – 0,5 - 3,5; Zn – 0,5 - 1; Al – ост.), дисперсный состав $(0,1-0,16) \cdot 10^{-3}$ м: рН = 11,32; 11,74; 11,63; Eh = (–122); (–1035); (–1029) мВ.

Значение рН и электродный потенциал алюмокремниевых сплавов незначительно отличается от значений рН и электродного потенциала алюминиевого сплава с добавками кальция и магния.

По значениям констант скоростей определена эффективная энергия активации E_a [13]:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации, кДж/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T_1, T_2 – начальная и конечная температуры реакции, °С; K_{T_1}, K_{T_2} – константы равновесия.

Энергия активации реакций сплавов с 5 %-м раствором NaOH в температурном интервале 25-90 °С изменяется в пределах:

$$E_a = 28,12 - 30,92 \text{ кДж/моль для сплава АС 15;}$$

$$E_a = 13,0 - 23,03 \text{ кДж/моль для сплава АС 25;}$$

$$E_a = 10,52 - 20,37 \text{ кДж/моль для сплава АС 40.}$$

При концентрации раствора гидроксида натрия, равной 5 % с уменьшением размера частиц от 0,16 до 0,05 мм (и менее) энергия активации возрастает с 33,65 кДж/моль до 45,63 кДж/моль, а при 10 %-ном растворе NaOH с 25,43 до 49,46 кДж/моль. Наблюдаемое увеличение энергии активации обусловлено, по-видимому, частичным окислением мелких фракций при хранении и размоле сплавов. Скорость газовой выделению падает при повышении содержания кремния с 10–15 % до 20–25 %. Это явления устраняется при введении в сплав железа, марганца, цинка и титана. Несмотря на увеличение содержания кремния до 40 %, добавки перечисленных металлов позволяют сохранить выход водорода таким же, как у алюмокремниевого сплава с содержанием кремния 10-15 %.

Выводы по данному исследованию и перспективы дальнейшего развития данного направления.

1. Исследован процесс получения водорода из воды с использованием алюминиевых и алюмокремниевых сплавов. Установлено, что хранение алюминия, активированного индием, галлием и оловом, на открытом воздухе недопустимо. Окисление частиц сплава с размером 70-100 микрон происходит в течение нескольких минут. Для кусков литого алюминия с минимальным размером не менее 2 см. допустимо время пребывания на воздухе до одного года. Найдена зависимость для расчета окисления сплава при атмосферных условиях.

2. Определены значения электродного потенциала для алюминиевых и

алюмокремниевых сплавов с водой. Электродный потенциал в начальный период времени снижается до $(-1000) - (-1300)$ мВ, а затем несколько возрастает и далее остается постоянным в интервале $(-700) - (-760)$ мВ. Увеличение количества воды и температуры приводит к сдвигу электродного потенциала в положительную область.

3. По значениям констант скоростей определена эффективная энергия активации (E_a) для сплавов АС 15, АС 25, АС 40. При концентрации раствора едкого натрия, равной 5 % с уменьшением размера частиц от 0,16 до 0,05 мм энергия активации возрастает в 1,4 раза, а при 10 % NaOH повышается в 2 раза.

4. Наличие добавок железа, марганца, цинка и титана в алюмокремниевых сплавах позволяет сохранить выход водорода, несмотря на повышение содержания кремния в сплавах до 40 %.

Список литературы: 1. Трошенькин В. Б. Получение водорода из воды с использованием сплава ферросиликоалюминия / Трошенькин В. Б., Ткач Г. А., Трошенькин Б. А., Зубарев Б. Н. // Препр. НАН Украины, 1996. Ин-т проблем машиностроения. № 96. – 28 с. 2. А. с. 535364 СССР, МКИ СОІВ 3/08. Сплав на основе алюминия для получения водорода / Д. В. Сокольский, Л. Ф. Козин, В. П. Бармин, А. Н. Подгорный, И. А. Варшавский, Р. Г. Сармурзина, Е. Оспанов (СССР). – № 2185102/02; заявл. 27.10.75; опубли. 26.11.76, Бюл. № 42. 3. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, – 1979. – 312 с. 4. Шаталов А. Я., Маршаков И. К. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1975. – 288 с. 5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1965. – 208 с. 6. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical equilibria on aqueous Solution. Oxford: Pergamon Press. – 1996. – 664 p. 7. Латимер А. Г. Растворение алюминия в растворе едкого натра // Журнал прикладной химии. – 1957. – Т. 30 – № 9 – С. 1861-1863. 8. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с. 9. Трошенькин Б. А., Долгих Т. Н. Термодинамика и кинетика образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атом. – водородная энергетика и технология. 1982. – Вып. 3(13). – С. 51–52. 10. Долгих Т. Н., Трошенькин Б. А. Исследование образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой // Проблемы машиностроения. – 1983. – вып. 20. – С. 70–72. 11. Трошенькин Б. А., Редько В. В., Гиль З. П., Лупандин А. А. Повышение эффективности генерации водорода при взаимодействии кремниевых сплавов с водой // Тез. докл. Всесоюзной научной конференции Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. 11-13 июня – 1985 – Харьков. – ч. 4. – С. 124–125. 12. Баженов М. В. Алюминиевый прокат и порошки / Баженов М. Ф., Байчман С. Г., Карпачев Д. Г. – М.: Металлургия, 1980. – 96 с. 13. Г. В. Акимов // Werkstoffe und corrosion. – 1959. – 10. – № 6. – 383 с.

Поступила в редакцию 07.06.12