

УДК 541.136

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ Na(K)BH₄ – Na(K)BO₂ – Na(K)OH – H₂O, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**А. В. Чуриков, А. В. Иванищев, И. М. Гамаюнова, А. В. Ушаков, М. А. Чуриков***Саратовский государственный университет, Россия*

E-mail: churikovav@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 27.01.10 г.

Концентрированные водно-щелочные смеси борогидридов и боратов натрия и калия используются в качестве топлива и источника водорода в водородной энергетике, в том числе в низкотемпературных топливных элементах. Рабочие характеристики таких смесей определяются их физико-химическими свойствами. Предложен алгоритм расчёта плотности, вязкости и удельной электропроводности смешанных растворов пятикомпонентной взаимной водно-солевой системы K₂Na||OH, BH₄, BO₂-H₂O, основанный на квазиаддитивности этих свойств. Математически описаны концентрационно-температурные зависимости плотности, вязкости и удельной электропроводности водных растворов KOH, NaOH, KBO₂, NaBO₂, NaBH₄, KBH₄ произвольного состава в интервале температур 0–60°C в полном концентрационном диапазоне. Методика и алгоритм расчёта подтверждены сравнением рассчитанных и измеренных свойств.

Ключевые слова: раствор, плотность, вязкость, удельная электропроводность, математическое моделирование, топливный элемент, водородная энергетика.

Concentrated water-alkaline mixtures of sodium and potassium borohydrides and borates are used as fuel and a hydrogen source in hydrogen power engineering, including low-temperature fuel cells. The performance of such mixtures is determined by their physicochemical properties. An algorithm to calculate the density, viscosity, and specific electric conductivity of mixed solutions of the five-component water + salt system (Na,K)BH₄ + (Na,K)BO₂ + (Na,K)OH + H₂O based on the quasiadditivity of these properties is proposed. The concentration-temperature dependences of the density, viscosity, and specific conductivity of aqueous KOH, NaOH, KBO₂, NaBO₂, NaBH₄, and KBH₄ solutions of any composition in a temperature range of (0 to 60)°C and the whole concentration range are described mathematically. The technique and algorithm of calculation have been verified by comparison with measured properties.

Key words: solution, density, viscosity, specific conductivity, mathematical modeling, hydrogen fuel cell.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенная доля исследований в области водородной энергетике и химических источников тока направлена на разработку новых топливных элементов (ТЭ) [1–3]. Одно из перспективных направлений – низкотемпературные ТЭ, использующие в качестве источника водорода (топлива) солеобразные борогидриды щелочных металлов NaBH₄ и KBH₄ и имеющие сопоставимые характеристики с ТЭ, использующими в качестве топлива метанол [4]. В таких устройствах борогидриды находятся в форме концентрированных водных растворов или суспензий, дополнительно содержащих растворённые гидроксиды NaOH и/или KOH. Последние стабилизируют раствор, предотвращая гидролиз борогидрид-иона BH₄⁻, определяя и регулируя его химическую и электрохимическую активность. В процессе функционирования ТЭ борогидриды постепенно окисляются, отдавая содержащийся водород и переходя в растворимые соли борной кислоты – метабораты NaBO₂ и KBO₂ [4].

Таким образом, смешанный раствор, используемый в борогидридном топливном элементе, представляет собой пятикомпонентную взаимную водно-солевую систему K₂Na||OH, BH₄, BO₂-H₂O переменного состава. По мере использования содер-

жащегося водорода уменьшается концентрация борогидридов и увеличивается концентрация метаборатов; концентрации остальных компонентов также не остаются постоянными. Изменение состава раствора сопровождается существенным изменением его физико-химических свойств, прежде всего плотности, вязкости и удельной электропроводности. Эти характеристики чрезвычайно важны для правильного функционирования ТЭ, обеспечения сложных гидродинамических, тепловых, транспортных и электрохимических процессов внутри ТЭ. При этом многокомпонентность раствора весьма усложняет задачу детального определения этих характеристик во всей необходимой концентрационно-температурной области.

Цель настоящей работы заключалась в разработке алгоритма расчёта физико-химических свойств (плотности, вязкости и удельной электропроводности) растворов, относящихся к пятикомпонентной взаимной водно-солевой системе K₂Na||OH, BH₄, BO₂-H₂O, в полном концентрационном диапазоне (вплоть до насыщенных растворов) в практически важном интервале температур 0–60°C. Точность расчёта должна быть приемлема для использования алгоритма в электрохимической энергетике.

Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными при температурах 10, 25 и 50°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными реагентами служили: $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч» (ЗАО «Вектон», Россия); $\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч» (ЗАО «Вектон», Россия); NaOH квалификации «чда» (ЗАО «НПО ЭКРОС», Россия); KOH квалификации «хч» (ЗАО «НПО ЭКРОС», Россия); NaNH_4 квалификации «ч» (ОАО «Авиабор», Россия); KBH_4 квалификации «ч» (ОАО «Авиабор», Россия); дистиллированная вода, не содержащая растворённого углекислого газа. При приготовлении сухих смесей исходных реагентов использовалась мельница-активатор АГО-2 и ультразвуковой измельчитель СТBRAND. Операции измельчения и смешивания реагентов выполняли в боксе с осушенной атмосферой. Взвешивание проводили на лабораторных электронных цифровых весах AND GF-600 (точность взвешивания 0.001 г). Все последующие измерения выполняли при фиксированной температуре в программируемом термостате PolySciens «AlexRedCTD» (точность поддержания температуры $\pm 0.01^\circ\text{C}$).

Определение плотности исследуемых растворов проводили в калиброванных пикнометрах. Вязкость раствора определяли вискозиметром Уббелоде по времени истечения исследуемой жидкости через капилляр по формуле

$$\eta_x = \eta \frac{t_x \cdot d_x}{t \cdot d}, \quad (1)$$

где η_x , t_x , d_x — вязкость, время истечения и плотность исследуемой жидкости; η , t , d — вязкость, время истечения и плотность стандартной жидкости соответственно. В качестве стандартной жидкости использовали водный раствор натриевой щёлочи.

Определение электропроводности растворов проводилось с помощью комплекса электрохимического оборудования Autolab PGSTAT202 (302N) (Нидерланды) и двухэлектродной термостатируемой ячейки путём измерения электрического сопротивления с последующим пересчётом в величину удельной электропроводности:

$$\chi_x = \chi \frac{R}{R_x}, \quad (2)$$

где χ_x и R_x — удельная электропроводность и электрическое сопротивление исследуемого электролита; χ и R — удельная электропроводность и электрическое сопротивление калибровочного электролита (0.01, 0.1 или 1M раствор KCl) соответственно.

Погрешность в определении электрического сопротивления зависит от параметров ячейки и характеристик аппаратуры и не превышает $\pm 0.01\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Плотность

Температурные зависимости плотности воды $d_{\text{H}_2\text{O}}$ и многих водных растворов известны с высокой точностью. Плотность растворов d обычно уменьшается с ростом температуры из-за усиления теплового движения частиц. В интервале $0-4^\circ\text{C}$ имеет место рост плотности воды, обусловленный разрушением её льдоподобной структуры; при дальнейшем нагревании плотность воды закономерно уменьшается. В температурном интервале $0-60^\circ\text{C}$ она с высокой точностью описывается полиномом

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.999841 + 5.2747 \cdot 10^{-5}t - 7.3060 \cdot 10^{-6}t^2 + 3.0467 \cdot 10^{-8}t^3, \quad (3)$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$. Для растворов щелочей плотность строго линейно зависит от массовой доли растворённого вещества μ_A , вплоть до $\mu_A \approx 0.15$:

$$d = d_{\text{H}_2\text{O}} + a\mu_A. \quad (4)$$

Для расширения концентрационного диапазона, вплоть до насыщенных растворов ($\mu_A \approx 0.5$), достаточно в формулу (4) ввести квадратичный член:

$$d = d_{\text{H}_2\text{O}} + a\mu_A + b\mu_A^2. \quad (5)$$

Здесь и далее a , A , α , b , B , β , h — коэффициенты уравнений. Авторами [5, 6] подобраны соответствующие коэффициенты для растворов NaOH и KOH . Следует полагать, что аналогичными уравнениями моделируется плотность и других растворов, в том числе рассматриваемых здесь растворов для ТЭ.

Таким образом, плотность воды даёт аддитивный вклад в плотность конечного раствора, в том числе концентрированного. Это свойство будет использовано для построения корреляционных уравнений, позволяющих вычислить плотность раствора при произвольном составе и температуре. В табл. 1 сведены вычисленные коэффициенты уравнений (4) и (5) для рассматриваемых здесь индивидуальных веществ в полном диапазоне их растворимости. Наши данные для растворов NaBO_2 полностью согласуются с приведёнными в [7, 8]. Все зависимости $d(\mu_A)$ идеально описываются уравнениями (4) или (5), при этом температурный ход плотности, кроме формулы (3), определяется зависимостью коэффициентов a и b от температуры, как представлено в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения и коэффициенты для расчёта физико-химических свойств растворов в температурном интервале 0–60°C (μ – массовая доля растворённого вещества; c – молярная концентрация)

Коэффициент	Растворенное вещество					
	KOH	NaOH	KBO ₂	NaBO ₂	KBH ₄	NaBH ₄
Уравнение для плотности $d = d_{H_2O} + a\mu + b\mu^2$						
a	$0.9026 - 9.571 \times 10^{-4}t$	1.1	$0.9715 - 2.26 \times 10^{-3}t$	1.05	$0.29635 - 2.9443 \times 10^{-3}t$	$0.102 - 1 \times 10^{-3}t$
b	0.291	-0.2	0.82	1.01	-	-
Уравнение для вязкости $\lg(\eta) = \alpha + (1 + \beta) \left[-1.5265 + \frac{218.84}{(t+123.15)} \right]$						
α	$0.55272\mu + 2.495\mu^2$	$2.0174\mu + 5.67\mu^2$	$3.664\mu - 18.393\mu^2 + 46.928\mu^3$	$4.5692\mu - 27.37\mu^2 + 87.906\mu^3$	$5.9805\mu - 99.306\mu^2 + 464.86\mu^3$	$1.8932\mu - 4.8178\mu^2 + 10.293\mu^3$
β	$-0.59438\mu - 0.34027\mu^2 + 5.9942\mu^3$	$0.16775\mu + 8.90\mu^2$	$-0.95194\mu + 50.673\mu^2 - 61.361\mu^3$	$-15.541\mu + 149.74\mu^2 - 359.92\mu^3$	$-43.223\mu + 767.92\mu^2 - 5473.1\mu^3 + 13551\mu^4$	$-17.411\mu + 196.13\mu^2 - 773.42\mu^3 + 1055.6\mu^4$
Уравнение для удельной электропроводности $\chi = ac + bc^2 + hc^3$						
a	$0.14879 + 3.5264 \times 10^{-3}t$	$0.14442 + 2.3027 \times 10^{-3}t$	$4.1571 \times 10^{-2} + 1.398 \times 10^{-3}t$	$2.5964 \times 10^{-2} + 1.055 \times 10^{-3}t$	$3.4777 \times 10^{-2} + 2.3476 \times 10^{-4}t + 7.144 \times 10^{-6}t^2$	$1.2226 \times 10^{-2} + 6.0032 \times 10^{-4}t$
b	$-2.0276 \times 10^{-2} - 2.9046 \times 10^{-4}t$	$-3.0012 \times 10^{-2} - 8.2221 \times 10^{-6}t$	$-1.0024 \times 10^{-2} - 2.3625 \times 10^{-4}t$	$-1.0556 \times 10^{-2} - 2.0224 \times 10^{-4}t$	$1.8771 \times 10^{-2} + 6.5543 \times 10^{-4}t - 6.4713 \times 10^{-6}t^2$	$-1.2667 \times 10^{-3} - 5.5155 \times 10^{-5}t$
h	$7.8115 \times 10^{-4} + 7.4932 \times 10^{-6}t$	$1.4824 \times 10^{-3} - 8.0867 \times 10^{-6}t$	$6.7631 \times 10^{-4} + 1.4101 \times 10^{-5}t$	$1.2761 \times 10^{-3} + 8.8145 \times 10^{-6}t$	$-6.4257 \times 10^{-3} + 6.9474 \times 10^{-5}t$	$-7.5261 \times 10^{-5} + 2.5049 \times 10^{-6}t$

Из практики физико-химического анализа жидких систем известно, что межмолекулярные взаимодействия слабо отражаются на концентрационных зависимостях плотности — эти зависимости всегда близки к аддитивным. Для абсолютного большинства систем с не взаимодействующими компонентами плотность отклоняется от аддитивности менее чем на 1%. Концентрированные водные растворы NaOH и KOH являются примером систем с сильным взаимодействием, для них отклонение плотности от аддитивности может достигать 2–4%. Растворы метаборатов и борогидридов занимают промежуточное положение. Таким образом, с приемлемой для практики точностью можно утверждать, что плотность любого топливного раствора системы K,Na||OH, BH₄, BO₂-H₂O при заданной температуре может быть вычислена как квазиаддитивное свойство с использованием данных, приведенных в табл. 1.

Аддитивность плотности при смешении двух растворов А и В ожидается при выражении концентрации в объёмных долях v (v_A — доля объёма, занимаемая компонентом А в растворе при отсутствии эффектов взаимодействия):

$$d = d_A v_A + d_B (1 - v_A). \quad (6)$$

Действительно, свойство квазиаддитивности хорошо соблюдается для рассматриваемой многокомпонентной системы, как показано на рис. 1.

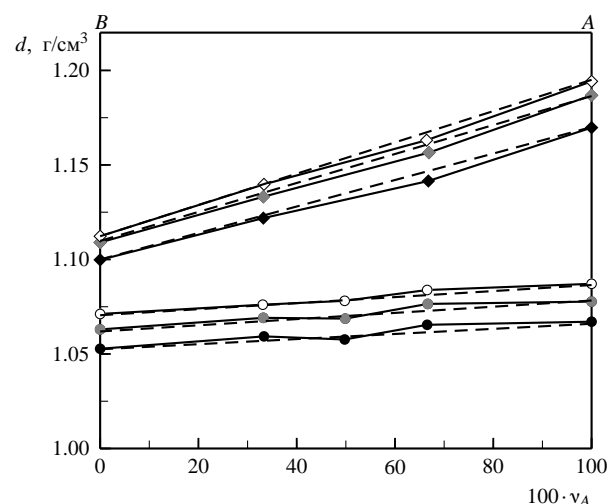


Рис. 1. Плотность d водных растворов, приготовленных смешением двух растворов, как функция объёмной доли v_A первого раствора: $\diamond, \blacklozenge, \blacklozenge$ — 2.9M NaBO₂ (A) + 2.9M NaOH (B); \circ, \bullet, \bullet — (2.73M NaBH₄ + 1.827M NaOH) (A) + (2.239M KBH₄ + 0.914M KOH) (B); \diamond, \circ — при $t = 10$ °C; \blacklozenge, \bullet — при $t = 50$ °C. Пунктирные линии соответствуют принципу аддитивности согласно уравнению (6)

На основании вышеизложенных принципов нами был разработан алгоритм расчёта физико-

химических свойств системы $K, Na||OH, NH_4, BO_2-H_2O$. Алгоритм включает следующие шаги: 1) ввод температуры t и содержания μ_i каждого из N электролитов ($1 \leq i \leq N$, N — количество электролитов) в растворе; 2) вычисление набора плотностей растворов каждого индивидуального электролита d_i при заданных t и μ_i с использованием уравнений (4) или (5) и данных, приведённых в табл. 1; 3) вычисление набора отклонений от плотности чистой воды $\Delta d_i = d_i - d_{H_2O}$; 4) алгебраическое суммирование набора Δd_i для раствора смеси электролитов; 5) расчёт плотности заданного раствора $d = d_{H_2O} + \Delta d$. Таким образом, алгоритм расчёта сводится к формуле аддитивности

$$d = \sum_{i=1}^N d_i - (N-1)d_{H_2O}. \quad (7)$$

В табл. 2 представлены некоторые результаты расчёта вместе с экспериментальными данными денситометрического исследования смесей, относящихся к системе $K, Na||OH, NH_4, BO_2-H_2O$, при 10, 25 и 50°C. Применение данного алгоритма даёт вполне удовлетворительные результаты: максимальная ошибка расчёта менее 4%, для большинства же исследованных смесей ошибка расчёта составляет менее 1%.

Как указано во вводной части статьи, топливом для ТЭ являются не только водно-щелочные растворы борогидридов, но и соответствующие суспензии. Интересно отметить, что предложенный алгоритм расчёта плотности нечувствителен к фазовому состоянию системы: расчёт плотности суспензии также даёт хорошее совпадение с экспериментом.

2. Вязкость

Многочисленные попытки найти функцию, аддитивно описывающую вязкостные свойства жидких смесей, оказались безуспешными. Даже для двойных смесей не взаимодействующих жидкостей динамическая вязкость η неаддитивна. Существующие способы расчёта, экстраполяции и предсказания вязкостных свойств водных растворов основаны на температурной зависимости вязкости чистой воды η_{H_2O} , которая затем тем или иным образом модифицируется с использованием теоретически обоснованных или же эмпирических уравнений. Для температурного интервала 0–60°C эта зависимость имеет следующий вид:

$$\lg \eta_{H_2O} = -1.5265 + \frac{218.84}{(t+123.15)}. \quad (8)$$

Водные растворы электролитов всегда имеют повышенную по сравнению с чистой водой вязкость, которая быстро увеличивается с ростом концентрации, при этом вид температурной зависимости остаётся неизменным. Предлагается [9] следующее уравнение для расчёта вязкости водных растворов электролитов:

$$\lg \eta = \alpha + (1 + \beta) \lg \eta_{H_2O}, \quad (9)$$

где коэффициенты α и β определяют специфику раствора конкретного вещества и постоянны в определённом температурном диапазоне для каждого электролита и для каждой концентрации. Объединяя (8) и (9), получаем итоговое уравнение:

$$\lg \eta = \alpha + (1 + \beta) \left[-1.5265 + \frac{218.84}{(t+123.15)} \right], \quad (10)$$

которое полностью описывает вязкость водного раствора в заданном концентрационно-температурном диапазоне 0–60°C.

Нами была проведена вискозиметрия водных растворов $NaBH_4, KBH_4, NaBO_2$ и KBO_2 в интервале температур 0–60°C. Вместе с литературными сведениями для растворов KOH и $NaOH$ по совокупности известных данных были аппроксимированы зависимости $\alpha(\mu)$ и $\beta(\mu)$, суммированные в табл. 1.

Для расчёта вязкости сложных растворов нами был использован алгоритм, аналогичный алгоритму расчёта плотности: 1) ввод температуры t и содержания μ_i каждого из N электролитов ($1 \leq i \leq N$) в растворе; 2) вычисление по уравнению (10) набора $\lg \eta_i$ при заданных t и μ_i для каждого индивидуального электролита с использованием данных, приведённых в табл. 1; 3) вычисление набора отклонений от вязкости чистой воды $\Delta \lg \eta_i = \lg \eta_i - \lg \eta_{H_2O}$; 4) алгебраическое суммирование набора $\Delta \lg \eta_i$ для раствора смеси электролитов; 5) расчёт вязкости заданного раствора $\lg \eta = \lg \eta_{H_2O} + \Delta \lg \eta$. Таким образом, алгоритм расчёта сводится к формуле аддитивности логарифма вязкости

$$\lg \eta = \sum_{i=1}^N \lg \eta_i - (N-1) \lg \eta_{H_2O}. \quad (11)$$

Были измерены вязкости растворов, образованных сливанием растворов индивидуальных электролитов $KOH, NaOH, KBO_2, NaBO_2, NaBH_4$ и KBH_4 в разных соотношениях. Как показано на рис. 2, свойство квазиаддитивности в первом приближении соблюдается и для вязкости рассматриваемой системы, хотя отклонения от аддитивности могут превышать 20%. Поскольку динамическая

вязкость сильно зависит от состава и температуры, являются ожидаемыми более значительные отклонения, чем отклонения плотности в том же диапазоне.

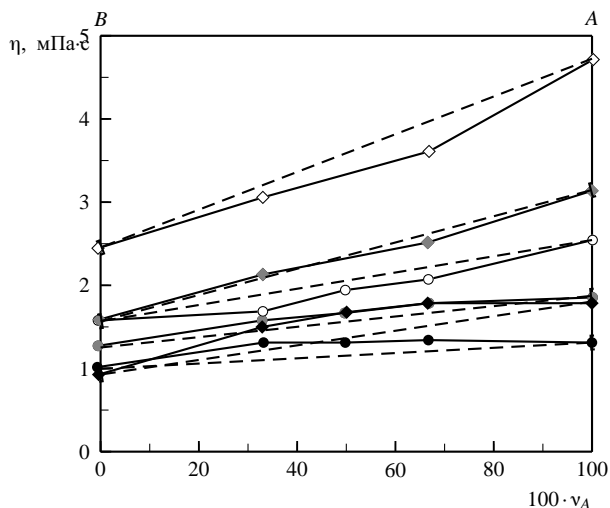


Рис. 2. Вязкость η водных растворов, приготовленных смешением двух растворов, как функция объемной доли v_A первого раствора: $\diamond, \blacklozenge, \blacklozenge$ – 2.9M NaBO₂ (A) + 2.9M NaOH (B); \circ, \bullet – (2.73M NaBH₄ + 1.827M NaOH) (A) + (2.239M KBH₄ + 0.914M KOH) (B); \diamond, \circ – при $t = 10$ °C; \blacklozenge, \bullet – при $t = 25$ °C; \blacklozenge, \bullet – при $t = 50$ °C. Пунктирные линии соответствуют принципу аддитивности согласно уравнению (11)

В табл. 2 представлены некоторые результаты расчёта вязкости вместе с экспериментальными вискозиметрическими данными смесей, относящихся к системе K, Na||OH, BH₄, BO₂–H₂O, при 10, 25 и 50 °C. Хотя иногда максимальное расхождение между расчётом и опытом достигало 20–40%, средняя ошибка расчёта составила 8%. Учитывая многократное изменение η в ходе эксперимента, а также неоднозначность η в зависимости от способа измерения, такой результат следует полагать удовлетворяющим цели использования алгоритма в электрохимической энергетике.

3. Удельная электропроводность

Как известно, электропроводность разбавленных растворов аддитивна, однако теоретически рассчитать удельную электропроводность χ концентрированных растворов со многими сортами ионов не представляется возможным [9]. Большинство способов оценки и предсказания концентрационно-температурных зависимостей χ для концентрированных растворов основаны на попытках «привязать» её к вязкости. Например, для водных

Таблица 2

Сопоставление измеренных и рассчитанных значений плотности d , вязкости η и удельной электропроводности χ

Раствор	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$			$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$			$\chi, \text{См} / \text{см}$		
		Эксперимент	Расчёт	$100 \left \frac{d - d_{\text{расч}}}{d} \right $	Эксперимент	Расчёт	$100 \left \frac{\eta - \eta_{\text{расч}}}{\eta} \right $	Эксперимент	Расчёт	$100 \left \frac{\chi - \chi_{\text{расч}}}{\chi} \right $
KBH ₄ (1.5 моль/л) + KOH (0.86 моль/л) + H ₂ O	10	1.046±0.001	1.063	1.6	1.5±0.3	1.43	1.6	0.2338±±0.0002	0.2299	1.7
	25	1.040±0.003	1.056	1.5	1.24±0.10	1.19	4	0.2955±±0.0003	0.2941	0.5
	50	1.034±0.003	1.040	0.6	0.99±0.10	0.97	2.6	0.3980±±0.0003	0.3975	0.21
NaBH ₄ (7.9 моль/л) + NaOH (1.5 моль/л) + H ₂ O	10	1.077±0.003	1.090	1.2	4.8±0.2	4.59	4	0.1887±±0.0002	0.1873	0.7
	25	1.068±0.002	1.083	1.4	2.78±0.10	3.02	8	0.2716±±0.0003	0.2713	0.09
	50	1.053±0.002	1.066	1.2	1.82±0.17	1.76	3	0.4137±±0.0003	0.4114	0.5
KBO ₂ (1.93 моль/л) + KOH (0.97 моль/л) + H ₂ O	10	1.169±0.002	1.183	1.2	2.25±0.12	2.41	7	0.1519±±0.0002	0.1711	13
	25	1.162±0.005	1.178	1.4	1.84±0.10	1.85	0.8	0.2052±±0.0002	0.2351	15
	50	1.152±0.001	1.165	1.1	1.33±0.16	1.32	0.5	0.3021±±0.0003	0.3417	13
NaOH (0.32 моль/л) + KOH (0.64 моль/л) + NaBO ₂ (0.64 моль/л) + KBO ₂ (1.29 моль/л) + H ₂ O	10	1.185±0.004	1.178	0.6	2.69±0.11	2.58	4	0.1315±±0.0002	0.1408	7
	25	1.177±0.003	1.172	0.4	2.0±0.2	1.91	5	0.1817±±0.0002	0.1968	8
	50	1.165±0.002	1.159	0.5	1.6±0.3	1.31	16	0.2730±±0.0003	0.2901	6

растворов NaOH установлена следующая корреляция между вязкостью и удельной электропроводностью [10]:

$$a\eta^{-b} = \chi, \quad (12)$$

где $a = 0.03 + m$; $b = 0.69$; m — молярная концентрация, моль/кг. Соотношение (12) выполняется с точностью $\pm 1\%$ в диапазоне температур 20–200°C.

Имеется достаточно много количественной информации по удельной и эквивалентной электропроводности водных растворов KOH и NaOH при различных температурах [5, 6, 8, 9, 11]. Нами были дополнительно определены удельные электропроводности водных растворов борогидридов и метаборатов. Было установлено, что весь массив кондуктометрических данных для системы K, Na||OH, BH_4 , $\text{BO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в интервале температур 0–60°C хорошо аппроксимируется полиномом

$$\chi = ac + bc^2 + hc^3, \quad (13)$$

где c — молярная концентрация. Коэффициенты a , b , h с их температурными зависимостями суммированы в табл. 1.

Применяя одинаковый подход к свойствам d , η и χ системы K, Na||OH, BH_4 , $\text{BO}_2\text{-H}_2\text{O}$, находим, что аддитивность удельной электропроводности соблюдается лучше, чем аддитивность вязкости (рис. 3).

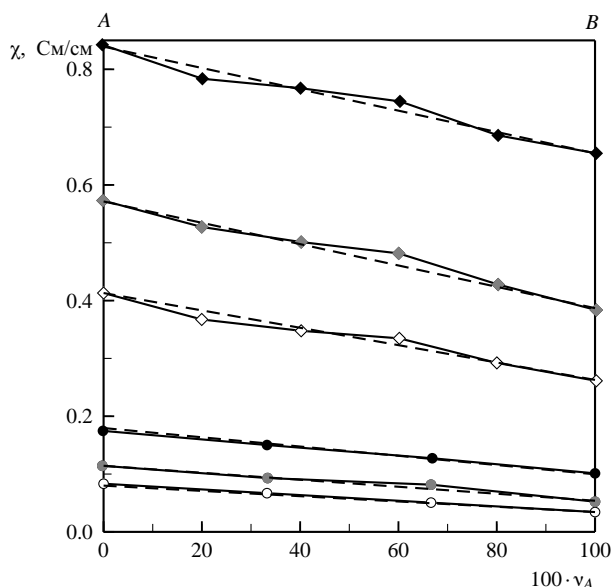


Рис. 3. Удельная электропроводность χ водного раствора, приготовленного смешением двух растворов, как функция объёмной доли v_A первого раствора: \diamond , \blacklozenge , \blacklozenge — 6M NaOH (A) + 6M ++ KOH (B); \circ , \bullet , \bullet — 2.9M NaBO_2 (A) + 2.9M NaBO_2 (B); \diamond , \circ — при $t = 10^\circ\text{C}$; \blacklozenge , \bullet — при $t = 25^\circ\text{C}$; \blacklozenge , \bullet — при $t = 50^\circ\text{C}$. Пунктирные линии соответствуют принципу аддитивности согласно уравнению (14)

Для расчёта удельной электропроводности сложных растворов нами был использован следующий алгоритм: 1) ввод температуры t и молярной концентрации c_i каждого из N электролитов ($1 \leq i \leq N$); 2) вычисление по уравнению (13) набора удельных электропроводностей растворов каждого индивидуального электролита χ_i при заданных t и c_i с использованием данных, приведённых в табл. 1; 3) алгебраическое суммирование набора χ_i для раствора смеси электролитов. Таким образом, алгоритм расчёта сводится к формуле аддитивности

$$\chi = \sum_{i=1}^N \chi_i. \quad (14)$$

В табл. 2 представлены некоторые результаты расчёта вместе с экспериментальными кондуктометрическими данными при 10, 25 и 50°C. Отклонения вычисленных значений не превышают 20%, средняя ошибка расчёта составила 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрированные водно-щелочные смеси борогидридов и боратов натрия и калия используются в качестве топлива и источника водорода в водородной энергетике, в том числе в низкотемпературных топливных элементах. Рабочие характеристики таких смесей определяются их физико-химическими свойствами. Математически описаны концентрационно-температурные зависимости плотности, вязкости и удельной электропроводности водных растворов KOH, NaOH, KBO_2 , NaBO_2 , NaBH_4 , KBH_4 произвольного состава в интервале температур 0–60°C в полном концентрационном диапазоне. Предложен алгоритм расчёта плотности, вязкости и удельной электропроводности смешанных растворов пятикомпонентной взаимной водно-солевой системы K, Na||OH, BH_4 , $\text{BO}_2\text{-H}_2\text{O}$, основанный на квазиаддитивности этих свойств. Применение данной методики и алгоритма расчёта даёт удовлетворительные результаты для целей электрохимической энергетике: для большинства исследованных смесей ошибка расчёта плотности, удельной электропроводности и вязкости составляет менее 1, 5 и 8% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П1477).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий Б. С., Осетрова Н. В., Скундин А. М. // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 919.
2. Wee J.-H. // J. Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 1.
3. Li Z. P., Liu, B. H., Arai K., Suda S. // J. Alloy and Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 648.
4. Leon C. P.de, Walsh F. C., Pletcher, D., Browning D. J., Lakeman J. B. // J. Power Sources. 2006. Vol. 155. P. 172.
5. Максимова И. Н., Юшкевич В. Ф. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 903.
6. Максимова И. Н., Сергеев С. В. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 1666.
7. Машовец В. П., Пучков Л. В., Сидорова С. Н., Федоров М. К. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 546.
8. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е. Справочник химика: В 6 т. Т. III. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1971. 1008 с.
9. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1981. 488 с.
10. Максимова И. Н. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 277.
11. Юшкевич В. Ю., Максимова И. Н., Буллан В. Г. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1491.