Минакова Т.А., Калужина С.А., Введенский А.В.
Термодинамический анализ взаимодействий в системе Al-H₂O-Cl

*Воронежский государственный университет
(Россия, Воронеж)*

doi: 10.18411/lj-12-2018-153

idsp: ljjournal-12-2018-153

Аннотация

В настоящей работе проведен сравнительный термодинамический анализ систем Al-H₂O и Al-H₂O-Cl при температуре 25°C. На соответствующих диаграммах показано влияние потенциала, pH и наличия хлорид-ионов на области термодинамической стабильности соединений алюминия.

Ключевые слова: алюминий, термодинамический анализ, E,pH-диаграмма, химическое равновесие, хлорид-ионы, гидроксокомплексы алюминия.

Введение

Широкое использование алюминия как базового материала систем воздушно-конденсаторного охлаждения на ряде теплоэлектростанций, теплоносителем в которых служит очищенная от ионно-молекулярных примесей вода, связано с устойчивостью пассивного состояния металла и требует пристального внимания к его коррозионно-электрохимическому поведению, так как длительность применения описанных конструкций приводит к изменению состава и свойств продуктов на фазовой границе Al/ теплоноситель параллельно с последним. При этом наиболее существенную роль играет стабильность пассивного состояния алюминия, на которую влияют температура, pH, гидродинамические условия, теплоперенос на контакте твёрдая фаза/ жидкость, концентрация растворенного кислорода, наличие микроколичеств ионов-активаторов, локальных поражений (в присутствии, прежде всего, Cl⁻ -ионов) и т.д. Под действием последних на окисленном металле может развиваться один из самых опасных видов разрушения – питтинговая коррозия (ПК) [4, с. 15]. Существующие в настоящее время концепции механизма питтингообразования (ПО) [4, с. 15] считают его сложным многостадийным процессом, лимитирующая стадия которого зависит как от природы твёрдой фазы, так и от состава контактирующего с ней раствора. При этом в рамках детального анализа интенсивности ПО выделяют формирование на поверхности окисленного металла хорошо растворимого соединения с ионом-активатором (за счёт конкурентной адсорбции его с ионом-пассиватором).

Термодинамический подход в рассмотренном случае позволяет предсказать возможность и условия образования подобного соединения, что оказывает существенную помощь при проведении дальнейших электрохимических и коррозионных испытаний металла (в частности, алюминия) и независимых кинетических расчетов.

В настоящей работе представлены сравнительные данные термодинамического анализа взаимодействий в системах Al-H₂O и Al-H₂O-Cl при 25°C, в которых чётко отражается влияние классического активатора хлорид-иона на локальное разрушение окисленного алюминия.

Методика

Исследование термодинамического поведения алюминия в воде было выполнено путем построения равновесных E, pH-диаграмм состояния системы в диапазоне значений потенциалов от 1,5 до -2,5 В при температуре 25°C. Расчет проводился на основании уравнения Нернста [1, с. 28] с учетом соответствующих реакций (1) – (14) [1, с. 97; 3, с. 218; 4, с. 11; 5, с. 35; 7, с.7] (см. раздел Обсуждение результатов) при

активностях: $a(\text{Al}) = 1$ г/моль, $a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ г/моль, $a(\text{Al}^{3+}) = 10^{-6}$ г/моль, $a([\text{Al}(\text{OH})_2]^+) = 10^{-6}$ г/моль, $a([\text{Al}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}^0) = 10^{-6}$ г/моль и $a([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 10^{-6}$ г/моль.

Термодинамический анализ системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ был выполнен аналогично, но ограничивался лишь учётом образования фазы Al_2O_3 (как наименее устойчивой [5, с.33]), температурой 25°C и концентрацией $\text{Cl}^- = 10^{-1}\text{M}$ (~5,8 г/л), что заведомо превышало реальное содержание Cl^- в технологической среде (Таблица 1) [2, с. 24], но вполне могло соответствовать раствору внутри питтинга.

Таблица 1

Параметры технологической воды при 25°C

Точка отбора	Концентрация растворимой примеси, мкг/л					pH
	Cl	Cu	SiO ₂	Al	Fe	
АВО-1	60,0	117	23,6	9,6	118	6,52
ВКУ-1	25,0	1,0	31,8	237	53,3	7,06
ВКУ-2	20,0	15,0	56,4	165	53,3	7,88

Здесь АВО-1 - аппарат воздушного охлаждения, ВКУ-1 и ВКУ-2 - воздушные конденсационные установки.

Обсуждение результатов

В соответствие с поставленной задачей и классическому термодинамическому подходу сравнительный анализ систем $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ был осуществлён путем построения равновесных E , pH-диаграмм состояния соответствующих систем при 25°C . При этом учитывали, что наименее устойчивым малорастворимым соединением алюминия в воде является его кристаллический безводный оксид Al_2O_3 . Одновременно на все E , pH –диаграммы были нанесены линии, ограничивающие область термодинамической стабильности воды согласно реакциям (1) и (2)

а также вертикальные линии, разделяющие области сосуществования различных растворимых продуктов ионизации алюминия. При этом ограничились лишь возможностью окисления Al до Al^{3+} по одностадийной реакции (3)

и наличием наиболее устойчивых растворимых гидроксокомплексов Al (III), а именно $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$; $[\text{Al}(\text{OH})_3]^0$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Одновременно пренебрегали появлением в среде комплекса $[\text{AlOH}]^{2+}$, вместе с алуминат- и гидроалуминат-ионами типа H_2AlO_2^+ , AlO_2^- и иными продуктами полной или ступенчатой депротонизации исходных гидроксокомплексов.

Равновесие на границе $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3$. Здесь, помимо базовой брутто-реакции появления кристаллического оксида:

учитывали процессы образования растворимых гидроксокомплексов за счет электрохимического растворения алюминия и химического растворения оксида:

Принимали во внимание и реакции между различными гидроксокомплексами алюминия, находящимися в равновесии с Al^{3+} :

Подробный анализ приведённых выше реакций позволил показать (рисунок 1а), что область стабильного существования Al_2O_3 на соответствующей Е,рН-диаграмме ограничивается достаточно узким интервалом рН=6,7-7,0.

Рисунок 1. а) Е,рН-диаграмма системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$; устойчивая твердая фаза Al_2O_3 ;
б) Е,рН-диаграмма системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ при 25°C и $C_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ M}$; устойчивая твердая фаза Al_2O_3

При 25°C рост рН ведет к последовательному увеличению лигандности в гидроксокомплексах $[\text{Al}(\text{OH})_j]^{(j-3)-}$: от $j=0$ (Al^{3+} при рН < 4,5) к $j=2$ ($[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ при рН 4,5-5,7) и $j=3$ ($[\text{Al}(\text{OH})_3]^0$ при рН 5,7-8,0) и, наконец, $j=4$ ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ при рН > 8,0).

Равновесие в системе $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$. Помимо равновесий, представленных реакциями (1) – (13), при термодинамическом анализе системы с микродобавками хлорид-ионов возникает возможность образования хорошо растворимого хлорида алюминия по реакции (14):

Из сопоставления рассмотренных выше двух Е,рН-диаграмм (рисунок 1а и 1б) чётко видно, что при одном и том же конструкционном материале (алюминии) появление в жидкой фазе (воде) микроколичеств хлорид-ионов (что вполне вероятно в ходе эксплуатации анализируемого сооружения) приводит к основным изменениям в областях сосуществования растворимых соединений в сильноокислом растворе, где возникает зона стабильности $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ (рН ≤ 0,8). На положение остальных полей диаграммы, в том числе и области устойчивого существования Al_2O_3 , наличие Cl^- практически не влияет, что вполне логично, если учитывать весьма высокую растворимость AlCl_3 : 451 г/л -25°C ; 463 г/л -40°C ; 465 г/л -60°C [6, с. 179].

Закключение

1. Проведен сравнительный термодинамический анализ систем $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ при температуре 25°C .
2. Показано, что при введении в систему хлорид-ионов ($C(\text{Cl}^-) = 10^{-1} \text{ M}$) изменения на Е,рН-диаграмме касаются областей сосуществования растворимых соединений в сильноокислом растворе (рН ≤ 0,8), где возникает зона стабильности $\text{AlCl}_3(\text{aq})$.
3. Наличие Cl^- практически не влияет на положение остальных полей диаграммы, в том числе области устойчивого существования Al_2O_3 .

1. Ангал, Р. Коррозия и защита от коррозии : [учебное пособие] / Р. Ангал ; пер. с англ. А.Д. Калашникова .— Долгопрудный : Интеллект, 2013 .— 343 с.
 2. Бродов Ю. М. Конденсационные установки паровых турбин : Учебное пособие для вузов / Ю. М. Бродов, Р. З. Савельев .— М. : Энергоатомиздат, 1994 .— 288 с.
 3. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : Учебное пособие для студ. металлургич. спец. вузов / Н.П. Жук .— М. : Металлургия, 1976 .— 472 с.
 4. Калужина С. А. Пассивация и локальная активация алюминия / С. А. Калужина, Т. А. Минакова .— Саарбрюккен : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015 .— 141 с.
 5. Минакова Т. А. Термодинамический анализ взаимодействий в системе Al-H₂O / Т. А. Минакова, С. А. Калужина, А. В. Введенский // Тенденции развития науки и образования .— Самара, 2018 .— № 42, ч. 4 .— С. 33-39.
 6. Новый справочник химика и технолога : в 7 т .— СПб : Мир и Семья, 2002- .— (Профессионал) . Химическое равновесие. Свойства растворов / А.В. Зинченко [и др.] ; ред. С.А. Симановой .— 2004 .— 998 с.
 7. Новый справочник химика и технолога : в 7 т .— СПб : Мир и Семья. Профессионал, 2002- .— (Профессионал) . Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев [и др.] ; ред. С.А. Симановой .— 2004 .— 838 с.
-