

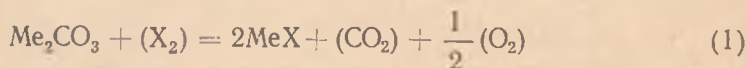
Г. И. НОВИКОВ

КАРБОНАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫЕ ЦИКЛЫ СТУПЕНЧАТОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В ТЕРМО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

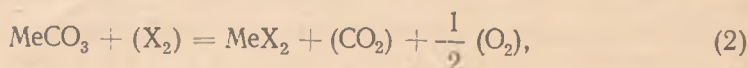
Комбинированные термо-электрохимические циклы ступенчатого разложения воды за счет тепла ядерных реакторов в настоящее время считаются более перспективными, чем термохимические [1, 2]. Однако и этот вариант требует глубокой теоретической проработки и оценки технико-экономических показателей, которые помогли бы сделать обоснованный вывод о преимуществах данной методики по сравнению с прямым электролизом воды.

В этой связи нами проведен анализ карбонатно-галогенидных циклов на основе щелочных и щелочно-земельных металлов, некоторые результаты которого излагаются ниже.

В этих циклах основное термохимическое звено может быть описано процессами



или



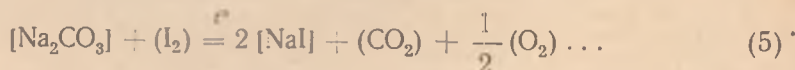
где Me — щелочной или щелочноземельный металл, X — галоген. Как видно из приведенной схемы, окислителем здесь является галоген (X), а восстановителем — связанный кислород (O⁻²).

Вторая половина цикла представляет собой электрохимическое звено, которое описывается следующими суммарными схемами:



Здесь ион галогена (X⁻) является восстановителем, а окислителем — водород воды (H⁺).

Для конкретного примера рассмотрим сначала первый вариант, когда в качестве металла взят натрий, а в качестве галогена — иод. В этом случае термохимическая ступень будет описываться схемой



Используя стандартные термодинамические характеристики индивидуальных соединений, для процесса (5) находим

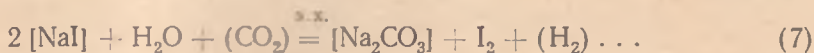
$$\Delta G_T^0 = 23600 - T \cdot 25,0 \dots \quad (6)$$

откуда температура, при которой $K_p=1$, равна 944 К (671 °С). Ниже приведен состав равновесной смеси газов (атм) при нескольких температурах, в системе (5) при $P_{\text{общ}}=1$ атм.

$t, ^\circ\text{C}$	K_p	P_{I_2}	P_{CO_2}	P_{O_2}	$\alpha, \%$
527	0,1	0,67	0,22	0,11	33
671	1,0	0,25	0,50	0,25	75
880	10,0	0,013	0,66	0,33	99

Из сказанного видно, что глубина проработки исходных веществ становится $\geq 75\%$, начиная с 670 °С, и достигает 99% при 880 °С. Эта область температур хорошо освоена современной техникой и не может служить препятствием для практического использования.

Суммарный химизм второго (электрохимического) звена в рассматриваемом примере описывается схемой



Используя стандартные термодинамические характеристики индивидуальных соединений, находим выражение для энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^\circ = 34200 + T \cdot 14,4. \quad (8)$$

Откуда $\Delta G_{300}^\circ = 35,91$ ккал $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ = 0,78$ В (жидкая вода и твердый иод)

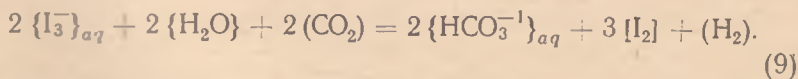
$$\Delta G_{400}^\circ = 39,96 \text{ ккал} \quad \Delta \mathcal{E}_{400}^\circ = 0,86 \text{ В}$$

$$\Delta G_{600}^\circ = 42,84 \text{ ккал} \quad \Delta \mathcal{E}_{600}^\circ = 0,93 \text{ В (парообразные вода и иод)}$$

$$\Delta G_{800}^\circ = 45,72 \text{ ккал} \quad \Delta \mathcal{E}_{800}^\circ = 0,99 \text{ В}$$

Полученные результаты означают, что электролитическое окисление I^- водородом воды (H^+) можно проводить при обычной температуре при теоретической разности потенциалов 0,78 В. Очевидно, что электролиз (7) должен осуществляться в водном растворе.

Рассмотрим несколько более подробно процесс (7) в водном растворе в стандартных условиях:



$$\Delta G_{f,298}^\circ, \text{ ккал: } -24,62 \quad -113,38 \quad -188,5 \quad -280,6 \quad 0 \quad 0$$

Из баланса стандартных характеристик $\Delta G_{f,298}^\circ$ для процесса (9) находим значение $\Delta G_{298}^\circ = 45,9$ ккал, откуда $\Delta \mathcal{E}_{298}^\circ = 1,00$ В. Как было показано выше, в концентрированном растворе разность потенциалов снижается до 0,78 В. Осуществимость рассматриваемого водородного цикла связана с обязательным разделением газовых смесей CO_2 , H_2 и O_2 , CO_2 , I_2 , что для указанных композиций не представляет большого труда.

Значения ΔH° процессов (1') уменьшаются в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$, причем экзотермическими (т. е. не способными перерабатывать тепло реактора и потому не пригодными) являются CsI - и $(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{Br}$ -реакции, которые нет необходимости рассматривать по всем остальным показателям.

Процесс (1) на базе Li, I -композиции требует для своего осуществления температуры порядка 1800—1900 К, что не осуществимо с точки

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов (1) и (3)

Me	X	$\Delta H^\circ(1)$, ккал	$\Delta S^\circ(1)$, э. е.	T, К при $K_p=1$	$\Delta H^\circ(3)$, ккал	$\Delta S^\circ(3)$, э. е.	$\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ$, В
Li	I	52,0	27,9	1860	5,9	-17,3	0,24
Na	I	23,6	25,0	944	34,2	-14,4	0,84
K	I	8,3	29,6	280	49,5	-19,0	1,2
Rb	I	3,6	30,7	117	54,2	-26,1	1,34
Cs	I	-2,6	31,9	необр.	60,4	-22,3	1,45
Li	Br	21,7	28,4	765	36,1	-17,8	0,90
Na	Br	-3,2	25,5	необр.	61,0	-14,9	1,42
K	Br	-14,9	29,5	необр.	72,7	-18,9	1,70
Rb	Br	-17,9	32,8	необр.	75,7	-22,2	1,79
Cs	Br	-22,6	32,6	необр.	80,4	-22,0	1,89

зрения возможностей современной химической техники. И хотя электрохимическое звено (3) в этом цикле требует малых значений разности потенциалов порядка 0,3—0,5 В, этот вариант в целом технологически не осуществим. Процессы (1) на базе (K, Rb) I-композиций хотя и эндотермичны, но термодинамически разрешены уже при низких температурах (280 и 117 К) и по этим показателям не пригодны в качестве «химической машины», предназначенной для использования тепла внешнего источника.

Таким образом, из всех рассмотренных композиций интересными для практического использования остаются Na,I- и Li,Br-системы, в которых термохимическое звено работает при 944 и 765 К, а электрохимическое при $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ = 0,84$ и 0,9 В соответственно.

Закончив описание химизма взятого в качестве примера цикла (5) и (7), рассмотрим возможные варианты с использованием всей совокупности щелочных металлов и галогенов. В табл. 1 приведены значения термодинамических характеристик процессов (1) и (3), где X=I,Br и значения расчетных температур, при которых глубина прохождения процессов (1) определяется значением $K_p=1$, а также теоретические (бесточные) разности потенциалов разложения $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ$ при 300 К.

Из таблицы видно, что эндотермичность процесса (1) уменьшается от Li к Cs, переходя в экзотермику у иодидов на Cs, а у бромидов — начиная с Na. В результате карбонитно-иодидный цикл получается интересным для практики на основе Na (рассмотренный выше пример, см. уравнения (5)—(9)), а карбонатно-бромидный цикл — на основе Li (температура разложения Li_2CO_3 по реакции (1) при $K_p=1$ равна 765 К, а $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ$ реакции (3) равна 0,9 В).

Все остальные варианты или не осуществимы при технологически оправданных температурах, или требуют высоких разностей потенциалов для осуществления электрохимической ступени ($\Delta \mathcal{E}^\circ \geq 1,23$ В не годятся принципиально, так как эта разность потенциалов минимально достаточна для прямого разложения воды).

Из табл. 1 также видно, что осуществимый вариант в карбонатно-иодидных системах приходится на натрий, в бромидной — на литий. Поэтому анализ с подобных позиций хлоридных и фторидных систем не имеет смысла. В табл. 2 приведены значения к.п.д. циклов.

Анализ приведенных значений и в этом случае указывает на объективную пригодность только натрий-иодидного и литий-бромидного цик-

Таблица 2

К. п. д. циклов, охарактеризованных в табл. 1

Me	X	T ₂ , К	Теорет. к. п. д., %	T ₂ , К	Теорет. к. п. д., %	Вывод
Li	I	500	12	1000	32	не годится из-за низкого значения к.п.д.
Na	I	500	51	1000	70	
K	I	300	77	500	72	хороший
Rb	I	300	79	500	79	не годится, так как не расходует тепла источника
Li	Br	400	53	800	69	то же
						хороший

Таблица 3

Термодинамические характеристики процессов (2) и (4)

Me	X	$\Delta H^\circ(2)$, ккал	$\Delta S^\circ(2)$, э. е.	T, К при K _p =1	$\Delta H^\circ(4)$, ккал	$\Delta S^\circ(4)$, э. е.	$\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ$, В
Mg	Cl	18,5	28,2	656	49,8	10,8	1,01
Mg	Br	40,9	30,7	1330	20,1	-13,9	0,52
Mg	I	71,0	32,4	2190	-17,6	-27,8	0,21
Ca	Cl	4,4	27,0	163	63,9	12,0	1,30
Ca	Br	25,8	25,5	1010	35,2	-8,7	0,82
Ca	I	51,7	24,8	2090	1,7	-20,2	0,17
Sr	Br	19,4	27,6	703	41,6	-10,8	0,97
Sr	I	49,1	29,3	1680	4,3	-24,7	0,25
Ba	I	38,3	27,4	1400	15,1	-22,8	0,48
Ba	Br	9,5	25,7	370	51,5	-8,9	1,17

лов, в которых одна треть всей используемой энергии должна поступать в виде тепла.

Перейдем к рассмотрению аналогичных циклов на основе щелочно-земельных элементов (см. (2) и (4)).

В табл. 3 приведены термодинамические характеристики этих процессов.

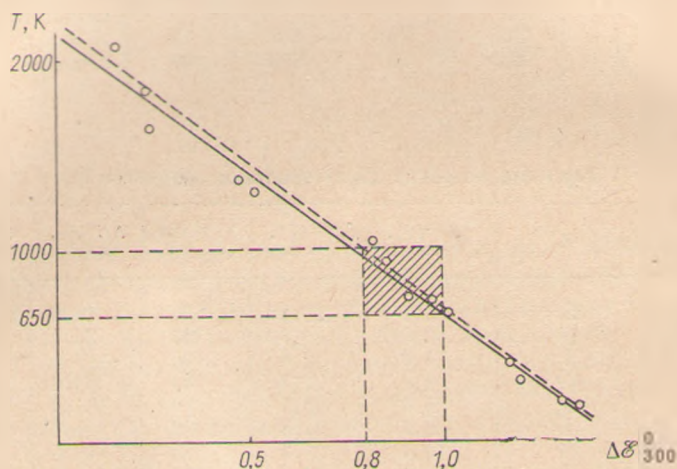
Из таблицы видно, что во второй А-подгруппе по сравнению с элементами первой А-подгруппы существенно повышается температура осуществимости термодинамической ступени и снижается разность потенциалов осуществимости электрохимической ступени. В результате этого получается, что при использовании соединений второй А-подгруппы становятся осуществимыми хлоридно-магниева ($T_{K=1}=656$ К, $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ=1,01$ В), бромидно-кальциевая ($T_{K=1}=1010$ К, $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ=0,82$ В) и бромидно-стронциевая ($T_{K=1}=703$ К, $\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ=0,97$ В) системы.

Общим недостатком этих композиций является малая растворимость карбонатов щелочно-земельных металлов и связанная с этим необходимость добываться на электрохимической ступени образования более растворимых кислот карбонатов.

Сравнивая табл. 1 и 3, можно показать, что осуществимости термодинамической и электрохимической ступеней антибатны. На рисунке приведена взаимосвязь $T_{K=1}=f\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ$, из которой видно, что эта антибатная зависимость практически линейна и для рассматриваемых систем хорошо описывается уравнением

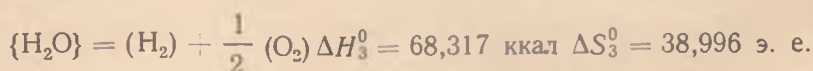
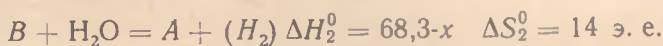
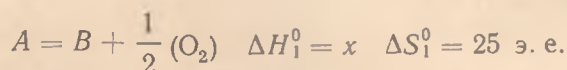
$$T = (2200 \pm 100) - 1570 (\Delta \mathcal{E}_{300}^\circ \pm 0,05). \quad (10)$$

Из уравнения следует, что интервалу технологически оправданных температур примерно от 650 до 1000 К соответствует интервал значения $\Delta \mathcal{E}_{300}^0$ от 1,05 до 0,8 В, т. е. введения термохимического звена снижает теоретический потенциал разложения воды на 0,23—0,43 В. Этот интервал наиболее приемлемых для технологии условий на рисунке представлен заштрихованным прямоугольником, и в него (или вблизи от него) попадают точки, отвечающие системам, которые выше были отмечены в качестве практически осуществимых.



Взаимосвязь температуры осуществимости термохимической ступени $\Delta \mathcal{E}_{300}^0$ электрохимического звена цикла: сплошная линия — уравнение (10), штриховая — (11)

Приведенное выше соотношение (9) может быть выведено в общем виде исходя из следующей схемы:



Следуя закону сохранения энергии, записываем $68317 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \Delta G_2^0 + T_2 \Delta S_2^0$. Сделаем подстановку

$$\Delta G_2^0 (\text{кал}) = \frac{2,96500}{4,184} \Delta \mathcal{E}^0 (\text{при } 298^\circ\text{C}), \quad \Delta H_1^0 (\text{кал}) = T \cdot 25$$

(при условии $K_{T_1} = 1$),

находим:

$$T = 2575 - 1844 \Delta \mathcal{E}^0, \quad (11)$$

т. е. уравнение, мало отличающееся от (10).

Summary

A thermodynamic analysis of two-stage cycles was made, at the first stage of which the carbonates of alkaline or alkaline-earth metals interact thermochemically with halogens to give halide, carbon dioxide and oxygen, while at the second one, halide was oxidized electrochemically with water in the presence of carbon dioxide to yield carbonate, halogen and hydrogen. For practical use, the bromide-lithium and iodide-sodium systems are recommended as the most promising.

Литература

1. Новиков Г. И. Весті АН БССР, сер. ФЭН, № 3, 1976.
2. Новиков Г. И., Бочин В. П., Романовский М. К. Сб.: Вопросы атомной науки и техники, сер. атомно-водородная энергетика, вып. 1 (2). М., 1977.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
10.01.77*