

УДК 544.01

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ И $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ ПРИ -10°C

А. В. Чуриков, К. В. Запис, В. В. Храмов, М. П. Смотров, М. А. Чуриков, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия

E-mail: churikovav@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 18.11.10 г.

Изучение взаимной растворимости тройных систем $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KOH-KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ вызывает интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Первые две системы используются в качестве источника водорода в водородной энергетике, в том числе в низкотемпературных топливных элементах; при этом борогидриды превращаются в метабораты. Таким образом, две последние системы представляют собой продукты разряда. Рабочие характеристики таких смесей определяются растворимостью компонентов, особенно критичны отрицательные температуры. В настоящей работе методом изотермического насыщения при -10°C исследована растворимость в указанных трёхкомпонентных системах. Были определены составы равновесных жидкой и твёрдой фаз, составы эвтонических и перитонических равновесий, координаты областей гомогенных растворов. Наилучшей растворимостью твёрдых компонентов обладают системы $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$.

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

A study of the solubility in the ternary systems $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KOH-KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ is of special fundamental and practical interest. The first two systems are used as a fuel and as a hydrogen source in hydrogen power engineering that includes the low-temperature fuel cells; borohydrides are converted into metaborates. Hence, the last two systems represent the discharged by-product. The performance of such mixtures is determined by the solubility of their components, negative temperatures being especially critical. Therefore, in the present work the solubility in the ternary systems was studied by means of isothermal saturation at -10°C . The compositions of the equilibrium liquid and solid phases and compositions of the eutonic and peritonic equilibria, and the coordinates of the homogeneous solution ranges have been determined. The best solubility of the solid components is characteristic of systems $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенная доля исследований в области водородной энергетике и химических источников тока направлена на разработку топливных элементов (ТЭ) [1–4]. Одно из перспективных направлений — низкотемпературные ТЭ, в которых в качестве источника водорода (топлива) используются солеобразные борогидриды щелочных металлов NaBH_4 и KBH_4 . Они обладают характеристиками, сопоставимыми с метанольными ТЭ [4]. В таких устройствах борогидриды находятся в форме суспензий или концентрированных водных растворов, дополнительно содержащих растворённые гидроксиды NaOH или KOH . Последние стабилизируют систему, предотвращая гидролиз борогидрида иона BH_4^- , определяя и регулируя его химическую и электрохимическую активность. В процессе функционирования ТЭ борогидриды окисляются, отдавая содержащийся водород и переходя в растворимые соли борной кислоты — метабораты NaBO_2 и KBO_2 .

Таким образом, исходное топливо по составу относится к трёхкомпонентным системам $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ или $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, а конечный продукт — к трёхкомпонентным системам $\text{NaOH-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ или $\text{KOH-KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Имеются рабо-

ты, посвящённые изучению растворимости в воде веществ NaOH , NaBO_2 , NaBH_4 , KOH , KBH_4 , KBO_2 как в индивидуальном виде, так и в различных сочетаниях. Ранние работы по политермам посвящены растворимости бинарных щелочных систем $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ [5,6] и $\text{KOH-H}_2\text{O}$ [7]; имеются публикации о двойных системах $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [6], $\text{KBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [7], $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [8–10]. Некоторая информация по интересующим нас диаграммам растворимости тройных систем представлена в [6–8, 11, 12]. В работе [11] исследованы изотермы растворимости чисто щелочной трёхкомпонентной системы $\text{NaOH-KOH-H}_2\text{O}$ в интервале температур $0\text{--}20^\circ\text{C}$. Показано, что в равновесии с раствором находятся кристаллогидраты, а безводные гидроксиды NaOH и KOH существуют только в условиях недостатка воды (смеси с > 75 мас.% щёлочи). Изотермы тройных систем $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при температурах от 0 до 50°C изучены в цикле работ В. И. Михеевой с соавторами [6,7,12], а также в [13]. Отмечены общие закономерности поведения систем, в частности, показано, что щёлочь и борогидрид понижают растворимость друг друга, но суммарная концентрация насыщенного раствора при этом возрастает. Твёрдые фазы существуют в форме кристаллогидратов различного состава. Повышение

температуры сопровождается ростом растворимости всех твёрдых фаз, при этом растворимость борогидрида растёт быстрее, чем щёлочи. Одновременно происходит дегидратация кристаллогидратов, появление и рост поля безводной соли, так что при 50°C твёрдые фазы представлены безводными соединениями NaNH_4 , NaOH , KBH_4 и KOH .

Таким образом, ранние работы выполнены в интервале температур $0-50^{\circ}\text{C}$, тогда как ожидаемая функциональность борогидридных ТЭ распространяется, в том числе на область отрицательных температур. Рабочие характеристики топливных смесей определяются концентрацией растворённых компонентов, и особенно критичны температуры ниже 0°C . Снижение температуры может приводить к образованию дополнительных твёрдых фаз, уменьшению растворимости и сокращению области гомогенно-жидкого состояния. При этом не обнаружено литературных данных по растворимости в тройных системах $\text{NaOH-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KOH-KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Поэтому исследование вышеперечисленных систем с целью получения более полного представления о характере растворимости компонентов в смесях щёлочь-борогидрид-вода и щёлочь-метаборат-вода имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. В данной работе методом изотермического насыщения были изучены трёхкомпонентные системы $\text{NaNH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при фиксированной температуре -10°C . Для этих систем были определены составы твёрдых фаз и составы смесей, соответствующие точкам невариантных равновесий, построены изотермы растворимости, проведён анализ полученных результатов и их сравнение с литературными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение растворимости проводилось в специальных стеклянных сосудах с механической мешалкой, глицериновым затвором для предотвращения газообмена с атмосферой и термостатируемым тубусом отбора проб [14]. Состав загружаемой смеси рассчитывали с учётом содержания кристаллизационной воды в реактивах. Использовались следующие реактивы: $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{KBO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч» (ЗАО «Вектон»); NaOH , KOH квалификации «чда» (ЗАО «НПО ЭКРОС»); NaNH_4 , KBH_4 квалификации «хч» (ОАО «Авиабор»); дистиллированная вода, не содержащая растворённого углекислого газа. Количество загружаемой смеси составляло 35–40 г в расчёте на единичный опыт. Взвешивание проводили на лабораторных электронных цифровых весах ВЛТ-150-П (точность взвешивания ± 0.001 г). Операции по насыщению растворов

выполняли при фиксированной температуре ($-10 \pm \pm 0.01^{\circ}\text{C}$) в программируемом термостате PolySciens «AlexRedCTD»

После снаряжения исследуемой смесью сосуд термостатировали при непрерывном перемешивании. Время установления равновесия в каждой системе определяли, отбирая пробы насыщенного раствора и анализируя их химический состав. Равновесие устанавливалось приблизительно через 2–3 ч перемешивания. После отстаивания смеси отбирались 3 пробы насыщенного раствора и 2–3 пробы осадка. Отбор жидкой пробы проводили вытеснением жидкости через ватный фильтр. Для отбора твёрдой фазы вытесняли насыщенную суспензию, которую затем отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта при вакуумировании, отделяя осадок от маточного раствора и затем отжимая его между листами фильтровальной бумаги. То, что осадок неизбежно содержал некоторое количество маточного раствора, не имело принципиального значения, так как состав твёрдой фазы определяли методом построения лучей Шрейнемакера.

Состав насыщенного раствора и твёрдой фазы определяли количественным химическим анализом. Для систем, содержащих смесь щёлочи и бората, использовали методику кислотно-основного титрования. Для этого пробу жидкого раствора (0.2–0.5 г) или пробу осадка (0.3–0.6 г) количественно переносили в стакан для титрования, разбавляя дистиллированной водой до 50 мл. Титрование осуществляли 1М раствором HCl . Обработка кривых титрования осуществлялась методом компьютерного совмещения экспериментальной и расчётной кривых титрования.

Анализ составов равновесных фаз систем, содержащих щёлочь и борогидрид, осуществляли по двум отдельным методикам. Содержание щёлочи определяли кислотно-основным титрованием. Для определения содержания борогидрида дополнительно использовали методику йодометрического титрования.

Пробу жидкого раствора (0.2–0.5 г) или пробу осадка (0.3–0.6 г) количественно переносили в колбу на 100 мл и доводили до метки 1М раствором NaOH (для предотвращения гидролиза борогидрида). Затем отбирали аликвоту 5 мл, переносили её в стакан для титрования, доводили до 50 мл 1М раствором NaOH и титровали 0.1 н. стандарт-титром йода.

Результаты экспериментов представлены в виде концентрационных треугольников Гиббса-Розебома, вершины которых отвечают чистым компонентам, точки на сторонах — составам бинарных систем, а точки внутри треугольников характеризуют состав тройных смесей. Для каждой изученной системы

было получено не менее 20 точек; были определены линии ликвидуса и поля кристаллизации твёрдых фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

Результаты определения растворимости и составов равновесных твёрдых фаз в системе $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ представлены в табл. 1 и показаны на рис. 1. Область гомогенного раствора *l* ограничена линиями кристаллизации пяти твёрдых фаз. Одна из них отсекает поле кристаллизации льда, примыкающее к вершине H_2O концентрационного треугольника, другие ограничивают области кристаллизации щёлочи и борогидрида. Проанализируем ход растворимости и фазовые соотношения, рассматривая диаграмму справа налево. Интервал гомогенной растворимости NaBH_4 в чистой воде при $T = -10^\circ\text{C}$ ограничен двумя точками. Первая точка соответствует 18.9 мас.% NaBH_4 . Растворы с меньшим содержанием борогидрида являются гетерогенными и содержат кристаллы льда. Вторая точка соответствует 23.4 мас.% NaBH_4 . Увеличение содержания борогидрида приводит к появлению в системе равновесия «насыщенный раствор — дигидрат $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ». Однако интервал существования гомогенного раствора не полностью соответствует литературным данным. Так, согласно [6] интервал

гомогенного раствора в двойной системе $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ при $T = -10^\circ\text{C}$ составляет приблизительно 9–26 мас.% по борогидриду.

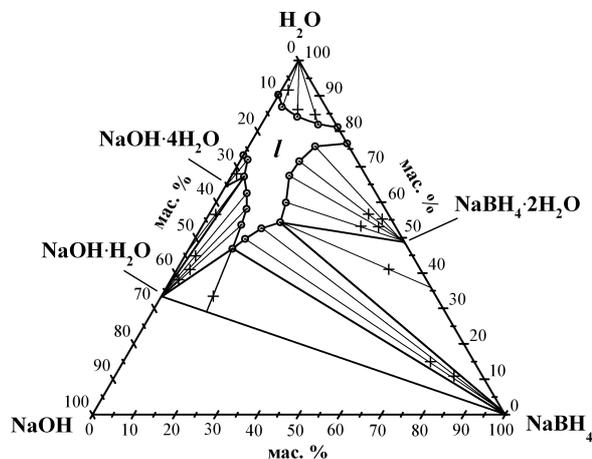


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при -10°C (*l* — жидкая фаза, тонкие линии — ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (o) и твёрдого остатка (+) приведены в табл. 1

Как было отмечено выше, к вершине H_2O примыкает область кристаллизации льда (*l*+лёд). Эта область отсекается верхней линией растворимости, соединяющей стороны треугольника в точках 18.9 мас.% по борогидриду и 10.6 мас.% по щёлочи. Ниже области «*l*+лёд» располагается область гомогенного раствора. Снизу область *l* ограничена линией растворимости, состоящей из четырёх

Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при $T = -10^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
NaBH_4	NaOH	H_2O	NaBH_4	NaOH	H_2O	
23.4	0.0	76.6	—	—	—	$\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
18.9	0.0	81.1	—	—	—	Лёд
18.3	27.3	54.4	51.3	7.7	41.0	$\text{NaBH}_4 + \text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (<i>p1</i>)
17.0	23.1	59.9	38.2	6.9	54.9	Лёд
16.1	8.2	75.7	42.3	4.6	53.1	$\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14.6	32.7	52.7	82.2	7.0	10.8	NaBH_4
14.4	14.1	71.5	38.6	6.3	55.1	$\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14.0	18.5	67.5	42.1	3.8	54.1	$\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13.8	4.4	81.8	11.7	3.7	84.6	Лёд
12.2	38.2	49.6	74.5	10.6	14.9	NaBH_4
10.5	42.6	46.9	12.6	54.0	33.4	$\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (<i>e1</i>)
9.3	37.1	53.6	3.2	55.9	40.9	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
8.3	33.5	58.2	1.8	60.1	38.1	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
7.6	8.4	84.0	6.7	7.2	86.1	Лёд
6.2	31.3	62.5	2.6	52.6	44.8	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
3.2	29.6	67.2	1.7	41.8	56.5	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (<i>p2</i>)
2.6	10.6	86.8	1.7	6.7	91.6	Лёд
1.6	26.4	72.0	0.9	31.1	68.0	$\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0.0	26.7	73.3	—	—	—	$\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0.0	9.8	90.2	—	—	—	Лёд

Примечание. Жирным выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонических (*p1*, *p2*) и эвтонической (*e1*) точек.

участков, соединяющих эвтоническую точку $e1$ и две перитонические точки $p1$ и $p2$; их составы представлены в табл. 1. Эвтонический треугольник $l+S_{\text{NaBH}_4} + S_{\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}$ характеризуется равновесием между фазами насыщенного раствора, безводного борогидрида и моногидрата щёлочи. По правую сторону от эвтонического треугольника расположены два поля кристаллизации борогидрида, соответствующие безводной соли ($l+S_{\text{NaBH}_4}$) и моногидрату ($l+S_{\text{NaBH}_4} + S_{\text{NaOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$). Слева от эвтонического треугольника находятся поля кристаллизации щёлочи $l+S_{\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}$ и $l+S_{\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}}$. Трёхфазные перитонические равновесия соответствуют превращениям $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaBH}_4$ ($p1$) и $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($p2$). В нижней части диаграммы располагается поле твёрдой смеси $\text{NaOH} + \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$.

Для исследуемой системы характерно присутствие тетрагидрата $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В работах [6, 15–17] показано, что в трёхкомпонентных системах $\text{NaBH}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ в интервале температур от 0 до 50°C такой не обнаруживается. Согласно же исследованию политемпы растворимости $\text{NaOH--H}_2\text{O}$ [5] $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется при отрицательных температурах и содержании щёлочи 25–35 мас. %.

Система $\text{KBH}_4\text{--KOH--H}_2\text{O}$

Проанализируем взаимную растворимость компонентов в аналогичной «калиевой» системе. Данные по растворимости представлены на рис. 2 и в табл. 2. Отметим, во-первых, значительно меньшую растворимость борогидрида калия по сравне-

нию с борогидридом натрия, что важно с практической точки зрения. Максимальная растворимость KBH_4 при $t = -10^{\circ}\text{C}$ достигается в чистой воде и составляет 11.3 мас. % (точка эвтоники $e2$), что хорошо согласуется с данными [7] для двойной системы $\text{KBH}_4\text{--H}_2\text{O}$.

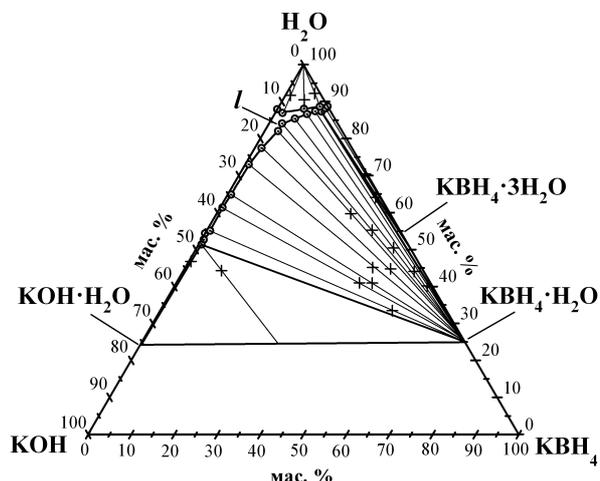


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{KBH}_4\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при -10°C (l – жидкая фаза, тонкие линии – ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (○) и твёрдого остатка (+) приведены в табл. 2

Введение щёлочи в систему резко уменьшает растворимость KBH_4 , которая в концентрированном щелочном растворе становится менее 1 мас. %. Поэтому основная часть площади треугольника занята полями кристаллизации KOH , KBH_4 и их гид-

Таблица 2

Растворимость компонентов тройной системы $\text{KBH}_4\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при $T = -10^{\circ}\text{C}$

Состав насыщенного раствора, мас. %			Состав твёрдого остатка, мас. %			Равновесные твёрдые фазы
KBH_4	KOH	H_2O	KBH_4	KOH	H_2O	
11.3	0.0	88.7	–	–	–	Лёд + $\text{KBH}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($e2$)
11.1	0.7	88.2	29.2	0.3	70.5	
10.6	2.1	87.3	34.7	1.2	64.1	$\text{KBH}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($p3$)
9.5	1.8	88.7	6.5	1.2	92.3	
9.1	3.5	87.4	58.7	1.1	40.2	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
7.6	5.8	86.6	53.7	2.2	44.1	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
6.1	5.8	88.1	5.0	4.5	90.5	Лёд
5.3	9.3	85.4	45.4	7.2	47.4	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
3.1	14.9	82.0	31.1	7.4	61.5	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
3.0	12.9	84.1	38.3	9.1	52.6	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
1.7	11.3	87.0	1.1	6.3	92.6	Лёд
1.6	21.0	77.4	47.8	7.2	45.0	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.8	44.1	55.1	53.9	12.5	33.6	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.8	34.4	64.8	45.5	13.5	41.0	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.7	11.7	87.6	43.5	11.3	45.2	$\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.7	48.0	51.3	8.8	46.8	44.4	$\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{KBH}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($e3$)
0.6	38.1	61.3	42.5	16.5	41.0	
0.2	47.0	52.8	–	–	–	$\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.0	48.8	51.2	–	–	–	$\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$
0.0	12.1	87.9	–	–	–	Лёд

Примечание. Жирным выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонической ($p3$) и эвтонических ($e2$, $e3$) точек.

ратов. Основную долю диаграммы занимает поле кристаллизации моногидрата $\text{KВН}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Перитоническая точка $p3$ (равновесие $l + S_{\text{КВН}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{КВН}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$) определяется с затруднениями. Внизу диаграммы располагается эвтонический треугольник $l + S_{\text{КВН}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} + S_{\text{КОН} \cdot \text{H}_2\text{O}}$.

На диаграмме присутствуют также два узких поля кристаллизации, первое соответствует кристаллизации тригидрата $\text{КВН}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, поле $l + S_{\text{КВН}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$ примыкает к «борогидридной» стороне диаграммы, а второе — соответствует кристаллизации моногидрата $\text{КОН} \cdot \text{H}_2\text{O}$, поле $l + S_{\text{КОН} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ примыкает к «щелочной» стороне диаграммы. К вершине H_2O примыкает область кристаллизации льда ($l + \text{лёд}$). Трапециевидный участок в нижней части диаграммы соответствует областям существования твёрдых смесей безводных компонентов и их кристаллогидратов КОН , $\text{КОН} \cdot \text{H}_2\text{O}$, КВН_4 , $\text{КВН}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{-КОН-H}_2\text{O}$

Как отмечалось выше, литературные данные о растворимости в двойных системах метаборат-вода немногочисленны, а сведения о взаимной растворимости компонентов в тройных системах щёлочь-метаборат-вода практически отсутствуют. Так, в работах [8–10] изучались политермы растворимости систем $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в достаточно широком интервале температур. Показано [10], что для системы $\text{KBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ эвтектика находится при -20°C , а при $T = -10^\circ\text{C}$ характерно существование области гомогенного раствора в диапазоне концентраций 24–32 мас.% KBO_2 . Система $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при указанной температуре не изучалась.

На рис. 3, 4 представлены полученные изотермы диаграмм растворимости трёхкомпонентных боратно-щелочных систем, а в табл. 3, 4 приведены координаты экспериментальных точек.

Диаграмма растворимости $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ (рис. 3) характеризуется наличием двух эвтонических точек $e4$ и $e5$, двух перитонических точек $p4$ и $p5$ и пяти полей кристаллизации. Поля кристаллизации льда ($l + \text{лёд}$) и тетрагидрата NaBO_2 ($l + S_{\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$) примыкают к эвтоническому треугольнику с вершиной $e4$, тогда как поля ($l + S_{\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$) и ($l + S_{\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$) — к эвтоническому треугольнику с вершиной $e5$.

Растворимость метабората натрия низка и уменьшается далее при увеличении содержания щёлочи, однако при этом общая растворимость растёт. Тетрагидрат $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок при малом содержании щёлочи, теряет кристаллизационную воду при увеличении концентрации NaOH

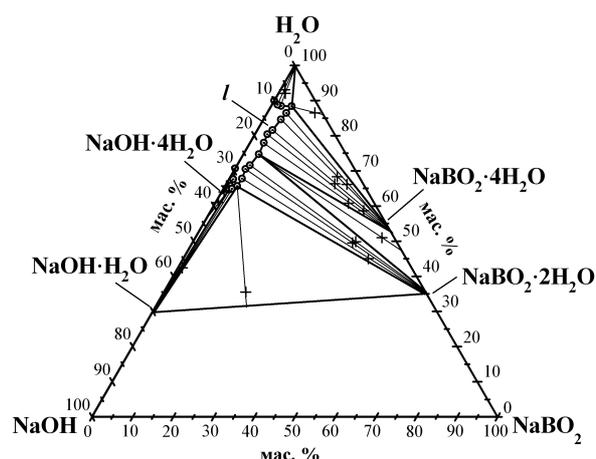


Рис.3. Фазовая диаграмма системы $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ при -10°C (l — жидкая фаза, тонкие линии — ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (o) и твёрдого остатка (+) приведены в табл. 3

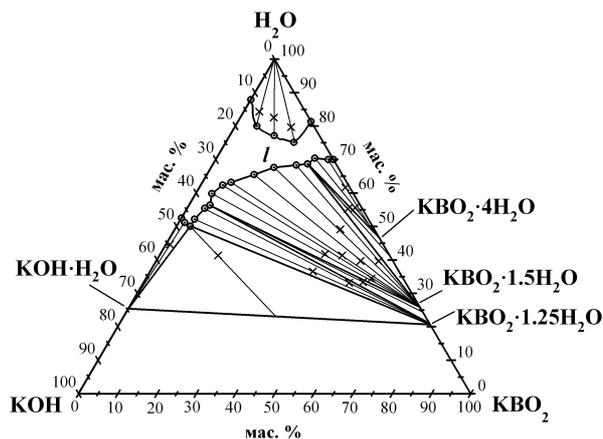


Рис.4. Фазовая диаграмма системы $\text{KBO}_2\text{-КОН-H}_2\text{O}$ при -10°C (l — жидкая фаза, тонкие линии — ноды, соединяющие сосуществующие фазы). Составы насыщенного раствора (o) и твёрдого остатка (+) приведены в табл. 4

в системе, что приводит к образованию перитонического равновесия $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($p4$). Что касается кристаллизации щёлочи, здесь также имеет место перитонический распад $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ при общем увеличении содержания NaOH в системе. Нижняя часть диаграммы соответствует смесям твёрдых компонентов NaOH , $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBO_2 , $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Диаграмма растворимости системы $\text{KBO}_2\text{-КОН-H}_2\text{O}$ представлена на рис. 4, составы, соответствующие экспериментальным точкам приведены в табл. 4. В системе обнаружены семь твёрдых фаз, а именно лёд, безводные фазы КОН и KBO_2 и кристаллогидраты $\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KBO}_2 \times 1.25\text{H}_2\text{O}$, $\text{КОН} \cdot \text{H}_2\text{O}$. К вершине H_2O примыкает область кристаллизации льда ($l + \text{лёд}$). Перитоническим точкам соответствуют переходы $\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

Диаграммы растворимости тройных систем при -10°C

Таблица 3

Растворимость компонентов тройной системы $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при $T = -10^{\circ}\text{C}$

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
NaBO_2	NaOH	H_2O	NaBO_2	NaOH	H_2O	
5.1	6.6	88.3	11.7	1.8	86.5	Лёд + $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (e4) $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4.8	8.9	86.3	29.8	4.1	66.1	
4.3	11.1	84.6	26.3	5.4	68.3	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3.8	21.5	74.7	46.3	3.0	50.7	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p4) $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3.8	14.7	81.5	26.7	7.0	66.3	
3.5	18.6	77.9	32.8	6.4	60.8	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3.2	25.2	71.6	40.1	10.1	49.8	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.1	29.1	67.8	45.6	9.4	45.0	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.1	16.5	80.4	37.6	3.7	58.7	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3.0	31.4	65.6	20.2	44.3	35.5	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (e5) $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2.7	26.9	70.4	39.5	11.0	49.5	
2.5	9.1	88.4	1.6	6.4	92.0	Лёд
2.1	33.1	64.8	1.1	56.5	42.4	Лёд
1.6	33.9	64.5	0.7	38.3	61.0	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p5) Лёд
1.4	9.8	88.8	1.0	6.0	93.0	
1.2	33.1	65.7	0.5	35.5	64.0	$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1.1	31.3	67.6	0.3	34.0	65.7	$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0.0	10.1	89.9	–	–	–	Лёд
0.0	29.3	70.7	–	–	–	$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Примечание. Жирным выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонических (p4, p5) и эвтонических (e4, e5) точек.

Таблица 4

Растворимость компонентов тройной системы $\text{KBO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при $T = -10^{\circ}\text{C}$

Состав насыщенного раствора, мас.%			Состав твёрдого остатка, мас.%			Равновесные твёрдые фазы
KBO_2	KOH	H_2O	KBO_2	KOH	H_2O	
30.0	0.0	70.0	–	–	–	$\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
28.7	1.3	70.0	37.4	1.1	61.5	$\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
25.0	4.5	70.5	42.9	1.6	55.5	$\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
24.1	7.2	68.7	41.2	3.7	55.1	$\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (p6) $\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
21.4	10.3	68.3	56.8	3.6	39.6	
18.6	0.0	81.4	–	–	–	Лёд
17.4	7.5	75.1	14.5	5.8	79.7	Лёд
16.0	16.3	67.7	42.3	8.6	49.1	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
12.0	22.5	65.5	52.2	8.2	39.6	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
11.3	11.5	77.2	8.7	8.8	82.5	Лёд
7.3	29.5	63.2	46.7	12.1	41.2	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
5.6	32.1	62.3	57.6	8.1	34.3	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
5.4	14.5	80.1	4.1	11.7	84.2	Лёд
5.3	38.3	56.4	56.0	10.7	33.3	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (p7) $\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
4.5	40.1	55.4	52.5	14.4	33.1	
4.1	36.1	59.8	42.1	16.2	41.7	$\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
3.5	44.3	52.2	41.6	21.9	36.5	$\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$
3.5	46.5	50.0	15.0	43.7	41.3	$\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (e6) $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
1.5	47.3	51.2	1.1	54.3	44.6	
0.0	47.5	52.5	–	–	–	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.0	12.1	87.0	–	–	–	Лёд

Примечание. Жирным выделены составы равновесных жидких и твёрдых фаз для перитонических (p6, p7) и эвтонической (e6) точек.

$\leftrightarrow \text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (p6) и $\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KBO}_2 \times 1.25\text{H}_2\text{O}$ (p7). В нижней области диаграммы существуют смеси твёрдых фаз.

Растворимость KBO_2 в чистой воде при -10°C составила по нашим данным 30 мас.% в отличие от 32 мас.% по литературными данными [9]. При введении щёлочи метаборат вытесняется из раствора, выпадая в осадок сначала в форме тетрагидрата (поле $l+S_{\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$), который при дальнейшем увеличении содержания щёлочи теряет кристаллизационную воду, превращаясь в $\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (поле $l+S_{\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}}$) и далее в $\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (поле

$l+S_{\text{KBO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}}$). При введении KOH в систему примерно такое же количество KBO_2 удаляется из раствора, при этом общая концентрация насыщенного раствора остаётся почти постоянной, но состав донной фазы изменяется. Затем общая растворимость быстро возрастает уже за счёт KOH , достигая максимума в эвтонической точке e6.

ВЫВОДЫ

Анализ фазовых диаграмм четырёх изученных тройных систем показал различное влияние приро-

ды щелочного катиона на взаимную растворимость щелочных борогидридных и щелочных боратных систем. Так, в тройных борогидридных системах натриевая соль растворима значительно лучше, чем калиевая. Борогидрид натрия хорошо растворяется как в чистой воде (23.4 мас.% NaNH_2 по сравнению с 11.3 мас.% KBH_4), так и в концентрированных щелочных растворах: в точке эвтоники e_1 в равновесии находятся осадок и раствор, содержащий 10.5 мас.% NaNH_2 и 42.6 мас.% NaOH . Борогидрид калия практически нерастворим даже в слабоконцентрированных растворах КОН.

В тройных боратных системах наблюдается противоположная ситуация. Метаборат калия образует высококонцентрированные водные растворы, тогда как метаборат натрия нерастворим при температуре -10°C (образуется твёрдая смесь со льдом). Введение значительных количеств NaOH в систему приводит к переходу части метабората натрия в раствор, однако концентрация насыщенных растворов NaBO_2 не превышает 5.1 мас.% при всех соотношениях «метаборат : щёлочь». Метаборат калия обладает заметно лучшей растворимостью при $T = -10^\circ\text{C}$, концентрация его в чистой воде достигает 30 мас.%, введение щёлочи понижает растворимость до 3.5 мас.% в точке эвтоники e_6 . В области практически важных концентраций растворимость KBO_2 составляет около 10 мас.%.

Полученные результаты важны для развития борогидридных ТЭ. Растворы с высокой концентрацией борогидрид-иона необходимы с точки зрения электрохимии, кинетики и энергетики процессов окисления борогидрида в 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. Kim Ch., Kim K.J., Ha M.Y. // J. Power Sources. 2008. Vol. 180. P. 114–121.
2. Liu B.H., Li Z.P. // J. Power Sources. 2009. Vol. 187. P. 291–297.
3. Liu B.H., Li Z.P., Arai K., Suda S. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 3719–3725.
4. Чуриков А. В., Иванецев А. В., Запис К. В., Сычева В. О., Гамаюнова И. М. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 3. С. 117–127.
5. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е. Справочник химика.: В 5 т. Т. I. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1971.
6. Михеева В. И., Брейцис В. Б. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5, № 11. С. 2553–2563.
7. Михеева В. И., Селивохина М. С. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8, № 2. С. 439–446.
8. Toledano P., Benhassaine A. // Comptes Rendus. Academie des Sciences. (Paris). 1970. Vol. 271, №25. Serie C. P. 1577–1580.
9. Скворцов В. Г., Дружинин И. Г. // Учёные записки Чувашского государственного педагогического института им. И. Я. Яковлева. 1969. Вып. 29. С. 150–163.
10. Toledano P. // Comptes Rendus. Academie des Sciences. Paris. 1962. Vol. 254. №13. P. 2348–2350.
11. Бабаян Г. Г., Оганесян Э. Б., Гюнациян А. П., Саямян Э. А. // Изв. АН АрмССР. Хим. серия. 1963. Т. 16, № 6. С. 539–545.
12. Михеева В. И., Брейцис В. Б. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131, № 6. С. 1349–1350.
13. Лукьянова Е. Н., Кохова В. Ф. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8, № 1. С. 218–225.
14. Фронтасьев В. П., Сахарова Ю. Г., Сахарова Н. Н. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10, №8. С. 1816–1821.
15. Дьмова Т. Н., Елисеева Н. Г., Михеева В. И. // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 9. С. 2317–2320.
16. Михеева В. И., Брейцис В. Б., Кузнецов В. А., Крюкова О. Н. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187, № 1. С. 103–105.
17. Михеева В. И., Кузнецов В. А. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16, № 5. С. 1212–1217.