

УДК 544.01

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ И $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$

А. В. Чуриков, К. В. Записис, В. В. Храмов, М. А. Чуриков, И. М. Гамаюнова

Саратовский государственный университет, Россия

E-mail: churikovav@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 24.01.11 г.

Изучение взаимной растворимости тройных систем $\text{NaOH-NaVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KOH-KVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Эти системы представляют собой продукты разряда борогидридных топливных элементов. Рабочие характеристики таких смесей определяются растворимостью компонентов. В настоящей работе методом изотермического насыщения в температурном диапазоне $10\div 50^\circ\text{C}$ исследована растворимость в указанных трёхкомпонентных системах. Были определены составы равновесных жидкой и твёрдой фаз, составы эвтонических и перитонических равновесий, координаты областей гомогенных растворов. Системы с натриевым и калиевым ионами значительно отличаются по температурной зависимости растворимости твёрдых компонентов.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, фазовые диаграммы, растворимость, метабораты, водородная энергетика, топливные элементы.

A study of the solubility in the ternary systems $\text{NaOH-NaVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{KOH-KVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ is of special interest from a fundamental and practical point of view. These systems represent the discharged products of the borohydrides fuel cells. The performance of such mixtures is determined by the solubility of their components. Therefore, in the present work the solubility in the ternary systems was studied by means of isothermal saturation within $10\div 50^\circ\text{C}$. The compositions of the equilibrium liquid and solid phases and compositions of the eutonic and peritonic equilibria, the coordinates of the homogeneous solution ranges have been determined. The systems with sodium and potassium ions considerably differ by the temperature influence on solubility of solid components.

Key words: three-component systems, phase diagrams, solubility, metaborates, hydrogen power engineering, fuel cell.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением наших исследований растворимости в трёхкомпонентных системах «метаборат–щёлочь–вода», представленных в [1]. Известно, что растворы, содержащие указанные компоненты, образуются в результате разряда борогидридных топливных элементов (ТЭ) [2–4]. С технологической точки зрения разряженное топливо должно быть жидким, поскольку образующиеся твёрдые осадки частично разрушают пористую структуру электродов и ухудшают работу топливного элемента в целом. В связи с этим важным является поиск составов систем $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$, максимально концентрированных и предельно гомогенизированных, и далее, исходя из составов отработанного топлива, расчёт исходных топливных составов.

Ранние работы [5–7] содержат данные по двойным $\text{NaVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-H}_2\text{O}$ системам. В работе [1] нами приведены результаты исследований растворимости в тройных системах $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при температуре -10°C . Показано, что фазовые диаграммы характеризуются наличием относительно узких областей

гомогенного раствора и большим количеством полей кристаллизации. Так, в системе $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ кристаллизуются пять твёрдых фаз: лёд, $\text{NaVO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Система $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ также имеет пять полей кристаллизации: лёд, $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. Поскольку образование тех или иных кристаллизационных фаз определяется температурой, представляется актуальным изучение растворимости в тройных системах $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при различных температурах.

В связи с этим в настоящей работе проведены исследования температурной трансформации диаграмм растворимости трёхкомпонентных систем $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$, изучены закономерности изменений составов твёрдых фаз и составов смесей, соответствующих точкам невариантного равновесия. Построены изотермы растворимости при температурах 10, 25, 50°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в тройных системах $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ исследовали методом изотермического насыщения по

методике, описанной в [1]. Составы растворов и твердых осадков определяли методом кислотно-основного титрования, методика анализа также подробно изложена в работе [1]. Результаты экспериментов представлены в форме концентрационных треугольников Гиббса–Розебома, вершины которых отвечают чистым компонентам, точки на сторонах – составам бинарных систем, а точки внутри треугольников характеризуют состав тройных смесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$

На рис. 1 приведена диаграмма растворимости системы $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при 10°C , координаты точек, соответствующих составам равновесных жидких и твердых фаз, представлены в табл. 1. Гомогенная жидкофазная область I ограничивается линиями кристаллизации твердых фаз. Растворимость NaBO_2 в чистой воде составляет 17.7 мас. %. Небольшое введение щёлочи приводит к незначительному увеличению общей растворимости компонентов в системе, при этом рас-

творимость метабората натрия снижается, и он кристаллизуется в виде тетрагидрата. Дальнейшее введение щёлочи приводит к резкому увеличению общей растворимости в системе, тогда кристаллизующийся вначале тетрагидрат $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ преобразуется в точке перитоники $p1$ в дигидрат $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отщепляя воду. Растворимость NaBO_2 в этом случае падает до 5.3 мас. % (см. табл. 1). Эвтонической точке $e1$ соответствует равновесие ($l + S_{\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{NaOH}}$). По левую сторону от эвтонического треугольника расположено поле кристаллизации NaOH .

Повышение температуры системы до 25°C приводит к закономерному перемещению точек на диаграмме и уменьшению полей кристаллизации (рис. 2). Набор твердых фаз в системе не изменяется ($\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH и $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), однако суммарная растворимость компонентов несколько увеличивается, о чем свидетельствует смещение линии ликвидуса и увеличение поля гомогенного раствора I на треугольнике. Растворимость NaBO_2 в высокощелочной точке эвтоники $e2$ достигает 14 мас. %. Составы равновесных жидких и твердых фаз приведены в табл. 2

Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при 10°C

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твердого остатка, мас.%			Равновесные твердые фазы
NaBO_2	NaOH	H_2O	NaBO_2	NaOH	H_2O	
17.7	0.0	82.3	43.0	0.0	57.0	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15.0	2.6	82.4	43.3	0.1	56.6	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6.3	15.2	78.5	38.2	3.7	58.1	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8.0	13.4	78.6	42.0	2.5	55.5	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4.7	20.2	75.1	39.4	4.0	56.6	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4.9	24.0	71.1	35.2	8.0	56.8	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6.2	26.5	67.3	41.0	5.0	54.0	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5.3	27.6	67.1	37.7	11.7	50.6	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($p1$)
4.6	32.9	62.5	39.0	14.1	46.9	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.2	34.6	61.2	40.6	13.4	46.0	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.7	37.5	58.8	42.7	13.4	43.9	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.6	40.8	54.6	37.2	18.9	43.9	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.9	43.2	51.0	34.8	22.2	43.0	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.7	44.8	47.5	34.0	25.0	41.0	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8.9	47.4	43.7	14.0	51.5	34.5	$\text{NaOH} + \text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($e1$)
7.2	48.3	44.6	6.2	59.0	34.8	NaOH
5.4	49.3	45.3	4.3	60.5	35.2	NaOH
2.9	50.3	46.8	2.8	60.7	36.5	NaOH
2.4	51.0	46.6	2.0	61.5	36.5	NaOH
0.0	52.7	47.3	0.0	63.6	36.4	NaOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидких и твердых фаз для перитонической ($p1$) и эвтонической ($e1$) точек.

Влияние температуры на растворимость тройных систем

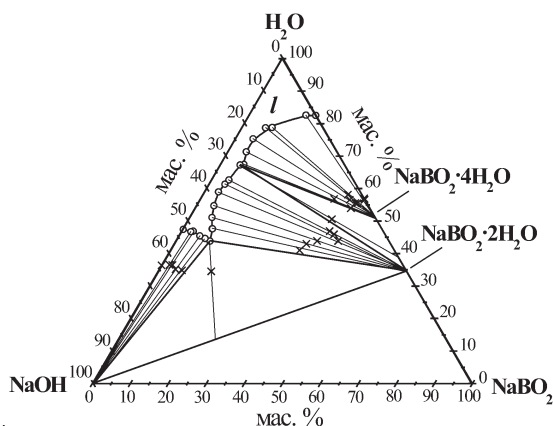


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при 10°C (l – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (\circ) и твёрдого остатка (\times) приведены в табл. 1

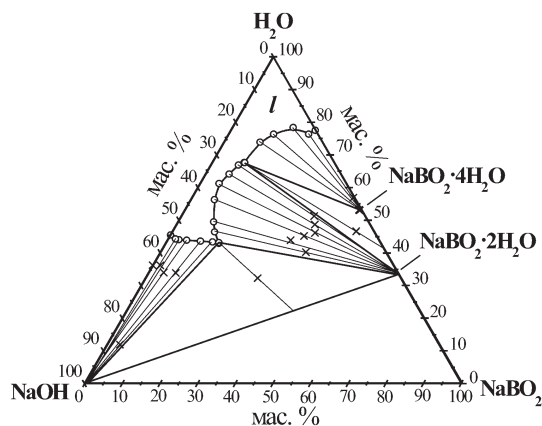


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при 25°C (l – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (\circ) и твёрдого остатка (\times) приведены в табл. 2

Растворимость компонентов тройной системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица 2

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
NaBO_2	NaOH	H_2O	NaBO_2	NaOH	$\text{H}_2\mathbf{O}$	
22.5	0.0	77.5	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
21.3	2.3	76.4	42.7	0.4	56.9	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
16.2	5.4	78.4	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12.0	11.6	76.4	46.3	0.7	53.0	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9.6	16.5	73.9	46.0	0.8	53.2	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8.5	23.8	67.7	48.6	4.8	46.6	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p_2)
7.2	25.8	67.0	35.1	13.6	51.3	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.1	29.7	64.2	36.6	14.7	48.7	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.9	33.8	61.3	37.9	16.0	46.1	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.1	37.5	56.4	35.5	19.3	45.2	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9.3	41.1	49.6	32.6	23.5	43.9	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11.1	42.4	46.5	38.5	21.3	40.2	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14.0	43.0	43.0	29.7	38.0	32.3	$\text{NaOH} + \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (e_2)
12.2	44.6	43.2	3.5	84.6	11.9	NaOH
8.9	47.7	43.4	7.3	58.9	33.8	NaOH
5.1	51.2	43.7	4.0	62.0	34.0	NaOH
2.9	53.2	43.9	–	–	–	NaOH
1.9	54.0	44.1	2.0	61.8	36.2	NaOH
0.0	54.7	45.3	0.0	63.8	36.2	NaOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонической (p_2) и эвтонической (e_2) точек.

Рассмотрим фазовую диаграмму системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при 50°C . Составы жидких и твердых фаз сведены в табл. 3, а диаграмма представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, диаграмма существенно изменилась по сравнению с низкотемпературными изотермами. Характерной особенностью явилось существенное увеличение гомогенной области с суммарной концентрацией

насыщенного раствора ($\text{NaBO}_2 + \text{NaOH}$) более 60 мас.%; при этом наблюдается смещение точки эвтоники к щелочной стороне треугольника. Другой отличительной особенностью системы при 50°C явились частичная перекристаллизация твёрдых фаз и образование новых фаз. Методом построения лучей Шрейнемакера было обнаружено существование четырех твердых фаз: кристалло-

дратов $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и безводных компонентов NaOH и NaBO_2 . Эвтоническая точка $e3$ соответствует равновесию насыщенного раствора и твердых безводных компонентов ($I+S_{\text{NaBO}_2} + S_{\text{NaOH}}$). Данная диаграмма оказалась самой трудной для изучения, так как насыщенный раствор был вязким и тяжело отделялся от твердой фазы из-за высокой концентрации растворенных веществ.

При переходе $10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$ происходит закономерная трансформация фазовой диаграммы. При повышении температуры область существования тетрагидрата $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сокращается за счет передвижения точки перитоники вдоль линии ликвидуса от эвтонической точки к противоположной стороне треугольника, где она исчезает при достижении температуры распада соответствующего кристаллогидрата в двойной системе. Перитонические точки, перемещаясь, двигают вместе с собой перитонические треугольники. Например, поле кристаллизации гидрата $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ должно полностью исчезнуть при достижении его температуры плавления (58°C) [7]. Одновремен-

но возникают поля кристаллизации новых, менее гидратированных твердых фаз (кристаллогидрата $\text{NaBO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли NaBO_2) и связанные с ними перитонические треугольники. Перитонические точки берут начало от эвтектической точки и движутся при повышении температуры в направлении от центра диаграммы к ее боковым сторонам. Рис. 4 демонстрирует перемещение линий насыщенных растворов на диаграмме системы $\text{NaOH}-\text{NaBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при изменении температуры. Таким образом, в «натриевой» системе наиболее существенное изменение состава твердых фаз происходит при переходе $25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$.

Система $\text{KBO}_2-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$

В аналогичной «калиевой» тройной системе температурная трансформация носит несколько иной характер: диаграмма растворимости не претерпевает существенных изменений при увеличении температуры выше 10°C .

Рассмотрим ключевые моменты температурной трансформации трехкомпонентной системы $\text{KBO}_2-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$. Растворимость компонентов в

Таблица 3

Растворимость компонентов тройной системы $\text{NaBO}_2-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Состав твердого остатка, мас. %			Равновесные твердые фазы
NaBO_2	NaOH	H_2O	NaBO_2	NaOH	H_2O	
29.6	8.0	62.4	45.6	4.3	50.1	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
23.0	13.9	63.1	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
19.5	19.0	61.6	49.1	6.4	44.5	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
19.1	20.2	60.7	37.0	11.9	51.1	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17.7	25.6	56.8	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
18.0	30.4	51.6	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
19.4	33.2	47.4	37.9	19.3	42.8	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20.5	35.0	44.5	43.9	16.1	40.0	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
22.0	36.0	42.0	39.4	21.1	39.5	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21.9	36.9	41.2	42.5	21.2	36.3	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (p3)
22.0	38.0	40.0	55.3	18.9	25.8	$\text{NaBO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
21.8	39.9	38.3	–	–	–	$\text{NaBO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2$ (p4)
18.0	43.1	38.9	–	–	–	NaBO_2
15.0	47.0	38.0	25.0	41.4	33.6	NaBO_2
12.3	52.1	35.6	30.0	41.7	28.3	NaBO_2
10.6	56.1	33.3	13.4	60.1	26.5	$\text{NaOH} + \text{NaBO}_2$ (e3)
5.3	59.2	35.5	4.1	64.4	31.5	NaOH
3.6	59.9	36.5	3.3	63.7	33.0	NaOH
2.5	59.9	37.6	2.3	66.6	31.1	NaOH
0.0	60.9	39.1	0.0	64.9	35.1	NaOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидких и твердых фаз для перитонических (p3, p4) и эвтонической (e3) точек.

данной тройной системе при -10°C была изучена нами. Было показано [1], что фазовая диаграмма характеризуется наличием достаточно широкой гомогенной области и присутствием пяти кристаллизационных фаз: льда, $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$.

При увеличении температуры до 10°C диаграмма претерпевает существенные изменения, а именно исчезает поле кристаллизации льда и значительно увеличивается область гомогенного раствора, что особенно ценно с практической точ-

ки зрения (рис. 5). Рассматривая смещение линии ликвидуса, отметим, что суммарная растворимость компонентов при движении от «метаборатной» к «щелочной» стороне треугольника практически не меняется и остается на уровне 40–45 мас.% при изменении щёлочности раствора от 0 до 40 мас.%. Другими словами, сколько мы вводим щёлочи в раствор, столько же примерно метабората удаляется из раствора. При дальнейшем увеличении содержания KOH общая растворимость возрастает за его счет и достигает максимума в эвтонической

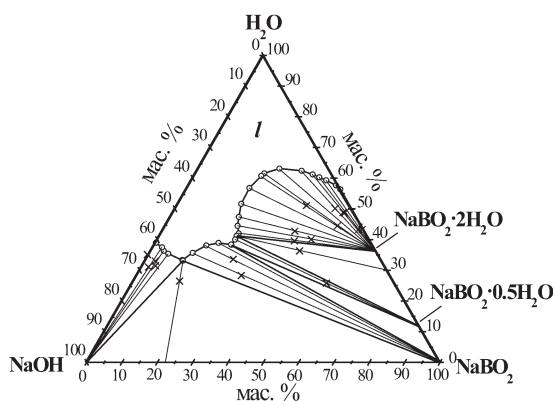


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при 50°C (l – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (\circ) и твердого остатка (\times) приведены в табл. 3

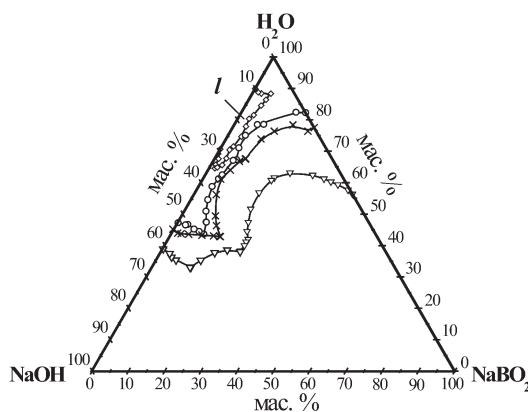


Рис. 4. Линии ликвидуса для системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при различных температурах; \diamond – $T = -10^{\circ}\text{C}$ [1]; \circ – $T = 10^{\circ}\text{C}$; \times – $T = 25^{\circ}\text{C}$; ∇ – $T = 50^{\circ}\text{C}$. Состав равновесных жидких фаз приведен в табл. 1, 2, 3

Растворимость компонентов тройной системы $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при 10°C

Таблица 4

Состав насыщенного раствора, мас. %			Состав твёрдого остатка, мас. %			Равновесные твёрдые фазы
KVO_2	KOH	H_2O	KVO_2	KOH	H_2O	
43.2	0.0	56.8	67.5	32.5	32.5	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
38.5	4.2	57.3	61.1	36.9	36.9	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
32.9	7.3	59.8	–	–	–	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
23.7	15.5	60.8	58.0	37.0	37.0	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
15.9	23.6	60.5	57.8	34.5	34.5	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
8.7	34.3	57.0	56.3	33.1	33.1	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
6.1	36.2	57.7	–	–	–	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
5.4	38.2	56.4	59.7	30.9	30.9	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
5.7	44.0	50.3	–	–	–	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
6.1	45.4	48.5	55.0	31.0	31.0	$\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
6.2	48.1	45.7	8.0	39.0	39.0	$\text{KOH}+\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (e4)
4.7	48.7	46.6	4.0	38.0	38.0	KOH
3.7	49.0	47.3	3.0	37.0	37.0	KOH
2.7	49.5	47.8	1.8	39.1	39.1	KOH
1.5	49.3	49.2	–	–	–	KOH
0.0	50.0	50.0	0.0	41.0	41.0	KOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидкой и твёрдой фаз для эвтонической точки (e4).

точке *e4*, содержащей крайне мало метабората. Составы равновесных жидких и твёрдых фаз приведены в табл. 4.

Также обнаружено существенное изменение состава твёрдых фаз в системе $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при 10°C . Методом Шрейнемакера обнаружено существование безводного KOH и кристалло-

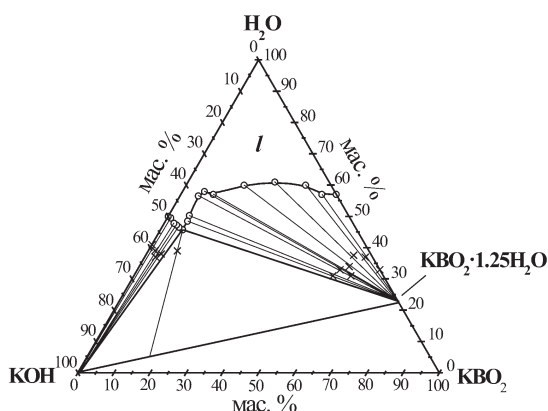


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при 10°C (*l* – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (°) и твёрдого остатка (x) приведены в табл. 4

гидрата $\text{KBO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. Соответственно на изо-терме присутствует только одна эвтоническая точка и отсутствуют перитонические точки. Этот факт не вполне согласуется с ранней фазовой диаграммой бинарной системы $\text{KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [6], согласно которой при этой температуре должен существовать гидрат $\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Образование последнего было нами обнаружено при 25°C .

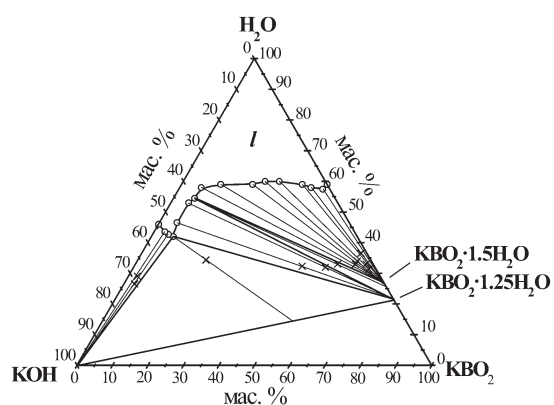


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при 25°C (*l* – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (°) и твёрдого остатка (x) приведены в табл. 5

Таблица 5

Растворимость компонентов тройной системы $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
KBO_2	KOH	H_2O	KBO_2	KOH	H_2O	
41.5	0.0	58.5	–	–	–	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
40.6	2.0	57.4	–	–	–	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
37.4	4.9	57.7	61.8	1.7	36.5	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
34.1	6.7	59.2	64.5	2.0	33.5	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
26.6	13.3	60.1	66.7	2.0	31.3	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
22.6	17.1	60.3	62.3	3.7	34.0	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
19.7	20.9	59.4	61.6	5.0	33.4	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
10.9	30.3	58.8	0.0	0.0	0.0	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
6.0	36.0	58.0	–	–	–	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
5.7	39.6	54.7	56.9	9.9	33.2	$\text{KBO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{KBO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (<i>p5</i>)
5.2	41.5	53.3	53.6	14.1	32.3	$\text{KBO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
4.9	48.5	46.6	47.3	20.3	32.4	$\text{KBO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
6.2	51.8	42.0	19.4	46.3	34.3	$\text{KBO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ (<i>e5</i>)
4.5	52.8	42.7	3.0	70.5	26.5	KOH
2.8	53.6	43.6	2.5	68.4	29.1	KOH
0.0	53.9	46.1	–	–	–	KOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидких и твердых фаз для перитонической (*p5*) и эвтонической (*e5*) точек.

Повышение температуры в системе $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ до 25°C и далее до 50°C не приводит к существенному изменению растворимости компонентов. Фазовые диаграммы и составы жидких и твердых фаз представлены на рис. 6, 7 и в табл. 5, 6. Эвтоническое равновесие образовано фазами ($l + S_{\text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{KOH}}$); точка эвтоники $e5$ ($e6$) постепенно смещается за счет увеличения раство-

римости в щелочную область диаграммы. Характерным отличием тройной системы при $25\text{--}50^\circ\text{C}$ является существование перитонических точек $p5$ ($p6$) и трех твердых фаз KOH , $\text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Рис. 8 демонстрирует передвижение линий насыщенных растворов на диаграмме калиевой системы при изменении температуры. Сравнение рис. 4 и 8 позволяет отметить суще-

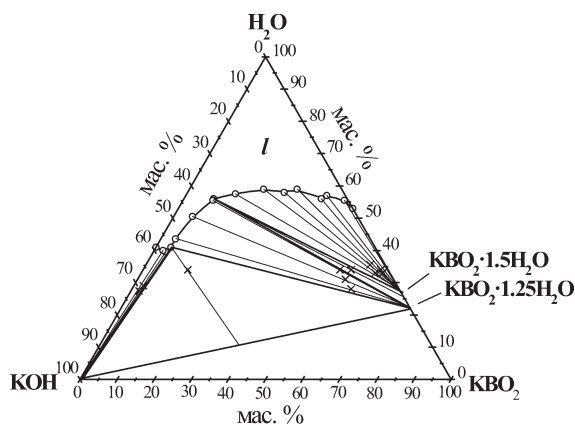


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при 50°C (l – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (\circ) и твердого остатка (\times) приведены в табл. 6

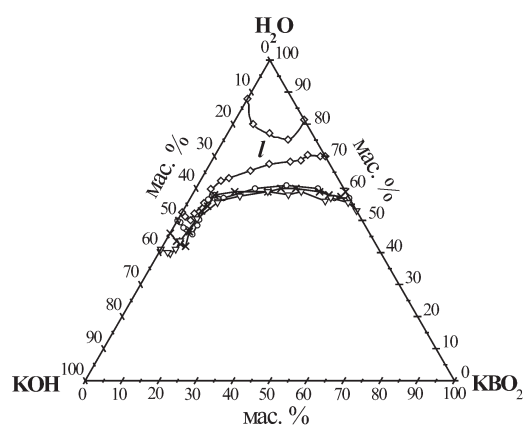


Рис. 8. Линии ликвидуса для системы $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при различных температурах; \diamond – $T = -10^\circ\text{C}$ [1]; \circ – $T = 10^\circ\text{C}$; \times – $T = 25^\circ\text{C}$; ∇ – $T = 50^\circ\text{C}$. Состав равновесных жидких фаз приведен в табл. 4, 5, 6

Таблица 6

Растворимость компонентов тройной системы $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при 50°C

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
KVO_2	KOH	H_2O	KVO_2	KOH	H_2O	
46.8	0.0	53.2	–	–	–	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
43.4	1.3	55.3	–	–	–	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
38.3	4.8	56.9	–	–	–	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
36.9	6.9	56.2	65.0	2.0	33.0	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
29.0	12.4	58.6	64.1	1.9	34.0	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
25.6	16.0	58.4	60.4	4.2	35.5	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
19.7	21.3	59.0	62.6	4.3	33.1	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
13.5	29.3	57.2	–	–	–	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
8.0	36.5	55.5	53.2	12.7	34.1	$\text{KVO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ($p6$)
5.1	44.4	50.5	56.4	13.0	30.6	$\text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
3.7	52.6	43.7	59.0	13.0	28.0	$\text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
4.3	54.5	41.2	12.0	53.8	34.2	$\text{KVO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ ($e6$)
3.2	57.2	39.6	2.2	70.4	27.4	KOH
2.4	57.6	40.0	2.5	68.4	29.1	KOH
0.0	58.6	41.4	–	–	–	KOH

Примечание. Жирным шрифтом выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонической ($p6$) и эвтонической ($e6$) точек.

ственное различие в характере влияния температуры на растворимость в системах $\text{NaVO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$.

ВЫВОДЫ

Анализ фазовых диаграмм двух изученных тройных систем показал влияние природы щелочного катиона на температурную зависимость растворимости твердых компонентов. Установлено, что в трёхкомпонентной «калиевой» системе при переходе $-10^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$ основные трансформации составов жидких и твёрдых фаз осуществляются при более низких температурах ($-10 \div +10^\circ\text{C}$), а дальнейшее повышение температуры до 50°C не оказывает значительного влияния на растворимость твёрдых компонентов. Интересной особенностью системы является примерное постоянство суммарной растворимости (40–45 мас.%) при движении вдоль линии ликвидуса вплоть до содержания $\text{KOH} \approx 40$ мас.%. Слабая температурная зависимость растворимости также представляет ценность с практической точки зрения. В «натриевой» системе наблюдается иная картина: растворимость компонентов и состав кристаллизующихся фаз меняются на протяжении всего исследованного температурного диапазона $-10 \div 50^\circ\text{C}$.

Полученные результаты важны для развития борогидридных ТЭ. Хорошая растворимость

боратных растворов будет препятствовать накоплению продуктов разряда в пористой структуре электродов. Изученные фазовые диаграммы могут быть использованы при выборе оптимального соотношения компонентов исходной топливной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуриков А.В., Запис К.В., Храмов В.В., Чуриков М.А., Смотров М.П., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 4. С. 170–176.
2. Liu B. H., Li Z. P. // J. Power Sources. 2009. Vol.187. P.291–297.
3. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Запис К.В., Сычева В.О., Гамаюнова И.М. // Электрохим. энергетика. 2009. Т.9, № 3. С.117–127.
4. Kim Ch., Kim K. J., Ha M. Y. // J. Power Sources. 2008. Vol. 180. P.114–121.
5. Скворцов В. Г., Дружинин И. Г. // Чувашский гос. пед. институт им. И.Я. Яковлева. Ученые записки. 1969. Вып. 29. С. 150–163.
6. Toledano P. // Comptes Rendus. Academie des Sciences. P., 1962. Vol.254, №13. P. 2348–2350.
7. Toledano P., Benhassaine A. // Comptes Rendus. Academie des Sciences. P., 1970. Vol.271, №25. Serie C. P. 1577–1580.