

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ЗОНЕ СЖИГАНИЯ АНТРАЦИТА

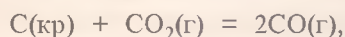
© Г.И.Новиков, Н.М.Гаманович

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило в Редакцию 22 декабря 1998 г.; после исправления в сентябре 1999 г.

Исследован процесс электрохимического окисления восстановительных газов (СО и Н₂), образующихся при сжигании антрацита во влажной воздушной и кислородной среде с использованием высокотемпературного топливного элемента с электролитом состава 0.9 ZrO₂·0.1 Y₂O₃ и Pt-электродами.

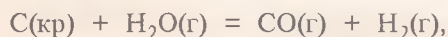
Высокотемпературные топочные газы горячей зоны сжигания антрацита могут использоваться в высокотемпературном топливном элементе (ВТТЭ), основанном на процессе



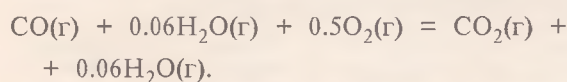
который характеризуется энергией Гиббса (Дж)

$$\Delta G_T^0 = 172400 - T \cdot 175.5 = -19.14T \lg \frac{P_{\text{CO}}^0}{P_{\text{CO}_2}^0} = -nF\Delta\phi_T^0.$$

При общем суммарном давлении P $1.013 \cdot 10^5$ Па, 1170 К парциальные давления имеют значения P_{CO} $1.85 \cdot 10^4$ и P_{CO_2} $2.03 \cdot 10^3$ Па. Если принять что относительная влажность поступающего в топку воздуха около 80%, т.е. дополнительным становится процесс



то процесс в топливном элементе пойдет по схеме



В этом случае $\Delta\phi^0$ получается равной (при $n=0.53 \cdot 4 = 2.12$ по кислороду)

$$\Delta\phi_{1170\text{ К}}^0 = -\frac{\Delta G_{1170\text{ К}}^0}{nF} = -\frac{188500}{2.12 \cdot 96487} = 0.92 \text{ В.}$$

Поправка на эту разность по уравнению Нернста, если принять P_{H_2} $1.01 \cdot 10^3$, P_{O_2} $2.02 \cdot 10^4$ Па, даст величину

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{1170\text{ К}} &= \Delta\phi_{1170\text{ К}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{CO}}^{0.06} P_{\text{H}_2}^{0.53} P_{\text{O}_2}^{0.53}}{P_{\text{CO}_2}^{0.06} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.06}} = \\ &= 0.92 + \frac{19.14 \cdot 1170}{2.12 \cdot 96487} \cdot 3.63 = 0.92 + 0.40 = 1.32 \text{ В.} \end{aligned}$$

В случае если в ВТТЭ заменить воздух на кислород, предельное значение разности потенциалов возрастет:

$$\Delta\phi_{1170\text{ К}} = \Delta\phi_{1170\text{ К}}^0 + 0.92 = 1.05 + 0.92 = 1.97 \text{ В.}$$

Таким образом, при воздушном окислении топлива стандартное значение меньше предельно возможного при 1179 К на 30%, а при кислородном – на 50%.

Ранее [1–3] были опубликованы результаты применения в качестве топлива природного газа, паробразных спирта и аммиака и было показано, что природный газ хотя и приемлем для этой цели, но его использование связано с большим углевыведением, нарушающим контакт между топливным газом и электролитом. Использование же в качестве топлива аммиака или паров этилового (метилового) спирта позволяет обойти эти недостатки, но делает технологический процесс более дорогостоящим.

Поэтому наряду с этими соединениями мы предлагаем в качестве топлива ВТТЭ топочные газы горячей зоны сгорающего угля, содержащие много СО и частично Н₂ (за счет конверсии водяного пара, содержащегося в подаваемом в топку воздуха или получающегося при неполном сгорании углеводородных примесей топлива).

При этом имеется в виду, что тепло топочных газов в основном должно расходоваться по прямому назначению (технологическое тепло) и лишь частично для прямого преобразования в электроэнергию в ВТТЭ.

Экспериментальная часть

Для исследования процесса электрохимического окисления восстановительных газов СО и Н₂О, образующихся при неполном сгорании антрацита, в присутствии водяного пара использовали ВТТЭ на твердом керамическом электролите состава 0.9ZrO₂ × 0.1Y₂O₃ с Pt-электродами.

Изготовление элементов, приготовление электродов, их нанесение на электролит и вжигание проводили по методике, описанной в работе [2].

Топливный элемент, состоящий из одной замкнутой с торца электрохимической ячейки (активная площадь 3 см²), с платиновыми электродами, токоотводами и газопроводящими трубками помещали в пер-

Электрохимические параметры ВТТЭ, работающего на восстановительных топочных газах антрацита, полное минимальное сопротивление цепи 1500 Ом

T, К	$\Delta\phi$, В		V, В		I, мА	
	кислород	воздух	кислород	воздух	кислород	воздух
770	0.35	0.35	0.07	0.06	0.05	0.05
870	0.63	0.40	0.23	0.12	0.20	0.10
970	0.94	0.90	0.91	0.81	0.72	0.64
1070	0.94	0.90	0.91	0.81	0.72	0.64
1170	1.05	0.96	1.04	0.93	0.82	0.75

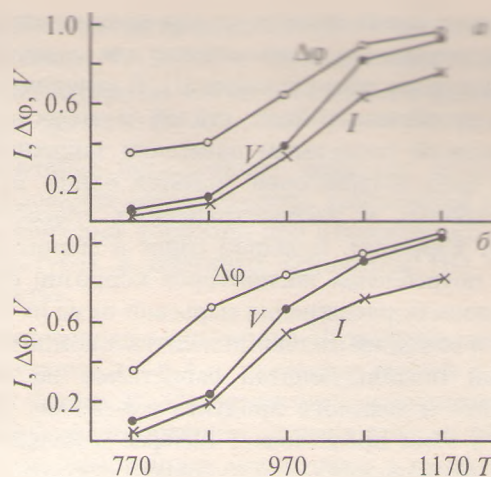
форированную керамическую трубу внутренним диаметром 20 мм, имеющую большое число отверстий ($d \sim 2$ мм), служащих для свободного подвода восстановительных газов.

Антрацит измельчали и засыпали во внешнюю керамическую трубу ($d_{\text{внутр}} 90$ мм), закрытую с торцов огнеупорными крышками и имеющую отверстия для выхода газов и размещения топливного элемента в активной зоне горения антрацита. Для поджига угля и поддержания температуры в пределах 700–1170 К использовали электропечь типа СНОЛ.

Полученные результаты измерений – разность потенциалов $\Delta\phi$, напряжение V и сила тока I – приведены в таблице.

Из рисунка видно, что все три измеряемых параметра в воздушной и кислородной среде имеют тенденцию к выходу на предельные значения (уменьшающийся положительный прогиб кривых при высоких температурах), однако эти предельные значения еще не достигнуты.

Рассчитанные по уравнению Нернста предельные значения разности потенциалов $\Delta\phi_{\text{пред}}$ равны при воздушном окислении 1.32 В, при кислородном – 1.97 В. Эти значения превышают экспериментально достигнутые при 1170 К, что свидетельствует о необходи-



Зависимость электрохимических параметров $\Delta\phi$ (В), V (В) и I (мА) от температуры ВТТЭ T (К) при воздушном окислении (а) и кислородном (б).

мости либо поднять температуру, либо использовать другой более эффективный электролит.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ электрохимического окисления восстановительных топочных газов (CO и H_2), образующихся при неполном сжигании антрацита.
2. Получены экспериментальные значения разности потенциалов при 1170 К в воздушной среде $\Delta\phi$ 0.96 В и в кислороде $\Delta\phi$ 1.05. Рассчитанные предельные значения $\Delta\phi$ соответственно равны 1.32 и 1.97 В.

Список литературы

- [1] Гаманович Н.М., Новиков Г.И. // Весті АН Беларусі. 1995. № 4. С. 5–7.
- [2] Новиков Г.И., Гаманович Н.М. // ЖПХ. 1997. Т. 70. №7. С. 1098–1101.
- [3] Гаманович Н.М., Новиков Г.И. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 7. С. 1198–1199.

КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

© З.А.Таджиходжаев

Химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Поступило в Редакцию 5 июля 1998 г.

Разработаны ингибирующие композиции на основе вторичных продуктов химических производств. Изучены некоторые закономерности ингибирующего действия композиций и определены области их практического применения.