

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

$\text{NaVO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ И $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$

Чуриков А.В., Запис К.В., Храмов В.В.

Саратовский государственный университет

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Конечный продукт разряда низкотемпературного топливного элемента использующего в качестве топлива концентрированные водно-щелочные растворы борогидридов натрия и калия по составу относится к трехкомпонентным системам $\text{NaOH--NaVO}_2\text{--H}_2\text{O}$ или $\text{KOH--KVO}_2\text{--H}_2\text{O}$. С технологической точки зрения разряженное топливо должно быть жидким, поскольку образующиеся твердые осадки частично разрушают пористую структуру электродов и ухудшают работу топливного элемента в целом. В связи с этим важным является поиск составов систем $\text{NaVO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ максимально концентрированных и предельно гомогенизированных.

В настоящей работе проведены исследования температурной трансформации диаграмм растворимости трехкомпонентных систем $\text{NaVO}_2+\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2+\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}$, изучены закономерности изменений составов твердых фаз и составов смесей, соответствующих точкам неинвариантного равновесия при температурах 10, 25, 50°C.

При переходе $-10^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$ происходит закономерная трансформация фазовой диаграммы $\text{NaVO}_2+\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$. Области существования многоводных кристаллогидратов $\text{NaVO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры сокращаются за счет передвижения перитонических точек вдоль линии ликвидуса в направлении от эвтонической точки к боковым сторонам треугольника. При 50°C уже не обнаруживается заметного поля кристаллизации гидрата $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который плавится приблизительно при 50°C. Одновременно возникают поля кристаллизации новых твердых фаз, содержащих меньше воды: гидрата $\text{NaVO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли NaVO_2 . При этом появляются новые перитонические точки и перитонические треугольники, «отпочковывающиеся» от эвтектической точки и также движущиеся при повышении температуры в направлении от центра диаграммы к ее боковым сторонам.

При переходе $-10^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$ в трехкомпонентной «калиевой» системе основные трансформации составов жидких и твердых фаз осуществляются при более низких температурах от -10 до 10°C . При увеличении температуры до 10°C в системе исчезает поле кристаллизации льда, значительно увеличивается гомогенная область, а также

существенно изменяется состав твердых фаз: при -10°C кристаллизуются лед, $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, в то время как при 10°C кристаллизуется лишь безводный KOH и $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее повышение температуры не оказывает значительного влияния на растворимость твердых компонентов. Тогда как в «натриевой» системе наблюдается иная картина, растворимость компонентов и состав кристаллизующихся фаз меняются на протяжении всего исследованного температурного диапазона $-10 \div 50^{\circ}\text{C}$.

Интересной особенностью системы $\text{KOH}\text{--}\text{KVO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $10 - 50^{\circ}\text{C}$ является примерное постоянство суммарной растворимости при движении вдоль линии ликвидуса справа налево вплоть до $\approx 35\%$ KOH . Она составляет около $40 - 45\%$. Слабая температурная зависимость растворимости также представляет ценность с практической точки зрения.

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).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ OH^- - ИОНА НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОГИДРИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чуриков А.В., Запис К.В., Гамаюнова И.М., Храмков В.В.

Саратовский государственный университет
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, ул. 83

Гидролиз BH_4^- -иона является нежелательным процессом в борогидридных топливных элементах (ТЭ) прямого действия, приводя к потере запасенного водорода. В то же время в ТЭ непрямого и смешанного действия контролируемый и регулируемый гидролиз борогидрида является одной из рабочих стадий. Поэтому весьма актуальным является изучение влияния на стабильность борогидрид-иона температуры и рН среды.

В работе проведены исследования гомогенных (жидких) топливных смесей, различающихся концентрацией щелочи. Смеси хранились при фиксированной температуре (набор температур, начиная с 50°C и выше), периодически производился отбор проб анализируемых на содержание борогидрида.

Как показали исследования, стабильность раствора уменьшается с уменьшением щелочности, причем это происходит тем быстрее, чем выше температура. Между самой «медленной» и самой «быстрой» изу-