

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ СВС НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

А. Ю. Постников

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

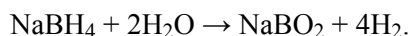
Одна из важных задач в области водородной энергетики связана с транспортировкой и хранением водорода в газообразном, сжиженном или связанном состоянии. Первые два способа, хотя и не очень удобны, но все же приемлемы в лабораторных условиях и небольших по мощности стационарных или даже автономных энергетических установках. В то же время они совершенно не подходят для реализации различных широкомасштабных программ водородной энергетики. По всей видимости, связанный водород остается пока наиболее перспективным вариантом для решения задач транспортировки и хранения [1].

Среди потенциальных источников водорода для технологий топливных элементов и других энергетических устройств в последние годы серьезно заявили о себе ковалентные и ионные (бинарные, тройные) гидриды легких непереходных металлов. Эти вещества практически не имеют конкурентов по массовому содержанию водорода, и в ряде случаев – по параметрам выделения и соотношению «массовое содержание водорода – плотность» [1]. Широко известными из данного класса гидридов являются боргидриды (борогидриды, тетрагидридобораты), которые представляют собой двойные комплексные гидриды бора и металлов с общей формулой $Me(BH_4)_n$ [2, 3].

Основной способ получения газообразного водорода с использованием таких соединений – гидролитический, возможно также использование растворов минеральных кислот [3]. Однако, возможно также использование этих соединений в составе твердых химических композиций, выделяющих водород в результате горения. Например, известна композиция, представляющая собой смесь 32 % $NaBH_4$ и 68 % Fe_2O_3 с удельным газовыделением $360 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ на 1 г смеси, скоростью горения 1,8 мм/с и температурой горения $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].

В работе [5] авторы анализируют три основных направления в исследовании комплексных гидридов, целью которых является разработка способов получения водорода. Первые два направления связаны с гидролитическим и термическим разложением гидридов. Третье направление напрямую не связано с получением водорода и ориентированно на генерирование электрической энергии из водных растворов комплексных гидридов при электрохимическом разложении.

Гидролитическое разложение комплексных гидридов дает увеличенное по сравнению с термоллизом количество водорода за счет протонов воды:



Существенный недостаток такой схемы – необходимость использования большого избытка воды, а в ряде случаев – кислых или щелочных сред. Для достижения полной конверсии гидрида требуется присутствие катализатора. Кроме того, при гидролизе боргидрида всегда выделяется небольшое количество диборана – крайне химически активного и ядовитого вещества [1].

Основные проблемы при термоллизе гидридов – снижение температуры десорбции, полнота разложения и чистота водорода. Как оказалось, частично указанные проблемы могут быть решены [1] при проведении термоллиза в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Быстрота процесса СВС и практическое отсутствие энергозатрат на его организацию обеспечивают его высокую производительность и эффективность. Высокие температуры, развивающиеся в результате взаимодействия исходных компонентов, позволяют реализовать высокий выход по водороду и его чистоте. Для технической реализации этого процесса могут быть созданы специальные устройства – пиротехнические газогенераторы, эксплуатация которых зависит от потребности в водороде на данный момент времени [1, 4].

Целью настоящей работы является термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системах СВС боргидрид натрия – оксид металла, генерирующих водород в режиме горения.

Объекты и методы исследования

Термодинамические расчеты в теории и практике СВС – мощный, безотказный метод исследования. Этот подход позволяет не только прогнозировать характеристики (температуры, состав продуктов) процесса, но и является инструментом анализа возможных механизмов горения и структурообразования в гетерогенных волнах химических реакций [6]. Объектом такого исследования в работе явилась система боргидрид натрия – оксид металла. Термодинамический анализ для данной системы осуществлен при помощи программного модуля TERRA, предназначенного для расчета состава и свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями, сопряженного с базой термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Для ряда рецептур, выбранных на основании проведенного термодинамического анализа, осуществлена экспериментальная проверка возможности реализации процесса СВС. Для этих целей использовался боргидрид натрия производства «АВИАБОР» Дзержинского опытного завода авиационных материалов.

Составы на основе боргидрида натрия готовились либо вручную, либо путем механического смешения исходных компонентов в шаровой мельнице, укомплектованной стальными шарами. Операции по измельчению и отбору проб проводились в среде аргона. Качество изготовленных составов по скорости горения и удельному газовыделению определяли на макетных цилиндрических образцах, в которые с относительной плотностью 0,7 запрессовывалась исследуемая смесь. Изучение взаимодействия компонентов системы NaBH_4 – оксид металла в режиме программируемого нагрева проводили на термогравиметрическом комплексе TGA/SDTA 851^с фирмы Mettler Toledo.

Результаты и их обсуждение

Борогидрид натрия, так же как и остальные боргидриды щелочных металлов, при комнатной температуре представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха. В вакууме боргидрид стоек до 400 °С. Выше этой температуры начинается медленное выделение водорода. При 500 °С боргидрид превращается в темно – коричневую жидкость, быстро выделяющую водород. Быстрое разложение с образованием металлического натрия, бора, водорода и следов диборана начинается выше 550 °С [2, 3].

Как видно из представленных выше данных, термолиз боргидрида натрия имеет сложный механизм и характеризуется образованием химически активного и крайне ядовитого диборана. Высокая термостабильность боргидрида натрия требует достижения высоких температур и соответствующих энергозатрат. Решение данной проблемы возможно путем организации СВС в системах на основе комплексного гидрида. Учитывая известный процесс окисления боргидрида $\text{NaBH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, протекающий при 420–450 °С [3], лучший вариант окисления боргидрида в режиме СВС – использование кислородосодержащих окислителей. На рис. 1, 2 представлены соответственно расчетные величины адиабатической температуры горения и теплового эффекта реакции в системах NaBH_4 – оксид металла. Знание именно этих характеристики позволяет правильно ориентировать исследователя при выборе рецептуры состава, при которой возможна реализация процесса горения.

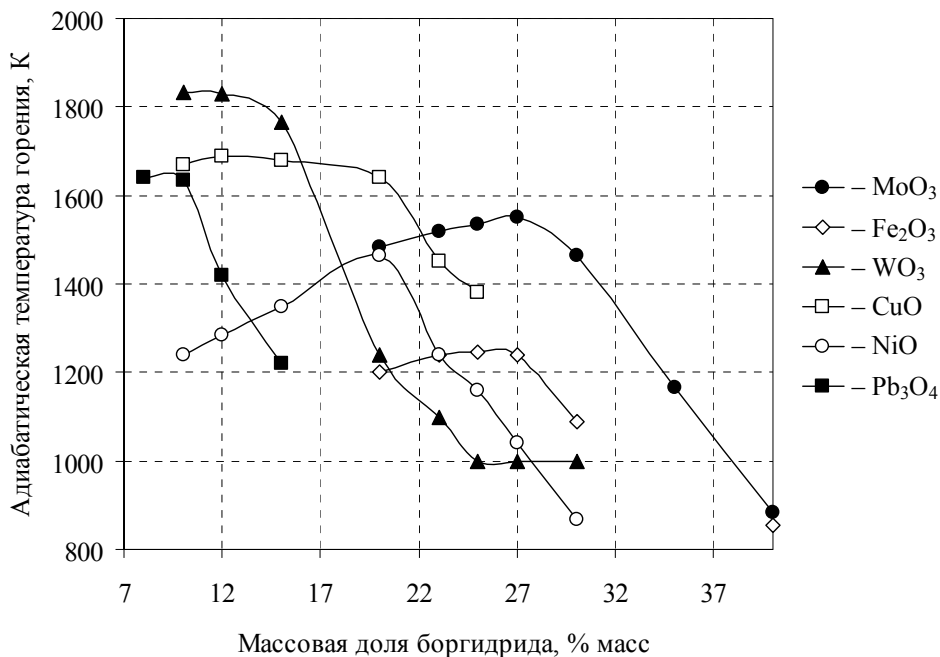


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения в системе NaBH_4 – оксид металла от содержания боргидрида натрия

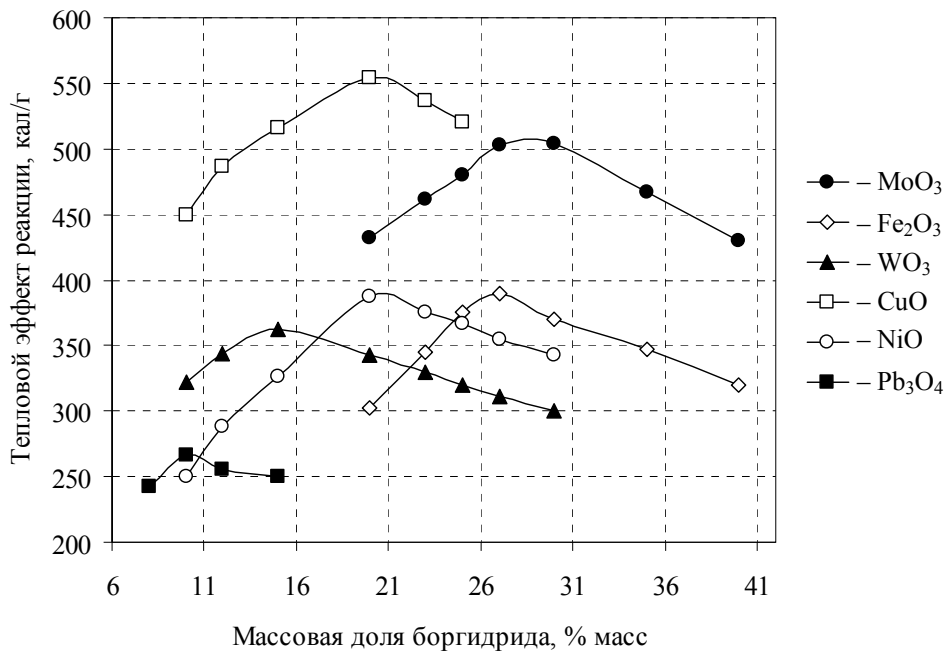
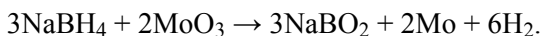


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции в системе NaBH_4 – оксид металла от содержания боргидрида натрия

Как видно из представленных рис. 1 и 2, энергетические характеристики рассмотренных систем достаточно высоки, в особенности это касается использования оксидов меди, молибдена и железа. С точки зрения наибольшего выхода по водороду интересным представляется система с оксидом молибдена, имеющая высокие энергетические параметры в более богатой по концентрации области содержания боргидрида натрия (рис. 1, 2).

На рис. 3 изображены зависимости температуры и теплоты горения от концентрации исходных компонентов для системы NaBH_4 – MoO_3 . Согласно полученным данным, в области малых концентраций (до стехиометрического количества) боргидрида натрия, температура горения изменяется незначительно. Отклонение же от стехиометрии в сторону увеличения содержания боргидрида сказывается на более резком изменении температуры горения. Максимальные значения энергетических параметров (рис. 3) данной системы отвечают стехиометрии взаимодействия по реакции



Определенные равновесные концентрации конденсированных продуктов реакции в зависимости от содержания в системе боргидрида представлены на рис. 4. Согласно приведенному рисунку, профиль изменения температуры горения в целом определяется концентрацией основного продукта реакции – метабората натрия. Увеличение количества боргидрида натрия сверх стехиометрии отражается на появлении в равновесных продуктах бора и натрия. При избыточном количестве оксида молибдена возможно также образование воды. Близ-

кий характер изменения равновесных концентраций продуктов реакции в зависимости от содержания в системе боргидрида имеют и другие рассмотренные системы. В частности на рис. 5 изображено изменение равновесных концентраций продуктов реакции для системы $\text{NaBH}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Оценка состава конечных продуктов реакции в зависимости от содержания исходных компонентов позволяет выявить несколько основных химических реакций, протекающих в данных системах. В области стехиометрии полное окисление боргидрида натрия сопровождается образованием метабората натрия и восстановленного металла. При низких концентрациях боргидрида наблюдается восстановление оксидов металлов до более низких степеней окисления, например, для системы $\text{NaBH}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ характерно образование Fe_3O_4 , при использовании оксида молибдена MoO_3 образуется также MoO_2 .

Экспериментальная проверка рецептур систем $\text{NaBH}_4 - \text{MoO}_3$, $\text{NaBH}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NaBH}_4 - \text{CuO}$, выбранных в области концентраций исходных компонентов близкой к стехиометрии, показала возможность реализации процесса горения, протекающего со скоростью 3–30 мм/с. Экспериментальные значения удельного газовыделения при этом соответствует теоретическому содержанию водорода в данных системах, что позволяет говорить о высокой полноте реакции. Хроматографический анализ газа, образующегося в результате горения выбранных систем, свидетельствует о его высокой чистоте.

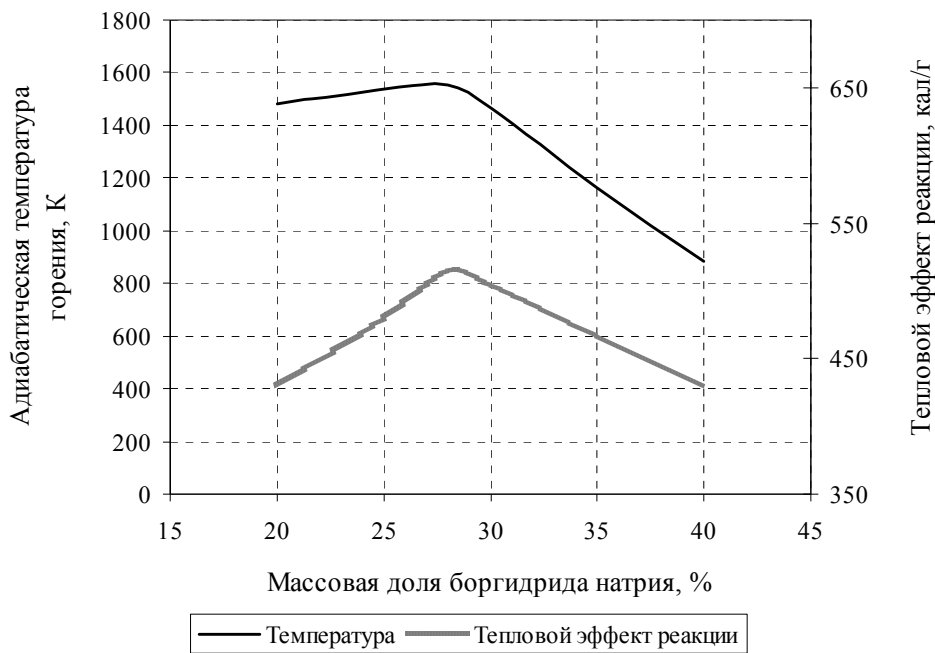


Рис. 3. Зависимость адиабатической температуры горения и теплового эффекта реакции в системе $\text{NaBH}_4 - \text{MoO}_3$ от содержания боргидрида натрия

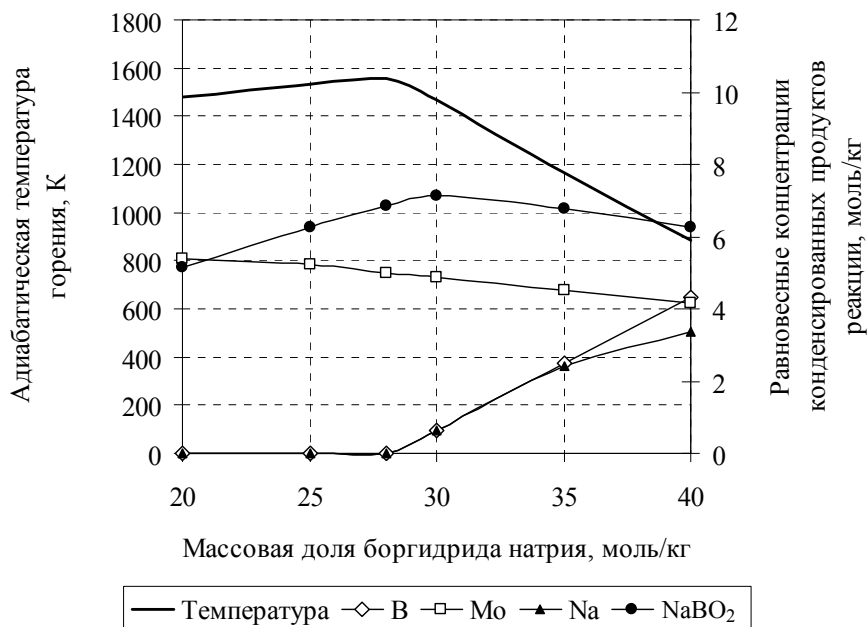


Рис. 4. Равновесный состав продуктов реакции для системы $\text{NaBH}_4 - \text{MoO}_3$

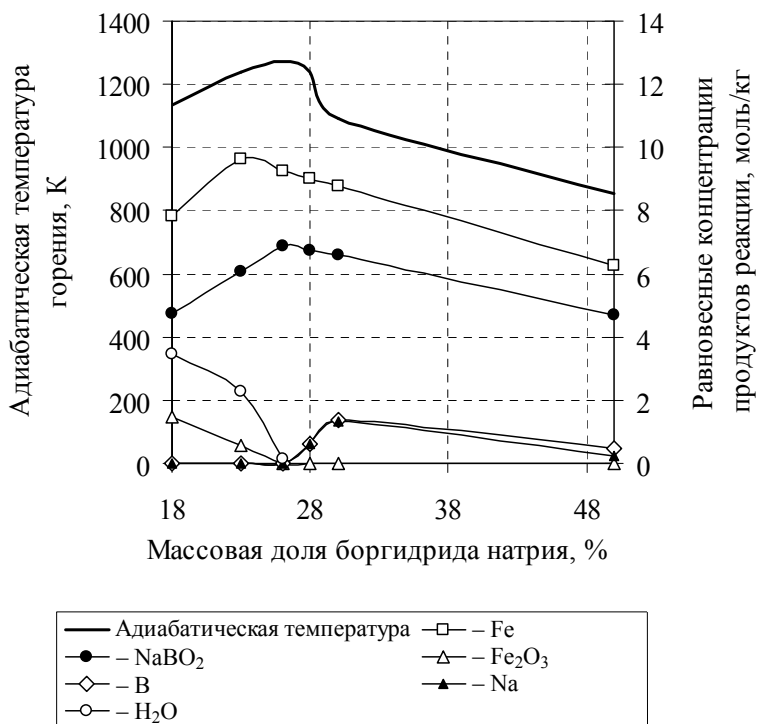


Рис. 5. Равновесный состав продуктов реакции для системы $\text{NaBH}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Отметим, что для генерации в режиме СВС водорода возможно использование и других кислородосодержащих окислителей. Например, экспериментальная проверка системы $\text{NaBH}_4 - \text{BaCrO}_4$ в режиме политермического нагрева характеризует данную систему как высокоэнергетическую, способную при начальном тепловом импульсе воспламениться и генерировать необходимое количество водорода (рис. 6). Для приготовленной смеси в области значения температуры 510° наблюдается сильное экзотермическое взаимодействие, сопровождающееся резкой потерей массы (TG, DTG) за счет выделения водорода (масс-спектрометрическая кривая MS).

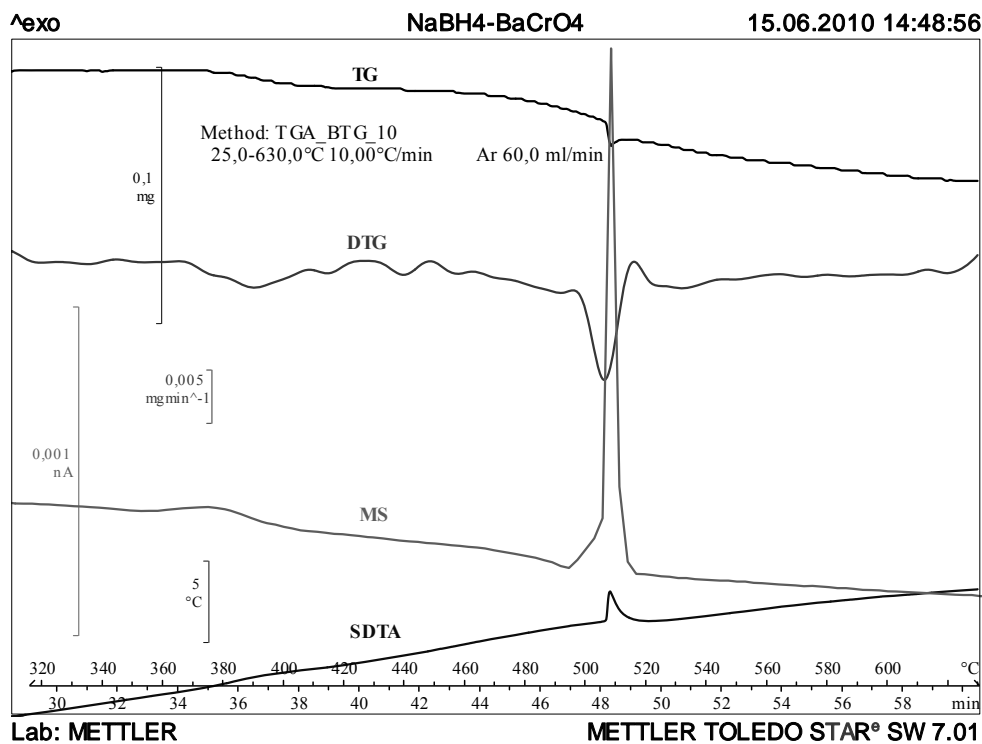


Рис. 6. Результаты термоанализа системы $\text{NaBH}_4 - \text{BaCrO}_4$

Заключение

Проведен термодинамический анализ СВС систем боргидрид натрия – оксид металла для потенциальных генераторов водорода, работающих в режиме горения. Рассчитаны адиабатические температуры горения, тепловые эффекты реакций и равновесный состав продуктов горения, позволяющие ориентироваться в выборе рецептуры композиции СВС с целью достижения заданных значений по энергетике процесса и выходу водорода.

Согласно полученным данным энергетические характеристики рассмотренных систем достаточно высоки, что позволяет надеяться на реализацию про-

цесса СВС. Действительно, экспериментальная проверка выбранных на основе термодинамического анализа систем и рецептур (в области стехиометрии) композиций СВС на основе боргидрида натрия и оксидов металлов показала возможность генерации заданного количества чистого водорода в процессе горения.

Список литературы

1. Булычев Б. М., Стороженко П. А. Альтернативная энергетика и экология. 2004, № 4.
2. Жигач А. Ф., Станисевич Д. С. Химия гидридов. Изд. «Химия», 1969.
3. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Боргидрид натрия. М.: Наука, 1985.
4. Росоловский В. Я. Пиротехнические источники газов // В кн.: Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия. 1992. С. 542.
5. Нецкина О. В., Комова О. В., Озерова А. М., Симагина В. И. В сб. тезисов докладов Пятой Междунар. Школы молодых ученых и специалистов. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM – 09 JUNIOR). Саров, 6–10 июля 2009 года. С. 120–122.
6. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. С. 336.