

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 621.762

Поступило в редакцию 25.11.2017

Received 25.11.2017

Л. В. Судник¹, академик П. А. Витязь², Ю. А. Мазалов³, Д. Ю. Мазалов³

¹Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством
Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

²Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

³Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Российская Федерация

**ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ**

В последние годы все больший интерес проявляется к исследованиям ультра- и нанодисперсных систем на основе оксидокерамических порошков и функциональных материалов на их основе. В представленной работе приводятся результаты получения порошка гидроксида алюминия – бемита, полученного по технологии гидротермального окисления, который характеризуется высокой фазовой чистотой (по данным рентгенофазного анализа присутствует хорошо закристаллизованный бемит). Установлено, что гидротермальный синтез, осуществляемый путем сжигания в до- и сверхкритических водных средах, можно рассматривать как эффективный способ получения особо чистых нанокристаллических гидроксидов (бемит) и оксидов (корунд) алюминия. При условии реализации оксидов и гидроксидов алюминия как товарных продуктов, а также технологии получения водорода и тепловой энергии, представленный процесс может относиться к высокорентабельным.

Ключевые слова: оксид алюминия, гидроксид алюминия, бемит, гидротермальный синтез, гидротермальное окисление

Larisa V. Sudnik¹, Academician Petr A. Vityaz², Yuri A. Mazalov³, Dmitriy Yu. Mazalov³

¹Research Institute of Pulsed Processes with Pilot Plant Minsk of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

³Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM",
Moscow, Russian Federation

FEATURES OF OXIDATION OF ALUMINUM DISPERSED AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES

In recent times, researchers are interested in ultra and nanopowders of oxide ceramics and functional materials based on them. This article describes the results of obtaining an aluminum hydroxide powder – boehmite produced by the method of hydrothermal oxidation of aluminum. Boehmite obtained by this technology is characterized by high phase purity (according to the XRD-analysis there is well-crystallized boehmite). It is found that the hydrothermal synthesis, carried out by combustion in pre- and supercritical water, can be considered as an effective method of obtaining extra pure nanocrystalline hydroxides (boehmite) and oxides of aluminum (corundum). In the case of realization of oxides and hydroxides of aluminum and also the technology of obtaining hydrogen and heat energy, this process can be considered to be highly profitable.

Keywords: aluminum oxide, aluminum hydroxide, boehmite, hydrothermal synthesis, hydrothermal oxidation

Введение. Практическое использование реакции окисления алюминия с водой, например, для получения водорода и коммерчески востребованных гидроксидных и оксидных порошков сдерживается образующимся газонепроницаемым оксидным пассивирующим покрытием. В связи с этим основной задачей при реализации реакции в полном объеме является обеспечение полного контакта жидкого реагента с поверхностью алюминия. Эту задачу можно решить несколькими путями: диспергированием металла для увеличения площади контакта между гетерогенными

ми реагентами; разрушением пленки пассивирующего покрытия непосредственно в начале реакции; снижением скорости формирования и активности пассивирующего покрытия.

Цель исследований – реализация процесса окисления порошков алюминия с размером частиц микронного диапазона с высокими скоростями и полнотой окисления.

Материалы и методы исследования. В работе использовался метод гидротермального синтеза [1–3] при температуре 300–350 °С и давлении 11–18 МПа.

Соотношение алюминиевого порошка и воды выбиралось исходя из размера порошка, соблюдая условия теплового баланса. Характеристика порошков представлена в таблице.

Характеристика исследуемых порошков

Test powders

Тип порошка Powder type	Удельная поверхность Specific surface	Содержание частиц по фракциям, % Particle content by fractions, %			
		0–5 мкм 0–5 μm	5–10 мкм 5–10 μm	10–20 мкм 10–20 μm	>20 мкм >20 μm
№ 1	0,54	43	44	10	3
№ 2	0,35	20	39	33	8

Результаты и их обсуждение. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Скорость окисления рассчитывалась по аналогии с процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в общем виде по формуле [1]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha^{-n} \exp(-k_1\alpha),$$

где α – степень окисления алюминия; $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – относительная скорость реакции (с^{-1}); k_0 – предэкспоненциальный множитель; n – показатель степени в степенном законе окисления; k_1 – коэффициент в логарифмическом законе окисления; n и k_1 – определяют в соответствии с [4; 5].

Как видно из рис. 1 процессы окисления после стабилизации (индукционный период) протекают с постоянной скоростью, а затем скорость резко снижается, что связано с образованием продуктов окисления на поверхности частиц и возрастанием диффузионного сопротивления оксидно-гидроксидной пленки. Полное превращение порошка состава № 1 достигается через 20 с после начала реакции. Для порошка состава № 2 полное окисление происходит через 320 с. Добавление щелочного раствора увеличивает скорости окисления. При этом для порошка состава

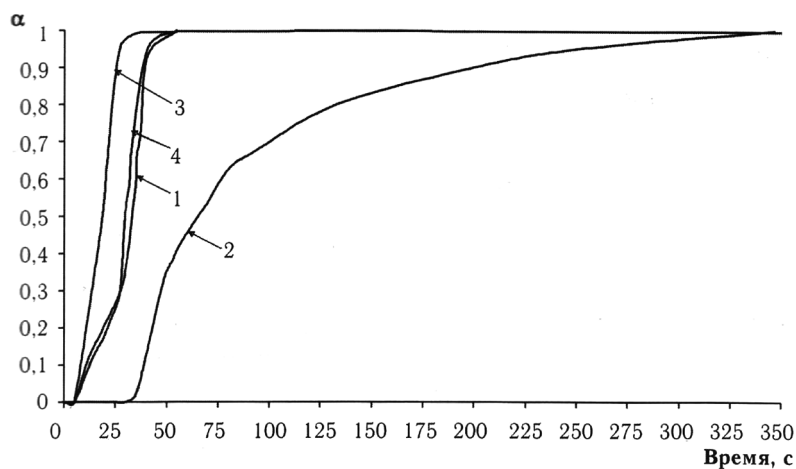


Рис. 1. Зависимость степени окисления от времени для разных смесей: 1 – порошок № 1 + H₂O; 2 – порошок № 2 + H₂O; 3 – порошок № 1 + H₂O + 0,1 мас. % NaOH; 4 – порошок № 2 + H₂O + 0,1 мас. % NaOH

Fig. 1. Time dependence of oxidation degree for various mixtures: 1 – powder No. 1 + H₂O; 2 – powder No. 2 + H₂O; 3 – powder No. 1 + H₂O + 0.1 mass. % NaOH; 4 – powder No. 2 + H₂O + 0.1 mass. % NaOH

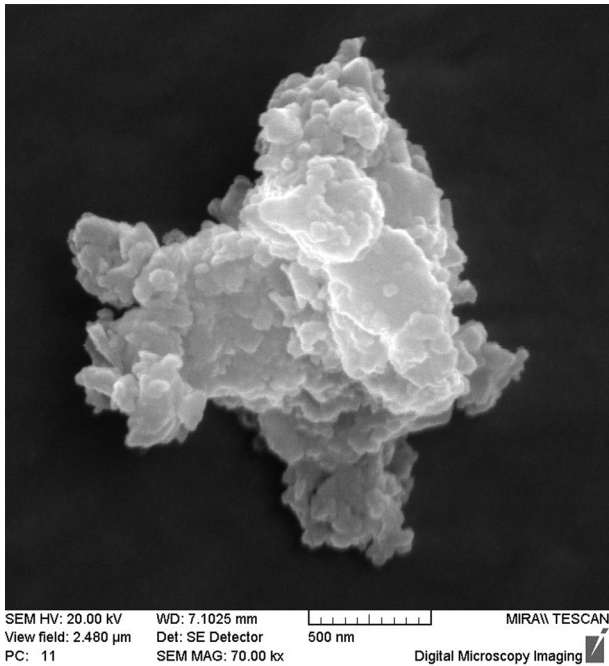


Рис. 2. Морфология поверхности гидроксида алюминия

Fig. 2. Surface morphology of hydroxide and aluminum

сорбционные и фильтрующие свойства; инертность к большинству веществ; действия как активаторов технологических процессов, в которых участвуют композиты на основе порошков (в частности, при спекании) и модификаторов свойств материалов, использующих эти порошки.

Оценка конкурентоспособности создаваемых композиционных материалов на металлических и неметаллических (керамических и полимерных) матрицах основывалась на определяющей роли свойств материалов при конструировании изделий из них и установлении соответствия изделий конкретным условиям эксплуатации. Эксплуатационные параметры изделий формировались на основе установленных взаимосвязей состава и структуры, определяемых технологическими параметрами с физико-механическими, термомеханическими, термодинамическими и другими характеристиками материалов [1].



Рис. 3. Области применения гидроксидов алюминия

Fig. 3. Application area of aluminum hydroxides

ва № 2 степень превращения достигает $\alpha = 1$. Условно разбив кривые, характеризующие скорости окисления на несколько участков, и исключив начальный участок можно отметить, что относительная скорость реакции da/dt при различных α не зависит от глубины превращения. В соответствии с представленным уравнением $n \approx 0$. При этом соблюдается линейный закон окисления. Гидроксид алюминия, образовавшийся в результате реакции окисления, представляет кристаллический бемит (моногидроксид алюминия с размером кристаллов 30–50 нм). Размер частиц бемита составляет 5–15 мкм, размер агломератов 100 мкм (рис. 2).

Перспектива использования изготавливаемых нанодисперсных оксидных порошков связана с комплексом свойств: экологической чистотой и безвредностью для человека; способностью образовывать однородную устойчивую дисперсию в различных средах; пластичную массу в кислой среде; высокие ад-

На рис. 3 показаны области применения алюмооксидных порошков.

Заключение. Проведенные исследования кинетических характеристик реакции окисления алюминиевых порошков микронного диапазона в смеси с водой показали высокую эффективность процесса окисления в условиях повышенных температур и давлений, перспективы которого определены продуктом реакции – нанопорошком бемита.

Список использованных источников

1. Алюмоводородная энергетика / А. З. Жук [и др.]; под ред. А. Е. Шейндлина. – М.: ОИВТ РАН, 2007. – 278 с.
2. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / Л. В. Судник [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 183 с.
3. Получение нанопорошков гидроксидов по алюмоводородной технологии / Ю. А. Мазалов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 109–115.
4. Хайкин, Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах / Б. И. Хайкин // Процессы горения в химической технологии и металлургии / под ред. А. Г. Мержанова. – Черногоровка: ОИХФ, 1975. – С. 227–244.
5. Грива, В. А. Некоторые методологические приемы определения кинетики низкотемпературного окисления металлов неизотермическим термографическим методом / В. А. Грива, В. И. Розенблад // Проблемы технического горения: материалы Третьей Всесоюз. конф. по технол. горению, 17–20 нояб. 1981 г. – Черногоровка: ИХФ, 1981. – Т. 1. – С. 26–30.

References

1. Zhuk A. Z., Kleimenov B. V., Shkol'nikov E. I., Bersh A. V. *Aluminum hydrogen energy*. Moscow, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, 2007. 278 p. (in Russian).
2. Sudnik L. V., Vitiaz' P. A., Il'yushchenko A. F., Mazalov Yu. A., Bersh A. V. Functional materials based on nanostructured aluminum hydroxide powders. Minsk, Belaruskaya Navuka Publ., 2010. 183 p. (in Russian).
3. Mazalov J. A., Vitjaz P. A., Iljuschenko A. Ph., Sudnik L. V. Production of hydroxide nanopowders by alumina-hydrogen technologies. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2008, vol. 52, no. 6, pp. 109–115 (in Russian).
4. Khaikin B. I. To the theory of combustion processes in heterogeneous condensed media. Merzhanov A. G. (ed.). *Combustion processes in chemical technology and metallurgy*. Chernogolovka, Joint Institute of Chemical Physics, 1975, pp. 227–244 (in Russian).
5. Griva V. A., Rozenblad V. I. Some methodological means to determine kinetics of low-temperature oxidation of metals by the nonisothermal thermographic method. *Problemy tekhnicheskogo goreniya T. 1* [Technical combustion problems. Vol. 1]. Chernogolovka, Institute of Chemical Physics, 1981, pp. 26–30 (in Russian).

Информация об авторах

Судник Лариса Владимировна – д-р техн. наук, директор. Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством НАН Беларуси (ул. Платонова, 12-Б-307, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lsudnik@tut.by.

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор. Президиум НАН Беларуси (пр. Скорины, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Мазалов Юрий Александрович – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ (1-й Институтский проезд, д. 5, 109428, Москва, Российская Федерация).

Мазалов Дмитрий Юрьевич – науч. сотрудник. Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ (1-й Институтский проезд, д. 5, 109428, Москва, Российская Федерация). E-mail: 1117731@mail.ru.

Information about the authors

Sudnik Larisa Vladimirovna – D. Sc. (Engineering), Director, Research Institute of Pulsed Processes with Pilot Plant Minsk of the National Academy of Sciences of Belarus (12-B-307, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lsudnik@tut.by.

Vitiaz Petr Aleksandrovich – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Mazalov Yuri Aleksandrovich – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Scientific Agroengineering Center VIM” (5, 1-st Institutsky proezd, Moscow, Russian Federation).

Mazalov Dmitriy Yurievich – Researcher. Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Scientific Agroengineering Center VIM” (5, 1-st Institutsky proezd, Moscow, Russian Federation). E-mail: 1117731@mail.ru.

Для цитирования

Особенности окисления дисперсного алюминия в условиях высоких температур и давлений / Л. В. Судник [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 104–107.

For citation

Sudnik L. V., Vitiaz P. A., Mazalov Yu. A., Mazalov D. Yu. Features of oxidation of aluminum dispersed at high temperatures and pressures. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 3, pp. 104–107 (in Russian).