

БОРОГИДРИД НАТРИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Минкина В.Г.*, Шабуня С.И., Дмитренко Ю.М., Баррал К.⁽¹⁾

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,

ул. П.Бровки 15, Минск, 220072 Беларусь

⁽¹⁾ Air Liquide, CRCO, Les-en-Josas, France

*Fax: 375(17)-284-22-12 E-mail: minkina@dnf.itmo.by

Введение

Известно, что борогидрид натрия NaBH_4 является крайне гигроскопичным веществом, активно поглощающим влагу. Водные растворы NaBH_4 всегда содержат некоторое количество щелочи NaOH , образующейся в результате его частичного гидролиза.

Таким образом, скорость гидролиза NaBH_4 в воде зависит от температуры и pH раствора и поведение водных растворов борогидрида натрия описывается свойствами тройной системы $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$.

В литературе имеются некоторые данные о стабильности щелочных гидридоборатов в воде и щелочных растворах [1-3]. Но эти исследования проводились для сильно разбавленных растворов.

Данная работа была посвящена изучению стабильности NaBH_4 при хранении его в виде концентрированного раствора или в твердом состоянии, соответствующего по составу кристаллогидрата.

Экспериментальная установка

Стабильность водных растворов NaBH_4 и скорость его разложения исследовались в цилиндрическом сосуде с фланцевой крышкой, изготовленном из нержавеющей стали. Фланец имеет фторопластовое уплотнение и штуцер с соединением типа «Swagelok» для подсоединения образцового манометра. Сосуд с исследуемым раствором помещался в жидкостной термостат. Зависимость скорости разложения борогидрида натрия от времени оценивалась по изменению величины давления в сосуде, которое пропорционально количеству образовавшегося водорода.

В экспериментальные данные вносилась поправка на величину утечек водорода в промежуток времени между окончанием приготовления раствора и завершением герметизации сосуда. Эта поправка была существенной в случае наибольших температур и наименее концентрированных растворов NaBH_4 . Для коррекции использовалось измеренное значение степени разложения на установившемся режиме.

Результаты и их обсуждение

Проведены исследования по стабильности тройной системы $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ в интервале концентраций NaBH_4 7-42%, концентраций щелочи 1.5-6% и температуры от 0 до 50°C.

Разложение NaBH_4 в водно-щелочных растворах проходит гораздо медленнее, чем в чистой воде, и такие растворы тем более устойчивы, чем выше их щелочность (Рис.1).

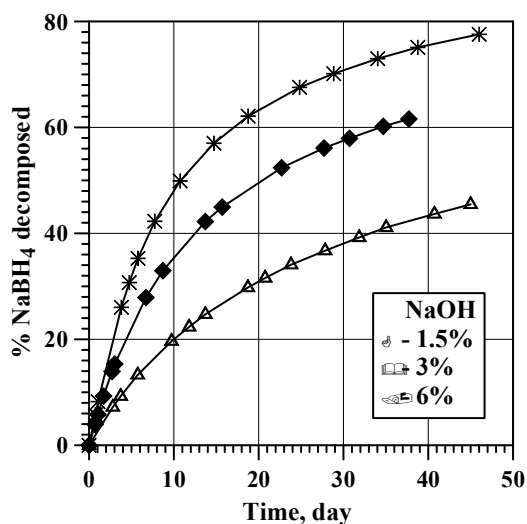


Рис.1. Гидролиз NaBH_4 в щелочном растворе NaOH при 50°C. $C_{\text{NaBH}_4} = 19.8\%$.

Увеличение концентрации NaBH_4 и понижение температуры также стабилизируют раствор (Рис.2). Введение в состав раствора щелочи замедляет процесс гидролиза, но при повышении температуры эффективность влияния щелочи понижается (Рис.2. кривые 1,3).

При приготовлении водных составов с концентрацией NaBH_4 выше 50% образуются пористые частицы, которые после сушки при комнатной температуре превращаются в сыпучий крупнодисперсный порошок. Были приготовлены порошки состава $\text{NaBH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBH}_4\cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат борогидрида натрия) и исследована их стабильность в интервале температур 30-50°C. При температуре выше 36.4°C (из политермы растворимости двойной системы $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$) не зависимо от степени гидратирования

молекулы NaBH_4 порошки «расплавляются» и процесс сопровождается выделением водорода.

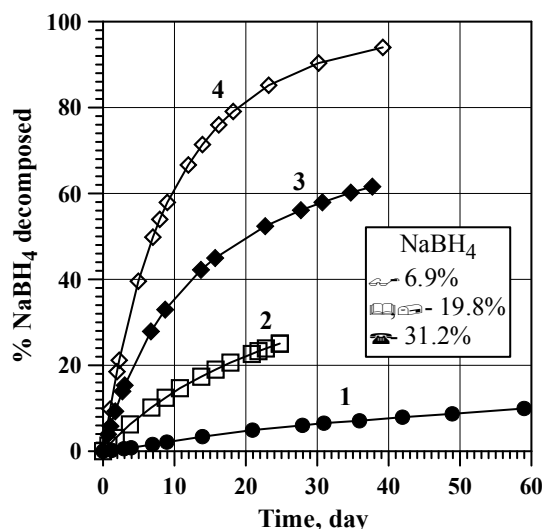


Рис.2. Гидролиз NaBH_4 в 3% растворе NaOH при 22°C (кривая 1) и 50°C (кривые 2-4).

Добавление щелочи приводит к стабилизации кристаллогидрата NaBH_4 . При температурах ниже 36.4°C система $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ будет находиться в твердом состоянии в виде смеси $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaOH и гидролиз NaBH_4 отсутствует. На рисунках 3-4 представлены зависимости степени разложения NaBH_4 для системы $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-NaOH}$ в интервале температур 40-60°C и концентраций щелочи 0-3%.

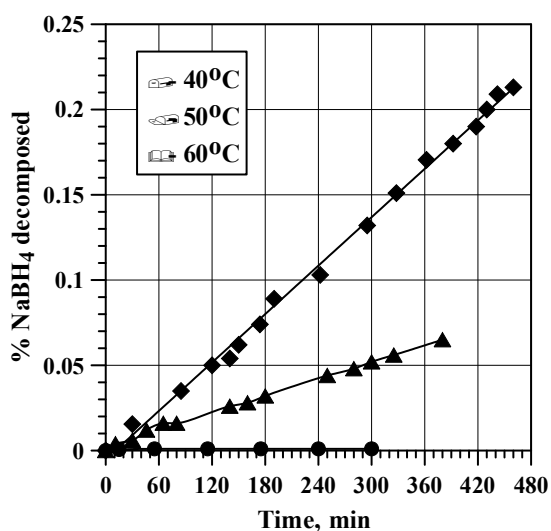


Рис.3. Влияние температуры на разложение NaBH_4 для системы $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-3\%NaOH}$

При высокой концентрации NaOH (3%) и температуре 40°C за время эксперимента выделения водорода не было, но при температурах выше 40°C происходит медленный гидролиз NaBH_4 .

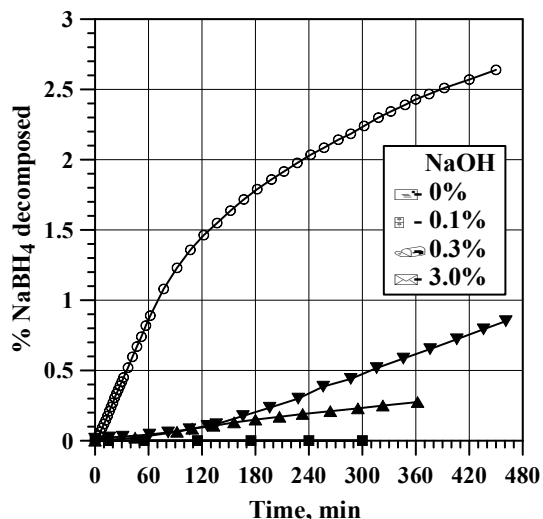


Рис.4. Влияние входной концентрации NaOH на разложение NaBH_4 при 40°C для системы $\text{NaBH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-NaOH}$

Полученные экспериментальные данные показывают, что полностью остановить реакцию гидролиза NaBH_4 добавлением щелочи при высоких температурах (>40°C) для кристаллогидрата и при любых температурах для растворов не удается.

Выводы

В результате исследований установлено, что тройные системы $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$, полученные на основе кристаллогидрата борогидрида натрия с добавлением небольшого количества щелочи, обладают достаточно высокой стабильностью, превышающей на порядок аналогичные тройные системы в растворе.

Целесообразно хранить борогидрид натрия в форме сухого кристаллогидрата (с небольшим добавлением щелочи), который стабилен при температуре ниже 36.4°C, имеет лучшие механические свойства и лучшую растворимость, чем безводный NaBH_4 .

Литература

1. Мочалов К., Шифрин Х., Богоносцев А. Гидролиз борогидрида натрия. Ж. Физ. Химии 1963; 37(11):2404-2407.
2. Мочалов К., Шифрин Х., Богоносцев А. Кинетика гидролиза борогидрида калия.. Кинетика и катализ 1964; 5(1):174-177.
3. Хаин В., Волков А. О стабильности водных растворов тетрагидридоборатов натрия и калия. Ж. Прикладной химии 1980; 53(11):2404-2407