

7. Рагойша Г. А., Гурин В. С. // Всесоюз. конф. по физ. процессам в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово, 1986. С. 55—56.
8. Konstantinov I., Malinovsky J. // J. Photogr. Sci. 1975. Vol. 23, N 1. P. 1—5.
9. Tani T. // Photogr. Sci. Engng. 1983. Vol. 27, N 2. P. 75—80.
10. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М., 1980. 404 с.
11. Свиридов В. В. Исследование химических эффектов действия света и ионизирующей радиации на системы, содержащие твердые тела, и разработка новых фотографических процессов и материалов: Дис. ... докт. хим. наук. Минск, 1973.
12. Рагойша Г. А. Фотографическая регистрация информации: Хим. аспекты. Минск, 1988. 127 с.

НИИ физико-химических проблем
Белгосуниверситета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24.11.88

УДК 541.135

И. Э. ЧИРКУН, А. К. ДЕМИН, Г. И. НОВИКОВ

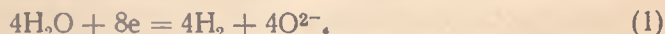
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ КОНВЕРТЕРЕ МЕТАНА

Основной способ получения водорода в настоящее время — конверсия углеводородов (в первую очередь метана) водой, углекислым газом, воздухом. В зависимости от вида конверсии конечная смесь газов после конденсации паров воды содержит 65—75% водорода, остальное — диоксид и монооксид углерода, метан и азот. Поэтому для синтеза чистого водорода конвертированную смесь подвергают разделению.

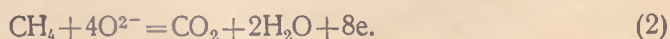
Водород высокой чистоты получают электролизом воды. Традиционные способы электролиза, в частности наиболее распространенный — водно-щелочной, характеризуются высоким уровнем удельных затрат электроэнергии: 4,8—5,6 кВт·ч/м³ H₂ в промышленных и 3,8—4,0 кВт·ч/м³ H₂ в экспериментальных электролизерах [1, 2]. Значительного снижения удельных затрат электроэнергии удастся достичь при переходе к высокотемпературному электролизу — до 2,5—3,1 кВт·ч/м³ H₂ при тех же плотностях тока, что и для низкотемпературных электролизеров [3].

Резко снизить затраты электроэнергии в высокотемпературном электролизере (ВТЭ) для получения водорода можно путем подачи в его анодное пространство восстановительных газов. В таком электролизере и в катодном, и в анодном пространствах находятся восстановительные смеси с близкими значениями активности кислорода. Поэтому э. д. с. химических цепей в них невелики, в то время как в высокотемпературных электролизерах для синтеза водорода и кислорода э. д. с. близка к 1 В [3].

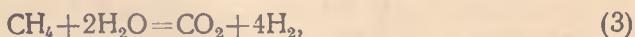
В литературе рассмотрена лишь термодинамика высокотемпературных электролизеров для получения водорода, в анодное пространство которых подается метан [4]. В катодном пространстве такого электролизера протекает реакция



Превращения в анодном пространстве можно свести к реакции



Суммарное превращение соответствует реакции



что формально совпадает с реакцией конверсии метана водой. В связи с этим такие электролизеры получили название высокотемпературных электрохимических конвертеров (ВТЭК).

Важнейшим преимуществом электрохимической конверсии перед хи-

мической является пространственная разделенность водорода и углеродсодержащих компонентов. Поэтому единственной примесью к водороду в ВТЭХК является легко отделяемый водяной пар. В отличие от классического электролиза воды при проведении процесса во ВТЭХК уровень затрат электроэнергии значительно ниже. В настоящем сообщении рассмотрены некоторые вопросы теории ВТЭХК.

Высокотемпературные электрохимические устройства, как правило, работают при высоких температурах 1073—1273 К, при которых метан

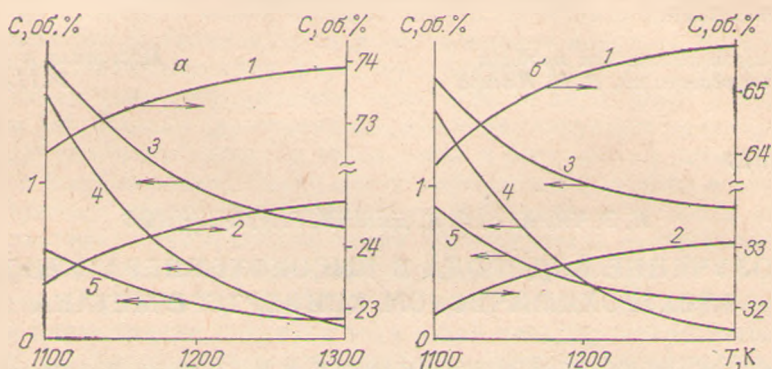


Рис. 1. Состав конвертируемой смеси $\text{CH}_4 + n\text{H}_2\text{O} + m\text{O}_2$ при $n=1,03$, $m=0$ (а) и $n=0$, $m=0,515$ (б): 1 — H_2 , 2 — CO , 3 — H_2O , 4 — CH_4 , 5 — CO_2

нестабилен и распадается с выделением твердой углеродной фазы. Углевыведение на электродах, происходящее в результате пиролиза метана, может привести к выходу электрода из строя. В настоящее время нет сведений о длительной работе электродов в режиме прямого окисления метана (заметим, что процессы на анодах ВТЭХК и высокотемпературного топливного элемента идентичны). Во избежание углевыведения метан перед подачей на анод подвергают химической конверсии. При температурах выше 1115 К [4] при конвертировании метана равным (или большим) количеством воды образуются смеси, углевыведение в которых термодинамически маловероятно. При рабочих температурах невозможно углевыведение в смесях вида $\text{CH}_4 + n\text{H}_2\text{O} + m\text{O}_2$, если выполняется стехиометрическое условие $n + m \cdot 2 = 1,03$. Ниже рассмотрены характеристики ВТЭХК, на вход анодного пространства которых подаются смеси, удовлетворяющие этому условию. По мере возрастания значения указанной суммы характеристики будут ухудшаться.

Таким образом, в анодное пространство ВТЭХК поступают продукты конверсии, состоящие в основном из водорода (рис. 1). По мере прохождения вдоль поверхности анода содержание восстановленных компонентов уменьшается. Для предотвращения окисления анода в ВТЭХК нельзя допускать полного окисления смеси в анодном пространстве. Как и в высокотемпературных топливных элементах, содержание восстановленной фазы на выходе должно поддерживаться на уровне 5—10%.

В катодное пространство ВТЭХК по той же причине следует подавать не чистый водяной пар, а смесь его с водородом (до 5% H_2). Нерационально добиваться также степеней использования воды больше 0,95. Более того, может быть экономически оправдано значительно снизить степень использования воды, например до 0,5 или даже меньше, если есть источник дешевой тепловой энергии для компенсации больших теплопотерь на испарение и циркуляцию воды.

На рис. 2 показано распределение э. д. с. вдоль рабочей поверхности ВТЭХК, в анодное пространство которого подаются продукты конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, а на выходе получается смесь, содержащая 90% окисленных компонентов. В катодное пространство противотоком входит смесь $0,95\text{H}_2\text{O} + 0,05\text{H}_2$, а выходит $0,05\text{H}_2\text{O} + 0,95\text{H}_2$ (1), $0,5\text{H}_2\text{O} +$

$+0,5\text{H}_2$ (2) и $0,7\text{H}_2\text{O}+0,3\text{H}_2$ (3). Видно, что э. д. с. везде положительна, т. е. процесс электрохимической конверсии может идти без затрат электроэнергии. Однако плотность тока в этом случае невелика, и производительность ВТЭХК будет низкой. Для достижения приемлемой плотности тока к ВТЭХК необходимо прикладывать внешнее напряжение, тем меньшее, чем ниже степень использования воды. Изменение состава конвертирующей смеси мало сказывается на распределении э. д. с.: в диапазоне n от 0 до 1,03 э. д. с. изменяется не более чем на 4 мВ.

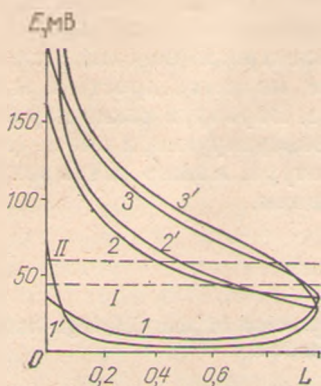


Рис. 2. Распределение э. д. с. ВТЭХК длиной L : 1—3 — 1100 К, 1'—3' — 1300 К; I и II — ТНН при подаче в анодное пространство продуктов конверсии CH_4 — 1,03 H_2O и CH_4 — 0,515 O_2 соответственно

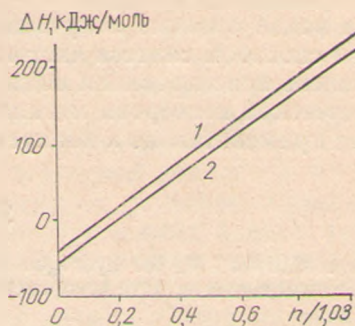


Рис. 3. Зависимость теплового эффекта конверсии от состава конвертирующей смеси: 1 — 1100 К, 2 — 1300 К

Как и любое электрохимическое превращение, электрохимическая конверсия характеризуется тепловым эффектом. Удобным критерием тепловых эффектов в электрохимических устройствах является термонейтральное напряжение (ТНН), т. е. напряжение на элементе, при котором его тепловой поток равен 0 [5]. В обратных условиях, т. е. при бесконечно малой плотности тока, тепловой поток ВТЭХК выражается формулой

$$P = I \cdot (U_T - E), \quad (4)$$

где U_T — ТНН; E — э. д. с. Как видно из рис. 2, где приведено значение ТНН, при большой степени использования воды в ВТЭХК происходит выделение тепла. Со снижением степени использования воды происходит уменьшение тепловыделения и при степенях использования меньше 0,7—0,6 процесс в целом идет в эндотермическом режиме. В обратимых условиях тепловые эффекты в ВТЭХК сравнительно невелики (в среднем около 40 кДж на моль исходного CH_4), однако распределены тепловые потоки вдоль ВТЭХК очень неравномерно.

В необратимых условиях тепловой поток в ВТЭХК больше (алгебраически), чем в обратимых. Его можно рассчитать по формуле

$$P = I \cdot (U_T - U), \quad (5)$$

где U — напряжение на ВТЭХК. В этой формуле напряжение положительно, если оно имеет тот же знак, что и э. д. с., и отрицательно, если противоположный. При протекании самопроизвольного процесса в ВТЭХК с достаточной скоростью можно реализовать термонейтральный режим при степенях использования воды меньше 0,7—0,6. При проведении процесса под действием внешнего источника тока тепловые потоки всегда положительны.

Химическая конверсия метана водой — процесс эндотермический (рис. 3). Для проведения химической конверсии можно использовать

тепло, выделяемое в ВТЭХК. Однако в этом случае напряжение довольно велико (около 0,3 В), что обуславливает значительные затраты электроэнергии.

Наиболее простой путь решения теплотехнических проблем ВТЭХК — проведение предварительной конверсии метана кислородом или смесью его с водяным паром. По мере увеличения доли кислорода в конвертирующей смеси теплопоглощение уменьшается, а при конверсии чистым кислородом тепловой эффект положительный (рис. 3). Это позволяет вести процесс при низких напряжениях на ВТЭХК. Правда, при этом уменьшается коэффициент полезного использования метана.

Из сказанного следует, что процесс электрохимической конверсии метана водой с целью получения водорода является простым и экономичным способом синтеза чистого водорода. Варьируя такие параметры, как степень использования воды, состав конвертирующей смеси (на этапе химической конверсии метана), температура, можно оптимизировать процесс применительно к конкретным условиям.

Summary

The conditions of the hydrogen production process in the CH_4 -high-temperature electrochemical converter have been discussed in this article.

Литература

1. Федотов Н. П., Алабышев А. Ф., Ротинян А. Л. и др. Прикладная электрохимия. Л., 1967. 600 с.
2. Murray J. N. // Proc. 5-th World Hydrogen Energy Conf. Toronto, 1984. P. 583—592.
3. Пальгуев С. Ф., Неуймин А. Д., Федин В. Б. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1978. Вып. 26. С. 102—105.
4. Коровин Н. В., Волощенко Г. Н., Смирнов В. Н. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1258—1260.
5. Перфильев М. В., Демин А. К., Кузин Б. Л., Липилин А. С. Высокотемпературный электролиз газов. М., 1988. 232 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11.07.89

УДК 548.33 : 547.633.6

В. А. ВАНДРОВСКИЙ, Ю. И. ГУДИМЕНКО, В. Е. АГАБЕКОВ

ПОЛИМОРФИЗМ ВАКУУМНО-СУБЛИМИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ФЛУОРЕСЦЕИНА

Для выяснения механизмов процессов, протекающих в тонких пленках органических соединений, существенное значение имеют данные ЭПР- и оптических спектров, отражающие структурные свойства твердого тела и их изменения.

В данной работе изучались структурные особенности флуоресцеина (ФР) в порошке и пленке методами электронного парамагнитного резонанса (радиоспектрометр РЭ 1306), ИК-спектроскопии (спектрометр UR-20), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-1) и термогравиметрического (дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи) анализов. Пленки на стеклянных подложках получали вакуумным термическим напылением ФР ($P = (3-5) \cdot 10^{-3}$ Па, $v = 1-2$ нм/с, $t = 260-320^\circ\text{C}$).

Флуоресцеин существует в трех модификациях [1]: