УДК 544-971.2
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА МЕДИ И ХЛОРИДА НАТРИЯ

© А. С. Загороднова*, Л. А. Климаева, Т. О. Карпунина

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева
Россия, Республика Мордовия,430005 г. Саранск, ул. Большевистская, 68.

**Email: zagorodnova01@mail.ru*

Металлический алюминий самый распространенный металл в земной коре. Химическая реакция между алюминием и водой сопровождается выделением тепла и приводит к образованию гидроксида алюминия и водорода, что можно использовать для водородной энергетики и теплогенерации. В данной статье рассматривается тепловой эффект реакции окисления алюминия водой в присутствии неорганических солей (пентагидрата сульфата меди (II) и хлорида натрия). С использованием метода калориметрии получены зависимости времени от температуры для различных качественных и количественных составов предложенных композиций. Сделан вывод о теплотворной способности и наиболее эффективном соотношении масс. % компонентов.

Ключевые слова: *экзотермическая реакция, калориметр, алюминий, неорганические соли, сульфат меди, хлорид натрия.*

Введение

В настоящее время существует большая необходимость в дешевых автономных источниках водорода для современных энергосистем на основе топливных элементов, работающих при относительно низких рабочих температурах. Одним из наиболее перспективных источников может быть устройство, в котором водород вырабатывается посредством химической реакции алюминия с водой. При реакции алюминия с водой на 1 кг алюминия выделяется 15–16 МДж тепла и 0.111 кг H_2 и более 1.9 кг оксида/гидроксида алюминия. Точный состав продукта и тепла зависит от термодинамических условий (температуры и давления) реакции алюминия с водой.

Уникальность использования алюминия заключается в следующем: в отличие от водорода, его легко транспортировать и хранить. Когда металл попадает в атмосферу, он покрывается оксидной пленкой, которая защищает металл от дальнейшей коррозии, тем самым обеспечивая безопасность его хранения и транспортировки. Он имеет высокую теплотворную способность и высокую концентрацию в земной коре (около 8% от всей массы). Таким образом, алюминий можно рассматривать как перспективный энергоноситель, и он имеет хорошие шансы на масштабную интеграцию в мировое хранение энергии [1].

Однако при проектировании водородных установок возникает ряд проблем, связанных с протеканием процесса окисления, которые требуют детальных исследований для выявления оптимальных инженерных результатов, таких как оптимальный размер частиц алюминия, концентрация исходных веществ, массовое соотношение раствор-алюминий, температура реакции и продолжительность процесса [2].

Для повышения необходимой скорости реакции алюминия с водой в металл или воду можно добавлять различные катализаторы [5]. В первом случае очень эффективны сплавы алюминия с некоторыми металлами (Mg, Pt, Li и т.д.), а также активация алюминия при помощи редкоземельных металлов Ga, In. Sn и т.д. Однако использование этих методов активации очень трудозатратно и дорого. В другом случае используются водные щелочные или солевые растворы некоторых неорганических солей.

Добавление солей (NaCl, $CuSO_4$) ускоряет процесс взаимодействия металлического алюминия с водой за счет возникновения точечной (питтинговой) коррозии. Однако алюминий практически не реагирует с чистым раствором сульфата меди без включения хлорида натрия из-за наличия оксидного слоя [4]. Ионы Cl^- активируют процесс анодного растворения алюминия, что приводит к локальному разрушению поверхностной защитной оксидно-гидроксидной пленки и увеличению скорости саморастворения металла. Механизм активирующего действия анионов хлора связан с их небольшими геометрическими размерами и большой проницающей способностью через пассивирующую пленку, что приводит к ее полному или локализованному разрушению. Кроме того, происходит окислительно-восстановительный процесс: Al^0 окисляется до ионов Al^{3+}, а Cu^{2+} восстанавливается до металлического состояния (Cu^0), между Al^{3+} и Cu^{2+} образуется микрогальванический элемент.

Для измерения и оценки количества тепла, выделяющегося при химической реакции алюминия с водой, нашли широкое применение различные калориметрические методы анализа: бомбовая калориметрия, калориметрия потока пиролитического горения, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), калориметрия теплового потока, калориметрия растворения для изучения реакционной способности порошков алюминия [3].

Эксперименты проводились с различными массовыми соотношениями и составом реагентов, чтобы выяснить оптимальные условия для максимальной генерации тепла. Изменения температуры в процессе реакции показывают, что наличие в системе всех четырех компонентов (хлорида меди, сульфата меди, хлорида натрия, алюминия) приводит к наиболее выраженному экзотермическому эффекту.

Понимание тепловых эффектов этих реакций важно для разработки новых методов получения энергии. Такие реакции находят применение в производстве водорода для энергетических целей и портативных источников тепла.

Экспериментальная часть

Реакцию между порошками Al и водой изучали методом калориметрии (калориметр «Эксперт-001-К2»). В ходе эксперимента образцы Al различной массы помещали в стеклянный реактор с дистиллированной водой, регистрировали значение температурного показателя при добавлении в сосуд неорганических солей. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки. Температуру реакции регистрировали с помощью термопары каждые 10 с. Измерения проводились при постоянной температуре окружающей среды (20 °C). Регистрация и обработка температурных данных проводилась в программе «Экперт-00х V 2018.04.13».

Исследование проводилось следующим образом: в калориметрический стакан, сделанный по типу сосуда Дьюара, добавили дистиллированную воду объемом 50 мл. На калориметре выбрали режим «Термометр», фиксировали изменения температуры системы от времени в единицу времени в течение 3–5 мин. Затем в сосуд добавили неорганические соли (пентагидрат сульфата меди, хлорид натрия), продолжили регистрировать показатели изменения температуры в течение 3–5 мин. Далее в раствор добавили металлический алюминий в виде алюминиевой фольги (ТУ 1811-001-11758252-2016), нарезанной на фрагменты 3.9 × 12 мм, регистрировали возрастание температурного показателя. После достижения максимального значения температуры продолжали фиксировать температуру в течение 2–3 мин. до достижения 3 стадии процесса, после чего опыт считался завершенным. Далее при помощи компьютерных программ обработали полученные результаты.

Результаты

При протекании химической реакции между алюминием и водой потенциальная энергия преобразуется в кинетическую (экзотермическую). Это вызывает изменение температуры реакционной смеси. Согласно калориметрическим данным, взаимодействие алюминия с водным раствором неорганических солей происходит в три стадии:

Первая стадия – время индукции, связанное с удалением защитного оксидного слоя с поверхности частиц.

Вторая стадия – основная стадия процесса взаимодействия алюминия с водой. На второй стадии происходит процесс окисления алюминия, сопровождающийся выделением водорода и тепла.

Третья стадия – окончание реакции.

В качестве модельной композиции была выбрана система, содержащая следующее содержание масс. %: $CuSO_4$ = 9, NaCl = 5, Al = 2.2, H_2O = 83.8. Экспериментальным путем было установлено что экзотермический эффект реакции равен 272.17 кДж, зависимость температуры от времени реакции представлена на *рис*. 1.

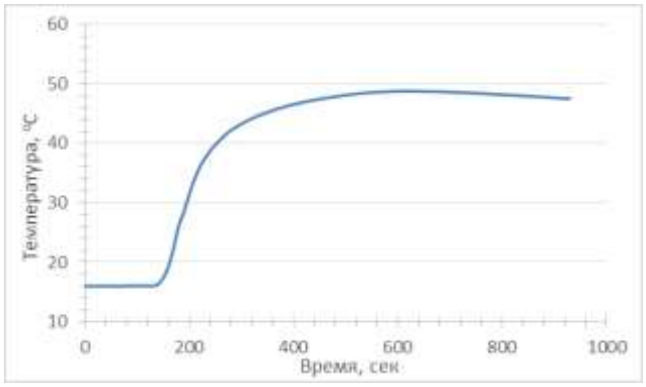

Рис. 1. Зависимость температуры от времени протекания реакции для состава $CuSO_4$ = 9%, NaCl = 5%, Al = 2.2% , H_2O = 83.8%.

Для изучения влияния компонентов на теплотворную способность было принято решение об изменении количества части компонентов: хлорида натрия или сульфата меди. Полученные данные показаны в *табл.* 1 и на *рис.* 2.

Таблица 1

Количество теплоты, выделившееся в ходе реакции
при различном соотношении компонентов

№	Соотношение компонентов, масс. %				Количество теплоты, кДж
	$CuSO_4$	NaCl	Al	H_2O	
1	7.49	5.11	2.26	85.14	360.58
2	6.26	6.14	2.27	85.32	257.99
3	6.39	4.18	2.32	87.11	285.06
4	6.43	3.68	2.33	87.57	294.49

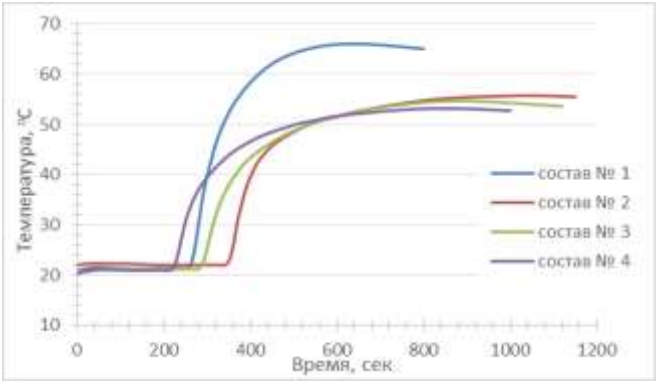

Рис. 2. Зависимость температуры от времени протекания реакции
для составов №1–4, описанных в *табл.* 1.

Как видно из *табл.* 1 увеличение количества меди подтверждает гипотезу о существенном влиянии катиона меди на каталитический процесс. При изменении количества хлорида натрия наблюдалась следующая зависимость: при увеличении масс. концентрации от модельной системы наблюдается снижение теплотворной способности (*табл.* 1, №2), при уменьшении концентрации от модельной смеси наблюдается тот же эффект (*табл.* 1, №3–4), но это снижение незначительно, поскольку оно возрастает при уменьшении массовых концентраций компонентов.

В связи с этим возникло следующее предположение: принимая во внимание положительное влияние катионов меди на процесс выделения водорода и протекания химической реакции, было решено увеличить количество источника ионов меди (пентагидрата сульфат меди (II)), исключив при этом увеличение содержание хлорид ионов. В *табл.* 2 представлены различные соотношения компонентов и выделившееся количество теплоты. На *рис.* 3 представлены зависимости температуры реакционной смеси от времени для исследуемых различных соотношений компонентов смеси.

Таблица 2

Количество теплоты, выделившееся в ходе реакции
при различном соотношении компонентов

№	Соотношение компонентов, масс, %				Количество теплоты, кДж
	$CuSO_4$	NaCl	Al	H_2O	
5	7.85	4.12	2.28	85.75	465.6
6	7.71	4.12	2.28	85.89	432.0
7	7.58	4.13	2.29	86.49	411.6
8	7.05	4.15	2.31	86.49	394.0

Как видно из *табл.* 2, наиболее эффективная композиция соответствует составу №5 с масс. содержанием $CuSO_4$ = 7.85%, NaCl = 4.12%, Al = 2.28%, H_2O = 85.75% с теплотой реакции 465.6 кДж, это подтверждает достоверность выдвинутой гипотезы и значительного влияния катионов меди на процесс окисления алюминия.

Следующим шагом в изучении теплового эффекта этой реакции было изучение влияние хлорида натрия. В составе №5 содержание хлорида натрия около 4 масс %, поэтому было предложено изменить содержание компонента в диапазоне от 3 до 10 масс. % и проанализировать изменение теплотворной способности системы. Результаты приведены в *табл.* 3 и на *рис.* 4.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что количество теплоты составов №5 и №10 приблизительно одинаково, однако увеличение содержания более 4 масс. % нецелесообразно, так как различие в экзотермическом эффекте незначительно. Поэтому композицией с наибольшей тепловыделяющей способностью по-прежнему остается состав №5, где соотношение хлорида натрия равно порядка 4 масс. %, что является оптимальным для достижения наибольшей теплотворной способности. Несмотря на то, что хлорид ионы явля-

ется важной частью процесса окисления алюминия водой, использование больших добавок хлорида натрия не приводит к ожидаемому повышению теплотворной способности системы, а, наоборот, снижает ее.

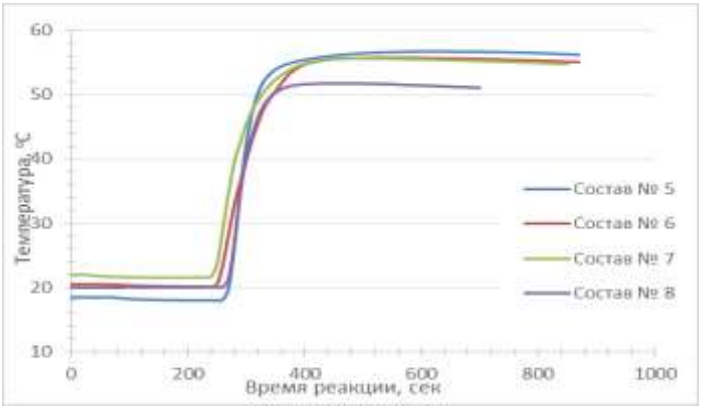

Рис. 3. Зависимость температуры от времени протекания реакции для составов №5–8, описанных в *табл.* 2.

Таблица 3

Тепловые эффекты при варьировании содержания компонента III

№	Соотношение компонентов, масс, %				Количество теплоты, кДж
	$CuSO_4$	NaCl	Al	H_2O	
5	7.85	4.12	2.28	85.75	465.6
9	7.95	3	2.3	86.75	405.8
10	7.77	5.09	2.26	84.87	466.1
11	7.7	6.05	2.23	84.02	371.0
12	7.37	10.05	2.14	80.44	312.2

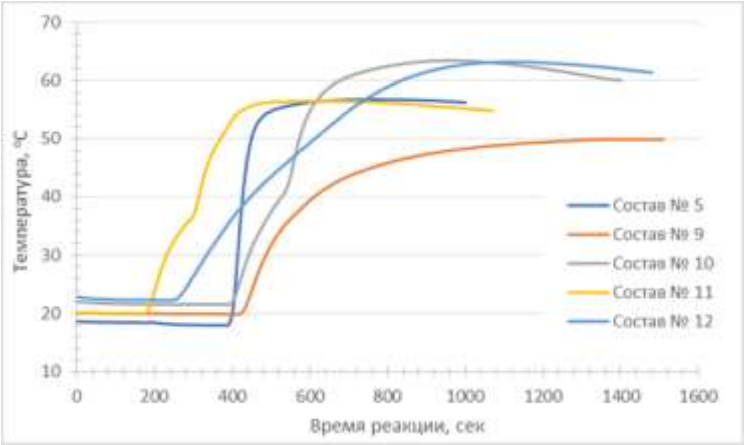

Рис. 4. Зависимость температуры от времени протекания реакции для составов №5, 9–12, описанных в *табл.* 3.

Заключение

Рассмотрены тепловые эффекты реакций при различных соотношениях компонентов системы. Показано, что наиболее эффективным является соотношение с масс. содержанием $CuSO_4$ = 7.85%, NaCl = 4.12%, Al = 2.28%, H_2O = 85.75 % (состав №5) с тепловым эффектом этой реакции 465.6 кДж. Показано, что увеличение количества меди подтверждает гипотезу о существенном влиянии катиона меди на каталитический процесс. Использование больших добавок хлорида натрия не приводит к ожидаемому повышению теплотворной способности системы, а, наоборот, снижает ее. Представленные результаты открывают возможности для дальнейшего поиска и исследования других соотношений компонентов системы, кроме того, они доказывают применимость данной системы в качестве химического источника генерации тепла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №124031100029-1) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н. П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shkolnikov E. I., Zhuk A. Z., Vlaskin M. S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. No. 9. P. 4611–4623.
2. Shmelev V., Nikolaev V., Lee Ji H., Yim Ch. Hydrogen production by reaction of aluminum with water // Int. J. of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. No. 38. P. 16664–16673.
3. Ilyin A. P., Mostovshchikov A. V., Nazarenko O. B., Zmanovskiy S. V. Heat release in chemical reaction between micron aluminum powders and water // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. Vol. 44. №52. P. 28096–28103.
4. Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009. Vol. 13. No. 4. P. 845–853.
5. Xiao F., Yang R., Liu Zh. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47. No. 1. P. 365–386.

Поступила в редакцию 28.11.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.6

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE REACTION OF ALUMINUM WITH WATER IN THE PRESENCE OF INORGANIC SALTS (COPPER SULFATE AND SODIUM CHLORIDE)

© A. S. Zagorodnova, L. A. Klimaeva, T. O. Karpunina

National Research Mordovia State University named after N. P. Ogarev
68 Bolshevistskaya st., 430005 Saransk, Republic of Mordovia, Russia.

**Email: zagorodnova01@mail.ru*

Metallic aluminum is the most common metal in the Earth's crust. The chemical reaction between aluminum and water is accompanied by heat release and leads to the formation of aluminum hydroxide and hydrogen, which can be used for hydrogen energy and heat generation. This article discusses the thermal effect of the oxidation reaction of aluminum with water in the presence of inorganic salts (copper sulfate pentahydrate (II) and sodium chloride). Using the calorimetry method, the dependences of time on temperature were obtained for various qualitative and quantitative compositions of the proposed compositions. A conclusion was made on the calorific value and the most effective ratio of mass. % of components.

Keywords: exothermic reaction, calorimeter, aluminum, inorganic salts, copper sulfate, sodium chloride.

Received 28.11.2024.

Об авторах/About the authors

ЗАГОРОДНОВА Анастасия Сергеевна
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Россия.
Преподаватель кафедры фундаментальной химии и химической технологии.
Email: zagorodnova01@mail.ru

КЛИМАЕВА Людмила Александровна
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Россия.
Преподаватель кафедры фундаментальной химии и химической технологии.
Email: l_klimaeva@mail.ru

КАРПУНИНА Татьяна Олеговна
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Россия.
Студентка Института наукоемких технологий и новых материалов.
Email: karpuninatatis@gmail.com

ZAGORODNOVA Anastasia Sergeevna
National Research Mordovian State University named after N. P. Ogarev, Russia.
Lecturer of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology.
Email: zagorodnova01@mail.ru

KLIMAEVA Lyudmila Aleksandrovna
National Research Mordovian State University named after N. P. Ogarev, Russia.
Lecturer of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology.
Email: l_klimaeva@mail.ru

KARPUNINA Tatyana Olegovna
National Research Mordovian State University named after N. P. Ogarev, Russia.
Student of the Institute of High Technologies and New Materials.
Email: karpuninatatis@gmail.com