

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. И. Субботин, М. Н. Ивановский, М. Н. Арнольд,
Состояние примесей в цезии, используемом
в термоэмиссионном преобразователе, *ТВТ*, 1967,
том 5, выпуск 2, 377–379

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.238.202.29

11 ноября 2024 г., 17:13:06



Во всех случаях в указанном диапазоне температур, согласно литературным данным [9], принимались следующие значения сечений столкновений для К и Cs: $Q_K = 4,4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и $Q_{Cs} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Эти значения эффективных сечений достаточно хорошо подтвердились в наших работах по определению электропроводности продуктов горения, когда парциальные давления вводимых добавок калия P_K были значительными: от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ [6, 7].

О хорошей сходимости теории и эксперимента свидетельствуют рис. 2—4, на которых нанесены экспериментальные данные и расчетные кривые зависимости электропроводности от температуры и парциальных давлений паров щелочных металлов.

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского

Поступила в редакцию
28 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

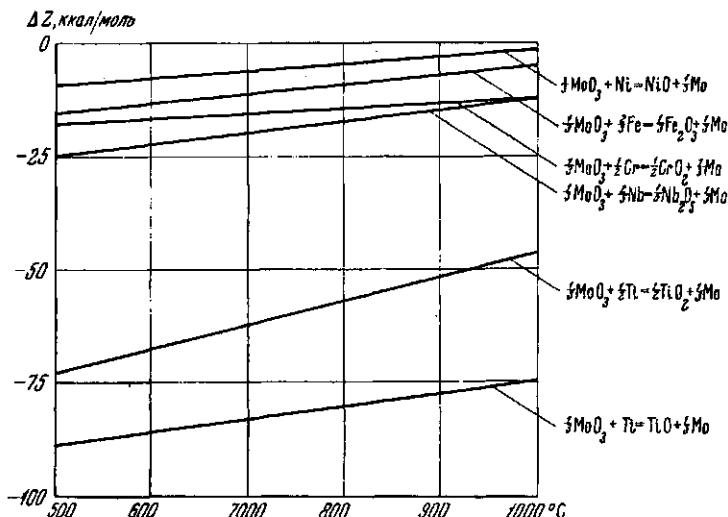
1. L. S. Frost. J. Appl. Phys., 32, № 10, 1961.
2. S. Lin, E. Resler, A. Kantrowitz. J. Appl. Phys., 26, № 1, 1955.
3. В. И. Колесников, П. И. Соболев. Ж. техн. физики, 32, вып. 9, 1962.
4. Z. Croitoru, A. Montardy. Rev. Gen. Electr., 72, № 9, 1963.
5. L. Harris. J. Appl. Phys., 34, № 10, 1963.
6. С. А. Гольденберг, В. Н. Иевлев, Э. С. Леонтьева. Теплофизика высоких температур, 2, № 5, 1964.
7. С. А. Гольденберг, В. Н. Иевлев, Э. С. Леонтьева. Теплофизика высоких температур, 2, № 1, 1964.
8. С. Чепмэн, Г. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. ИЛ, 1960.
9. Engineering Aspects of Magnetohydrodyn. New York — London, 1962.

СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЦЕЗИИ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ В ТЕРМОЭМИССИОННОМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ

В. И. Субботин, М. Н. Ивановский, М. Н. Арнольдс

Кислород и водород образуют с цезием оксид цезия Cs_2O , гидрид цезия CsH и гидроокись цезия $CsOH$. Другие соединения кислорода и водорода с цезием значительно менее устойчивы. Соединения азота и углерода с цезием неизвестны.

Рассмотрим отдельно поведение этих примесей в цезиевом резервуаре и в цезиевом паре, находящемся в термопреобразователе.



Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления MoO_3

Цезиевый резервуар. Цезиевый резервуар является источником цезиевого пара и регулятором его давления. Он постоянно сообщается с межэлектродным пространством преобразователя, а его температура поддерживается на таком уровне, который обеспечивает необходимое давление паров цезия. Обычно давление паров цезия должно составлять примерно 1 мм рт. ст., а соответствующая этому давлению температура в цезиевом резервуаре равна 300° С. Как уже упоминалось, примеси в цезиевом резервуаре находятся в виде Cs₂O, CsH, CsOH. Гидроокись цезия в расплавленном цезии подвергается диссоциации согласно реакции



Равновесное состояние этой реакции определяется величиной изменения изобарно-изотермического потенциала (или свободной энергии). Для температуры цезиевого резервуара в 300° С эта величина, подсчитанная с помощью данных для Cs₂O, CsH и CsOH, приведенных в [1], равна +13 000 ккал/г-ат O₂. Таким образом, реакция (1) сильно смещена в сторону образования гидроокиси цезия. По-видимому, имеющиеся в расплавленном цезии кислород и водород в количественном отношении 16 : 1 будут образовывать в цезии гидроокись цезия. Избыточные количества кислорода будут образовывать соответственно окись и гидрид цезия.

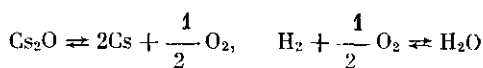
Таблица 1
Давление газов над
диссоциирующими соединениями
при 300° С

Газ	Над соединением	p, мм. рт. ст.
H ₂	CsH	400
H ₂	CsOH	10 ⁻¹⁸
CsOH газ	CsOH _{ТВ}	10 ⁻¹⁵
O ₂	Cs ₂ O	10 ⁻⁶⁰

Образующаяся гидроокись цезия, а также окись цезия при температуре цезиевого резервуара обладают значительной термической стойкостью. В табл. 1 приводятся величины давлений водорода над диссоциирующей гидроокисью цезия и гидридом цезия, а также давление кислорода над диссоциирующей окисью цезия. Давления подсчитывались с помощью уравнения закона действующих масс и данных по величине изобарно-изотермического потенциала реакций диссоциации, заимствованных из [1].

Величины парциальных давлений газов, приведенные в табл. 1, относятся к насыщенному раствору соединений в цезии. Давление газов над ненасыщенным раствором может быть подсчитано с помощью закона Рауля для растворов, находящихся при малом давлении и имеющих ограниченную растворимость компонента. Согласно закону Рауля, $p = (N/N_n)p_n$, где N — мольная доля растворенного соединения, N_n — его мольная доля насыщения (растворимость), p_n — величины давлений, приведенные в табл. 1.

Продукты диссоциации соединений цезия с кислородом и водородом могут образовывать над поверхностью цезия водяной пар. Таким образом, будет иметь место совместное протекание реакций



Соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_1 = p_{\text{H}_2}, \quad K_2 = p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad K_3 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad \text{откуда} \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{K_2 \cdot K_3}$$

Подсчет показывает, что парциальное давление водяных паров весьма мало ($p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{+12}$).

Данные табл. 1 позволяют сделать следующее заключение.

Вследствие малой упругости диссоциации окиси цезия цезиевый резервуар не может быть источником кислорода в цезиевом паре. Поэтому нет необходимости в очистке расплавленного цезия в резервуаре от кислорода. Кислород в виде окиси цезия в цезии может явиться своеобразным геттером, связывающим водород из межэлектродного пространства преобразователя и образующим достаточно прочную гидроокись цезия.

Гидрид цезия в расплавленном цезии в резервуаре практически нацело диссоциирует. Часть водорода будет взаимодействовать с окисью цезия в резервуаре и существовать в виде гидроокиси цезия. Количество связанного в гидроокись водорода зависит от количества имеющегося в цезиевом резервуаре кислорода (окиси цезия) и составляет 1/16 от веса этого кислорода. Если количество водорода будет превышать количество, которое может быть связано в гидроокись с кислородом, то избыток водорода будет находиться в газообразном состоянии над поверхностью це-

зия в резервуаре и в межэлектродном пространстве. Увеличение содержания кислорода в цезиевом резервуаре приведет к соответственному уменьшению количества газообразного водорода.

Таким образом, цезий в резервуаре является местом стока газообразного кислорода. Вместе с образующейся окисью цезия цезий является также местом стока и газообразного водорода из межэлектродного пространства.

Цезиевый пар. Равновесное состояние примесей в цезиевом паре, находящемся в межэлектродном пространстве преобразователя, зависит от температуры и материалов преобразователя. В качестве материала горячей части термопреобразователя, находящейся при температурах $1500 \div 2000^\circ \text{C}$, рассматривается молибден. Для холодной части преобразователя, находящейся при температурах $500 \div 1000^\circ \text{C}$, рассматриваются различные материалы: ниобий, перикальциевая сталь.

Равновесное состояние примесей в цезиевом паре может зависеть также и от температуры цезиевого резервуара.

Кислород в цезиевом паре может присутствовать в виде газообразного кислорода и окислов цезия и металлов, составляющих поверхность диода преобразователя. В табл. 2 приведены значения давлений кислорода над твердыми окислами ряда металлов.

Как видно из табл. 2, в равновесном состоянии следует ожидать, что практически весь кислород будет находиться в виде окиси цезия в цезиевом резервуаре, находящемся при 300°C , независимо от материалов электрода. В зоне диода все окислы менее стабильны, чем окись цезия в резервуаре, и кислород должен переноситься в цезиевый резервуар. Однако в процессе наступления равновесия может возникнуть перепоп масс электродов диода, как было показано Мак-Киссоном [1].

Так, высокая температура в зоне молибденового электрода способствует образованию окиси молибдена MoO_2 , легко разлагающейся на весьма летучую окись MoO_3 и $(\text{MoO}_3)_2$. При этом окись молибдена будет восстанавливаться всеми перечисленными выше возможными материалами «холодного» электрода (см. рисунок, построенный по данным [1]).

В межэлектродном пространстве возможно восстановление окисей молибдена свободным водородом и образование водяных паров [1]. Образующиеся водяные пары будут поглощаться, как указывалось выше, цезием в резервуаре с образованием гидроксидов цезия. Этот цикл способствует перемещению всех примесей кислорода и водорода в цезиевый резервуар. Гидриды металлов обоих электродов полностью разлагаются [2].

Таким образом, можно ожидать, что кислород в период наступления равновесного состояния будет существовать в термопреобразователе в виде окисей элементов, использованных в качестве конструкционных материалов для «холодного» электрода. В предельном случае при наступлении полного равновесия кислород находится в виде окиси и гидроксидов цезия в цезиевом резервуаре, водород — в виде гидроксидов цезия и в свободном виде.

Физико-энергетический
институт

Поступило в редакцию
11 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Advanced En. Conversion, 3, 7-M, 137, 1963.
2. Handbook of Chemistry and Phys., Cl., 37ed., 1955.

Таблица 2

Давление кислорода над окислами металлов, мм рт. ст.

T, °C	300	500	1000	1500	2000
(Cs_2O *)	10^{-60}	10^{-26}	1	много	много
Nb_2O_5	—	10^{-37}	10^{-17}	—	—
MoO_2	—	—	—	10^{-9}	10^{-6}
MoO_3 *)	—	—	—	10^{-1}	много
TiO	—	10^{-64}	10^{-18}	—	—
NiO	—	10^{-23}	10^{-7}	—	—
Fe_2O_4	—	10^{-27}	10^{-12}	—	—
CrO_2	—	10^{-28}	10^{-13}	—	—

*) Без учета летучести окисла.