

ной структуре [10]. Таким образом, наблюдаемые изменения вызваны влиянием центробежной силы, которая обеспечивает слияние капель индия и их растекание на поверхности раздела расплав–твердая фаза.

Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом. Поперечные области, обогащенные индием, образуются вследствие оттеснения зарождающихся на фронте кристаллизации капель жидкости соответствующего состава (86 мол.% In). Этот процесс происходит до тех пор, пока растущая твердая фаза не будет полностью изолирована от оставшегося расплава жидкой прослойкой индия. При дальнейшем охлаждении находящийся ближе к оси вращения жидкий сплав дает начало новому кристаллу алюминия. Затем описанный процесс повторяется. По достижении на данном участке температуры плавления индия образовавшаяся жидкая прослойка полностью затвердевает.

Одновременно с этим происходит формирование композитной структуры за счет захвата фронтом кристаллизации части капель индия. Основная доля таких частиц, как видно из рисунка, представлена короткими волокнами в отличие от работы [10], где дисперсная фаза в аналогичных образцах имеет глобулярную форму. Таким образом, центрифугирование изменяет характер взаимодействия между растущей твердой фазой и жидкими зародышами индия, способствуя образованию волокнистой структуры. Количество захваченных частиц максимально у участков слитка, примыкающих к поперечным полостям индия со стороны оси вращения. Это указывает

на то, что с увеличением толщины оттесняемого слоя уменьшается доля захваченных частиц.

Выводы

Экспериментально установлено, что направленная кристаллизация монотектического сплава в условиях центробежной нагрузки приводит к продольно-периодической структуре сплава.

Список литературы

- [1] Chadwick G.A. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. N 8. P. 1095–1097.
- [2] Чунтонов К.А., Орлов А.Н. // Расплавы. 1989. № 1. С. 38–45.
- [3] Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. М.: Мир, 1991. 151 с.
- [4] Predel B. // Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. N 11. S. 791–798.
- [5] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
- [6] Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 1997. 384 с.
- [7] Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Metallургия, 1983. 160 с.
- [8] Яценко С.П. Индий: Свойства и применение. М.: Наука, 1987. 256 с.
- [9] Чунтонов К.А., Орлов А.Н. // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 100–106.
- [10] Kamio A., Tezuka H., Kumai S., Takahashi T. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1984. V. 25. N 8. P. 569–582.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, РАБОТАЮЩИЙ НА АНТРАЦИТЕ

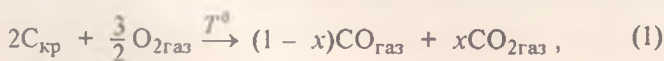
© Г.И.Новиков, Н.М.Гаманович

Белорусский государственный технологический университет

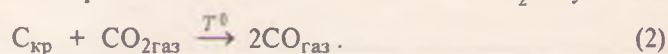
Поступило в Редакцию 22 июня 1998 г.

Проведено определение электрохимических характеристик высокотемпературного топливного элемента на основе керамического электролита в конверсионных газах раскаленного антрацита (до 1170 К) с кислородным и воздушным окислителями.

Принципиальная возможность использования в качестве топлива для высокотемпературного топливного элемента (ВТТЭ) угля определяется предварительной его газификацией по известной схеме

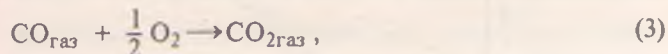


которая идет глубоко при температурах выше 1000 К и сопровождается взаимодействием CO_2 с углем



Поскольку в этих температурных условиях достаточно быстро достигаются стационарные состояния,

в простейших расчетах модельным условием можно считать достижение равновесия. При этом очевидно, что в элементе может работать в качестве топлива СО в процессе



который характеризуется следующими значениями термодинамических величин:

$$\Delta H_{298}^0 = -283.0 \text{ кДж}, \quad \Delta H_{1000}^0 = -291.7 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{298}^0 = -86.3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}, \quad \Delta S_{1000}^0 = -91.7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (4)$$

С использованием их можно рассчитать ожидаемые значения разности стандартных потенциалов E_T^0 (В) ВТТЭ:

$$E_T^0 = \frac{(\Delta H_{1000}^0 - T\Delta S_{1000}^0)}{nF} = \frac{191\,700 - T \cdot 91.7}{2 \cdot 96\,487}, \quad (5)$$

которые приведены в табл. 1 для трех температур.

Из данных табл. 1 видно, что значения E_T^0 уменьшаются с ростом температуры, это естественно для процесса (3), проходящего с уменьшением числа газовых молекул, т.е. с уменьшением энтропии. Однако процессы (1), (2), т.е. горение угля, сопровождаются увеличением числа газообразных молекул, и с повышением температуры концентрация (парциальное давление) восстановленной формы растет. Ниже приводится расчет значений E_T (В) по уравнению Нернста [1] в зависимости от соотношения парциальных давлений (Па) окисленной (O_2) и восстановленной (СО) форм молекул газа для температуры 1170 К:

$$E_T = E_T^0 - \frac{95.8T\Delta v}{nF} + \frac{19.14T}{nF} \times \lg \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} = 0.99 - \frac{95.8 \cdot 1170 \cdot 0.5}{2 \cdot 96\,487} + \frac{19.14 \cdot 1170}{2 \cdot 96\,487} \lg \frac{42\,000 \cdot \sqrt{2100}}{600} = 0.99 - 0.24 + 0.46 = 1.21 \text{ В}. \quad (6)$$

Аналогично рассчитаны значения E_T и для двух других температур – 1070 и 770 К (табл. 1):

$$E_{1070} = 1.04 - 0.22 + 0.35 = 1.17 \text{ В}, \quad (7)$$

$$E_{770} = 1.15 - 0.16 + 0.16 = 1.15 \text{ В}. \quad (8)$$

Необходимые для расчета значения равновесных давлений СО и CO_2 приведены в табл. 1. Окислителем в этом расчете принят кислород воздуха (P_{O_2} 21 кПа).

Совершенно очевидно, что рассчитанное значение E_{770} 1.15 В не имеет реального смысла, так как относится к температуре, при которой электрическая проводимость твердого электролита еще очень низка. Два других значения, E_{1070} 1.17 и E_{1170} 1.21 В, относятся к температурам, при которых высокотем-

Таблица 1

Результаты определения разности потенциалов

Т, К	P_{CO}	P_{CO_2}	E_T^0	E_T , уравнение (6)	$E_{T\text{эксп}}^*$	$\Delta = E_T - E_T^*$
	кПа		В			
770	18	17	1.15	1.15	0.48	0.67
1070	37	2.5	1.04	1.17	0.93	0.24
1170	42	0.6	0.99	1.21	0.99	0.23

пературная электрическая проводимость уже включена, и для них интересным было бы сравнение с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

Изучение возможности применения ВТТЭ для одновременного получения электрической энергии и тепла при сжигании угля проводили на лабораторной установке, состоящей из электропечи типа СНОЛ, которая служила источником высокой температуры, необходимой для поджигания угля, автоматического регулятора рабочей температуры топливного элемента до 1200 К, ячейки ВТТЭ, емкости для угля и системы подачи воздуха или кислорода, а также приборов для определения вольт-амперных характеристик.

Изготовленный ВТТЭ состоял из электрохимической ячейки на основе твердого керамического электролита состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$, имеющего трубчатую форму с толщиной стенки 0.4 мм и рабочей поверхностью 3 см². На внутреннюю и внешнюю поверхности элемента были нанесены пористые платиновые электроды, к которым приварены проволоочные платиновые токоотводы. Изготовление и обжиг элементов, нанесение и вжигание электродных покрытий проводили по методикам, изложенным в работах [2, 3]. Топливный элемент помещали в керамическую трубку, имеющую большое количество отверстий диаметром 2–3 мм.

Емкость с размещенным в ней топливным элементом заполняли углем и помещали в электропечь для последующего нагрева. Окислителем в двух сериях опытов служили кислород воздуха и баллонный кислород, каждый из которых подавался во внутреннее катодное пространство ВТТЭ.

Образующиеся при горении угля топливные газы через отверстия керамической трубы поступали к аноду элемента (пористое платиновое покрытие наружной поверхности ВТТЭ).

Измерение вольт-амперных характеристик ВТТЭ проводили в интервале 770–1170 К при постоянном внешнем сопротивлении R 1000 Ом. Средние значения вольт-амперных характеристик, полученных при использовании в качестве окислителя баллонного

Таблица 2

Средние значения электрохимических характеристик в трех опытах по окислению в ВТТЭ монооксида углерода, образующегося при частичной конверсии антрацита баллонным кислородом и атмосферным воздухом

T, K	E	V	I, mA
	В		
Баллонный кислород			
770	0.52±0.26	0.14±0.13	0.13±0.12
870	0.66±0.23	0.33±0.23	0.29±0.19
970	0.84±0.15	0.58±0.24	0.56±0.16
1070	0.97±0.04	0.89±0.06	0.74±0.04
1170	1.05±0.02	0.94±0.03	0.77±0.05
Атмосферный воздух			
770	0.48±0.13	0.08±0.03	0.07±0.02
870	0.63±0.23	0.29±0.18	0.24±0.14
970	0.77±0.13	0.49±0.09	0.40±0.06
1070	0.93±0.03	0.87±0.06	0.69±0.05
1170	0.99±0.03	0.96±0.03	0.77±0.03

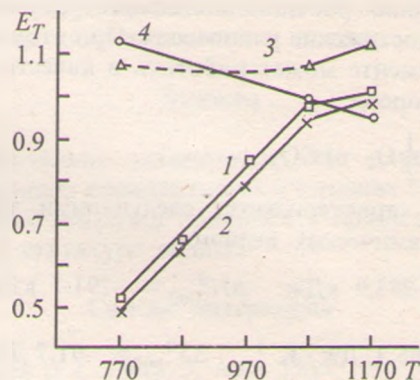
кислорода и воздуха, приведены в табл. 2, а также на рисунке.

Некоторые из усредненных экспериментальных данных для сравнения приведены также в табл. 1.

Из анализа хода кривых, приведенных на графике, видно, что данные, полученные при окислении угля воздухом, ниже данных, полученных на кислороде, всего на 0.03–0.05 В, а прямые линии, проведенные по экспериментальным точкам, на всем протяжении параллельны. Видно также, что крутое линейное восхождение $E_T^c = f(T)$ переходит в резкий перегиб при 1070 К, становясь более пологим к 1170 К.

Непосредственное сравнение стандартных значений E_T^c с экспериментальными невозможно без поправок на потенциал по уравнению Нернста (6)–(8), учет которого приводит к данным, помещенным в табл. 1.

Значения разности $\Delta = E_T - E_T^c$ свидетельствуют о том, что наиболее близки к условиям максимальной электрической проводимости твердого электролита значения Δ , равные 0.24, т.е. при наиболее высоких тем-



Зависимость разности потенциалов E_T (В) процесса (3) от температуры T (К).

1, 2 – значения E_T , окислитель: 1 – баллонный кислород, 2 – воздух (P_{O_2} 21 кПа); 3 – значения E_T , вычисленные из E_T^c по уравнению Нернста; 4 – стандартные значения E_T^c при 770, 1070, 1170 К.

пературах эксперимента – 1070 и 1170 К. Значения E_T (табл. 1) также приведены на рисунке, из которого видно, что в этом интервале температур ход прямых E_T и E_T^c практически параллельный, т.е. $\Delta \sim 0.24$ В уже может считаться постоянной величиной, следовательно, начиная с 1070 К устанавливается стационарный режим работы ВТТЭ, а КПД электрохимического процесса приблизительно составляет

$$\frac{E_T^c}{E_T} = \frac{0.99}{1.21} \cdot 100 = 82\%$$

Выводы

Полученные в интервале 1070–1170 К максимальные значения разности потенциалов, напряжения и силы тока свидетельствуют о том, что при работе ВТТЭ достигается электрохимический КПД около 82% по потенциалам.

Список литературы

- [1] Новиков Г.И. Основы общей химии. М.: Высш. шк., 1988. С. 60.
- [2] Новиков Г.И., Чиркун И.Э., Гаманович Н.М. и др. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 41–43.
- [3] Новиков Г.И., Гаманович Н.М. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 7. С. 1098–1101.

ГАЛЬВАНОМЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОКОПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ

© А.Г.Атанасянц, Р.Г.Головчанская, Хо Куанг Лам

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, Москва

Поступило в Редакцию 8 октября 1997 г.; после исправления в мае 1998 г.

Изучена гальванометаллизация пластмасс с предварительным нанесением на них токопроводящего слоя сульфида свинца и последующим электроосаждением Ni-Fe сплава.