УДК 544.623

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО КИСЛОРОДА С ПОМОЩЬЮ СУПЕРИОНИКА

Рахымбеков А.Ж., Абдухаирова А.Т.

Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова, Талдыкорган, e-mail: rahim_tal @ mail.ru

Разработан метод получения особочистого кислорода в реакционной установке из суперионного твердого электролита с применением определенных допущении при математической обработке результатов измерений, при этом ни погрешность, ни коэффициент преобразования практически не зависят от условий измерения. Измерен ток короткого замыкания, мощность экспериментальной установки в определенном температурном интервале.Приведены преимущества данного метода по сравнению с традиционными методами разложения воды электролизом, указаны особенности применения суперионного проводника на основе стабилизированной двуокиси циркония. Указано замечательное свойство твердого оксидного ионного проводника – проводить через себя только анионы кислорода под воздействием электрического поля постоянного тока и высокой температуры в интервале 500–800 градусов. Изготовлены и исследованы несколько различных макетов кислородного насоса для получения кислорода. При этом последовательно уточняли требования к конструкции, технологии устройства и режимам его эксплуатации.Установлено, что при осуществлении метода важно также реализовать как можно большие сечение ионного проводника S. Это связано со стремлением увеличивать производительность в условиях ограничения плотности тока.

Ключевые слова: твердый, оксидный, ионный, суперионик, температура, давление, электродвижущая сила, ячейка, мощность, производительность

METHOD OF RECEIPT HIGHLY PURIFIED OXYGEN BY MEANS OF SUPERIONIC

Rakhymbekov A.Z., Abdukhairova A.T.

Zhetysu State University named after Ilyas Zhansugurov, Taldykorgan, e-mail: rahim_tal @ mail.ru

A method for producing very pure oxygen in the reaction unit of the superionic solid electrolyte with the use of certain assumptions in mathematical processing of measurement results, and no error or conversion factor is almost independent of the measurement conditions. Measured short-circuit current capacity of the experimental setup in a certain temperature intervale.Privedeny advantages of this method compared to traditional methods of decomposition of water by electrolysis, particularly given the use of the superionic conductor based on stabilized zirconia. Indicated remarkable property of the solid oxide ion conductor – to pass through itself only oxygen anions under the influence of the DC electric field and a high temperature in the range of 500 to 800-degrees. Made and investigated a number of different layouts of the oxygen pump to produce oxygen. At the same time consistently refined design requirements, the device technology and its operation modes. It was found that the implementation of the method it is also important to realize as large cross-section of the ion conductor S. This is connected with the desire to increase productivity in conditions of limited current density

Keywords: hard, oxide, ion, superionic, temperature, pressure, electromotive force, cell, power, productivity

Полезное примение в полупроводниковой технологии может найти основанный на ионном переносе твердых оксидных ионных проводников (ТОИП) способ получения кислорода из воздуха. Существенные отличия такого способа – возможность точного регулирования потока и рекордная чистота получаемого кислорода. Чистый кислород в полупроводниковой технологии нужен, например, для получения окиси кремния методом окисления кремния в сухом кислороде [1].

Широко известный, распространенный способ получения кислорода электрическим разложением воды плохо удовляетворяет растущим требованиям к чистоте кислорода. Он дорог, энергоёмок, требует громоздкой аппаратуры и специальных мер безопасности.

Нами исследован метод получения особочистого кислорода, основанный на применении уникальных прикладных свойств твердого оксидного ионного проводника из стабилизированной двуокиси циркония, проще говоря, твердого электролита. Свойство это заключается в том, что твердый электролит под воздействием электрического поля постоянного тока и высокой температуры проводит через себя только анионы кислорода с выделением на аноде молекулярного особочистого кислорода.

Принципиальная схема кислородного насоса для получения кислорода электрическим разложением воздуха на перегородке из ТОИП показана на рис. 1.

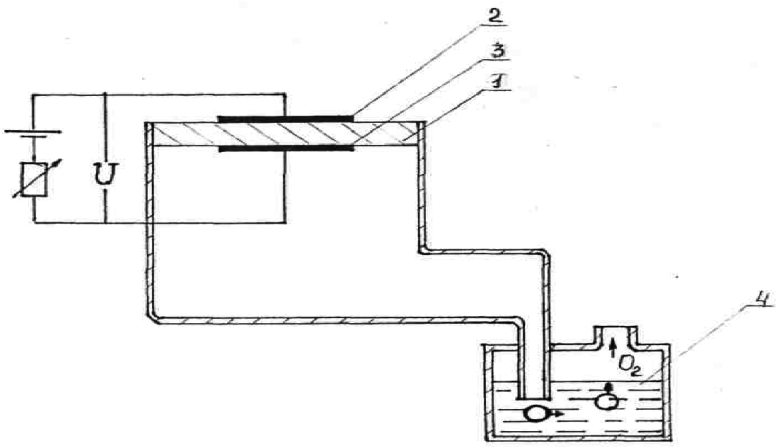

Рис. 1. Экспериментальная установка для получения особочистого кислорода с помощью ТОИ: 1 – твердый электролит ТОИП; 2 – внешний электрод катод; 3 – внутренний электрод анод; 4 – резервуар для сбора особо чистого кислорода

Перегородка I из вакуум-плотной стабилизированной двуокиси циркония, снабженная пористыми платиновыми электродами 2 из 3, отделяет атмосферный воздух при парциальном давлении кислорода $p' = 0.21$ и общем давлении $P' = 1$ атм. от магистрали, куда перекачивается кислород при парциальном давлении $p = 1{,}00$ и общем давлении $P = (P' + \Delta)$ атм, где Δ –избыточное давление, задаваемое затвором 4.

Производительность такого кислородного насоса определяется электрическим током [2]. Пропускание через перегородку от внешнего источника i ампер вызывает поток кислорода

$$\Pi = i/4F = 2.59\cdot10^{-6}\cdot i \text{ моль /с} = 5{,}8\cdot10^{-8}\cdot i \text{ м}^3\text{/с} = 0{,}209 \text{ л/ч}. \quad (1)$$

На трехфазных границах кислородсодержащий газ- электронный проводник – ионный проводник протекают реакции:

$$0{,}5O_{2(газ)} + 2e^-_{(2)} \rightarrow O^{2-}_{(I)} \quad (2)$$

на стороне электрода 2, где кислород входит и в решетку ионного проводника, и

$$O^{2-}_{(I)} - 2e^-_{(3)} \rightarrow 0{,}5O_{2(газ)} \quad (3)$$

на стороне электрода 3, где кислород выходит из решетки.

В стационарном режиме напряжение внешнего источника имеет вид

$$U = ri\ \frac{RT}{4F} + \ \ln\frac{Pp}{P'p'} = ri\ + \ln\frac{p}{p'} + \ \ln\frac{P}{P'}. \quad (4)$$

Оно складывается из падения напряжения на омическом сопротивлении ионного проводника r и концентрационной э.д.с., которая, в свою очередь, включает напряжения, расходуемые на преодоление градиента концентрации кислорода и избыточного давления затвора. Соответственно, мощность, потребляемая кислородным насосом от внешнего источника, состоит из трех слагаемых

$$Ui = ri^2 + i\frac{RT}{4F}\ln\frac{p}{p'} + i\frac{RT}{4F}\ln\frac{P}{P'}. \quad (5)$$

Полезной мощностью является второй член правой части (5) . Первое слагаемое отражает расход мощности на разогрев ячейки катающим током, третье – расход на выведение кислорода через газовую магистраль [3]. Третье слагаемое существенно меньше второго, поэтому к.п.д. кислородного насоса с достаточной точностью описывается отношением

$$\dot{\eta} = \frac{RT}{4F}\ln\frac{P}{P'} \Big/ \left(\frac{RT}{4F}\ln\frac{p}{p'} + ri\right), \quad (6)$$

где

$$r = (\sigma)^{-1}\, h/S = (\sigma_0)^{-1}\,[\exp(A/T)]\,(h/S). \quad (7)$$

Очевидно ή следует увеличивать, т.е. уменьшать обратную величину

$$\dot{\eta}^{-1} = 1 + i\frac{1}{\left(\frac{R}{4F}\right)\ln\frac{P}{p'}}\frac{1}{\sigma_o}\frac{h}{S}\frac{\exp(A/T)}{T}, \quad (8)$$

что при фиксированном токе достигается увеличением температуры.Таким образом, выгодно выбирать электролит с наибольшей удельной электропроводностью σ0, увеличивать сечение *S* и уменьшать толщину ионного проводника *h*, а также работать при возможно большей температуре.

Увеличение сечение путем выбора как можно большей пробирки ограничено возможностями технологии изготовления таких пробирок. Длина 400 мм при диаметре 25 мм и толщине стенки 2 мм, по существу, является предельной. Такая пробирка позволяет получить ток 40 – 45 А и, следовательно, поток кислорода 8 – 10 л/ч.

По-видимому, при этом один из электродных процессов затруднял электроперенос. На соответствующей границе нарастало напряжение, что равноценно снижению Po_2 вблизи твердого электролита. Очевидно восстановление твердого электролита начиналось при напряжении $U = U^*$, которому соответствует $Po_2 = P^*$ – наименьшее давление кислорода, при котором твердого электролит сохраняет исключительно ионный перенос. Известно, что с ростом Т это давление увеличивается, соответствующее напряжение U^* уменьшается. Таким образом, увеличение Т усугубляет опасность восстановления и снижает надежность [5].

t, °C	527	627	727	827	927	1027
r, Ом	5,7	1,4	0,5	0,2	0,1	0,05
ri, В	28,5	7	2,5	1	0,5	0,25
$\frac{RT}{4F}\ln\frac{P}{P'}$, В	0,028	0,032	0,035	0,038	0,042	0,045
ή, %	0.1	0,5	1,5	4	8	18
ri^2, Вт	140	35	12	5	2,5	0,8

В таблице приведены соотношения слагаемых правой части (4), рассчитанные в зависимости от Т при условии, что кислородный насос выполнен на трубке из стабилизированной двуокиси циркония диаметром 10 мм, длиной 5 см, толщиной стенки I мм, с электропроводностью

$$\sigma = 3{,}2 \cdot 10^4 \exp(-10^4/T)(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}.$$

Сечение кислородного насоса составляет 15 см^2. Из таблицы видно, как с ростом температуры уменьшается расход мощности на разогрев ячейки качающим током и увеличивается к.п.д устройства.

Были изготовлены и исследованы несколько различных макетов кислородного насоса для получения кислорода. При этом последовательно уточняли требования к конструкции, технологии устройства и режимам его эксплуатации [4].

При осуществлении метода важно также реализовать как можно большие сечение ионного проводника *S*. Это связано со стремлением увеличивать производительность в условиях ограничения плотности тока.

Список литературы

1. Рахымбеков А.Ж. и др. Ионный кислородный насос // Наука и образование в жизни современного общества. – №8. – 30.12.2014. – С.133-134.

2. Рахымбеков А.Ж., и др. Baro electromotive force in the low-temperature electrolyte // The Way of Science, 2014, №7 (7), p.36-38.

3. Рахымбеков А.Ж., Oxyden pump from a hard electrolyte, Global Science and innovation, March 12-13th, 2015, Chicago, p.296-298.

4. Рахымбеков А.Ж., Исследование скорости кислородного обмена суперионного проводника с внешней средой // Science and world. – 2014. – №11 (15). – Vol.1, p.18-23.

5. Рахымбеков А.Ж.,Абдухаирова А.Т.,Experimental characteristics of the superionic oxygen pump // Science and world. – 2015. – №2 (18), Vol.1. – p.18-21.