

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ელიზავეტა ცხაკაია

გოგირდწყალბადზე მომუშავე საწვავი ელემენტი

დისერტაცია

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელები:

ფიზ. მათ. მეცნიერებათა დოქტორი

თამაზ მარსაგიშვილი

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
ემერიტუს პროფესორი

ნოდარ ლეკიშვილი

სადოქტორო პროგრამის კოორდინატორი:
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი, საქართველოს მეცნიერებათა
ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია



უნივერსიტეტის
გამოცემა

თბილისი

2015

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Elizaveta Tskhakaia

FUEL CELL WORKING ON HYDROGEN SULFIDE

A DISSERTATION

SUBMITTED FOR THE DEGREE OF PHD IN CHEMISTRY

Supervisors:

Dr. Phys. Math. Sci., PhD

Tamaz Marsagishvili

Dr. Chem. Sci., PhD, Professor Emeritus

Nodar Lekishvili

Coordinator of Doctoral Program:

Dr. Chem. Sci., PhD

Professor, Academician of Georgian

National Academy of Sciences

Shota Samsoniya

Tbilisi

2015

ანოტაცია

ალტერნატიული, ეკოლოგიურად სუფთა ენერჯის წყაროების ძიება XXI საუკუნის ენერჯეტიკის უმნიშვნელოვანეს, აქტუალურ და პერსპექტიულ პრობლემას წარმოადგენს, რომლის გადაჭრა გააუმჯობესებს არა მარტო ქვეყნის ეკონომიკას, არამედ მოგვცემს ენერჯის ახალ, უსაფრთხო წყაროს.

განახლებადი ენერჯის წყაროებს შორის პერსპექტიულია წყალბადი, ელექტროენერჯის და საწვავის ეკოლოგიურად სუფთა წყარო, რომელიც მომავალში ტრადიციულ ბაზარზე ნავთობის საწვავს ჩაანაცვლებს. წყალბადის ენერჯეტიკაზე გადასვლის არსებით პირობას წარმოადგენს საიმედო, ეკონომიური და ეკოლოგიური საწვავი ელემენტების შექმნა, რომლებიც წყალბადზე ან წყალბადის შემცველ ნედლეულზე მუშაობს. წყალბადშემცველი ნედლეულებიდან განსაკუთრებულ ყურადღებას იპყრობს გოგირდწყალბადი, რომლის საწარმოო პროცესებზე, ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოზე მავნე ზემოქმედების გამო აუცილებელია ყველა წარმოშობის წყაროდან მისი მოცილება.

გოგირდწყალბადის საწვავ ნედლეულად გამოყენების მიმართულებით მრავალი კვლევაა ჩატარებული, მაგრამ ყველა განხილულ სამუშაოში აირადი გოგირდწყალბადის დაჟანგვას ახდენენ ძვირადღირებული კატალიზატორებისა და კომპოზიციური მასალების გამოყენებით მაღალ ტემპერატურაზე (800-1000°C), რაც კომერციული თვალსაზრისით წარმოებისათვის არ არის მომგებიანი.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა შეგვექმნა ისეთი საწვავი ელემენტი, რომელიც იმუშავებდა წყალში გახსნილ გოგირდწყალბადზე (რადგან შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში დიდი რაოდენობით გვაქვს H₂S წყალში გახსნილი სახით).

შექმნილია საწვავი ელემენტის ლაბორატორული და მსხვილი ლაბორატორული მოდელები. შერჩეულია ყველაზე ეფექტურად მომუშავე საელექტროდე მასალა (რომელიც ელექტროდის ფუნქციის გარდა ასრულებს კატალიზატორის როლსაც) და მემბრანა. საწვავ ელემენტებში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზის შედეგად მიღებულია ძირითადი პარამეტრები, რომლებიც მიმდინარე პროცესებს ახასიათებს. ნაჩვენებია, თუ რა გარე დატვირთვის პირობებში მუშაობს საწვავი ელემენტი ყველაზე ეფექტურად, სადაც მას მაქსიმალური სიმძლავრე გააჩნია.

აღსანიშნავია, რომ შესრულებული სამუშაო მნიშვნელოვანია როგორც სამეცნიერო, ტექნოლოგიური და ინოვაციური, ასევე ეკონომიური, ეკოლოგიური და სოციალური თვალსაზრისით.

Abstract

Search for alternative ecological energy sources is one of the most important and challenging problems of XXI century. That will not only improve economics of the country, but will give us new safety sources.

Among renewable energy sources hydrogen is most perspective ecological source of electric power and fuel, which will substitute fuel oil on traditional market in due course. Essential term of transfer to hydrogen energy is creation of reliable, economical and ecological fuel cells, which will work on hydrogen or on raw material comprising hydrogen. Among raw materials containing hydrogen especially noticeable is hydrogen sulfide. Its harmful effect on production processes, human health and environment necessitates its removal from all origin sources.

A great number of researches are carried out in the direction of usage of hydrogen sulfide as fuel raw material. In all considered works oxidation of gaseous hydrogen sulfide is conducted by use of expensive catalysts and composition materials at high temperature (800-1000°C), which is not commercially profitable.

The objective of present work was creation of such fuel cell, which will work on hydrogen sulfide dissolved in water (because in the depth water of the Black Sea there is a lot of hydrogen sulfide dissolved in water).

Laboratory models and large-scale laboratory models are created. The most efficiently working electrode material (which has besides the function of the electrode the function of catalyst) and membrane are selected. The main parameters characterizing processes are obtained owing to thermodynamic analysis of the processes taking place in the fuel cells. It was shown, under what conditions of external load the fuel cell works most efficiently, when it has maximal power.

In the end, it must be noticed, that implemented work is important in terms of science, technology, innovation, economy and ecology.

შინაარსი

შესავალი -----	6
1 ლიტერატურული მიმოხილვა -----	9
1.1 შავი ზღვის ეკოლოგიური მდგომარეობა -----	9
1.2 შავი ზღვის წყლიდან გოგირდწყალბადის ამოღების მეთოდები -----	11
1.3 შავი ზღვის წყალბადის ენერგეტიკა -----	12
1.4 საწვავი ელემენტების კლასიფიკაცია -----	16
1.4.1 საწვავი ელემენტი პროტონგაცვლითი მემბრანით -----	19
1.4.2 ფოსფორმჟავას საწვავი ელემენტი -----	20
1.4.3 ტუტოვანი საწვავი ელემენტი -----	21
1.4.4 სპირტების პირდაპირი ჟანგვის საწვავი ელემენტი -----	23
1.4.5 გამლვალ კარბონატის საწვავი ელემენტი -----	24
1.4.6 მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი -----	26
1.5 გოგირდწყალბადზე მომუშავე საწვავი ელემენტები -----	27
2 შედეგები და მათი განსჯა -----	34
2.1 ექსპერიმენტული ნაწილი -----	34
2.2 საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი -----	37
2.3 ქიმიური თერმოდინამიკის ძირითადი თანაფარდობები -----	38
2.4 თერმოდინამიკური პარამეტრების ტემპერატურული დამოკიდებულება -----	39
2.5 დაჟანგულობის პოტენციალები -----	40
2.6 პოლარულ არეში მრავალატომიანი პოლარიზებული დიპოლურ-აქტიური ნაწილაკების თავისუფალი ენერგიები -----	44
2.7 სისტემის ჰამილტონიანი -----	44
2.8 გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები -----	47
2.9 სისტემის ენტროპია -----	53
2.10 საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა მრავალკომპონენტიანი მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორის გამოყენებით -----	56
2.11 საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა მინა-გრაფიტის ელექტროდების გამოყენებით -----	70
2.12 საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა გრაფიტის ელექტროდების გამოყენებით -----	80
2.13 საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების შესწავლა რეალურ პირობებში მიმდინარე გამსხვილებული კვლევების ჩატარებისას -----	89
დასკვნები -----	95
გამოყენებული ლიტერატურა -----	96

გამოყენებული შემოკლებები

სე – საწვავი ელემენტი;

PEMFC – (Proton-exchange membrane fuel cell) – საწვავი ელემენტი

პროტონგაცვლითი მემბრანით;

PAFC – (Phosphoric-acide Fuel Cell) – ფოსფორმჟავას საწვავი ელემენტი;

AFC – (Alkaline Fuel Cell) – ტუტოვანი საწვავი ელემენტი;

MCFC – (Molten Carbonate Fuel Cell) – გამლღვალ კარბონატის საწვავი ელემენტი;

DMFC – (Direct Methanol Fuel Cell) – საწვავი ელემენტი მეთანოლის

პირდაპირი დაჟანგვით;

SOFC – (Solid Oxide Fuel Cell) – მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი

LSV – ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{VO}_3-\delta$) – ელექტროდი

LSM – ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) – ელექტროდი

შესავალი

ცივილიზაციის განვითარების ისტორია ენერგეტიკული რესურსების მუდმივ ძიებაშია, რადგან იგი ინდუსტრიისა და სოფლის მეურნეობის განვითარების, ადამიანთა კეთილდღეობის ზრდის აუცილებელი პირობაა. აქედან გამომდინარე, ენერგეტიკული პრობლემების გადაწყვეტა გლობალურ ძალისხმევას მოითხოვს.

დედამიწაზე მოსახლეობის რაოდენობის ზრდასთან ერთად მოთხოვნილებები ენერგიაზე იზრდება, რაც წიაღისეული საწვავის არსებული რესურსების შემცირებას იწვევს, რომელთა შევსებას დიდი დრო სჭირდება.

ტრადიციულ ენერგეტიკაზე დაფუძნებული ტექნიკური პროგრესი მთელ რიგ უპირატესობებთან ერთად უარყოფითად მოქმედებს გარემოზე და იწვევს გლობალურ კლიმატურ ცვლილებებს. შედეგად დედამიწაზე ტემპერატურა უახლოესი ათწლეულების განმავლობაში რამდენიმე გრადუსით გაიზრდება, რაც რეალურად ძალიან დიდ უარყოფით ცვლილებებს გამოიწვევს ბუნებაში მიმდინარე პროცესებში. ამიტომ ახალი არატრადიციული ენერჯის წყაროს ძიების საკითხი მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს როგორც ენერგეტიკული მრეწველობის, ისე საყოფაცხოვრებო სექტორისთვის [1].

დღეისათვის „განახლებადი ენერგეტიკული ტექნოლოგიები“, როგორცაა მზის, ქარის, წყალბადის, ჰიდროელექტროენერჯია, ბიომასა და ბიოლოგიური საწვავი ტრანსპორტისთვის, ფართოდ ინერგება ადამიანის საქმიანობის მრავალ სფეროში.

ალტერნატიული ენერჯის წყაროებს შორის განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება წყალბადის ენერგეტიკას, რომელმაც ახლო მომავალში შესაძლოა გადაჭრას მსოფლიოში დიდი ქალაქების უმწვავესი ეკოლოგიური პრობლემა, პირველ რიგში კი საჰაერო აუზის დაბინძურების კუთხით [2].

ატმოსფეროს დაბინძურების ერთ-ერთი მთავარი წყაროა საავტომობილო ტრანსპორტი, რომელიც საწვავად ტრადიციულ ნავთობპროდუქტს მოიხმარს. ამიტომ 2014 წლიდან იაპონიაში დაიწყო წყალბადზე მომუშავე მსუბუქი ავტომანქანების მასიური წარმოება ორი მსხვილი კომპანიის - „ტოიოტასა“ და „ჰონდას“ მიერ.

ამრიგად, წყალბადის მისაღებად ნედლეულის წყაროების ძიება და სათანადო ნედლეულიდან წყალბადის ან ელექტროენერჯის მიღება თანამედროვეობის აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

წყალბადის ენერგეტიკაზე გადასვლის არსებით პირობას წარმოადგენს წყალბადზე ან წყალბადის შემცველ ნედლეულზე მომუშავე საიმედო, ეკონომიური და ეკოლოგიური საწვავი ელემენტების შექმნა. საწვავ ელემენტში გამოყენებულ წყალბადშემცველ ნედლეულებს შორის განსაკუთრებულ ყურადღებას იპყრობს გოგირდწყალბადი. ამ მხრივ, შავი ზღვა მეცნიერების ყურადღების ობიექტს წარმოადგენს, რადგან მისი სიღრმისეული წყლები დიდი რაოდენობით შეიცავს გოგირდწყალბადს, ჰიდროსულფიდ და სულფიდ-იონებს (სხვადასხვა შეფასებით 4.6-80 მილიარდი ტონა). მათი წარმოშობის წყაროებია

ზღვის ფსკერზე არსებული ვულკანებიდან და გეოლოგიური ბზარებიდან ამოფრქვეული აირები, მდინარეების მიერ ჩამოტანილი ორგანული ნივთიერებები და მიკროორგანიზმების ხრწნის პროდუქტები.

ზღვის წყლიდან სასარგებლო კომპონენტების (მაგალითად, H_2S , CH_4 და სხვ.) ამოღება-გამოყენებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება, როგორც ზღვის წყლის ეკოლოგიური პრობლემის გადასაჭრელად (ატმოსფეროში სათბურის გაზების ემისიების შესამცირებლად), ასევე არატრადიციული ენერჯის წყაროს მისაღებად. ამიტომ შავ ზღვაში არსებული მძიმე ეკოლოგიური პრობლემის გამოსწორება თანამედროვეობის უმნიშვნელოვანესი ამოცანაა. ამავდროულად, შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული გოგირდწყალბადი შეიძლება ალტერნატიული ენერჯის წყაროდ იქცეს.

ეკოლოგიურად სუფთა და უშრეტი ენერჯის წყაროებზე მსჯელობა განსაკუთრებით ინტენსიურად იწყება მაშინ, როცა მსოფლიოს თავს ატყდება ენერჯოსისტემის მორიგი კრიზისი. ამ პრობლემის ერთ-ერთი შემადგენელი ნაწილია ეკოლოგიურად სუფთა წყალბადის ენერჯეტიკა და მისი პერსპექტივა თანამედროვე ტექნოლოგიური პროგრესის ფონზე [2]. ამ მხრივ მნიშვნელოვანია ზემოაღნიშნული ნედლეულიდან წყალბადის მიღების ეკოლოგიურად სუფთა და ეკონომიურად გამართლებული ტექნოლოგიების შემუშავება და მისი კონკრეტულ წარმოებასთან ადაპტირებისთვის აუცილებელი დამატებითი კვლევების ჩატარება.

გოგირდწყალბადის საწვავ ნედლეულად გამოყენების მიმართულებით მრავალი კვლევაა ჩატარებული, მაგრამ ყველა განხილულ სამუშაოში აირადი გოგირდწყალბადის დაჟანგვას ახდენენ ძვირადღირებული კატალიზატორებისა და კომპოზიციური მასალების გამოყენებით მაღალ ტემპერატურაზე ($800-1000^{\circ}C$), რაც კომერციული თვალსაზრისით წარმოებისათვის არ არის მომგებიანი. შავ ზღვაში H_2S წყალში გახსნილი სახითაა, ხოლო ლიტერატურაში არ არსებობს პუბლიკაციები საწვავი ელემენტის შესახებ, რომელიც მუშაობს წყალში გახსნილ გოგირდწყალბადზე. ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ზემოაღნიშნულ ნედლეულზე, კერძოდ შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებულ გოგირდწყალბადზე მომუშავე საწვავი ელემენტის შექმნა. ამდენად, დისერტაციის თემა ახალი და მნიშვნელოვანია.

აღნიშნული ტექნოლოგიის კიდევ ერთი უპირატესობა იმაში მდგომარეობს, რომ ის გარემოზე უარყოფით გავლენას არ ახდენს. ამ დროს არ ხდება არანაირი ზემოქმედება ზღვის წყალზე, არ იცვლება მისი მარილიანობა, მჟავიანობა, არ ხდება ბალანსის დარღვევა და ნარჩენების წარმოქმნა. ამიტომ შემოთავაზებული კვლევები მნიშვნელოვანია როგორც სამეცნიერო, ტექნოლოგიური და ინოვაციური, ასევე ეკონომიური, ეკოლოგიური და სოციალური თვალსაზრისით.

სადისერტაციო ნაშრომში პირველადაა შექმნილი საწვავი ელემენტის ლაბორატორული და მსხვილი ლაბორატორული მოდელები, რომლებშიც საწვავად ზღვის წყალში გახსნილი გოგირდწყალბადია გამოყენებული. ამ მხრივ სადისერტაციო ნაშრომში მიღებული შედეგები ორიგინალური და მეცნიერული თვალსაზრისით ახალია.

სადისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები

1. გოგირდწყალბადის წყალხსნარზე მომუშავე საწვავ ელემენტებში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი;
2. თანამედროვე თეორიული ფიზიკის მიღწევების გამოყენებით საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური პარამეტრების გათვლა. გათვალისწინებულია გოგირდწყალბადის მოლეკულის ან სხვა ნაწილაკის ურთიერთობა გარემოს პოლარიზაციასთან და ამ პოლარიზაციის ფლუქტუაციასთან დროსა და სივრცეში;
3. იონგაცვლითი მემბრანების შერჩევა და საწვავი ელემენტის ცალკეულ ელექტროდებზე მიმდინარე თითოეული პროცესის ექსპერიმენტული გამოკვლევების ჩატარება;
4. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების გათვალისწინებით საწვავი ელემენტის ლაბორატორული და მსხვილი ლაბორატორული მოქმედი პროტოტიპის შექმნა და ფართომასშტაბიანი ექსპერიმენტული გაზომვების ჩატარება.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია სამი სტატიის სახით, მათ შორის 1 იმპაქტ ფაქტორიან ჟურნალში. ასევე ადგილობრივ კონფერენციაზე ორი მოხსენების სახით.

ნაშრომი მოცემულია 102 გვერდზე. იგი შედგება შესავლის (3 გვ.), ლიტერატურული მიმოხილვის (36 გვ.), შედეგების და განსჯის (50 გვ.), დასკვნების (1 გვ.), გამოყენებული ლიტერატურის 96 დასახელებისაგან და მოიცავს 24 სქემას, 70 განტოლებას, 26 ცხრილს, 20 ნახაზს, 9 სურათს. ნუმერაცია სქემების, განტოლებების, ცხრილების, ნახაზებისა და სურათების ერთიანია.

1. ლიტერატურული მიმოხილვა

1.1 შავი ზღვის ეკოლოგიური მდგომარეობა

შავი ზღვა ატლანტის ოკეანის აუზის უკიდურესი აღმოსავლეთ პერიფერიის მსოფლიოში ერთ-ერთი უდიდესი შიდაკონტინენტური ზღვაა. მისი ზედაპირის ფართობი 420 325 კმ²-ს შეადგენს, მაქსიმალური სიღრმე – 2245 მ, ხოლო საშუალო სიღრმე სხვადასხვა მონაცემებით 1271 მ–დან 1301 მ–მდეა. შავი ზღვის პერიმეტრზე ნაპირის საერთო სიგრძე 4340 კმ-ია [3].

შავი ზღვის აუზის ქვეყნების ეკონომიკის, სატრანსპორტო ინფრასტრუქტურის ზრდასთან ერთად მატულობს გარემოს დაბინძურების რისკი. ყველაზე მნიშვნელოვან ეკოლოგიურ პრობლემას წარმოადგენს ზღვაში შემავალი მდინარეების მიერ დიდი რაოდენობით ბიოგენური ნივთიერებების, სხვადასხვა სახის ორგანული დამაბინძურებლების (ნავთობი და მისი პროდუქტები, პესტიციდები, ფენოლები, ფისები და ა.შ.) ჩამოტანა. საზღვაო-სატრანსპორტო მიმოსვლის ზრდა ზღვის გარემოს დაბინძურების კიდევ ერთი ფაქტორია. ოკეანესთან შავი ზღვის წყლის შეზღუდული მიმოცვლა ხელს უშლის ზღვის გარემოში მოხვედრილი დამაბინძურებლების გატანას, რის შედეგადაც ძლიერდება აკუმულაციური პროცესები. აქედან გამომდინარე, შავი ზღვა ძლიერი ანთროპოგენული დატვირთვის ქვეშ იმყოფება.

შავი ზღვა მსოფლიოში ყველაზე დიდი ანოქსიური (უჟანგბადო) აუზია. შავი ზღვა და მისი რესურსები უდიდესი საფრთხის წინაშე დგას. ის თითქმის მთლიანად ჩაკეტილი ზღვაა და ალბათ ყველაზე მეტად დაბინძურებული მსოფლიოში, რადგან 17 ქვეყანა მონაწილეობს მის დაბინძურებაში. ზღვას მსოფლიო ოკეანესთან დამაკავშირებელი ერთადერთი ვიწრო ბოსფორის სრუტე გააჩნია. ამავ დროს ის ღებულობს ჩამდინარე წყლებს, ბიოგენებს და სხვა დამაბინძურებლებს ისეთი დიდი მდინარეებიდან, როგორებიცაა დუნაი, დნეპრი და დონი, ასევე მრავალი სხვა უფრო მცირე მდინარეებიდან. ამიტომ გასაგებია, რომ შავი ზღვის დაცვა მხოლოდ ერთობლივი ძალისხმევითა და საერთაშორისო დახმარებების გზითაა შესაძლებელი [4].

შავი ზღვის წყლის ქიმიური შედგენილობა. შავი ზღვის წყლის ქიმიური შედგენილობა უკანასკნელი 8-10 ათასი წლის განმავლობაში შავი ზღვის ქვაბულის ფორმირების პარალელურად ჩამოყალიბდა. შავი ზღვის წყლის ქიმიურ შედგენილობას განსაზღვრავს სანაპირო ზონის ამგები ქანების ბუნება, ზღვაში შემავალ მდინარეთა ჩამონადენის მოცულობები, ვულკანები და გეოლოგიური ბზარები, ასევე შავ და ხმელთაშუა ზღვებს შორის წყლის მიმოცვლის ბალანსი [5].

მარილიანობა. მარილიანობა ზღვის წყლის შედგენილობის ძირითადი ჰიდროქიმიური მაჩვენებელია. სხვადასხვა ზღვის წყალი სხვადასხვა ოდენობის მარილს შეიცავს. მაგალითად, შავი ზღვის ზედაპირზე მარილიანობა 17-18 ‰-ია, მის ჩრდილო-დასავლეთ ნაწილში - 8-13 ‰, ხოლო ფსკერზე - 22-22,5 ‰. ხმელთაშუა ზღვის

მარილიანობა 37 ‰-ს აღწევს, წითელი ზღვისა - 60 ‰-ს, კასპიის ზღვისა - 11 ‰-ს, აზოვისა - 8-10 ‰-ს.

ზღვის წყალი მარილებს შემდეგი თანაფარდობით შეიცავს:

ნატრიუმის ქლორიდი - 77,8 %

მაგნიუმის ქლორიდი - 10,9 %

მაგნიუმის სულფატი - 4,7 %

კალციუმის ქლორიდი - 3,6 %

კარბონატები - 0,3 %

აზოტის ნაერთები - 0,2 %

ფოსფორის ნაერთები - 0,2 %

ზღვის წყალს სიმლაშეს ნატრიუმის ქლორიდი სძენს, სიმწარეს კი მაგნიუმის ქლორიდი და მაგნიუმის სულფატი. ზღვის წყლის ერთ-ერთი თვისებაა, მუდმივად შეინარჩუნოს რაოდენობრივი ურთიერთშეფარდება იმ მარილთა იონებს შორის, რომლებიც მასში არსებულ მინერალურ ნივთიერებათა 99,9 ‰-ს შეადგენს (დიტმარის კნონი) [4, 6].

ძირითადი იონები. ზღვების და ოკეანეების მთავარი იონებია: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- , CO_3^{2-} , H_3BO_3 [9].

ქიმიური ელემენტების პროცენტული შემცველობა (მასით) კი არის:

ჟანგბადი - 85,7; გოგირდი - 0,0885; წყალბადი - 10,8; კალციუმი - 0,04; ქლორი - 1,9; კალიუმი - 0,0380; ნატრიუმი - 1,05; ბრომი - 0,0065; მაგნიუმი - 0,1350; ნახშირბადი - 0,0026 [10, 11, 12].

pH. შავი ზღვის ზედაპირულ წყლებში pH იცვლება 8.1-დან 8.5-მდე. pH-მინიმუმი ფიქსირდება ძირითადად ზამთარში, ხოლო მაქსიმუმი - ზაფხულში. pH ძირითადად დამოკიდებულია წყალში გახსნილ კომპონენტებზე - უმთავრესად ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდზე, ხოლო სიღრმეებში - H_2S -ზე. ამიტომ, სიღრმეებში pH მცირდება 7.6-მდე [4, 5, 8].

ტემპერატურა. შავი ზღვის ტემპერატურული რეჟიმი ტიპურია ზომიერი სარტყლის წყალსატევისთვის. ზამთარში მისი ჩრდილო-დასავლეთის და ჩრდილო-აღმოსავლეთის რაიონების (ყირიმი, ოდესის ოლქი, კრასნოდარის მხარე) ზედაპირული ფენები ცივდება 0°C -მდე და შელფის მცირეწყლიან უბნებში და ყურეებში წარმოიქმნება ყინულის საფარი. ზღვის ღრმაწყლიან რაიონებში ზამთარში ტემპერატურა $5-9^\circ\text{C}$ -ია. ზაფხულში ზღვის ზედაპირი თბება $24-30^\circ\text{C}$ -მდე სანაპიროებთან და $21-23^\circ\text{C}$ -მდე ღრმაწყლიან რაიონებში. თერმოკლინი ფორმირებას იწყებს უკვე გაზაფხულის პერიოდში (მარტი-აპრილი) 10-25 მ სიღრმეზე და ზაფხულში იგი მდებარეობს 20-40 მ სიღრმეზე [7].

აერობული და ანაერობული შრე. შავი ზღვის სიღრმე 2220 მეტრია. ამჟამად მისი მხოლოდ ზედა 100-150 მეტრიანი ფენაა ჟანგბადის შემცველი, ქვედა ფენა კი მოწამლულია გოგირდწყალბადით. როგორც ცნობილია, შავ ზღვას ერთობ ვიწრო და მეჩვიანი ყელი-ბოსფორის სრუტე აქვს (სიგრძე-30 კმ, სიგანე-3700-750 მ, სიღრმე-27,5-121 მ) რომელშიც ორი დინება შეინიშნება: ზედა - შავი ზღვიდან მარმარილოს ზღვისაკენ და ქვედა - მარმარილოს ზღვიდან შავი ზღვისკენ. ზედა დინებას გააქვს წელიწადში 325 მ^3 წყალი

მარმარილოს ზღვაში. ქვედას შემოაქვს 173 კმ³ წყალი. ზედა დინებას გადააქვს შავი ზღვის წყალი ზედა ფენიდან, რომელიც ჯერჯერობით გოგირდწყალბადით არ არის დაბინძურებული [5, 11].

დღეისათვის მოცემული მონაცემების საფუძველზე შავი ზღვა შეიძლება განვიხილოთ გოგირდწყალბადის წარმოშობის ერთ-ერთ ყველაზე დიდ წყაროდ. სხვადასხვა მონაცემზე დაყრდნობით, შავ ზღვაში გოგირდწყალბადის რაოდენობა ყოველწლიურად 4-9 მილიონი ტონით იზრდება, ხოლო მისი საერთო რაოდენობა შეიძლება შეფასდეს საკმაოდ მნიშვნელოვანი რაოდენობით – 28-63 მილიარდი ტონა [13, 14].

ზღვაში გოგირდწყალბადის ასეთმა მაღალმა კონცენტრაციამ რამდენიმე ათეულ წელიწადში შეიძლება ძლიერ ეკოლოგიურ კატასტროფამდე მიგვიყვანოს.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, გოგირდწყალბადის ყველაზე დიდ რეზერვუარს მსოფლიოში შავი ზღვა წარმოადგენს. ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ზღვის წყალში გოგირდწყალბადის წარმოშობის სამი სხვადასხვა წყარო არსებობს:

1. ორგანული ნივთიერებებისა და მიკროორგანიზმების ხრწნის პროდუქტები;
2. ზღვის ფსკერზე არსებული ვულკანები, გეოლოგიური ბზარები.
3. სულფატ-რედუქციის პროცესი.

კვლევებით დამტკიცებულ იქნა, რომ გოგირდწყალბადის წარმოქმნა შავი ზღვის ფსკერზე უმთავრესად სულფატ-რედუქციის პროცესთანაა დაკავშირებული. სულფატ-რედუქციებადი ბაქტერიების ცხოველქმედების შედეგად შავ ზღვაში ყოველწლიურად დაახლოებით 10 000 ტონა გოგირდწყალბადი წარმოიქმნება. მისი შემცველობა სიღრმის მიხედვით საშუალოდ 0.9 მგ/ლ-დან 17 მგ/ლ-მდე მერყეობს, ხოლო ზოგიერთი მეცნიერის აზრით ის ბევრად უფრო დიდი რაოდენობითაა (დაახლოებით 240 მგ/ლ) ფსკერზე და ვულკანურ ნაპრალებთან [15].

ზღვის გარემოს შესწავლის შედეგებმა აჩვენა, რომ შავი ზღვის სასიცოცხლო მახასიათებლები თანდათან უარესდება, ის „დაავადებულია“ გოგირდწყალბადით („გოგირდწყალბადის ზონას“ მთელი წყლის მოცულობის 87 % უკავია), რომელიც ძლიერ საფრთხეს წარმოადგენს როგორც ადამიანებისათვის, ისე ზოგადად სიცოცხლისათვის [16].

თუ არ მოხდება ზემოთხსენებულ პროცესში ჩარევა, შესაძლებელია, შავი ზღვა მოიწამლოს გოგირდწყალბადით - გაღარიბდეს ზღვის ფლორა და ფაუნა, შეიცვალოს წყლის ქიმიური შედგენილობა და მასში სიცოცხლე შეწყდეს.

1.2. შავი ზღვის წყლიდან გოგირდწყალბადის ამოღების მეთოდები

შავ ზღვაში გოგირდწყალბადის გადაჭარბებული რაოდენობა ერთ-ერთ ყველაზე მასშტაბურ ეკოლოგიურ პრობლემას წარმოადგენს.

გოგირდწყალბადი ძლიერმოქმედი მომწამლავი და ფეთქებადსაშიში ნივთიერებაა. ჰაერში მისი ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია დასახლებულ პუნქტებში 0.008 მგ/მ³-ია, ხოლო მომწამლავი დოზა 0.05-0.07 მგ/მ³-ს შეადგენს.

შავი ზღვა წარმოადგენს არა მხოლოდ სერიოზულ ეკოლოგიურ პრობლემას, არამედ ის შეიძლება წყალბადის ენერჯის პოტენციურ წყაროდ იქცეს. მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ გოგირდწყალბადი შეიძლება გამოყენებულ იქნას სათბობ-ენერგეტიკული მიზნებით, ნავთობქიმიურ სინთეზში და მინერალური სასუქების წარმოებაში, რაც განაპირობებს შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებსა და მსოფლიო ოკეანეში გოგირდწყალბადის რაოდენობისა და შესაბამისად, ეკოლოგიური კატასტროფის რისკის შემცირებას.

არსებობს შავი ზღვის წყლიდან გოგირდწყალბადის ამოღების რამდენიმე მეთოდი:

1. გოგირდწყალბადის ამოღებას ახდენენ განსაზღვრულ ტექნოლოგიურ სიმალლეზე, სადაც ხდება ელექტროჰიდრავლიკური დარტყმის განხორციელება [17];
2. გოგირდწყალბადის გამოყოფა ასევე შესაძლებელია გარკვეული ტალღის სიგრძის (180-253 ნმ) ულტრაიისფერი გამოსხივების მოქმედებით [18];
3. გოგირდწყალბადის ამოღების მხრივ პერსპექტიულია ოზონის გამოყენება [18];
4. ცნობილია ასევე ბუნებრივი წყალსაცავების გოგირდწყალბადისაგან გაწმენდის მეთოდი [16];
5. დიდი სიღრმეებიდან გოგირდწყალბადის ამოღება ზედაპირზე შეიძლება განხორციელდეს ჩვეულებრივი მილსადენის გამოყენებით [16];
6. ბუნებრივი და ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან გოგირდწყალბადის ამოღების ერთ-ერთი მეთოდია გოგირდწყალბადის შემცველი წყლების მინერალური მჟავით შემჟავება და მისი აერაცია [19];
7. ბუნებრივი ჩამდინარე წყლების გოგირდწყალბადისაგან გასუფთავება შესაძლებელია ზღვაში მყარი ვერტიკალური არხის გამოყენებით [20].

1.3. შავი ზღვის წყალბადის ენერგეტიკა

საწვავის წვისა და სხვა საწარმოო პროცესების შედეგად უკანასკნელი 100 წლის განმავლობაში ატმოსფეროში გამოიყო 400 მილიარდი ტონა CO₂, რის შედეგადაც მისი კონცენტრაცია ატმოსფეროში საგრძნობლად გაიზარდა. თუ ატმოსფეროში CO₂-ის შემცველობა ორჯერ გაიზარდება, მაშინ „თბური ეფექტის“ შედეგად დედამიწაზე საშუალო ტემპერატურა ორი ან მეტი გრადუსით მოიმატებს. ევროკავშირის ქვეყნებმა განახლებადი ენერჯის გამოყენებისთვის იურიდიულად სავალდებულო სამიზნეები დასახეს. მათი

მიზანია, რომ 2020 წლისთვის ენერჯის მოხმარების 20 %-ს არატრადიციული ენერჯის წყაროები წარმოადგენდეს [21].

არსებობს უამრავი ვერსია იმის შესახებ, რომ დედამიწის რესურსები მალე ამოიწურება და ამან შეიძლება დიდ ბუნებრივ კატასტროფებამდე მიგვიყვანოს. რაც შეეხება მარაგის ამოწურვას, თუ ამ ტემპით გაგრძელდა ამოღება, ნავთობის მარაგი მაქსიმუმ 30-40 წელი შეიძლება გვეყოს, ქვანახშირი კი 70-80 წელი.

ამდენად, დღეისათვის ალტერნატიული, ეკოლოგიურად სუფთა ენერჯის წყაროების ძიება XXI საუკუნის ენერჯეტიკის უმნიშვნელოვანეს, აქტუალურ და პერსპექტიულ პრობლემას წარმოადგენს [16].

განახლებადი ენერჯორესურსები უსაფრთხო ენერჯომომარაგების გაუმჯობესების მნიშვნელოვან გარანტიებს იძლევა და ამცირებს ფასების ცვლილებას. ენერჯის ეს წყარო ასევე ამცირებს ჰაერის დაბინძურებას და გამოყენებული ბუნებრივი აირის რაოდენობას. გარდა ამისა, ხელს უწყობს განვითარებულ ქვეყნებში სოციალ-ეკონომიკური მდგომარეობის გაუმჯობესებას. ამასთანავე განვითარებად ქვეყნებში ელექტროენერჯიაზე მოთხოვნის დაკმაყოფილებას უზრუნველყოფს. ზემოაღნიშნულ ფაქტორთა ერთობლივი ეფექტი განახლებადი ენერჯორესურსების ათვისება-გამოყენებასთან დაკავშირებული პროექტების მხარდაჭერის საფუძველს წარმოადგენს, რაც გამოხატულია კიდევ ამ მიმართულებით განვითარებული ქვეყნების მიერ წარმოებულ პოლიტიკაში.

ალტერნატიული ენერჯის წყაროებს შორის განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება წყალბადის ენერჯეტიკას. საწვავად წყალბადის გამოყენებისთვის ტრანსპორტში აუცილებელია საკმაოდ იაფი ელექტროენერჯის წყაროს და წყალბადის წარმოების, ტრანსპორტირების და შენახვისთვის მისაღები ტექნოლოგიის არსებობა [22].

უკანასკნელი 20 წლის განმავლობაში ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ შავ ზღვაში არსებულ გოგირდწყალბადს აქვს პოტენციური ეკონომიკური ღირებულება, რადგან მისგან შეიძლება მიღებულ იქნას ეკოლოგიურად სუფთა საწვავი - წყალბადი.

შავ ზღვაში არსებული გოგირდწყალბადის უდიდესი მარაგი წარმოადგენს გლობალურ წყაროს წყალბადისა და გოგირდის მოსაპოვებლად.

როგორც ავღნიშნეთ, გოგირდწყალბადი არის აირი, რომლის წვის შედეგადაც გამოიყოფა სითბო. ამგვარად, გოგირდწყალბადი ალტერნატიულ საწვავ ნედლეულს წარმოადგენს.

ენერჯეტიკული თვალსაზრისით 1 მ³ გოგირდწყალბადი 1.49 მ³ ბუნებრივი აირის ექვივალენტურია. ჭარბი ჟანგბადის არეში გოგირდწყალბადი შემდეგი რეაქციის მიხედვით იწვის: $2H_2S+3O_2 \rightarrow 2H_2O+2SO_2$ მიუხედავად იმისა, რომ ამ დროს გამოიყოფა სითბო (დაახლოებით 268 კჯ), ეს რეაქცია ძალზედ სახიფათო მომწამლავი აირის, გოგირდის დიოქსიდის წარმოქმნის გამო [16].

გოგირდწყალბადის საწვავად გამოყენება შესაძლებელია შესაბამისი ეკოლოგიური უსაფრთხოების სრული დაცვით, თუმცა, გაცილებით მნიშვნელოვანია მისი დაშლა გოგირდად და წყალბადად, რადგან წყალბადის ენერჯეტიკა პერსპექტიული, ეკონომიური და ეკოლოგიურია [16].

არსებობს გოგირდწყალბადის დაშლის რამდენიმე ხერხი, მათ შორის თერმული, თერმოქიმიური, ელექტროქიმიური, ფოტოქიმიური და პლაზმოქიმიური.

პლაზმოქიმიური მეთოდი. სამუშაოები პლაზმოქიმიური მიმართულებით დიდი ხანია წარმატებით მიმდინარეობს [23]. ამ კვლევების საფუძველზე მოცემულია გოგირდწყალბადის პლაზმოქიმიური გადამუშავების ტექნოლოგიური პროცესის ეკონომიურად ეფექტური ფუნქციონალური სქემა ორი ძვირადღირებული პროდუქტის - გოგირდისა და წყალბადის მისაღებად.

რადიოლიზური მეთოდი. წყლიდან და გოგირდწყალბადიდან წყალბადის მიღების ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს რადიოლიზი. წყალბადის რადიაციული გამოსავლის მნიშვნელობა $G(H_2)$ სუფთა წყლისათვის არის 0.45-დან 1.65 მოლი/100 ევ ინტერვალში, რაც დამოკიდებულია რადიაციის პირობებსა და ტიპზე [24,25]. ლიტერატურული მონაცემებით ცნობილია, რომ წყალბადის გამოყოფის გასაზრდელად გოგირდწყალბადის ნაერთს ნახშირბადის მონოქსიდთან ასხივებენ იონიზირებული გამოსხივებით. დადგენილია, რომ ამ პროცესისთვის ყველაზე ოპტიმალური ტემპერატურული ინტერვალია 400-500°C, ხოლო დასხივების დოზა - $(2.5-3.0) \cdot 10^{17}$ ევ/სმ³, ამასთან მიღწეული კონვერსიის ხარისხი უტოლდება 50 %-ს.

თერმული მეთოდი. გოგირდწყალბადის თერმული დისოციაციის თერმოდინამიკური პროცესი მრავალ ნაშრომშია განხილული [26]. აღსანიშნავია, რომ ექსპერიმენტული მონაცემებით გოგირდწყალბადის დისოციაცია შესამჩნევი ხდება 400°C-დან და პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის 1690°C-ზე. ნაშრომში [26] აღწერილია გოგირდწყალბადის თერმული დისოციაციის პროცესი მზის ღუმელის გამოყენებით, რომელიც ავითარებს 1300-2000K ტემპერატურას. გოგირდწყალბადის დასაშლელად ჩვეულებრივ იყენებენ კლაუსის პროცესს, მაგრამ ეს პროცესი განკუთვნილია გოგირდის გამოსაყოფად ზოგიერთ კატალიზატორულ კონვექტორში ალუმინის მარილებით 477-533K ტემპერატურაზე, რომელიც მიიღება გოგირდწყალბადის ნაწილის ჰაერზე დაწვით (დაახლოებით 1/3). ამ შემთხვევაში მიიღება წყლის ორთქლიც, ხოლო თანმხლები აირები გამოიტყორცნება გარემოში ან საჭიროებს ძვირადღირებულ გაწმენდას.

ეკონომიური და ენერგეტიკული რენტაბელობის შედარება კლაუსის პროცესსა და მზის ღუმელის გამოყენებას შორის ამ უკანასკნელის უპირატესობაზე მიუთითებს. ორთქლის ნაცვლად დიდი ენერგომოცულობის მქონე წყალბადი მიიღება. მისი ჰაერზე წვის სითბო 286 კჯ/მოლია, ხოლო მის მისაღებად საჭიროა მხოლოდ 124.5 კჯ/მოლი და უმზეო ამინდის შემთხვევაში კიდევ 34 კჯ/მოლი ელექტროენერგია გოგირდწყალბადის გასახურებლად. ენერგეტიკული მოგების გარდა მზის ღუმელი ეკოლოგიურადაც მომგებიანია, რადგან არ უკავშირდება ატმოსფეროში მავნე აირების გავრცელებას. ამ პროცესის გამოყენებით 3 მოლი გოგირდწყალბადიდან 1 მოლი წყალბადი მიიღება. ე.ი. გარდაქმნის ხარისხი დაახლოებით 34 %-ია.

ფოტოლიზის მეთოდი. ფოტოლიზის ძირითადი პრინციპებია დისოციაციის დაქვემდებარებული ნივთიერებისთვის სინათლის დასხივების ტალღის სიგრძის შერჩევა ისე რომ ეს დასხივება სინათლის შთანთქმას უთანაბრდებოდეს (ან იყოს ახლოს მაქსიმუმთან, პიკთან). ასეთი მაქსიმუმი შეესაბამება მოცემული ნივთიერების

მოლეკულებში ატომების რხევის სიხშირეს. ეს რხევები ძლიერდება მათთან მიახლოებული სიგრძის სინათლის ტალღის ზემოქმედებით და მათთან რეზონანსში შედიან (ამით აიხსნება სინათლის ძლიერი შთანთქმა ამ ტალღის სიგრძის მიერ), რაც მოცემული სიხშირით მერხვე ატომებს შორის კავშირის რღვევის სტიმულატორია.

გოგირდწყალბადის ფოტოქიმიურ დისოციაციას ეძღვნება სამუშაოები [27-30]. ნაშრომში [28] დადასტურებულია უცხოელი ავტორების მიერ ადრე გამოთქმული მოსაზრება, რომ ფოტოქიმიური ზემოქმედების პირველადი აქტი გოგირდწყალბადზე იწვევს ატომური წყალბადის მოგლეჯას SH თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნით:



SH რადიკალები და H ატომები ერთმანეთთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნიან მოლეკულურ წყალბადსა და გოგირდს. ნაჩვენებია, რომ ყველა შესაძლო რეაქციიდან ძირითადად რეალიზდება SH რადიკალების დისპროპორციონირებასთან დაკავშირებული რეაქციები:



ამგვარად, SH რადიკალების დისპროპორციონირებისას რადიკალების 13 % წარმოქმნის წყალბადს და 87 % ურთიერთქმედებს H₂S მოლეკულის რეგენერაციაზე გოგირდის წარმოქმნით.

ნაშრომში [29] განხილულია გოგირდწყალბადის ფოტოკატალიზური დაშლა კათიონგაცვლით მემბრანაზე დატანილ კადმიუმის სულფიდზე. ზოგიერთი ექსპერიმენტისას მემბრანების გააქტივება განხორციელებულ იქნა კეთილშობილი მეტალების ატომების შემცველი ასოციატების დატანით. გამოყენებულ იქნა 0.3 მმ სისქის კათიონგაცვლითი მემბრანა სულფიდირებული ფთოროპლასტის საფუძველზე - MΦ-4CK (ნაფიონის ანალოგი). ფოტოკატალიზატორის მემბრანას ათავსებდნენ Na₂S ხსნარში და ასხივებდნენ ვერცხლისწყლის ნათურით ДРШ-1000 ფილტრირებული შუქით. კვლევების შედეგად დადგენილ იქნა, რომ კეთილშობილი ლითონების მარილებით ფოტოკატალიზატორების აქტივაციისას წყალბადის კვანტური გამოყოფა მატულობს.

გოგირდწყალბადის გამოყოფის და დისოციაციის ზემოთმოყვანილი ვარიანტების განხილვისას აუცილებელია აღინიშნოს, რომ განხილული მეთოდები საკმაოდ რთული და ძვირადღირებულია რესურსებისა და ენერგოდანახარჯების გამო.

გამოკვლევებით [23,31] დადგენილია, რომ ენერჯის მიღების ეკონომიკური ეფექტურობის მონაცემები და შეფასებები შეკრულ კომპლექსში პრაქტიკულად არ არსებობს. თუმცა, თითოეული ზემოთმოყვანილი მეთოდის ცალკეული ელემენტები შესაბამისი დამუშავებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას გოგირდწყალბადის ენერგოგენერირების კომპლექსის შესაქმნელად.

1.4. საწვავი ელემენტების კლასიფიკაცია

საწვავი ელემენტი მოწყობილობაა, რომელიც უკვე გამოიყენება და მომავალში შეიძლება იქცეს კიდევ უფრო ფართოდ გამოყენებად დენის წყაროდ როგორც ტრანსპორტში, ასევე მრეწველობასა და ყოფა-ცხოვრებაში. მათი მასიური გამოყენებისათვის აუცილებელია მნიშვნელოვანი ტექნოლოგიური პროცესების განხორციელება, თვითღირებულების შემცირება და იაფი საწვავის ეფექტურად გამოყენება.

საწვავი ელემენტი (სე) პირველად აღმოჩენილ იქნა 1839 წელს ცნობილი მეცნიერის უილიამ გრომის მიერ, ხოლო სახელწოდება „საწვავი ელემენტი“ (Fuel Cell) ეწოდა მოგვიანებით 1889 წელს (ლუდვიგ მონდი და ჩარლზომ ლანგერი) [32, 33].

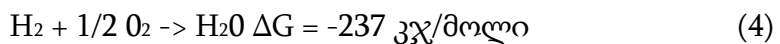
თავდაპირველად სე გამოიყენებოდა მხოლოდ კოსმოსურ ხომალდებში, თუმცა დღეისათვის მისი გამოყენების სფეროები უწყვეტად იზრდება. მათ იყენებენ სტაციონალურ ელექტროსადგურებში (ამერიკულმა კომპანიამ Fuel Cell Energy ბაზარს შესთავაზა საწვავი ელემენტების შემდეგი მოდელები: DFC 300A, DFC 1500 და DFC 3000. რომელთა სიმძლავრეები შესაბამისად არის - 250, 1000 და 2000 კვტ), ნოუთბუქებსა და მობილური ტელეფონების კვების წყაროებში, საავტომობილო ძრავებში (ისეთი მსხვილი კომპანიები, როგორცაა „General Motors“, „Chrysler“, „Toyota“, „Honda“, „Daimler-Benz“, სერიოზულ სამუშაოებს აწარმოებენ საწვავი ელემენტების შექმნის მიმართულებით) [34].

ტრანსპორტში საწვავის სახით წყალბადის გამოყენება ახლო მომავალში შესაძლოა იქცეს მსოფლიოს დიდი ქალაქების უმწვავესი ეკოლოგიური პრობლემის გადაჭრის საშუალებად. წყალბადის საწვავად გამოყენებისთვის ტრანსპორტში აუცილებელია საკმაოდ იაფი ელექტროენერჯის წყაროს და წყალბადის წარმოების, ტრანსპორტირების და შენახვისთვის მისაღები ტექნოლოგიის ქონა [2].

საწვავი ელემენტი ეს არის ელექტროქიმიური გენერატორი, მოწყობილობა, რომელიც ქიმიური რეაქციის თავისუფალ ენერჯიას ელექტროენერჯიად გარდაქმნის. პროცესის პროდუქტებია სითბო და წყალი/ორთქლი, თუ რეაგენტები არის წყალბადი და ჰაერი. ზოგიერთ საწვავ ელემენტში, წიაღისეული საწვავის ტიპზე დამოკიდებულებით, დამატებით პროდუქტად შეიძლება წარმოიქმნას ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდი და დაბალი რიგის ნახშირწყალბადები. იგივე პროცესი მიმდინარეობს ჩვეულებრივ გალვანურ ელემენტშიც, მაგრამ საწვავი ელემენტების ორი მთავარი განმასხვავებელი ნიშანია: 1) დიდი ხნის განმავლობაში ფუნქციონირება, რადგან საწვავისა და დამჟანგველის მიწოდება განუწყვეტლივ ხორციელდება. 2) მუშაობის პროცესში არ იცვლება ელექტროლიტის ქიმიური შემადგენლობა (ე.ი. მას არ სჭირდება გადამუხტვა), შიდა წვის ძრავებისაგან განსხვავებით არ აქვს მოხახუნე დეტალები, რაც გავლენას ახდენს ექსპლუატაციის პროცესში მის გამძლეობასა და სანდობაზე [35, 36, 37].

საწვავი ელემენტის ძირითადი შემადგენელი ნაწილებია: ანოდი, ანოდური კატალიზური ფენა, ელექტროლიტი (ელექტროლიტი მზადდება მასალისაგან, რომელიც უზრუნველყოფს მაღალ პროტონულ გამტარობას და თეორიულად ნულოვან ელექტროგამტარობას), კათოდური კატალიზური ფენა, კათოდი, ბიპოლარული ფირფიტები, ანოდური და კათოდური განყოფილების გამყოფი მემბრანა, რომელიც ხშირ შემთხვევაში მყარი ელექტროლიტის ფუნქციას ასრულებს. ასევე რეაქციის პროდუქტების მოცილების სისტემა. ხშირ შემთხვევაში რეაქციის სიჩქარის გასაზრდელად იყენებენ კატალიზატორებს (დაბალტემპერატურულ საწვავ ელემენტში ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული კატალიზატორია პლატინა, ხოლო მაღალტემპერატურულ საწვავ ელემენტში - ნიკელი და სხვა მასალები, რაც დამოკიდებულია საწვავი ელემენტის ტიპზე), შიდა ელექტრონული ჯაჭვისათვის კი საწვავი ელემენტი შეერთებულია დატვირთვისთან, რომელიც მოიხმარს ელექტროენერგიას [38, 39, 40].

საწვავ ელემენტში ანოდზე მიმდინარე რეაქციას წარმოადგენს წყალბადის ან მეთანოლის პირდაპირი დაჟანგვა ან ნახშირწყალბადების რეფორმინგი არაპირდაპირი დაჟანგვის მეშვეობით. უმეტეს საწვავ ელემენტში კათოდური რეაქციაა ჰაერიდან ჟანგბადის აღდგენა. წყალბად/ჟანგბადის (აირადი) საწვავ ელემენტში მიმდინარე საერთო/ჯამური რეაქციაა:



სადაც ΔG არის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება. საწვავი ელემენტის ტიპზე დამოკიდებულებით აღნიშნული რეაქციის პროდუქტი - წყალი კათოდზე ან ანოდზე გამოიყოფა. თეორიული ძაბვა E° იდეალური H_2/O_2 ტიპის საწვავი ელემენტისათვის სტანდარტულ პირობებში $25^\circ C$ და 1 ატმოსფერული წნევისას 1.23 ვ-ია. მაღალი ხარისხის საწვავ ელემენტებში ტიპური ოპერაციული ძაბვა დაახლოებით 0.6-0.7 ვ ან 0.2-0.4 ვ-ია. მეთანოლის პირდაპირი დაჟანგვით საწვავი ელემენტისთვის - DMFC ძაბვის დაგროვება დამოკიდებულია უჯრედების რაოდენობაზე. უჯრედში დენი დამოკიდებულია მის ზომაზე, ენერჯის სიმკვრივე კი საწვავ ელემენტში დაგროვილი ენერჯიების ჯამია მოცულობის ერთეულში [38].

საწვავი ელემენტების კლასიფიკაციას ახდენენ გამოყენებული საწვავისა და კატალიზატორის, სამუშაო წნევისა და ტემპერატურის მიხედვით. სხვადასხვა შედგენილობის ელექტროლიტების მიხედვით განასხვავებენ ასევე შემდეგ საწვავ ელემენტებს:

1. საწვავი ელემენტი პროტონგაცვლითი მემბრანით - PEMFC (Proton-exchange membrane fuel cell), სამუშაო ტემპერატურით $25-90^\circ C$;
2. მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი - SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), სამუშაო ტემპერატურით $700-1000^\circ C$;
3. ფოსფორმჟავას საწვავი ელემენტი - PAFC (Phosphoric-acide Fuel Cell), სამუშაო ტემპერატურით $150-200^\circ C$;

4. გამლღვალ კარბონატის საწვავი ელემენტი - MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), სამუშაო ტემპერატურით 600-700°C;
5. საწვავი ელემენტი მეთანოლის პირდაპირი დაჟანგვით -DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), სამუშაო ტემპერატურით - 60-90°C ;
6. ტუტოვანი საწვავი ელემენტი - AFC (Alkaline Fuel Cell), სამუშაო ტემპერატურით - 100-250°C [32,38].

მუხტის გადატანა ანოდიდან კათოდზე ან პირიქით განსხვავებულია და დამოკიდებულია საწვავი ელემენტის ტიპზე. ზოგიერთი დეტალი წარმოდგენილია ცხრილში 1 [41-46].

ცხრილი 1

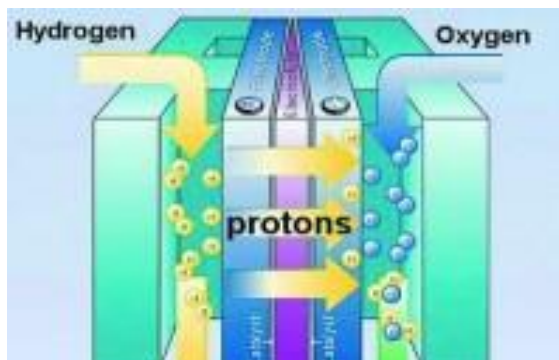
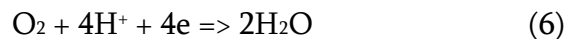
საწვავი ელემენტის ტიპი	რეაქცია ანოდზე	ელექტროლიტი	რეაქცია კათოდზე	ტემპერატურა, °C
ტუტოვანი სე (<i>Alkaline fuel cells — AFC</i>)	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	KOH-ის ხსნარი	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	200
სე პროტონგაცვლითი მემბრანით (<i>Proton-exchange membrane fuel cell — PEMFC</i>)	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	პროტონგაცვლითი მემბრანა	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	80
მეთანოლის სე (<i>Direct-methanol fuel cell — DMFC</i>)	$2CH_3OH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	პროტონგაცვლითი მემბრანა	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	60
ფოსფორმჟავას სე (<i>Phosphoric-acid fuel cells — PAFC</i>)	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	ფოსფორმჟავას ხსნარი	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	200
გამლღვალ კარბონატის სე (<i>Molten-carbonate fuel cells — MCFC</i>)	$2H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$	გამლღვალ კარბონატი	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	650
მყარი ოქსიდური სე (<i>Solid-oxide fuel cells — SOFC</i>)	$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$	ოქსიდების ნარევი	$2O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	1000

1.4.1. საწვავი ელემენტი პროტონგაცვლითი მემბრანით (Proton-exchange membrane fuel cell - PEMFC)

მყარი-პოლიმერული საწვავი ელემენტები, რომლებსაც ასევე უწოდებენ საწვავ ელემენტს პროტონგაცვლითი მემბრანით, პირველად შექმნილ იქნა 1960 წელს კორპორაცია „General Electric“-ის მიერ ნასას (NASA - National Aeronautics and Space Administration) შეკვეთით. ამ სე-ში გამოყენებულია მყარი პოლიმერული ელექტროლიტი (პროტონგაცვლითი მემბრანა, რომელშიც გადიან პროტონები და არა ელექტრონები, რის შედეგადაც ანოდსა და კათოდს შორის წარმოიქმნება პოტენციალთა სხვაობა). ამ ტიპის საწვავი ელემენტების შემდგომი განვითარება კი შესაძლებელი გახდა პოლიმერული მემბრანების სტრუქტურისა და თვისებების გაუმჯობესების გზით. შედეგადაც შექმნილ იქნა მდგრადი პოლისულფონური მემბრანა, ე.წ. ნაფიონი - Nafion, რომელსაც 1965 წლიდან აწარმოებს კომპანია „E.I. Du Pont De Nemours and Company“ [47-52]. სხვა საწვავ ელემენტებთან შედარებით ამ სახის სე-ბი მაღალ სიმძლავრეს უზრუნველყოფენ, აქვთ მცირე წონა და მოცულობა. განსხვავებულ თავისებურებას წარმოადგენს ასევე მასში გამოყენებული გრაფიტის ელექტროდები და მყარი პოლიმერული ელექტროლიტები. საწვავის სახით გამოიყენება სუფთა წყალბადი, ხოლო დამჟანგველის როლს ასრულებს ჰაერის შემადგენლობაში შემავალი ჟანგბადი (სურ. 1). წყალბადის მიწოდება ხორციელდება ანოდის მხრიდან, სადაც შემდეგი ელექტროქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს:



წყალბადის იონები ანოდიდან ელექტროლიტის (იონური გამტარი) გავლით კათოდზე გადადიან. კათოდზე, რომლის მხრიდანაც ხდება დამჟანგველის (ჟანგბადი ან ჰაერი) მიწოდება, მიმდინარეობს წყალბადის დაჟანგვის რეაქცია სუფთა წყლის წარმოქმნით [53]:



სურათი 1. საწვავი ელემენტი პროტონგაცვლითი მემბრანით

ასეთ საწვავ ელემენტებში სამუშაო ტემპერატურა შეადგენს დაახლოებით 60-80°C-ს. აღნიშნულ პირობებში ელექტროქიმიური რეაქცია ძალიან ნელა მიმდინარეობს, ამიტომ ამ ტიპის ელემენტის კონსტრუქციაში იყენებენ კატალიზატორს, - ჩვეულებრივ ეს არის პლატინის სქელი ფენა თითოეულ ელექტროდზე (პლატინის კატალიზატორიანი ნახშირბადოვანი ელექტროდები) [53-56].

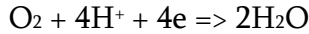
ასეთი ელემენტები გამოირჩევიან მაღალი დენის სიმკვრივით, შესაძლებელია მათი სწრაფი რეგულირება და სწრაფი ჩართვა. ამ ტიპის ელემენტების ნომინალური სიმძალვრე (ძაბვა) 1-100 კვტ-ს შეადგენს, შეუძლიათ დაბალ ტემპერატურაზე მუშაობა და აქვთ საკმაოდ მაღალი ეფექტურობა. ამიტომ მათ სხვადასხვა ტიპის რთული ელექტრონული მოწყობილობების (მობილური ტელეფონები, სატრანსპორტო საშუალებები, სტაციონალური კვების სისტემები და სხვ.) კვების წყაროდ იყენებენ. მათი ნაკლია მაღალი თვითღირებულება და მაღალი ხარისხის საწვავი, რადგან დაბინძურებულმა საწვავმა შეიძლება მწყობრიდან გამოიყვანოს მემბრანა.

1.4.2. ფოსფორმჟავას საწვავი ელემენტი (Phosphoric-acid fuel cell – PAFC)

ამ ტიპის საწვავი ელემენტები 10 წელზე მეტია გამოიყენება, როგორც სტაციონალური ენერჯის წყარო. საწვავ ელემენტებში ფოსფორმჟავის ბაზაზე ელექტროლიტად გამოყენებულია 100 %-იანი ორთოფოსფორმჟავა. დაბალ ტემპერატურაზე ორთოფოსფორმჟავის იონური გამტარობა დაბალია, ამიტომ ეს საწვავი ელემენტები გამოიყენება 150-220°C ტემპერატურამდე [34].

სურათზე 2 მოცემულია საწვავი ელემენტი მჟავა ელექტროლიტით, რომელსაც წყალბადი მიეწოდება ანოდის მხრიდან და ხვდება ელექტროლიტში. ამ დროს მიმდინარეობს წყალბადის მოლეკულის ატომებად გახლეჩა, რომლებიც ქემოსორბციის შედეგად გარდაიქმნება წყალბადის იონად. ეს პროცესი შეიძლება გამოისახოს შემდეგი განტოლებით: $2H_2 \Rightarrow 4H^+ + 4e$

ელექტროლიტის გავლით წყალბადის იონები დიფუნდირდება ელემენტის დადებით მხარეს, ხოლო ჟანგბადი, რომელიც მიეწოდება კათოდს, გადადის ელექტროლიტში და კატალიტაზორის მონაწილეობით ასევე რეაგირებს ელექტროლიტის ზედაპირზე. მისი ურთიერთქმედებით წყალბადის იონთან და ელექტრონთან (რომელიც წარმოიქმნება შინაგანი ჯაჭვიდან) წარმოიქმნება წყალი:



საწვავ ელემენტში მიმდინარე ჯამური რეაქციაა: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

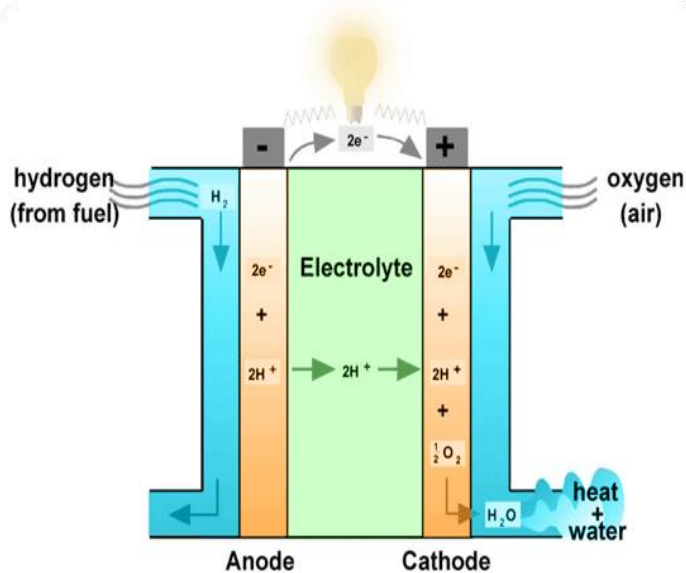


Fig. 2. Schematic of a PEM fuel cell operation. Source: World Fuel Cell Council.

სურათი 2. ფოსფორმჟავას საწვავი ელემენტი

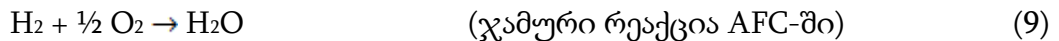
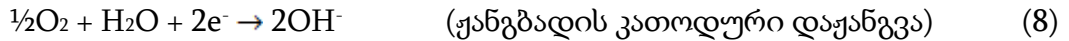
ელექტრული ენერჯის გენერაციისას PAFC-ს მარგი ქმედების კოეფიციენტი 40 %-ზე მეტს შეადგენს. თბური და ელექტროენერჯის კომბინირებული წარმოებისას საერთო მარგი ქმედების კოეფიციენტი დაახლოებით 85 %-ს შეადგენს, რაც ამ ტიპის საწვავი ელემენტების ერთ-ერთი უპირატესობაა, ამასთან CO_2 გავლენას არ ახდენს ელექტროლიტზე და ელემენტის მუშაობაზე. საექსპლუატაციო (ოპერაციული) დენის სიმკვრივეა 150-400 მა/სმ², ძაბვა უჯრედში (ელემენტში) – 600-800 მვ, წინაღობის დანაკარგი მცირეა. მარტივი კონსტრუქცია, ელექტროლიტის აქროლების დაბალი ხარისხი და მაღალი მდგრადობა ამ სახის საწვავ ელემენტს უპირატესობას ანიჭებს, მაგრამ ბაზარზე არ იქნა მიღებული მაღალი ღირებულების გამო [34, 53].

1.4.3. ტუტოვანი საწვავი ელემენტი (Alkaline fuel cell – AFC)

ტუტოვანი საწვავი ელემენტი შემუშავებულ იქნა 1960-იანი წლებიდან [38,57]. ამ ტიპის საწვავ ელემენტში მაღალ ტემპერატურაზე სამუშაოდ (250°C-ზე მეტი) ელექტროლიტად გამოყენებულია 85 %-იანი KOH, ხოლო დაბალ ტემპერატურაზე მუშაობისას, ნაკლებად კონცენტრირებული, 35-50 %-იანი KOH. ჟანგბადის აღდგენა

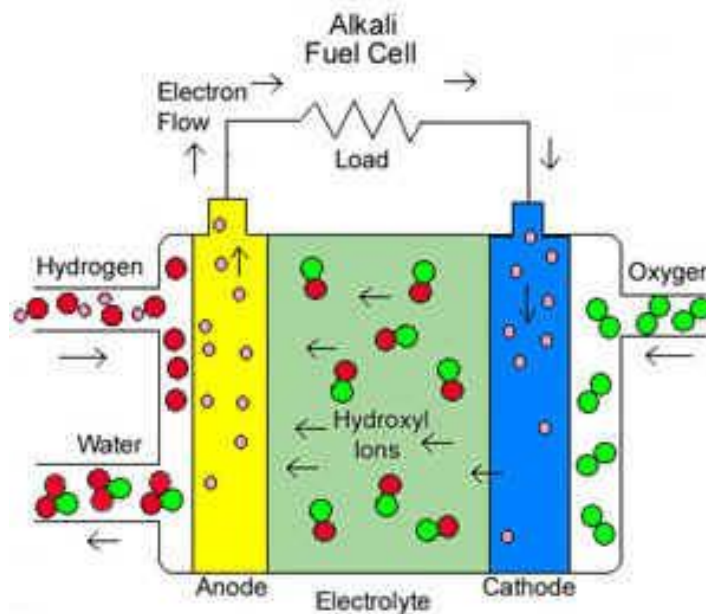
ტუტოვან არეში შედარებით უფრო სწრაფად ხდება, ვიდრე მჟავა არეში (მაგალითად PEMFC-ში). ამდენად, ამ შემთხვევაში კეთილშობილი ლითონის კატალიზატორების პარალელურად შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას სხვა ელექტროკატალიზატორები (მაგალითად, Ni, Ag, რკინის ოქსიდები).

ელექტროდებზე მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



PEMFC-სა და PAFC-გან განსხვავებით (გამტარია პროტონი) AFC-ში გამტარია ჰიდროქსიდის (OH⁻) იონები (სურ. 3). ამ ტიპის საწვავი ელემენტის ძირითადი ნაკლია:

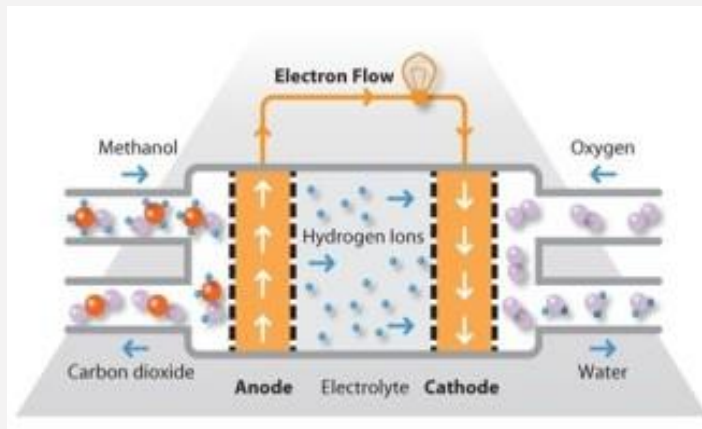
1. დაბალი დენის სიმკვრივე;
2. კატალიზატორის მოწამვლა ნახშირბადის მონოოქსიდით;
3. ელექტროლიტთან (KOH) ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდის ურთიერთქმედება K₂CO₃-ის წარმოქმნით.
4. ჰაერში ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდის მცირედი შემცველობაც კი იწვევს ტუტოვანი საწვავი ელემენტის დაზიანებას, რის გამოც ბოლო პერიოდში ინტერესი ამ ტიპის საწვავი ელემენტის მიმართ საგრძნობლად შემცირდა.



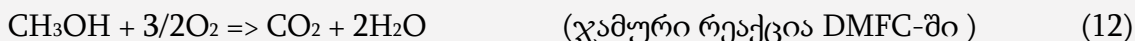
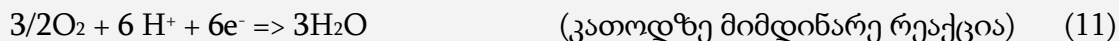
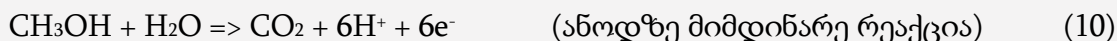
სურათი 3. ტუტოვანი საწვავი ელემენტი

1.4.4. სპირტების პირდაპირი ჟანგვის საწვავი ელემენტი (Direct-methanol fuel cell — DMFC)

მეთანოლის პირდაპირი ჟანგვის საწვავი ელემენტი დაბალტემპერატურული საწვავი ელემენტების ჯგუფს მიეკუთვნება (კონსტრუქციით მსგავსია PEMFC-სი). აღნიშნულ საწვავ ელემენტში ანოდზე ხორციელდება თხევადი მეთანოლის დაჟანგვა ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდის, წყალბადის იონისა და ელექტრონების გამოყოფით, რომლებიც მიემართება შიდა ელექტრონულ ჯაჭვში, ამასთან გენერირდება ელექტრული დენი. წყალბადის იონები გადიან ელექტროლიტში და რეაქციაში შედიან ჰაერის ჟანგბადთან და ელექტრონებთან, რის შედეგადაც კათოდზე წარმოიქმნება წყალი (სურ. 4).



სურათი 4. სპირტების პირდაპირი ჟანგვის საწვავი ელემენტი



ელექტროდები ერთმანეთისგან გაყოფილია პოლიმერული მემბრანით და უშუალოდ არიან კონტაქტში მის ზედაპირთან. ელექტროდები ხშირ შემთხვევაში სამი შრისაგან შედგება: კატალიზური შრე, დიფუზიური შრე, რეაგენტების და პროდუქტების სატრანსპორტო უკანა შრე.

კატალიზური შრე შედგება კატალიზატორისა და იონომერისაგან, რომლის როლს ასრულებს ე.წ. „Nafion“. ანოდის ნახშირბადოვან საფუძველზე დაფენილია პლატინა-

რუთენიუმის კატალიზატორი (50:50% Pt/Ru), კათოდის შემთხვევაში - პლატინის კატალიზატორი. მემბრანად ხშირად გამოიყენება პოლიფთორეთილენმჟავას პოლიმერი. დიფუზიური შრე პოლიტეტრაფთორეთილენისა და ნახშირბადის ნარევეს წარმოადგენს. მას ჰიდროფობური ბუნება აქვს, რაც კათოდის შემთხვევაში უზრუნველყოფს ჟანგბადის კარგ ტრანსპორტირებას კატალიზატორამდე, ხოლო ანოდზე - CO₂-ის მოცილებას სარეაქციო არედან [38, 58, 59].

ამ ტიპის საწვავი ელემენტის უპირატესობას მისი მცირე ზომა წარმოადგენს (რაც განპირობებულია თხევადი მეთანოლის გამოყენებით), მაღალი ენერგეტიკული სიმკვრივე, ამასთან ის არ საჭიროებს გარდაქმნას (რეფორმინგს). ის ფართოდ და წარმატებით გამოიყენება მობილური ტელეფონების და ნოუთბუქების კვების წყაროს სფეროში, ასევე ელექტროენერჯის გადამტანი წყაროების შესაქმნელად. სწორედ ამ მხრივაც მიმართული ამ ტიპის საწვავი ელემენტების სამომავლო გამოყენება. DMFC-ს რამდენიმე ძირითადი ნაკლი აქვს:

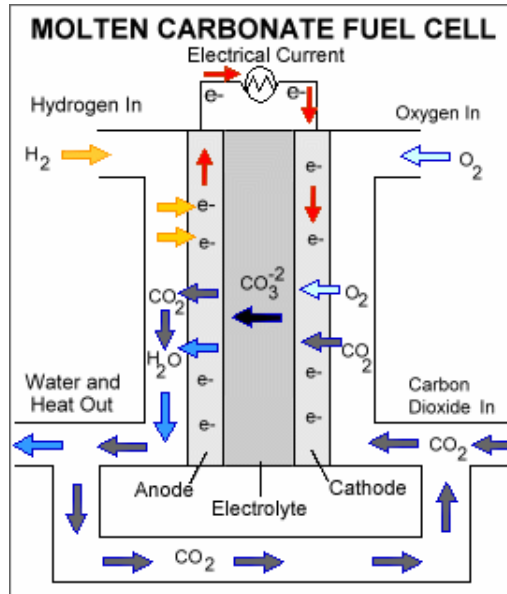
1. მეთანოლი წარმოადგენს საწამლავს, ამიტომ მისი გამოყენება საყოფაცხოვრებო ტექნიკაში შეიძლება სახიფათო იყოს;
2. ძვირადღირებული კატალიზატორი, რომელიც იწამლება გამოყოფილი ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდით, რაც ზრდის როგორც დანადგარის, ისე მიღებული ენერჯის ფასს.

1.4.5. გამლღვალი კარბონატის საწვავი ელემენტი (Molten-carbonate fuel cell — MCFC)

აღნიშნული ტიპის საწვავი ელემენტი წარმოადგენს მაღალტემპერატურულ საწვავ ელემენტს სამუშაო ტემპერატურით - 600-700°C. ასეთი მაღალი ტემპერატურა საშუალებას იძლევა საწვავი გამოყენებულ იქნას პირდაპირ უჯრედში, ცალკეული რეფორმერების გარეშე (შიდა რეფორმინგი), რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს ელემენტის კონსტრუქციას.

MCFC-ში ელექტროლიტი შედგება 650°C-მდე გაცხელებული კალიუმისა და ლითიუმის კარბონატებისაგან. ასეთ პირობებში მარილები გამლღვალ მდგომარეობაში იმყოფება და ელექტროლიტს წარმოქმნის. ანოდზე წყალბადი კარბონატის იონებთან (CO₃²⁻) ურთიერთქმედებს, რის შედეგადაც წარმოიქმნება წყალი, ნახშირბადის დიოქსიდი და ელექტრონები, რომლებიც მიემართება შიდა ჯაჭვისკენ, ხოლო კათოდზე ჟანგბადი

ურთიერთქმედებს ნახშირბადის დიოქსიდთან და შიდა ჯაჭვის ელექტრონებთან, რაც კვლავ კარბონატ-იონებს წარმოქმნის (სურ. 5) [60-65].



სურათი 5. გამლღვალი კარბონატის საწვავი ელემენტი



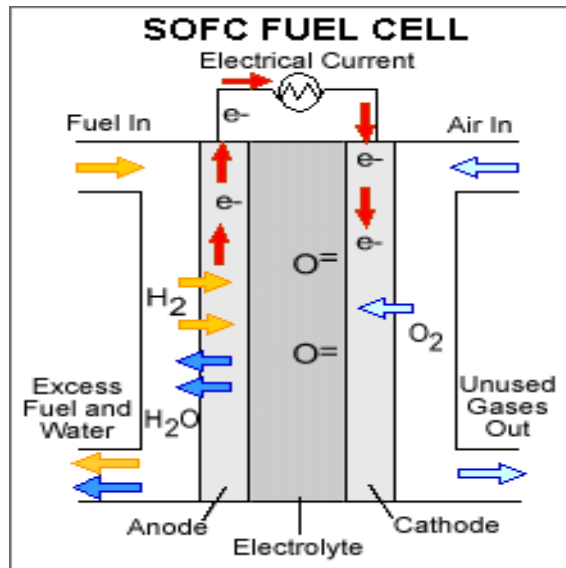
ანოდი დამზადებულია ფოროვანი ქრომის შენადნობისაგან - Ni-Cr/Ni-Al, რადგან რეაქცია ანოდზე მაღალ ტემპერატურაზე სწრაფად მიმდინარეობს. კათოდთან შედარებით საჭირო არ არის ანოდის მაღალი ზედაპირული ფართობი. კათოდი შედგება ფოროვანი ნიკელის ოქსიდისაგან, რადგან მაღალ ტემპერატურაზე მუშაობისას არ არსებობს კეთილშობილი ლითონების გამოყენების აუცილებლობა [38].

საწვავი ელემენტები გამლღვალი კარბონატის ბაზაზე მუშაობის დასაწყებად დიდ დროს საჭიროებენ, რაც ხელს უშლის გამომავალი სიმძლავრის მყისიერ რეგულირებას, ამიტომ მათი გამოყენების ძირითადი სფეროა თბური და ელექტროენერჯის მსხვილი სტაციონარული წყაროები [38].

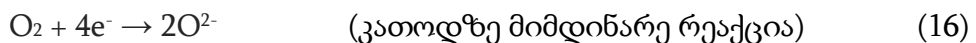
1.4.6. მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი (Solid Oxide Fuel Cell- SOFC)

მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი გამოირჩევა მარტივი კონსტრუქციით, რომელიც მუშაობს მაღალ ტემპერატურულ პირობებში - 700-1000°C [38]. ასეთი მაღალი ტემპერატურა გაუსუფთავებელი საწვავის გამოყენების საშუალებას იძლევა. ამ ტიპის საწვავი ელემენტი კონსტრუქციულად განსხვავებულია PAFC და MCFC-საგან. ანოდი, კათოდი და ელექტროლიტი დამზადებულია სპეციალური კლასის (ხარისხის) კერამიკისაგან. ელექტროლიტად უფრო ხშირად გამოყენებულია ცირკონიუმისა და კალციუმის ოქსიდთა ნარევი (შესაძლებელია სხვა ოქსიდების გამოყენებაც). ელექტროლიტი წარმოქმნის კრისტალურ მესერს, რომელიც ორივე მხრიდან დაფარულია ფოროვანი საელექტროდე მასალით.

მაღალ სამუშაო ტემპერატურაზე კათოდზე წარმოიქმნება ჟანგბადის იონები, რომლებიც მიგრირებენ კრისტალური მესრის გავლით ანოდზე, სადაც ურთიერთქმედებენ წყალბადის იონებთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება წყალი და ელექტრონები (სურ.6).



სურათი 6. მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი



ამ სახის საწვავი ელემენტები ძირითადად გამოიყენება სტაციონარულ დანადგარებში, რომელთა სიმძლავრე არის 1 კვტ. და მეტი. მიუხედავად იმისა, რომ მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტი მიეკუთვნება მაღალტემპერატურულ ელემენტებს, აქ არ გამოიყენება ძვირადღირებული პლატინის კატალიზატორი, რაც ასევე მეტყველებს იმაზე, რომ ის არ იწამლება ნახშირბადის დიოქსიდით. ამ საწვავ ელემენტებში საწვავად შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას მეთანი, ბუტანი, პროპანი, ბიოგაზი, ასევე გოგირდის შემცველი საწვავი [66-71].

1.5. გოგირდწყალბადზე მომუშავე საწვავი ელემენტები

ენერგომატარებლებზე (ნავთობი და გაზი) გლობალური მოთხოვნა 2030 წლამდე შეიძლება 60-70 %-ით გაიზარდოს, რასაც ადასტურებს გაეროს მიერ ჩატარებული კვლევები. ამიტომ ნახშირწყალბადების შეზღუდული მარაგი და ენერჯის ფასების ზრდა ახალი ენერგორესურსების მოძიებას მოითხოვს, რომლებიც უსაფრთხოებასა და ენერგეტიკულ დამოუკიდებლობას უზრუნველყოფენ [72].

განახლებადი ენერჯის წყაროებს შორის პერსპექტიულია წყალბადი, ელექტროენერჯის და საწვავის ეკოლოგიურად სუფთა წყარო, რომელიც მომავალში ტრადიციულ ბაზარზე ნავთობის საწვავს ჩაანაცვლებს [72].

დღეისათვის დიდი გამოყენება ჰპოვა ელექტროქიმიურმა გენერატორებმა (ეეგ) და საწვავმა ელემენტებმა (სე), რომელთა საშუალებითაც შესაძლებელია ქიმიური ენერჯის პირდაპირ ელექტროენერჯად გარდაქმნა. ასეთი პირდაპირი გარდაქმნის ხარჯზე მიიღწევა ამ დანადგარების მაღალი მარგი ქმედების კოეფიციენტი [72].

ელექტროქიმიურ გენერატორებსა (ეეგ) და საწვავ ელემენტებში დამუანგველად გამოიყენება ჟანგბადი ან ჰაერი, ხოლო საწვავად - წყალბადი, სპირტი, ამიაკი და სხვა აღმდგენლები. ბუნებრივ აირებსა და სპირტზე მომუშავე საწვავი ელემენტების მარგი ქმედების კოეფიციენტი 80 %-ს აღწევს [72].

წყალბადის ენერგეტიკაზე გადასვლის არსებით პირობას წარმოადგენს წყალბადზე ან წყალბადის შემცველ ნედლეულზე მომუშავე საიმედო, ეკონომიური და ეკოლოგიური საწვავი ელემენტების შექმნა. უკანასკნელ შემთხვევაში საწვავ ელემენტებში გამოიყენება მატარებლის მოლეკულაზე მიბმული წყალბადი. ამასთან აღსანიშნავია, რომ საწვავ ელემენტებში წყალბადშემცველი ნედლეულის გამოყენება უფრო მომგებიანია, ვიდრე მოლეკულური წყალბადის გამოყენება, რადგან, როგორც წესი, არ მოითხოვს ძვირადღირებულ კატალიზატორებსა (Pt, Pd, Ru და ა.შ.) და მოლეკულური წყალბადის განსაკუთრებულ სისუფთავეს [72].

წყალბადმემცველი ნედლეულებიდან განსაკუთრებულ ყურადღებას იპყრობს გოგირდწყალბადი. საწარმოო პროცესებზე, ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოზე მავნე ზემოქმედების გამო აუცილებელია მისი მოცილება ყველა წარმოშობის წყაროდან [73].

გოგირდწყალბადის მოსაცილებლად ბევრი პროცესი (ადსორბცია, შთანთქმა, კლაუსის პროცესი) იქნა შემუშავებული, მაგრამ მისი ერთჯერადი დამუშავებები დიდ ხარჯებს საჭიროებს. ამასთან, საბოლოო პროდუქტების დაბალი კომერციული ღირებულების გამო, დიდია მოთხოვნა უფრო ეკონომიური და ეკოლოგიური მეთოდების შემუშავებაზე. ეს პირობა მნიშვნელოვანია საწვავ ელემენტებში გოგირდწყალბადიდან წყალბადის მისაღებად [73].

ბოლო ათწლეულის განმავლობაში შემოთავაზებულმა სუფთა გოგირდწყალბადზე მომუშავე საწვავმა ელემენტებმა მზარდი ინტერესი ჰპოვა გოგირდწყალბადის ეფექტური მოცილებისა და განახლებადი ენერჯის წყაროს მიღების თვალსაზრისით, მაგრამ გოგირდწყალბადის მიღების სტადია არსებითად ართულებს და აძვირებს მთლიან პროცესს [73].

ამ მიმართულებით ჩატარებულ კვლევებში გამოყენებულია „აირადი გოგირდწყალბადის“ მყარი ოქსიდური პოლიმერული საწვავი ელემენტი (SOFC), რომელიც გოგირდწყალბადის პოტენციურად ეკონომიურ და ეკოლოგიურ გადამუშავებას უზრუნველყოფს. აღნიშნული სამუშაო მიმართულია საწვავი ელემენტის ანოდზე გოგირდწყალბადის პირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვისაკენ (SOFC).

დიდი ხანია ცნობილია გოგირდწყალბადის საწვავად გამოყენების პოტენციალი, მაგრამ პრობლემას წარმოადგენს საწვავი ელემენტის (SOFC) ანოდურ მასალაზე (Ni, Pt, Ag) მისი მომწამლავი ეფექტი. გოგირდწყალბადით მოწამვლა იწვევს საწვავი ელემენტის სტაბილურობის სერიოზულ დეგრადაციას დაბალი კონცენტრაციის დროსაც კი.

თანამედროვე მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტების სისტემებში იყენებენ ულტრამდგრად ცირკონიუმის დიოქსიდი ელექტროლიტს. პროცესი მიმდინარეობს 800-1000°C ტემპერატურაზე [73].

ჩატარებულ სამუშაოებში [73,74,78,79] დახასიათებულია მყარი ოქსიდური საწვავი ელემენტებისთვის (SOFC) გოგირდწყალბადის მიმართ მედეგი, ახალი კლასის ანოდური მასალის შექმნა (LSV - $LaxSr_{1-x}VO_3-\delta$, LSM - $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$, YSZ და სხვ.).

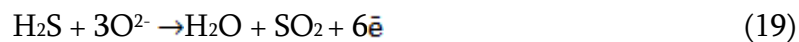
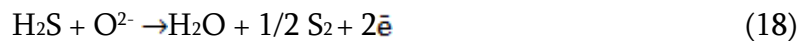
მიუხედავად იმისა, რომ კლაუსის პროცესისას (H_2S -ის ჰაერის ჟანგბადით დაახლოებით 1100°C ტემპერატურაზე ნაწილობრივი დაჟანგვისას ელემენტური გოგირდი და წყალი წარმოიქმნება [75]), შესაძლებელია დაბალი ხარისხის თერმული ენერჯის აღდგენა, ბევრად უფრო ხელსაყრელია საწვავ ელემენტში გოგირდწყალბადის ელექტროქიმიური დაჟანგვა, რათა მოხდეს ელექტროენერჯის, მაღალტემპერატურული ორთქლისა და კონცენტრირებული SO_2 -ის ერთდროული წარმოება. რეაქციის პროდუქტი SO_2 შეიძლება გამოყენებულ იქნას, როგორც გოგირდმჟავის, ისე ნატრიუმის ჰიდროსულფიდის მისაღებად [74].

საწვავ ელემენტებში გოგირდწყალბადის საწვავად გამოყენებისას, რეაქციის პროდუქტების მიღება დამოკიდებულია ელექტროლიტში იონური გამტარობის მექანიზმზე.

კათოდზე მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:



წარმოქმნილი იონი ელექტროლიტის გავლით მიემართება ანოდისკენ, სადაც ურთიერთქმედებს გოგირდწყალბადთან ქვემოთ მოცემული ერთ-ერთი ხერხით:



მე-(18) რეაქცია მნიშვნელოვანია, რადგან ამ დროს არ გამოიყოფა SO_2 , თუმცადა თერმოდინამიკურად არ არის გარკვეული, რომელ რეაქციას ენიჭება უპირატესობა. $800^\circ C$ - ზე საწვავი ელემენტის პოტენციალი მე-17 და მე-18 რეაქციისათვის 0.783 ვ-ია, მაშინ როცა მე-17 და მე-19-თვის 0.750 ვ-ის ტოლია [73].

მეორეს მხრივ, პროტონგაცვლითი მყარი ელექტროლიტით განხორციელებული რეაქცია უფრო მარტივია, რომლის დროსაც წყალბადის იონი ელექტროლიტში ანოდიდან კათოდისკენ მიგრირებს. ამ შემთხვევაში აღმოფხვრილია გოგირდის დიოქსიდის წარმოქმნის შესაძლებლობა, რადგან არ ხდება გოგირდისა და ჟანგბადის ერთმანეთთან კონტაქტი [73].

ანოდსა და კათოდზე მიმდინარე რეაქციებია:



SOFC მაღალი სამუშაო ტემპერატურისას H_2S თერმულად იშლება ელემენტურ გოგირდად და წყალბადად [76,77] :

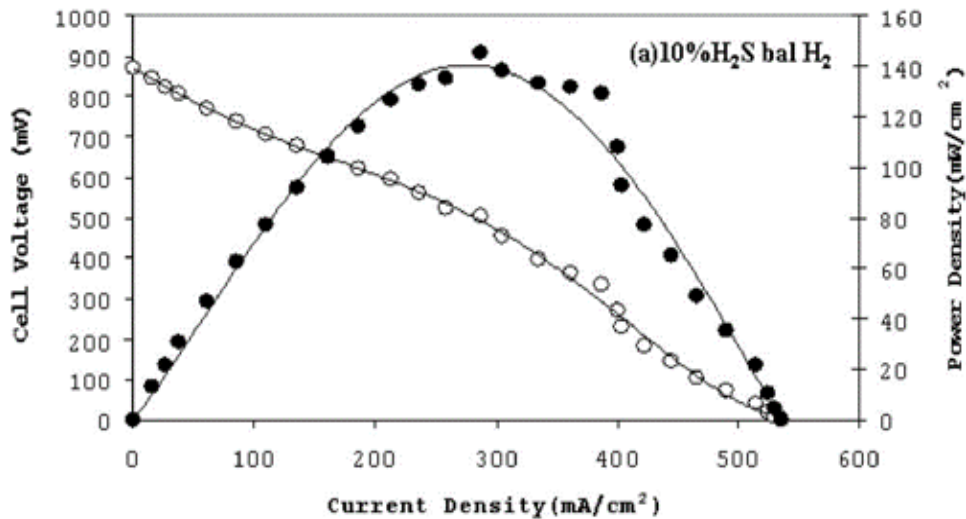


ორივე რეაქციის პროდუქტი შეიძლება დაიჟანგოს ელექტროქიმიურად:

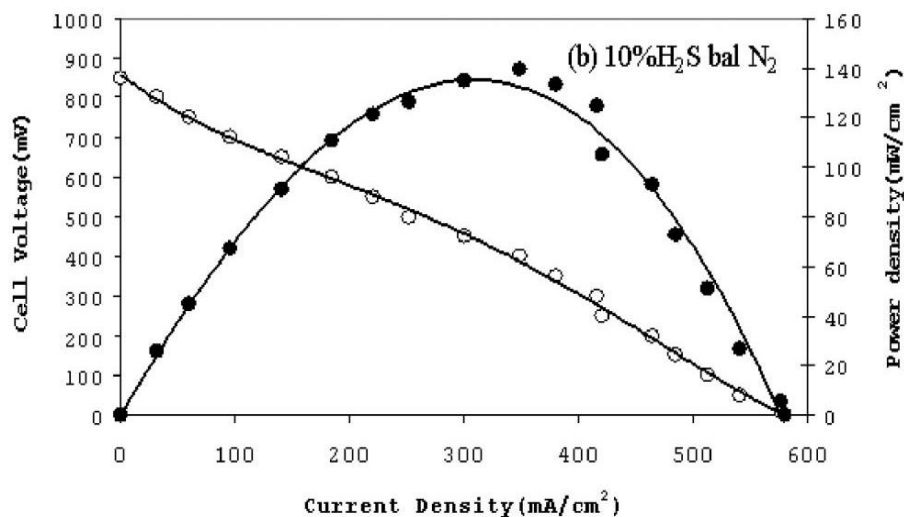


გარდა ამისა, H_2S და SO_2 შეიძლება ანოდის უჯრედში იმყოფებოდეს და მეორე საფეხურზე შეუძლიათ კლაუსის პროცესთან ურთიერთქმედება ელემენტური გოგირდისა და წყლის წარმოქმნით.

აღნიშნული ანოდები სტაბილური და აქტიურია H_2S -ის ელექტროქიმიური ჟანგვის მიმართ. კერძოდ, SOFC-ში ახალი მასალების ანოდებად გამოყენებამ კარგი შედეგები აჩვენა 10% H_2S - 90% H_2 , 10% H_2S - 90% N_2 , ასევე 5% H_2S - 95% N_2 და 5% H_2S - 95% H_2 ნარევის პირობებში [74,78]. მიღებული შედეგები ნაჩვენებია ქვემოთ მოცემულ გრაფიკებზე (ნახ. 1,2,3,4).



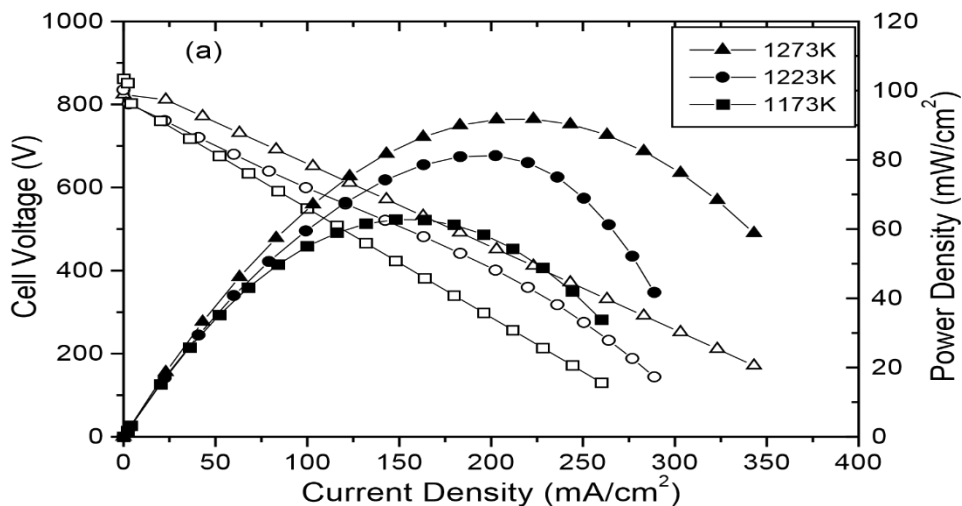
ნახაზი 1. LSV კონფიგურაციის ელემენტისათვის ელემენტის ძაბვა - cell Voltage (მუქი ფერის სიმბოლოები) და ხვედრითი სიმძლავრე - Power Density (ღია ფერის სიმბოლო), როგორც დენის სიმკვრივის ფუნქცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე საწვავად 10 % H_2S -90 % H_2 ნარევის გამოყენებისას



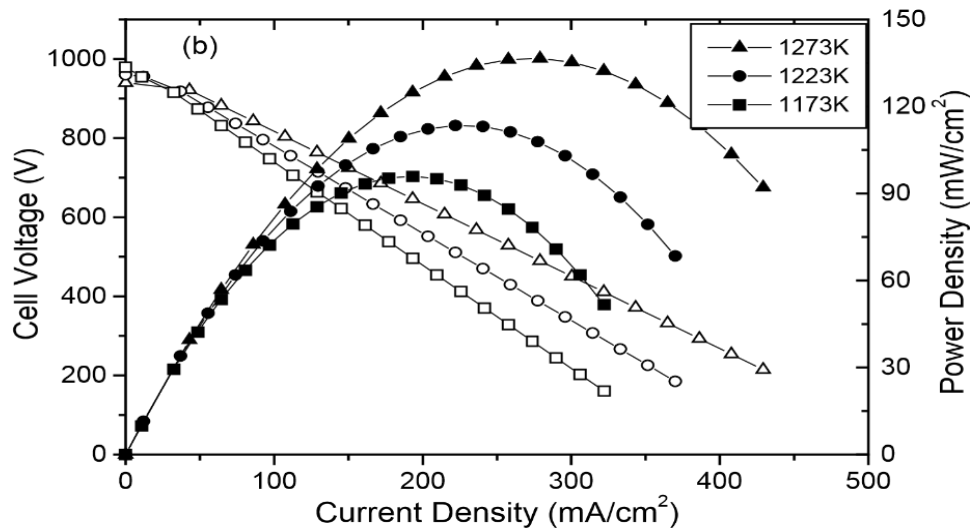
ნახაზი 2. LSV კონფიგურაციის ელემენტისათვის ელემენტის ძაბვა - cell Voltage (მუქი ფერის სიმბოლოები) და ხვედრითი სიმძლავრე - Power Density (ღია ფერის სიმბოლო), როგორც დენის სიმკვრივის ფუნქცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე საწვავად 10 % H_2S -90 % N_2 ნარევის გამოყენებისას

ნახ.1 და 2-ზე მოყვანილია მონაცემები, რომელიც მიღებული იყო მყარ ოქსიდურ საწვავ ელემენტში (SOFC) გოგირდწყალბადის მიმართ მედეგი, ახალი კლასის ანოდური მასალის ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_3$) გამოყენების შედეგად. ნახ.1 და 2 მოცემულია ორ უჯრედში მიმდინარე პროცესების შედარება, რომლებშიც გამოყენებულია სხვადასხვა საწვავი, ერთი - 10 % H_2S -90 % H_2 და მეორე - 10 % H_2S -90 % N_2 ნარევი 999.85°C (1273K) ტემპერატურაზე. ორივე ელემენტში (უჯრედში) H_2S იჟანგება SO_2 -მდე. მიუხედავად იმისა, რომ მეტი საწვავი ხელმისაწვდომია პირველ უჯრედში, მისი მუშაობა თითქმის იდენტურია მეორე უჯრედის მუშაობისა, რაც გულისხმობს, რომ საწვავის უტილიზაციის (გამოყენების) დონე მეორე უჯრედში ათჯერ მეტია, ვიდრე პირველში. ამ ფაქტს კიდევ უფრო აძლიერებს ის, რომ უჯრედში 10 % H_2S -90 % N_2 საწვავის ნარევის მიწოდება ხორციელდება უფრო უკეთესად, ვიდრე იმავე უჯრედში 10 % H_2S -90 % H_2 ნარევის მიწოდება. ამ შედეგებიდან ჩანს, რომ LSV არის ძალიან აქტიური ანოდური მასალა H_2S -ის ელექტროქიმიური ჟანგვის მიმართ SOFC-ში. ზემოაღნიშნული ანოდური მასალა სტაბილურია 48 საათის განმავლობაში H_2S და H_2 ნარევის პირობებში.

ნახ.3 და 4-დან ჩანს, რომ სისტემა LSV / YSZ / LSM-YSZ კონფიგურაციით იძლევა მაქსიმალურ ხვედრით სიმძლავრეს - 90 მვტ/სმ², რაც მიღებულ იქნა 220 მა/სმ² დენის სიმკვრივის პირობებში, SOFC-ში საწვავად 5 % H_2S - 95 % N_2 ნარევის გამოყენებისას 999.85°C (1273 K) ტემპერატურაზე. იმავე ელემენტში ზემოაღნიშნული ანოდის გამოყენებისას მაქსიმალური ხვედრითმა სიმძლავრემ შეადგინა 135 მვტ /სმ² 280 მა/სმ² დენის სიმკვრივისას, 999.85°C (1273 K) ტემპერატურაზე, როცა საწვავის ნარევის შემადგენლობა იყო - 5 % H_2S -95 % H_2 .

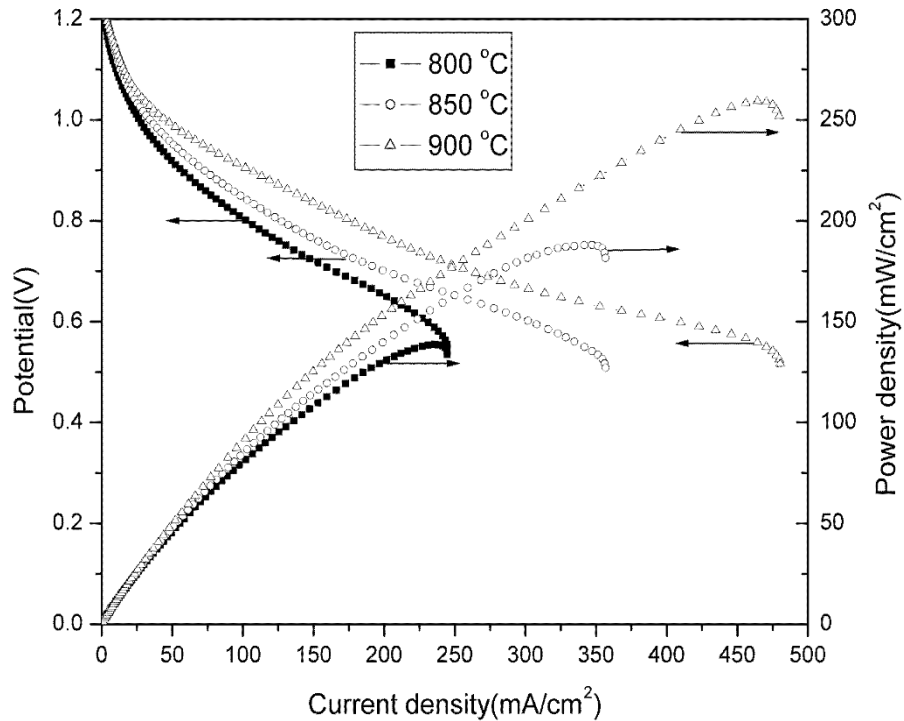


ნახაზი 3. LSV / YSZ / LSM-YSZ კონფიგურაციის ელემენტისათვის ელემენტის ძაბვა - cell Voltage (მუქი ფერის სიმბოლოები) და ხვედრითი სიმძლავრე - Power Density (ღია ფერის სიმბოლო), როგორც დენის სიმკვრივის ფუნქცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე საწვავად 5 % H_2S -95 % N_2 ნარევის გამოყენებისას



ნახაზი 4. LSV / YSZ / LSM-YSZ კონფიგურაციის ელემენტისათვის ელემენტის ძაბვა - cell Voltage (მუქი ფერის სიმბოლოები) და ხვედრითი სიმძლავრე- Power Density (ღია ფერის სიმბოლო), როგორც დენის სიმკვრივის ფუნქცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე საწვავად 5 % H₂S -95 % H₂ ნარევის გამოყენებისას

საწვავი ელემენტის საწყისი სისტემების ტესტირებას ახდენდნენ როგორც დაბალ, ისე შუალედურ ტემპერატურაზე, სადაც ანოდ-კატალიზატორებად გამოყენებული იყო ლითონები, განსაკუთრებით კეთილშობილი ლითონები, ლითონთა ოქსიდები და სულფიდები [79]. არსებობს კვლევები, სადაც ანოდზე გოგირდწყალბადის SO₂-მდე და S-მდე ელექტროქიმიურ დაჟანგვას ახორციელებენ სულფიდირებული კატალიზატორის გამოყენებით. რთული სულფიდები (რამდენიმე სულფიდი ერთად) უფრო აქტიური კატალიზატორები არიან, ვიდრე თითოეული ცალ-ცალკე. ძირითადად იყენებენ PtS-ს ან TiO₂-ით დაფენილ PtS-ს [80], ზოგ შემთხვევაში კი NiS, FeS, CoS, MoS [79, 81]. მაგრამ მაღალ ტემპერატურაზე მუშაობისას აუცილებელია არსებულ სისტემებზე უფრო სტაბილური და აქტიური ანოდ-კატალიზატორის გამოყენება. ამ ფონზე შედარებით მაღალი მდგრადობით გამოირჩევა LaCrO₃, VO₃ და YSZ ნარევი [82]. ამ ჯგუფის ანოდ-კატალიზატორის უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ არ იწამლება H₂S-ით, ელემენტური S-ით, CO-ით, CO₂-ით ან ნახშირწყალბადებით (ნახ. 5) [83].



ნახაზი 5. LaCrO₃-VO_x-YZ ტიპის ანოდის გამოყენებისას პოტენციალის (potential), დენის სიმკვრივისა (Current density) და ძაბვის სიმკვრივის (power density) დამოკიდებულება, როცა საწვად ალებულია H₂S შემცველი აირი

მიღებული შედეგები პერსპექტიულია SOFC-ის სხვა ანოდურ მასალასთან შედარებით გოგირდის მიმართ მდგრადობის მკვეთრი გაუმჯობესების გამო. თუმცა, ყველა ზემოთ განხილულ საწვავ ელემენტში აირადი გოგირდწყალბადის დაჟანგვას აწარმოებენ მაღალ ტემპერატურაზე ძვირადღირებული კატალიზატორებისა და კომპოზიციური მასალების გამოყენებით, რაც წარმოებისათვის კომერციული თვალსაზრისით არ არის მომგებიანი. აქედან გამომდინარე, მნიშვნელოვანია კვლევები დაბალტემპერატურული საწვავი ელემენტის შექმნის მიმართულებით, სადაც გამოყენებული იქნება უფრო მარტივი და იაფი კატალიზატორები.

2. შედეგები და მათი განსჯა

2.1. ექსპერიმენტული ნაწილი

ლიტერატურის კრიტიკული ანალიზი გვიჩვენებს, რომ დღეისათვის მაღალია ალტერნატიული ენერჯის წყაროს ძიებისადმი ინტერესი, მათ შორისაა საწვავი ელემენტები, რომლებიც უფრო ეფექტური და უსაფრთხო იქნებიან ექსპლოატაციაში, ვიდრე ამ მიმართულებით დღემდე შესრულებულ სამუშაოებშია მოცემული [84-87]. ცნობილი საწვავი ელემენტებისაგან [73,74,78,79] განსხვავებით, ჩვენს მიერ შემოთავაზებულ ელემენტში ექსპერიმენტული მიზნებისათვის გამოყენებული იქნა ბუნებრივი რეაგენტი - ზღვის წყალი, აგრეთვე მარტივი და იაფი კატალიზატორი.

ექსპერიმენტში გამოყენებული რეაქტივები

ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო ქიმიურად სუფთა კვალიფიკაციის რეაქტივები - NaCl, Na₂SO₄, Na₂S, რომელთა ხსნარები მზადდებოდა დისტილირებულ წყალში ან ზღვის წყალში გახსნით. ფონად გამოყენებული იყო ნატრიუმის სულფატის და ქლორიდის ხსნარები [NaCl (27 გ/ლ) + Na₂SO₄ (4 გ/ლ)], სამუშაო და მკვებავად იგივე ხსნარი, სულფიდ-იონის სხვადასხვა შემცველობით (H₂S-ის ნაცვლად Na₂S გადათვლილი გოგირდწყალბადზე - C_{H₂S} = 50, 95, 120, 160, 220 მგ/ლ).

გამოყენებული მასალები და მოწყობილობები

დასახული ამოცანის გადასაწყვეტად ლაბორატორიაში დამზადდა ჯერ მცირე ზომის სპეციალური უჯრედი (იხ. სურ.7), რომელიც შედგებოდა ერთმანეთისაგან განცალკევებული ხუთი ასაწყობი უჯრედისაგან, სადაც დადგენილ იქნა სხვადასხვა პირობებში (ხსნარის მიწოდების სიჩქარე, სხვადასხვა ელექტროდი, სხვადასხვა მემბრანა) აგრეგატის მუშაობის რეჟიმი. მხოლოდ ამის შემდეგ იქნა აგებული მსხვილი ლაბორატორული მოდელი (სე) (იხ. სურ.8), რომელშიც ელექტროდ-კატალიზატორებად გამოყენებული იყო მრავალკომპონენტური მეტალის ბადეები (ფართობით 272 სმ²), მინაგრავიტის ელექტროდები (დისკები ფართობით 95 სმ²), გრავიტის ელექტროდები (მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის, ხილული ფართობით 450 სმ²).

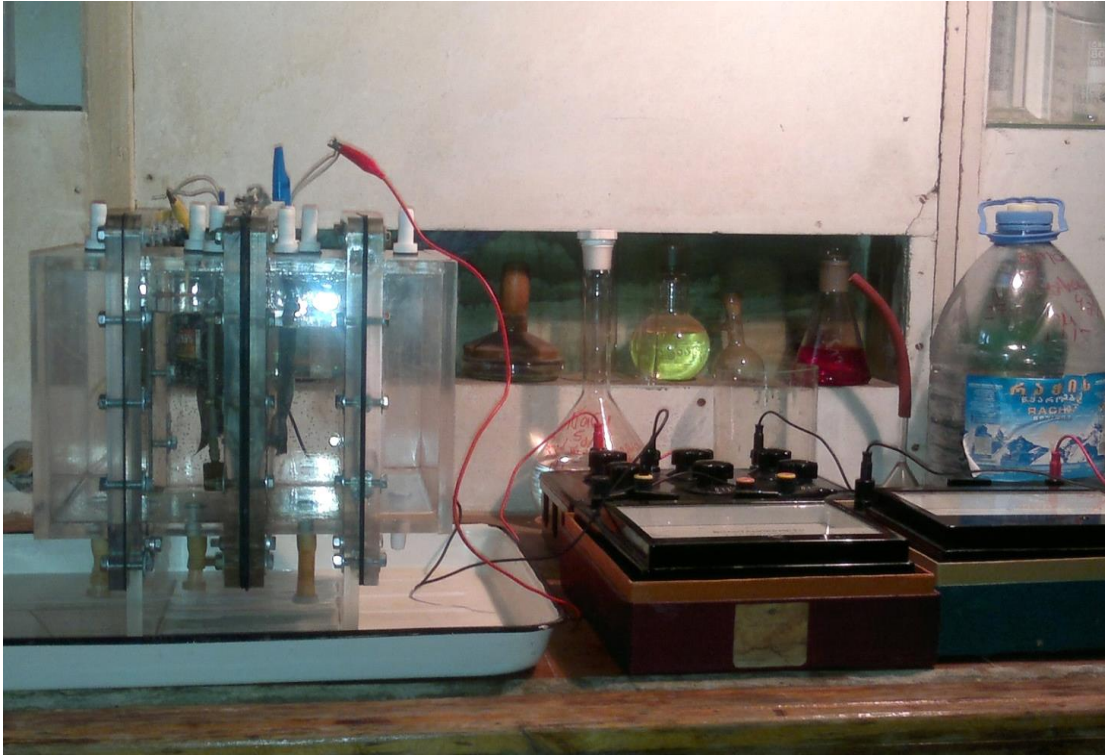
ლიტერატურული მონაცემებით ცნობილია, რომ კატალიზატორებად ძირითადად გამოყენებულია ძვირადღირებული ლითონთა ოქსიდები, პლატინა და მისი

შენადნობები (რომელიც იწამლება სულფიდით და აღარ რეგენერირდება) [88], რთულად დასამზადებელი კომპოზიციური მასალები [89]. ამ პროცესის კატალიზატორად ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას ამორფული ან ნანოსტრუქტურული ნახშირი (მური, ნანობოქსი), მაგრამ ისინიც ხანგრძლივი მუშაბის შემდეგ დეგრადირდებიან - იწამლებიან კატალიზური დაჟანგვის პროდუქტებით. ანოდური და კათოდური არეების განსაცალკევებლად გამოყენებული იყო ფირმა Ralex – AM-PP ტიპის ანიონური მემბრანა.

როგორც ცნობილია, მაღალმოლეკულური იონგაცვლითი მემბრანები შედგება მოქნილი პოლიმერული ჯაჭვებისაგან, რომელთა განმეორებადი რგოლები ალიფატური, ციკლური, არომატული ნახშირწყალბადის ფრაგმენტების ან პერფორირებული ჯაჭვების საფუძველზე შეიცავენ ფუნქციურ ჯგუფებს ($-SO_3H$, $-PO_3H$, $-COOH$ და სხვა), რომელთაც შეუძლიათ დისოცირება კატიონების და ანიონების წარმოქმნით, რომელთა მიმართულება პოლიმერის სტრუქტურის შიგნით განაპირობებს მის იონურ გამტარობას [90-92].



სურათი 7. საწვავი ელემენტის ლაბორატორული მოდელი



სურათი 8. საწვავი ელემენტის მსხვილი ლაბორატორული მოდელი

გამზომი ხელსაწყოები

გამზომ ხელსაწყოებად გამოყენებული იყო ამპერმეტრი, კათოდური ვოლტმეტრი, სპექტროფოტომეტრი და pH-მეტრი. საწვავი ელემენტის მახასიათებლების შესწავლა განხორციელდა ვოლტ-ამპერული მრუდების გადაღებით. საწვავი ელემენტი შეერთებული იყო გარე წინაღობის წყობილთან, რომლის საშუალებითაც ხდებოდა გარე ელექტრული დატვირთვის ცვლილება გარკვეული ბიჯით 1000 ომიდან 0 ომამდე. სისტემას ხსნარი მიეწოდებოდა 300 მლ/სთ ან 500 მლ/სთ სიჩქარით, ჰაერი - 150 ლ/სთ სიჩქარით. საწვავ ელემენტში წარმოქმნილი ძაბვისა და დენის ძალის გაზომვის შემდგომ აგებულ იქნა შესაბამისი მრუდები. ძაბვისა და დენის ძალის ნამრავლით გამოთვლილ იქნა ელემენტში წარმოქმნილი დენის სიმძლავრე და აგებულ იქნა დამოკიდებულება დენის ძალასა და სიმძლავრეს შორის. აღნიშნული მრუდების შედარებით ხდებოდა საწვავი ელემენტების პარამეტრების შედარება.

2.2. საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი

საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების შესწავლისას წარმოიშობა მრავალი კითხვა თერმოდინამიკური თანაფარდობების გამოყენების, არსებულ მონაცემებზე დაყრდნობით ამა თუ იმ ელექტროდის ქიმიური პოტენციალისა და ელექტროქიმიური ქმედების შესახებ. დღეისათვის ძალიან აქტუალურია ტექნოლოგიურ პროცესებში ისეთი რთული სისტემების, როგორცაა იონგაცვლითი მემბრანები ან მოდიფიცირებული ცეოლითები, გამოყენება. როგორც მსგავსი სისტემების ექსპერიმენტული კვლევების შედეგად მიღებული მონაცემების ანალიზმა აჩვენა, მარტივი თერმოდინამიკური თანაფარდობების გამოყენება ასეთ სისტემებში მიმდინარე პროცესებთან დაკავშირებით ყოველთვის არ იძლევა სწორი დასკვნების გაკეთების საშუალებას.

კვანტური ქიმიის ლაბორატორიის (Joint Inst. Catalysis, SB RASb, 2002) მიერ შემოთავაზებულ იქნა ცეოლითის ფრაგმენტის ZSM-5 კლასტერული მოდელი, რომელიც ცეოლითის ბადეში ალუმინის ორ ატომს შეიცავს. ნაჩვენები იქნა, რომ ორვალენტური კატიონი (გათვლები მიმდინარეობდა Zn^{2+} იონისთვის) მაღალი ადსორბციული თვისებებით ხასიათდება, რომელიც H_2 -ის და CH_4 -ის ადსორბციის დროს მრხევი ზოლების ცვლილებისას წარმოიქმნება. ამასთან, ასეთი კატიონი ხასიათდება მაღალი ქიმიური აქტიურობით, რასაც ტემპერატურის გაზრდისას H_2 და CH_4 დისოციაციამდე მიყვავართ. ამასთან დაკავშირებით ძალიან საინტერესოა მყარი სხეულის - მემბრანა, ცეოლითი ზედაპირზე მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური პარამეტრების კლასიკური და კვანტური გათვლების ანალიზი.

ქვემოთ მოცემულ გათვლებში მოყვანილია არა მხოლოდ თერმოდინამიკური პარამეტრების შედეგები, არამედ ცეოლითის ზედაპირზე ადსორბირებული ნაწილის რხევითი სპექტრი. ასეთი ეფექტები საინტერესოა ელექტროდის, მემბრანის ან ცეოლითის ზედაპირზე ფოტოლიზის ჩასატარებლად.

ნივთიერების ფოტოლიზისას ხდება მისი დასხივება იმ ტალღის სიგრძის სხივით, რომელიც შეესაბამება ან ახლოა ამ ნივთიერების მიერ სინათლის შთანთქმის შესაძლო მაქსიმუმთან. მაგალითად, გოგირდწყალბადის მოლეკულისათვის ასეთი ტალღის სიგრძე შეესაბამება ინტერვალს, რომელიც დამახასიათებელია ვერცხლისწყლის ნათურის სპექტრისათვის (250-600 ნმ). ამასთან, ამ სპექტრის ყველაზე ინტენსიური ხაზი (254 ნმ) გოგირდწყალბადის მოლეკულაში წყალბადის ატომების რხევის სიხშირის ტოლია.

შესაბამისი მოდიფიცირებული ცეოლითის შერჩევა საშუალებას მოგვცემს ენერგეტიკულად უფრო ეკონომიურად განვახორციელოთ H_2S -ის, CH_4 -ის და ა.შ. ფოტოლიზის პროცესი. მსგავსი სისტემების კვლევა საშუალებას იძლევა უფრო სრულად

წარმოვადგინოთ საწვავ ელემენტებში (სე) მიმდინარე პროცესები, რაც მომავალში უფრო ეფექტური სე-ს შექმნის შესაძლებლობას მოგვცემს [93, 94, 95, 96].

2.3. ქიმიური თერმოდინამიკის ძირითადი თანაფარდობები

ხსნარებში მიმდინარე ქიმიური პროცესები შედეგია იმისა, რომ სისტემა მისწრაფვის წონასწორობისაკენ.

სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზის თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია გიბსის თავისუფალი ენერჯის dG ცვლილება საწყისიდან საბოლოო მდგომარეობაში გადასვლისას.

სისტემის თერმოდინამიკური აღწერისათვის აუცილებელია მისი შედგენილობის მითითება, მასში შემავალი ნაწილაკების კონცენტრაციის, ტემპერატურის T , წნევის P , ენტროპიისა S და მოცულობის V მნიშვნელობები. ამის გათვალისწინებით ვღებულობთ ცნობილ გამოსახულებას გიბსის თავისუფალი ენერჯისთვის:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

სადაც, n_i არის სისტემის i -ური კომპონენტის მოლების რიცხვი, μ_i - i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი.

თუ რეაქციაში მონაწილეობს შესაბამისი კონცენტრაციის სხვადასხვა ნივთიერება, ქიმიური პროცესის დროს ადგილი აქვს გიბსის ენერჯის ცვლილებას.

ქვემოთ ძირითადად განვიხილავთ პროცესებს მუდმივი წნევის პირობებში.

ენერჯის ცვლილების გათვლისას გამოიყენება სხვადასხვა თერმოდინამიკური ფუნქციის საცნობარო მნიშვნელობები. როგორც წესი, ეს მნიშვნელობები მიეკუთვნება სტანდარტულს (შესაბამისი მნიშვნელობები მოცემულია ზედა ინდექსით "0"). სტანდარტული თერმოდინამიკური სიდიდეები ერთმანეთთან დაკავშირებულია წონასწორობის მუდმივას საშუალებით შემდეგი თანაფარდობით:

$$dG^0 = dH^0 - TdS^0 ; \quad dH^0 = TdS^0 - R \ln K \quad (2)$$

სადაც H^0 არის ენთალპიის სტანდარტული მნიშვნელობა, R - აირის მუდმივა.

ზოგადად, dG^0 , dH^0 , dS^0 სიდიდეების ცვლილება არ უდრის შესაბამისი სიდიდეების ცვლილებას წონასწორობის მდგომარეობაში. თუ გავითვალისწინებთ, რომ წონასწორობის მდგომარეობაში $dG_{eq} = 0$. მაშინ

$$dS^0 = dS_{eq} + R \ln K. \quad (3)$$

ცნობილია, რომ dH_{eq} მნიშვნელობა დაბალი წნევისას მცირედ განსხვავდება შესაბამისი სტანდარტული მნიშვნელობისაგან. აღსანიშნავია, რომ იმ სისტემების გარდა, რომლებიც შედგება კონცენტრირებული ხსნარებისაგან და რომლებიც ხასიათდება მაღალი წნევით, რეაქციის ენთალპია პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ნივთიერებების კონცენტრაციაზე.

2.4. თერმოდინამიკური პარამეტრების ტემპერატურული დამოკიდებულება

ტემპერატურის გავლენა ქიმიურ წონასწორობაზე შეიძლება გავითვალისწინოთ, თუ განტოლებას (2) შემდეგი სახით წარმოვადგენთ:

$$\frac{G_T^0 - H_T^0}{T} = \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} + \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T} \quad (4)$$

სადაც, 298 არის ტემპერატურის მნიშვნელობა კელვინის სკალით. ეს მნიშვნელობა შეიძლება იქნას გამოყენებული, როგორც ბაზისი იმ რეაქციებისათვის, რომელთათვისაც ცნობილია რეაქციის ენთალპიისა და ენტროპიის მაღალტემპერატურული მნიშვნელობები.

ამ შემთხვევაში გათვლებისას ასევე შეიძლება გამოყენებული იქნას თანაფარდობები:

$$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T} \quad (5)$$

$$\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} - (S_T^0 - S_{298}^0) - S_{298}^0$$

$$\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = -S_{298}^0$$

საბაზისო ტემპერატურისას $T=298,15K$, უკანასკნელი თანაფარდობიდან ვღებულობთ:

$$d \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = -dS_{298}^0 \quad (6)$$

წონასწორობის მუდმივას გამოსათვლელად ტემპერატურის ცვლილებისას ბაზისური მნიშვნელობიდან (T_1) ტემპერატურამდე T , შეიძლება გამოყენებულ იქნას შემდეგი თანაფარდობა:

$$d \frac{G_T^0 - H_{T_1}^0}{T} + \frac{dH_{T_1}^0}{T} = -R \ln K_T \quad (7)$$

აღნიშნული ფორმულებით გათვლები შეიძლება განვახორციელოთ ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე, რომლებიც ძირითადად მიღებულია კალორიმეტრული გაზომვების საფუძველზე. თუმცა დამატებითი ინფორმაციის მიღება შესაძლებელია წონასწორობის დროს სისტემის კომპონენტების წონასწორული ან აქტივობით მონაცემების გამოყენებითაც, რაც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს წონასწორობის მუდმივა და გიბსის ენერჯის სტანდარტული ცვლილება.

2.5. დაჟანგულობის პოტენციალები

ქიმიური რეაქციისა და წონასწორობის თერმოდინამიკური პარამეტრები შეიძლება განისაზღვროს შესაბამისი გალვანური ელემენტების ემმ E გაზომვით. თუ ანოდსა და კათოდზე მუხტის გადატანის პროცესში მონაწილეობს ისეთი ნაწილაკი, რომელსაც აქვს მსგავსი მუხტი, მაშინ

$$dG^0 = -nFE \quad (8)$$

სადაც n არის იონის მუხტი, F - ფარადეის რიცხვი.

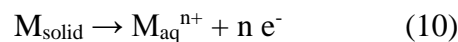
თუ სხვადასხვა ტემპერატურისას E -ს შევცვლით, მაშინ შესაძლებელია რეაქციის ენთალპიისა და ენტროპიის ცვლილების გათვლა.

სისტემაში ქიმიური წონასწორობისას, ე.მ.მ E^0 K-თან დაკავშირებულია შემდეგნაირად:

$$E^0 = (RT/nF) \ln K \quad (9)$$

თერმოდინამიკური პარამეტრების განსასაზღვრავად ამ მეთოდის გამოყენებით სტანდარტული მდგომარეობის არჩევანი თავისუფალია. ელექტროლიტის სტანდარტულ მდგომარეობას ისე არჩევენ, რომ ხსნარების აქტივობა კონცენტრაციის ტოლი (თანაბარი) იყოს. სე-ში ჯამური რეაქცია შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ნახევარუჯრედში ორი რეაქციის ჯამი. ამასთან, ერთ ნახევარუჯრედში რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს წყალბადის ელექტროდზე, ხოლო მეორეში - რომელიმე მეტალზე. ამგვარად, შესაძლებელია ჟანგვითი პოტენციალის პოვნა სტანდარტულ წყალბადის ელექტროდთან მიმართებაში. ნახევარუჯრედში მეტალის შეცვლით შეიძლება შევადგინოთ ფარდობითი ჟანგვითი პოტენციალების ცხრილი. ფორმულიდან (9) ჩანს, რომ რაც უფრო დადებითია რეაქციის პოტენციალი E ნახევარუჯრედში, თერმოდინამიკურად მით უფრო შესაძლებელია პროცესი. ნივთიერებები, რომელთაც წყალბადის პოტენციალზე უფრო დადებითი პოტენციალი აქვთ, აღმდგენლები არიან, ხოლო პირიქით - დამჟანგველები. ასეთი მიდგომით ჩვენ ვთვლით, რომ აქტიურობა ერთეულის ტოლია.

ფორმულიდან (2) და (9) ჩანს, რომ ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობაზე გავლენას ახდენს რეაქციის ენტროპია: თუ რა შედეგებამდე შეიძლება ამან მიგვიყვანოს, კარგად ჩანს ნახევარუჯრედის მაგალითზე მეტალი - იონი (ამავე მეტალის იონი წყლიან არეში). ემმ ამ შემთხვევისათვის იქნება რეაქციის თავისუფალი ენერჯის ცვლილების პროპორციული.

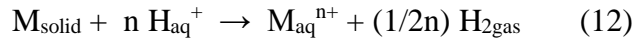


ბორნ-გაბერის თანახმად, ნახევარუჯრედში რეაქციისათვის შეიძლება სამი სტადია გამოვყოთ: 1. მეტალის სუბლიმაცია S ენერჯით; 2. აირად მდგომარეობაში მყოფი მეტალის ატომის იონიზაცია იონიზაციის ენერჯით I ; 3. ხსნარში მეტალის იონის სოლვატაცია Q ენერჯით. ამ შემთხვევაში dH ენთალპიისათვის ვღებულობთ:

$$dH = S + I + Q \quad (11)$$

ჩვენ არ განვიხილავთ იონური წყვილების წარმოქმნის პროცესებს (მეტალის იონი - ელექტროლიტის იონები), გამხსნელის მოლეკულასთან ასოციატების წარმოქმნას, იონების გარშემო იონური ატმოსფეროს რხევას და ა.შ. ამასთან, იდენტურ ხსნარებში ენტროპიული წილი სხვადასხვა მეტალის იონებისათვის დაახლოებით თანაბარი იქნება და შეიძლება განვიხილოთ E პოტენციალზე ბორნ-გაბერის ციკლის დარჩენილი ფაქტორების გავლენა.

პროცესისათვის წყალბადის ელექტროდისათვის გვაქვს:



ნახევარუჯრედის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალისათვის M/M_{aq}^{n+} ვლემბლობთ:

$$E_{M,n} = (1/n) [(0.5 n D_H + n I_H - n Q_H) - (I_M + S_M - Q_M)] \quad (13)$$

სადაც, D_H არის წყალბადის მოლეკულის დისოციაციის ენერგია, ინდექსები H და M აღნიშნავს შესაბამისი სიდიდეების კუთვნილებას წყალბადის ან მეტალის ატომთან ან იონთან. ბოლო ფორმულა შეიძლება გამოყენებულ იქნას მეტალის ჟანგვითი პოტენციალების გამოსათვლელად.

ელემენტის სტანდარტული პოტენციალის ცოდნა საშუალებას იძლევა გამოვთვალოთ წონასწორობის კონსტანტა მე-9 ფორმულით.

სოლვატაციის ენერგიის გამოსათვლელად დღემდე ხშირად იყენებენ ბორნის ფორმულას

$$Q = e^2/2r\varepsilon \quad (14)$$

სადაც ε არის ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევადობის სტატიკური მნიშვნელობა, r - ნაწილაკის რადიუსი.

აღსორბციის შემთხვევაში, მემბრანაში ან ცეოლითის არხებში იონის გასვლისას, გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის სტატიკური სიდიდე ხშირად კამათის საგანს წარმოადგენს, რადგან აღნიშნული სიდიდის მოცულობითი მნიშვნელობა აშკარად გადაჭარბებული იქნება. ამის შედეგად, სოლვატაციის ენერგიის გამოსათვლელად ამ ფორმულის გამოყენება არ იძლევა ადეკვატურ შესაბამისობას ექსპერიმენტულ მონაცემებთან, განსაკუთრებით მცირე ზომის ნაწილაკისათვის. მოდელი, რომელშიც მიღებულია ბოლო ფორმულა, გამოყენებულია მრავალატომიანი ნაწილაკის იწ-სპექტრზე გამხსნელის გავლენის გამოსათვლელად. სამწუხაროდ, არც ამ შემთხვევაში ემთხვევა ის ექსპერიმენტის მონაცემებს.

მოდელის ნაკლოვანება. ეს მოდელი არ ითვალისწინებს გარემოს სივრცული დისპერსიის ეფექტს, რადგან მიღებულია ვარაუდით, რომ არე (გამხსნელი) ატარებს ლოკალურ, იზოტროპულ, ერთგვაროვან ხასიათს. გარდა ამისა, მცირე ნაწილაკებისათვის პატარა ნაწილაკების რადიუსის ცნება უფრო დეტალურ განხილვას მოითხოვს. შეიძლება ითქვას, რომ ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევადობის სტატიკური მნიშვნელობა ყოველთვის არ აღწერს გარემოს დიელექტრიკულ თვისებებს, რომელშიც იმყოფება ნაწილაკი. უნდა აღინიშნოს, რომ თერმოდინამიკური პარამეტრების გაანგარიშებანი ეფუძნება არაპირდაპირ ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით სტატიკური

მეთოდების გამოყენებას (ატომთაშორისი მანძილი, ენერგეტიკული მახასიათებლები, ამა თუ იმ მოძრაობის რეჟიმი და ა.შ.).

სამწუხაროდ, თერმოდინამიკური განსაზღვრის თითქმის ყველა მეთოდს აქვს ხარვეზი, რომელთაც საკმაოდ მნიშვნელოვანი ცვლილებები შეაქვს თერმოდინამიკური პარამეტრების შესაძლო ზუსტი მნიშვნელობების მისაღებად.

პრობლემის სირთულის წარმოსაჩენად ქვემოთ მოცემულია თერმოდინამიკური განსაზღვრის მეთოდების მხოლოდ ზოგიერთი ნაკლოვანება:

1. კრისტალური ნივთიერებებისათვის თერმოდინამიკური პარამეტრების განსაზღვრისას, მათ კონკრეტულ სტრუქტურასთან დაკავშირებით აუცილებელია არა მხოლოდ ქიმიური სისუფთავე, არამედ ფაზური შემადგენლობაც.
2. თერმოდინამიკური თანაფარდობების უმეტესობა მიღებულია განზავებული ხსნარებისათვის. ამასთან იგულისხმება, რომ კონცენტრაცია საკმაოდ დაბალია იმისათვის, რომ უგულებელყოფილი იყოს გახსნილ ნივთიერებათა იონების ერთმანეთთან პირდაპირი ურთიერთქმედება. ხსნარებისათვის სტანდარტული მდგომარეობის განსაზღვრა გულისხმობს, რომ კონცენტრაცია საკმაოდ დაბალია, რომ ის აქტივობის ტოლი იყოს.
3. ძალიან დაბალი კონცენტრაციის უსასრულოდ განზავებული ხსნარებისათვის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის განსაზღვრისათვის ემდ მეთოდის გამოყენებისას წარმოიშობა გაზომილი სიდიდის E^0 ექსტრაპოლაციის აუცილებლობა.
4. სისტემის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი ამა თუ იმ პროცესის თერმოდინამიკური შესაძლებლობების ერთმნიშვნელოვანი ინტერპრეტაციის საშუალებას არ იძლევა, რადგან არსებობს ორ ფაქტორთან დაკავშირებული გაურკვევლობა. პირველი ფაქტორია ხსნარში იონების სოლვატაცია, ხოლო მეორე - ხსნარში წყალბადის მოლეკულის დისოციაცია, შესაძლო დისოციაციის ენერჯის ცვლილებით.

სწორედ ასეთი სერიოზული პრობლემების არსებობა ხშირად რეაქციის მექანიზმში მრავალი გაურკვევლობის მიზეზი ხდება.

ზემოაღნიშნული ნაკლოვანებების მიუხედავად, შესაძლებელია თერმოდინამიკური პარამეტრების ზღვრების ცვლილების განსაზღვრა. ამიტომ, დღეისათვის მნიშვნელოვანი და აუცილებელია, გათვალისწინებულ იქნას ცალკეული იონებისა და მოლეკულების თვისებებზე გამხსნელის გავლენა, რაც საბოლოო ჯამში თერმოდინამიკური პარამეტრების გათვლაზე აისახება.

2.6. პოლარულ არეში მრავალატომიანი პოლარიზებული დიპოლურ-აქტიური ნაწილაკების თავისუფალი ენერგიები

მოცემულია არაერთგვაროვან პოლარულ არეში გახსნისას მრავალატომიანი პოლარიზაციული დიპოლურ-აქტიური ნაწილაკების თავისუფალი ენერგიის ცვლილების მეთოდოლოგია. განხილულია ამ ნაწილაკების პოლარულ არესთან ურთიერთქმედების ორი მექანიზმი: სოლვატაციური და ფუნქციონალური, რაც გულისხმობს იონ-დიპოლურ და დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას. მიღებული ანალიტიკური გამოსახულებები საშუალებას იძლევა, ჩატარდეს რაოდენობრივი გათვლები გახსნილი ნაწილაკებისათვის ნებისმიერი სასრული რაოდენობის შიდამოლეკული რხევების, არის სივრცითი და სიხშირული დისპერსიული ეფექტის გათვალისწინებით.

პოლარულ არეში მრავალატომიანი დიპოლური აქტიური ნაწილაკების გახსნისას ხდება ნაწილაკების სიხშირული სპექტრის, თავისუფალი ენერგიის და სისტემის ენტროპიის ცვლილება.

სისტემის თავისუფალი ენერგიის სრული ცვლილება შემდეგ კომპონენტებს შეიცავს:

- ა) მუშაობა, რომელიც დაკავშირებულია არეში ღრუს ფორმირებასთან, სადაც მინარევის ნაწილაკები თავსდება;
- ბ) მინარევის, როგორც მთლიანის, თავისუფალი ენერგიის დაკავშირება ტრანსლაციურ და მბრუნავ მოძრაობასთან;
- გ) ელექტროსტატიკური ნაწილი, რაც დაკავშირებულია მინარევი ნაწილაკის არესთან ურთიერთქმედებაზე.

ქვემოთ გამოთვლილ იქნა ბოლო წევრი, რომელსაც ხშირ შემთხვევაში უდიდესი წვლილი შეაქვს სისტემის თავისუფალი ენერგიის ცვლილებაში.

2.7. სისტემის ჰამილტონიანი

მინარევისა და გარემოს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების არსებობა იწვევს არის პოლარიზაციას. თავის მხრივ, პოლარიზებული არე გავლენას ახდენს მინარევის ნაწილაკებზე და აპოლარიზებს მას. სისტემის ჰამილტონიანი შეიძლება წარმოდგენილ იქნას როგორც:

$$H = H_m + H_p - \int \langle \vec{P}(\vec{r}) \rangle_0 \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r} - \int \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r}, \quad (15)$$

სადაც H_m^s სისტემის ჰამილტონიანი, H_p - ნაწილაკის ჰამილტონიანი, $\langle P(r) \rangle_0$ - არის პოლარიზაციის საშუალო მნიშვნელობა, გამოწვეული ნაწილაკის ელექტრული ველით, ველის სიმძლავრით $E(r, Q_0)$, (Q_0 - მინარევის შიდამოლეკულური კოორდინატის ნაკრები). არაპოლარული გარემოს ჰამილტონიანიდან H_m^s პოლარიზაციული გარემოს ჰამილტონიანზე H_m გადასვლისას, დიელექტრიკული მიახლოებისას გვაქვს:

$$H = H_m + H_p - \frac{1}{2} \int \langle \bar{P}(\bar{r}) \rangle_0 \bar{E}(\bar{r}, Q_0) d\bar{r} - \int \delta \bar{P} \bar{E}(\bar{r}, Q_0) d\bar{r}, \quad (16)$$

ფუნქციონალურ-დისპაციური თეორემის თანახმად:

$$\langle P_i(\bar{r}, t) \rangle_0 = - \int d\bar{r}' \int dt' G_{P_i P_k}^R(\bar{r}, \bar{r}'; t - t') E_k(\bar{r}', t'), \quad (17)$$

სადაც G_{PP}^R არის გარემოს პოლარიზაციის ოპერატორის გრინის შენელებული ფუნქცია.

მინარევი ნაწილაკების ელექტრული ველის დამაბულობისათვის დიპოლურ დაახლოებაში შეგვიძლია გამოვიყენოთ გამოსახულება:

$$\varepsilon_\alpha(\bar{r}) = - \int d\bar{r}' G_{E_\alpha E_\beta}(\bar{r}, \bar{r}') \sum_{i=1}^N \mu_\beta^i(\bar{R}_i) \delta(\bar{r} - \bar{R}_i) + G_{E_\alpha \rho}(\bar{r}, R) \rho(\bar{R}). \quad (18)$$

სადაც, G_{EE} და G_{E_ρ} - გრინის ფუნქციაა ოპერატორის ელექტრული ველის დამაბულობისა და სკალარული პოტენციალი კონდენსირებულ არეში, ისინი შეიძლება გამოსახულ იქნეს გრინის ფუნქციით $G_{\rho\phi}$, რომელიც ადვილად შეიძლება ამოიხსნას ელექტროსტატიკური განტოლების ამოხსნით. μ^i - i -ური ნაწილაკის კავშირის დიპოლური მომენტი, R_i - i -ური დიპოლური ნაწილაკის რადიუს-ვექტორი, ρ , R - ნაწილაკის მუხტი და მუხტის ლოკალიზაციის წერტილის რადიუს-ვექტორი.

პოლარიზებადი ნაწილაკებისათვის μ^i მნიშვნელობა განსხვავდება შესაბამისი ვაკუუმური მნიშვნელობისაგან - μ^i_0 და შეიძლება განისაზღვროს:

$$\mu_\alpha^i = \mu_0^i + \sum_{j=1}^N \alpha_{\alpha\beta}^i \{ G_{E_\beta E_\gamma} \mu_\gamma^j + G_{E_\alpha \rho} \rho \} \quad (19)$$

სადაც, $\alpha_{\alpha\beta}^i$ არის i -ური ნაწილაკის კავშირის პოლარიზების ტენზორი. ცხადია, რომ თუ ცნობილია ტენზორის პოლარიზების ყველა კომპონენტი და დიპოლური მომენტის ვაკუუმური მნიშვნელობა, მაშინ შესაძლებელია კავშირის პოვნა.

გრინის ფუნქციის სახით შეიძლება გამოვიყენოთ შესაბამისი ამონახსენი მოდელური ფუნქციების ელექტროსტატიკური ამოცანებისათვის, რომლებიც საშუალებას იძლევა, მხედველობაში იქნას მიღებული გარემოს სივრცული დისპერსიის ეფექტი. შემდგომში, თუ μ_α^i ნაპოვნ მნიშვნელობას ჩავსვამთ მე-18 განტოლებაში, შესაბამისად

განვსაზღვრავთ სისტემის ელექტრული ველის დამაბულობას $\epsilon(r, R_i)$, ხოლო მე-17 განტოლებიდან ვპოულობთ გარემოს პოლარიზაციას $\langle P(\vec{r}) \rangle_0$.

თუ განტოლებას (17) ჩავსვამთ განტოლებაში (15), სისტემის ჰამილტონიანი შემდეგნაირად ჩაიწერება:

$$H = H_m + H_p + \frac{1}{2} \int \vec{E}(\vec{r}, Q) G_{PP}^R(\vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}, Q) d\vec{r} d\vec{r}' - \int \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q) d\vec{r}. \quad (20)$$

ამ ფორმულაში ჩვენ ვყოფთ ელექტრული ველის დამაბულობას რიგში Q^0 ხაზოვან წევრებამდე:

$$H = \delta \Omega_0 + H_p + H_m - \int d\vec{r} \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q). \quad (21)$$

სადაც H_p არის პოლარიზაციულ-სოლვატაციური ნაწილაკის ჰამილტონიანი:

$$H^p = H^{p0} + \sum_n d_n Q_n^0 + \sum_{nn'} h_{nn'} Q_n^0 Q_{n'}^0, \quad (22)$$

სადაც
$$h_{nn'} = \frac{1}{2} \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} G_{PP}^R \frac{\partial E^0}{\partial Q_m^0} \Big|_{Q_n^0=Q_{n0}^0}$$

$$d_n = \frac{1}{2} (E^0 G_{PP}^R \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} + \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} G_{PP}^R E^0) \Big|_{Q_n^0=Q_{n0}^0} \quad (23)$$

მე-16 განტოლებაში $\delta \Omega_0$ სოლვატირებული ნაწილაკის თავისუფალი ენერგიაა, რომელსაც შემდეგი სახე აქვს:

$$\delta \Omega_0 = \frac{1}{2} \int dt dt' \int d\vec{r} d\vec{r}' E_\alpha(\vec{r}, Q_0^0) G_{P_\alpha P_\beta}^R(\vec{r}, \vec{r}', t - t') E_\beta(\vec{r}, Q_0^0) \quad (24)$$

კოორდინატების გარკვეული გარდაქმნის საშუალებით (წანაცვლება და შემობრუნება) ჰამილტონიანი H_p სიხშირით ω_s და კოორდინატებით Q_s შეიძლება კვადრატულ ფორმამდე მივიყვანოთ.

$$H_p = \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \left[(Q_s - Q_{s0})^2 - \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} \right] + J, \quad (25)$$

სადაც $Q_{s0} - Q_s$ კოორდინატის წონასწორული მნიშვნელობაა, J – ნაწილაკის მინიმალური ენერგია.

ცხადია, რომ სოლვატირებულ-პოლარიზებული ნაწილაკის არეზე ზემოქმედებას

მიყვავართ არის დამატებით პოლარიზაციამდე. ამიტომ აუცილებელია, განტოლებებში (21) და (25) გამოვიყენოთ პოლარიზაციული ნაწილაკის თავისებურებები და $E(Q)$ -ს ნაცვლად შევიყვანოთ $E(Q_0)$.

ფორმულაში (21) ელექტრული ველის დამაბულობას E ვშლით რიგში $Q - Q_0$ წრფივ წევრამდე, შედეგად ვღებულობთ:

$$H = \delta\Omega_0 + H_m + H_p + H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)}, \quad (26)$$

სადაც

$$H_{int}^{(1)} = -\int \delta\vec{P}\vec{E}(\vec{r}, Q_0)d\vec{r}, \quad (27)$$

არის ფლუქტუაციური პოლარიზაციის ურთიერთქმედება მინარევის სტატიკურ ველთან,

$$H_{int}^{(2)} = -\sum_s \int d\vec{r} \delta\vec{P}(\vec{r}) \delta Q_s \vec{V}_s(\vec{r}); \quad \vec{V}_s(\vec{r}) = \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, Q)}{\partial Q_s} \Big|_{Q=Q_0} \quad (28)$$

გარემოს ფლუქტუაციური პოლარიზაციის ურთიერთქმედება მინარევის შიდამოლეკულურ რხევებთან.

თავისუფალი ენერჯის ელექტროსტატიკური ნაწილის ცვლილება, რომელიც დაკავშირებულია პოლარულ გარემოში მრავალატომიანი დიპოლურ-აქტიური მინარევების შეყვანასთან, შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად:

$$\delta\Omega = \delta\Omega_0 + \delta\Omega_1 + \delta\Omega_2 + \delta\Omega_3, \quad (29)$$

სადაც $\delta\Omega_1$ და $\delta\Omega_2$ სისტემის თავისუფალი ენერჯის ცვლილებაა, დაკავშირებული შესაბამისად $H_{int}^{(1)}$ და $H_{int}^{(2)}$ ურთიერთქმედებასთან, $\delta\Omega_3$ - მინარევი ნაწილაკის ცვლადი თავისუფალი ენერჯის ცვლილება.

2.8. გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები

გარემოს სივრცითი დისპერსიის გათვალისწინებით 22-ე განტოლება შეიძლება გადავწეროთ შემდეგნაირად:

$$\delta\Omega_0 = -\frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (30)$$

სადაც, $G_{\phi\phi}$ არის გარემოს სკალარული ოპერატორების პოტენციალის გრინის ფუნქცია, ρ – მინარევის მუხტის სიმკვრივე, რომელიც ქმნის ელექტრულ ველს დამაბულობით E_0 .

სისტემის თავისუფალი ენერჯის ცვლილებების გათვალისწინება შეიძლება გათვალისწინებულ იქნას გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები, თუ გრინის

ფუნქციის (გვ) ოპერატორების პოლარიზაციის ფლუქტუაციის, მუხტის სიმკვრივის, გარემოს სკალარული პოტენციალის ნაცვლად გამოყენებული იქნება რომელიმე მოდელური ფუნქცია. გრინის ფუნქციის განსაზღვრისათვის $G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}')$ შეიძლება გამოყენებული იქნას ელექტროსტატიკური ამოცანების გადაწყვეტის შედეგები: ელექტრონის მუხტის სიზუსტემდე გრინის ფუნქცია $G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}')$ თანხვდება ელექტროსტატიკური პოტენციალის სიდიდეს სისტემის \vec{r} წერტილში, თუ წერტილში \vec{r} მოვათავსებთ ერთეულ მუხტს. ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით მოსალოდნელია, რომ ქცევა $G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}')$ იყოს შემდეგი ტიპის:

$$G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}') = C(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (31)$$

ამ შემთხვევაში (გვ) $G_{\phi\phi}$ და $G_{\rho\phi}$ შემდეგი ტიპის იქნება:

$$G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}') = G_{\rho\phi}(\vec{r}, \vec{r}') = -f(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (32)$$

ფურიე-კომპონენტის ფუნქცია $f(\vec{r})$ შეიძლება დაუკავშირდეს დიელექტრიკული შეღწევადობის გრძივ კომპონენტს $\epsilon^l(k)$, სტანდარტული გარდაქმნებით მივიღებთ:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{k}) \quad (33)$$

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^l(k)} \right) \quad (34)$$

ამგვარად, ფურიე-კომპონენტებისათვის გვაქვს შეფარდება:

$$G_{\phi\phi}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^l(k)} \right) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (35)$$

ლოკალური ერთგვაროვანი გარემოსათვის წინა ფორმატიდან მივიღებთ:

$$G_{\phi\phi}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^l(k)} \right) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} = -\frac{C_0}{4\pi} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (36)$$

\vec{r} სივრცეში ბოლო ფორმულას შემდეგი სახე აქვს:

$$G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} C_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (37)$$

თუ მინარევის ნაწილაკი სფერულად სიმეტრიულია, აქვს z მუხტი და რადიუსი r_0 . მაშინ თავისუფალი ენერჯიის $\delta\Omega_1$ ცვლილებისათვის მივიღებთ:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{C_0 z^2}{2r_0} = -\frac{z^2}{2r_0} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (38)$$

სივრცითი დისპერსიის ეფექტების გათვალისწინებით შეიძლება „განვავრცოთ“ δ ფუნქცია ფორმულაში (47). ამისათვის შემოვიყვანოთ ფუნქცია:

$$G_{\phi\phi}^{(\lambda)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{C_0}{4\pi} \Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (39)$$

ფუნქციის სახით $\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ვირჩევთ ერთეულზე ნორმირებულ ექსპონენციალურ - კლებად ფუნქციას შემდეგი სახით:

$$\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{1}{8\pi\lambda^3} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{\lambda}} \quad (40)$$

თუ მინარევის ნაწილაკის მუხტის სიმკვრივისათვის ρ^{ex} გამოვიყენებთ კლასიკურ მიახლოებას და ჩავთვლით, რომ მუხტის ლოკალიზაციის წერტილი ემთხვევა კოორდინატთა სისტემის დასაწყისს, მაშინ

$$\rho^{\text{ex}}(\vec{r}) = z\delta(\vec{r}) \quad (41)$$

ამ შემთხვევაში $\delta\Omega_1$ გვაქვს:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{C_0 z^2}{16\pi\lambda} = -\frac{z^2}{16\pi\lambda} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (42)$$

ანალოგიურად შეიძლება გავითვალოთ სისტემის თავისუფალი ენერგიის ცვლილება, რომელშიც გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები შეიძლება უფრო რთული ეფექტებით აღიწეროს. მაგალითად, თუ ფუნქცია Δ_λ აღწერს ოსცილაციას კლებით.

$$\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{v(v^2 - 3\bar{\lambda}^2)}{8\pi} e^{-v|\vec{r}-\vec{r}'|} \cos(\bar{\lambda}|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (43)$$

მაშინ თავისუფალი ენერგიის ცვლილებისათვის $\delta\Omega_1$ მივიღებთ:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{C_0 z^2}{16\pi} \frac{v(v^2 - 3\bar{\lambda}^2)(v^2 - \bar{\lambda}^2)}{(v^2 + \bar{\lambda}^2)^2} \quad (44)$$

აქ პარამეტრი $\frac{1}{\lambda}$ ტოლი იქნება, მაგალითად, გამხსნელის მოლეკულის დიამეტრის.

თუ მუხტის სიმკვრივისათვის ρ^{ex} გამოვიყენებთ ქვანტურ მიახლოებას, მაშინ

$$\rho^{\text{ex}}(\vec{r}) = e|\Psi(\vec{r})|^2 \quad (45)$$

სადაც $\Psi(\vec{r})$ ტალღური ფუნქციაა.

ტალღურ ფუნქციად მივიღოთ ნორმირებული ფუნქცია:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{\alpha^{3/2}}{(8\pi)^{1/2}} e^{-\frac{\alpha r}{2}} \quad (46)$$

(გგ) გარემოს სკალარული პოტენციალის ოპერატორებისათვის მივიღოთ ქვემოთ მოცემული 52-ე განტოლების სახით. თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებას $\delta\Omega_1$ ექნება სახე:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{e^2 C_0}{32\pi^2} \int d\vec{r} d\vec{r}' d\vec{r}'' \Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) \frac{|\Psi(\vec{r})|^2 |\Psi(\vec{r}'')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}''|} \quad (47)$$

გამოვიყენებთ რა აქ ფუნქციის სახეს $\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ (ფორმულა 45) და ტალღურ ფუნქციას $\Psi(\vec{r})$ (ფორმულა 46) სახით, გვექნება:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{e^2 C_0 \alpha^6}{(8\pi)^4 \lambda^3} \int d\vec{r} d\vec{r}' d\vec{r}'' \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\lambda} - \alpha(\vec{r} + \vec{r}'')\right) \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} \quad (48)$$

მთელი რიგი გათვლებების გამოტოვებით, მოგვყავს შემდეგი სახით:

$$\delta\Omega_1 = \frac{e^2 C_0 \lambda^2}{8\pi(\alpha/2)^4} \left(32\alpha^7 - 4\alpha^9 \lambda^2 + \frac{4\alpha^6}{\lambda} - \frac{55\alpha^5}{\lambda^2} - \frac{21\alpha^4}{\lambda^3} + \frac{38\alpha^3}{\lambda^4} + \frac{26\alpha^2}{\lambda^5} - \frac{20\alpha}{\lambda^6} - \frac{12}{\lambda^7}\right) \quad (49)$$

თუ ფუნქციას $\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ გამოვიყენებთ ფუნქციის ფორმით (ფორმულა 38), მაშინ $\delta\Omega_1$ -თვის მივიღებთ:

$$\delta\Omega_1 = \frac{e^2 C_0 (\alpha/2)^4 v (v^2 - 3\bar{\lambda}^2)}{8\pi} \text{Re} \left\{ 32\alpha^7 \frac{1}{(v - i\bar{\lambda})} - 4\alpha^9 \frac{1}{(v - i\bar{\lambda})^3} + 4\alpha^6 - 55\alpha^5 (v - i\bar{\lambda}) - \right. \\ \left. 21\alpha^4 (v - i\bar{\lambda})^2 + 38\alpha^3 (v - i\bar{\lambda})^3 + 26\alpha^2 (v - i\bar{\lambda})^4 - 20\alpha (v - i\bar{\lambda})^5 - 12(v - i\bar{\lambda})^6 \right\} \quad (50)$$

გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტების აღწერისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას შემდეგი ფუნქცია:

$$\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{1}{\pi^{3/2} \lambda^3} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}{\lambda^2}\right) \quad (51)$$

თუ ამ დროს ტალღურ ფუნქციად $\Psi(\vec{r})$ ვღებულობთ (ფორმულა 51), მაშინ $\delta\Omega_1$ მივიღებთ:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{e^2 C_0 \alpha^3}{4} \int_0^\infty dr r e^{-\alpha r} \Phi\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (52)$$

სადაც $\Phi\left(\frac{r}{\lambda}\right)$ - შეცდომათა ინტეგრალია:

$$\Phi\left(\frac{r}{\lambda}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{r/\lambda} e^{-t^2} dt \quad (53)$$

რიცხობრივი გამოთვლებისათვის ფორმულით (52) მოხერხებულია შეცდომათა ინტეგრალის მიახლოებით გამოსახულება:

$$\Phi\left(\frac{r}{\lambda}\right) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-(r/\lambda)^2} [b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5] \quad (54)$$

$$\text{სადაც } t = \frac{1}{1 + P\sqrt{2} \frac{r}{\lambda}}, \quad P = 0.2316; \quad b_1 = 0.3194; \quad b_2 = -0.3566; \quad b_3 = 1.7815; \quad (55)$$

$$b_4 = -1, 8213; \quad b_5 = 1, 3303$$

ნაწილაკის მუხტის სიმკვრივისათვის ქვანტურ შემთხვევაში შეიძლება აგრეთვე გამოყენებულ იქნას შემდეგი ფუნქცია:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{e\alpha^3}{56\pi} \left(1 + \frac{\alpha r}{2}\right)^2 e^{-\alpha r} \quad (56)$$

თუ ამ დროს ფუნქციისათვის Δ_λ გამოვიყენებთ გამოსახულებას (51), მაშინ $\delta\Omega_1$ -თვის გვექნება:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{9e^2 C_0 \alpha}{56} + \frac{e^2 C_0 \alpha^3}{14\sqrt{2}\pi} \int_0^\infty d\vec{r} \left\{ r \left(1 + \frac{\alpha r}{2}\right)^2 [b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5] e^{-\left(\alpha r + \frac{r^2}{\lambda^2}\right)} \right\} \quad (57)$$

თუ გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები აღწერილია ფუნქციით (ფორმულა 61), ხოლო მუხტის სიმკვრივისათვის გამოვიყენებთ ფუნქციას:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{4e\beta^3}{4\sqrt{2}\pi} e^{-2\beta^2 r^2} \quad (58)$$

მაშინ თავისუფალი ენერგიის ცვლილება გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{2e^2 C_0 \beta}{\sqrt{2}\pi} + \frac{8e^2 C_0 \beta^3}{\pi} \int_0^\infty dr r e^{-\left(2\beta^2 + \frac{1}{\lambda^2}\right)r^2} [b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5] \quad (59)$$

გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტების აღწერის ფუნქციად Δ_λ შეიძლება შეირჩეს აგრეთვე საფეხურებრივი ფუნქცია:

$$\Delta_\lambda(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{3}{4\pi \lambda^3} \theta(|\vec{r} - \vec{r}'|) \theta(\lambda - |\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (60)$$

თუ ტალღურ ფუნქციად ამ დროს შერჩეულია ექსპონენციალური ფუნქცია (ფორმულა 55), მაშინ $\delta\Omega_1$ გვექნება:

$$\delta\Omega_1 = \frac{81 e^2 C_0}{14 \lambda^3 \alpha^2} - \frac{3 e^2 C_0}{4 \lambda} - \frac{3 e^2 C_0}{56 \lambda} e^{-\alpha\lambda} \left[4\lambda^2 \alpha^2 + 7\lambda\alpha + 40 + \frac{106}{\lambda\alpha} + \frac{106}{\lambda^2 \alpha^2} \right] \quad (61)$$

ხოლო მოდელისათვის, რომელშიც მუხტის სიმკვრივე აღწერილია ფუნქციით (46), გვექნება:

$$\delta A\Omega_1 = 3 \frac{e^2 C_0}{\lambda} \left[\frac{1}{(\alpha\lambda)^2} - \frac{1}{4} \right] + \frac{e^2 C_0 \alpha}{4} \left[2 - \frac{3}{\alpha\lambda} - \left(1 + \frac{1}{\alpha\lambda} \right) \right] e^{-\alpha\lambda} \quad (62)$$

თუ მუხტის სიდიდეს აქვს 53-ე გამოსახულება, მაშინ:

$$\delta\Omega_1 = -\frac{3 e^2 C_0}{4 \lambda} \left[1 - \frac{1}{(2\lambda\beta)^2} \right] - \frac{4e^2 C_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-2\beta^2 \lambda^2} \left\{ \frac{\beta}{2} + \frac{3 - 4\lambda^2 \beta^2 - 32\lambda^4 \beta^4}{32\lambda^3 \beta^2} (b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5) + \right. \\ \left. + \frac{12\lambda^2 \beta^2 - 1}{4\lambda^2 \beta} P(b_1 t^2 + 2b_2 t^3 + 3b_3 t^4 + 4b_4 t^5 + 5b_5 t^6) - \frac{P^2}{4\lambda} (2b_1 t^3 + 6b_2 t^4 + 12b_3 t^5 + 20b_4 t^6 + 30b_5 t^7) \right\} \quad (63)$$

ამგვარად, კონდენსირებულ გარემოში მრავალატომიანი პოლარიზებული არადიპოლური დამუხტული ნაწილაკის შეყვანისას სისტემის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებისათვის გათვლები შეიძლება ამა თუ იმ სიზუსტით ჩატარდეს სხვადასხვა ეფექტის გათვალისწინებისას: მინარევის ქვანტურობის ან კლასიკურობის - გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტების, რომელიც შეიძლება აღწერილ იქნას სხვადასხვა მოდელური ფუნქციის მთელი ნაკრებით.

კლასიკურ მიახლოებაში, მინარევის ნაწილაკის წონასწორული დიპოლური მომენტის მხედველობაში მიღებით, ერთგვაროვან იზოტროპულ გარემოში მოთავსებული ნაწილაკის მუხტის სიმკვრივისათვის გვექნება შემდეგი გამოსახულება:

$$\delta\Omega_1^d = -\int d\vec{r} d\vec{r}' (\vec{E}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}')) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \frac{C_0}{4\pi} \quad (64)$$

შესაბამისი ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$\delta\Omega_1^d = -\left[8\pi C_0 / (3r_0^3) \right] (\partial d / \partial Q)^2 \quad (65)$$

სადაც r_0 - ნაწილაკის რადიუსია.

ბუნებრივია, რომ თავისუფალი ენერჯის დამუხტული დიპოლური ნაწილაკის ჯამური ცვლილება დამუხტული მინარევისა (ფორმულა 38) და დიპოლური მინარევის (ფორმულა 60) ჯამური ცვლილების ტოლი იქნება:

$$\delta\Omega_1 + \delta\Omega_1^d = -\frac{8\pi C_0}{3r_0^3} \left(\frac{\partial d}{\partial Q} \right)^2 - \frac{z^2 C_0}{8\pi r_0} \quad (66)$$

რაც შეეხება დიპოლური ნაწილაკებისათვის გარემოს სივრცული დისპერსიის ეფექტების გათვალისწინებას, უფრო მოხერხებულია სისტემის თავისუფალი ენერჯის წარმოდგენა ერთ-ერთ შემდეგ ფორმულაში:

$$\delta\Omega_1 = \int d\vec{r}d\vec{r}' \nabla_{\vec{r}\alpha} \nabla_{\vec{r}'\beta} G_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}') P_\alpha^{\text{ex}}(\vec{r}) P_\beta^{\text{ex}}(\vec{r}') = \int G_{E_\alpha E_\beta}(\vec{r}, \vec{r}') P_\alpha^{\text{ex}}(\vec{r}) P_\beta^{\text{ex}}(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (67)$$

სადაც (გგ) $G_{\phi\phi}$ და G_{EE} სხვადასხვა მოდელური ფუნქციებია.

ნაწილაკის ρ^{ex} პოლარიზაციისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას წერტილოვანი მიახლოება:

$$\vec{\rho}^{\text{ex}}(\vec{r}) = \vec{d}\delta(\vec{r}) \quad (68)$$

ქვანტურ მიახლოებაში, მუხტის სიმკვრივის გამოთვლისათვის დამუხტული დიპოლური ნაწილაკისათვის უფრო მიღებულია $\delta\Omega_1$ - სწორად გამოყენებულ იქნას შერჩეული ტალღური ფუნქციები Ψ_d და სხვადასხვა ტიპის ფუნქციისათვის Δ_λ ჩატარდეს ფორმაციის (47) ინტეგრირება.

2.9. სისტემის ენტროპია

ყველა იმ მოდელისათვის, რომლისთვისაც შესაძლებელი გახდა სისტემის თავისუფალი ენერჯის ცვლილების ანალიზური გამოსახულების მიღება, შესაძლებელია ასევე სისტემის ენტროპიის ცვლილების განსაზღვრა. ამ დროს საყურადღებოა, რომ მიღებულ გამოსახულებაში $\delta\Omega$ -თვის ტემპერატურული დამოკიდებულება შეიძლება იყოს როგორც მნიშვნელოვანი, ასევე უმნიშვნელო. ასე, მაგალითად, არამკაფიო ტემპერატურული დამოკიდებულება შეიძლება იყოს C_0 კოეფიციენტის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან. გარდა ამისა, გარემოს პოლარიზაციის ფლუქტუაციის კორელაციის დამახასიათებელი სიგრძეები შეიძლება დამოკიდებული იყოს ტემპერატურისაგან.

თუ მხედველობაში არ მივიღებთ ტემპერატურის დამოკიდებულებას გარემოს

პოლარიზაციის ფლუქტუაციის სიგრძის ტემპერატურისაგან, მაშინ სისტემის ენტროპიის ცვლილება, დამოკიდებული გარემოს პოლარიზაციის ფლუქტუაციის ურთიერთქმედებაზე მინარევის სტატისტიკურ ველთან $H_{int}^{(1)}$, ყველა ქვემოთ მოყვანილი მოდელისათვის შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სახით:

$$\delta S_1 = \frac{\delta \Omega_1}{C_0} \frac{\partial C_0}{\partial T} \quad (69)$$

მინარევის შიდამოლეკულურ რხევებზე $H_{int}^{(2)}$ გარემოს პოლარიზაციის ფლუქტუაციის ზემოქმედებით, აგრეთვე გარემოს და მინარევის პოლარიზებულობით $\delta \Omega_0 + \delta F^m$ გამოწვეული სისტემის ენტროპიის ცვლილება შეიძლება გათვლილი იქნას (გფ) კონკრეტული მოდელისათვის გარემოს პოლარიზაციის ფუნქციის ოპერატორებისათვის. პოლარული მიახლოებისას (გფ) $G_{\delta p \delta p}$ მივიღებთ ენტროპიის სისტემის ცვლილებისათვის δS_2 :

$$\begin{aligned} \delta S_2 = & \frac{k}{2} \ln \left(1 - \frac{U(0)}{\omega_s} \right) - \frac{kT}{2} \frac{1}{\omega_s - U(0)} \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial T} \frac{U_i}{\omega_i} + k \ln \prod_{j=1}^{m+2} \Gamma \left(1 - \frac{\bar{\omega}_j}{2\pi kT} \right) - \prod_{j=1}^m \Gamma \left(1 - \frac{\omega_j}{2\pi kT} \right) - \\ & \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^{m+2} \left(\frac{\partial \bar{\omega}_j}{\partial T} - \frac{\bar{\omega}_j}{T} \right) \Psi \left(1 - \frac{\bar{\omega}_j}{2\pi kT} \right) + \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T} - \frac{\omega_j}{T} \right) \Psi \left(1 - \frac{\omega_j}{2\pi kT} \right) + k \left(\ln \frac{kT}{\omega_s} - 1 \right) + \\ & k \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\omega_s}{2kT} \right) - \frac{\omega_s}{2T} \operatorname{cth} \frac{\omega_s}{2kT} + \frac{\partial J_0}{\partial T} \end{aligned} \quad (70)$$

აღნიშნულ ფორმულაში შემავალი წარმოებულების $\frac{\partial \bar{\omega}_j}{\partial T}$ ანალიზური გამოთვლა ყოველთვის არ ხერხდება. ამ შემთხვევაში $\frac{\partial \bar{\omega}_j}{\partial T}$ უნდა გამოითვალოს რიცხობრივად, ისევე როგორც სიხშირეები $\bar{\omega}_j$.

მრავალატომიანი დიპოლარული პოლარიზებული ნაწილაკების თავისუფალი ენერჯიის გათვლისას შეიძლება მიმდევრობით განხილული იყოს ორი მექანიზმი, რომელსაც მივყავართ პოლარულ გარემოსთან თავისუფალი ენერჯიის ურთიერთქმედების ცვლილებამდე (სოლვატაციური და ფლუქტუაციური მექანიზმები).

დამუხტული ნაწილაკებისათვის ძირითადი გავლენა თავისუფალი ენერჯიის სრული ცვლილებისათვის აქვს სოლვატაციურ მექანიზმს. შესაბამისად, მარტივი დამუხტული ნაწილაკებისათვის ერთგვაროვან იზოტროპულ პოლარულ გარემოში, სივრცული დისპერსიის გარეშე მიიღება ბორნის სოლვატაციის თავისუფალი ენერჯია. დაუმუხტავი ნაწილაკებისათვის, წონასწორული დიპოლური მომენტი სოლვატაციურ მექანიზმს დიდი წვლილი შეაქვს სისტემის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებაში. ეს წვლილი სფერული ნაწილაკებისათვის პირდაპირპროპორციულია ნაწილაკის

კვადრატული დიპოლური მომენტის და უკუპროპორციულია ნაწილაკის მოცულობის.

სოლვატაციური მექანიზმის ჩარჩოებში შეიძლება მხედველობაში იქნას მიღებული გარემოს არაიზოტროპულობის და არალოკალურობის ეფექტები, აგრეთვე გარემოს სივრცითი დისპერსიის ეფექტები.

სისტემის თავისუფალი ენერჯის ცვლილების ფლუქტუაციური მექანიზმი, ჩვეულებრივ, ნაკლებ გავლენას ახდენს სისტემის თავისუფალი ენერჯის მთლიან ცვლილებაზე, მაგრამ ის მაინც გასათვალისწინებელია სისტემებისათვის, რომლებშიც სოლვატაციური მექანიზმი დიდი არაა, აგრეთვე იმ სისტემებისათვის, რომლებშიც მინარევის ნაწილაკის რხევის სიხშირე პოლარულ გარემოში მისი მოთავსებისას ძალიან იცვლება.

წარმოდგენილ ძირითად თერმოდინამიკურ ფარდობებზე დაყრდნობით შეიძლება ჩატარებულ იქნას ცეოლითის ზედაპირზე ადსორბციის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი.

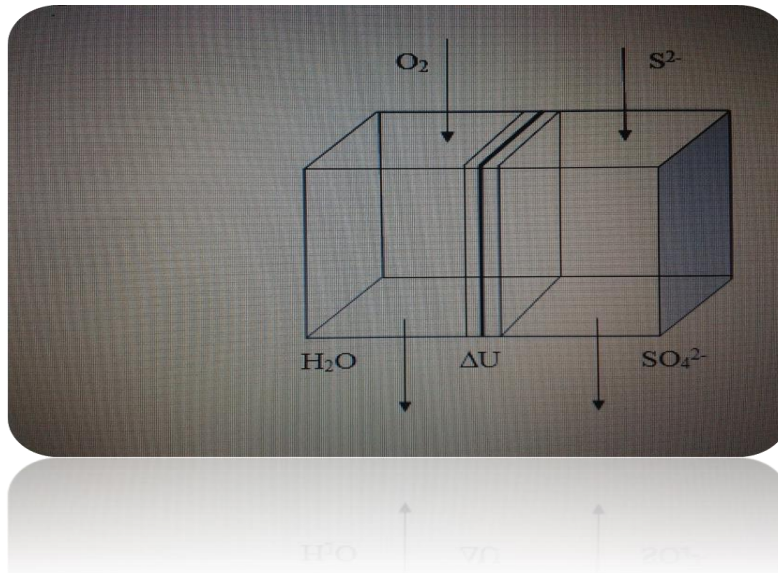
ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითები ფართო გამოყენებას პოულობენ გაზგამყოფ მოწყობილობებში, გაზის გენერატორებში, გამწმენდ დაანადგარებში იონისტორების, სუპერკონდენსატორების, აკუმულატორების შესაქმნელად. მათი ფართო გამოყენება დაკავშირებულია ცეოლითების სპეციფიკურ სტრუქტურასთან - ნანოზომის ფორები და მათი ფორმა უზრუნველყოფს მათ უნიკალურ სორბციულ თვისებებს. ამასთანავე, ცეოლითების ზედაპირი ძალიან აქტიურია და ბევრი პროცესისათვის ბრწყინვალე კატალიზატორს წარმოადგენს. ნანოზომის მასალის ზედაპირის ზომა, ფორმა და თვისება შეიძლება ადაპტირდეს და ოპტიმიზირდეს სპეციალური გამოყენებისათვის. ბუნებრივი და ხელოვნური ცეოლითების ფორებში სხვადასხვა იონის მოთავსებით მიიღება უნიკალური თვისებების მქონე მოდიფიცირებული მასალები.

აღნიშნულია პრობლემები, რომლებიც თერმოდინამიკური გათვლებისას გარკვეულ სიძნელეებს წარმოქმნიან. ნაწილობრივ აღნიშნულია, რომ რთულ სისტემებში ჟანგვითი პოტენციალების განსაზღვრისათვის და ექსპერიმენტული მონაცემების ინტერპრეტირებისათვის აუცილებელია ელექტროქიმიური გაზომვების დიდი სიზუსტე. პირველ რიგში, ყურადღება უნდა მიექცეს გამხსნელის მოლეკულებით იონების სოლვატაციის ეფექტს. ამ საკითხის უფრო დეტალური ანალიზისათვის მოყვანილია არარეგულარული კონდენსირებული სისტემების მრავალატომიან დიპოლურ-პოლარიზებული მინარევის ნაწილაკებთან თავისუფალი ენერჯის ქვანტურ-მექანიკური გათვლები. სივრცითი და სიხშირული დისპერსიის ეფექტების აღსაწერად, სოლვატაციის ენერჯის, შიდამოლეკულური რხევების სიხშირეების და ხსნარში გახსნილი ნაწილაკის ენტროპიის გათვლისას წარმოდგენილია სხვადასხვა მოდელი.

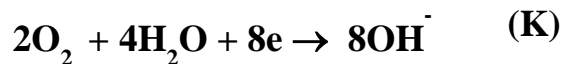
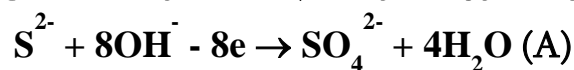
მიღებული შედეგები ხელს შეუწყობს ცეოლითის ზედაპირზე ადსორბციის პროცესის კინეტიკის და ნაწილაკის გადატანის პროცესის კვლევას მემბრანებში და კომპოზიციური მასალების არხებში.

2.10. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა მრავალკომპონენტური მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორის გამოყენებით

ექსპერიმენტები ჩატარებულ იქნა საწვავი ელემენტის მოდელში, რომელშიც გამოყენებული იყო Ralex –AM-PP ტიპის ანიონური მემბრანა (ზომებით 16სმx17სმ), ელექტროდ-კატალიზატორებად – მრავალკომპონენტური მეტალის ბადეები (ფართობით 272 სმ²). ფონის ხსნარი - NaCl (27 გ/ლ) + Na₂SO₄ (4 გ/ლ), H₂S-ის ნაცვლად Na₂S - გადათვლილი გოგირდწყალბადზე (C_{H2S} = 50, 95, 120, 160, 220 მგ/ლ). წინალობა გარე წრედში იცვლებოდა 1000 ომიდან 0-მდე, ხსნარი მიეწოდებოდა 300 მლ/სთ, ან 500 მლ/სთ სიჩქარით, ჰაერი - 150 ლ/სთ. ცდის პროცესში გაზომილ იქნა ყველა ელექტრული მახასიათებელი: დენის ძალა (I, მა) და ძაბვა (U, მვ), დენის სიმკვრივე (i, მა/სმ²) და სიმძლავრე (P, მვტ) (იხ. ცხრილები: 2-2¹, 3-3¹, 4-4¹, 5-5¹, 6-6¹). შესაბამისად, აგებული იქნა წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკები (იხ. ნახ. 6,7,8,9,10). მოცემული პროცესისას ანოდზე ხდება სულფიდ იონის დაჟანგვა სულფატ იონამდე (იხ. სურ. 9) და რაც მთავარია მიიღება ელექტრული დენი. წარმოდგენილი პროცესი დაბალტემპერატურულია, არ გამოიყენება ძვირადღირებული და რთულად დასამზადებელი კატალიზატორები.



სურათი 9. სე-ში მიმდინარე პროცესის სქემა



საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს
 ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) = 50$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) = 272$ სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	72	0.09	6.48	3.3
800	70	0.08	5.6	2.94
500	69	0.073	5.04	2.58
300	68	0.09	6.12	3.31
100	61	0.12	7.32	4.41
50	50	0.15	7.5	5.51
30	28	0.22	6.16	8.09
10	18.5	0.25	4.625	9.19
5	14	0.26	3.64	9.56
3	10	0.27	2.7	9.93
0.5	8	0.28	2.24	10.29
0	7	0.28	1.96	10.29

საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს
ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) – 50 მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	78	0.085	6.63	3.13
800	74	0.11	8.14	4.04
500	68	0.135	9.18	4.96
300	55	0.18	9.9	6.62
100	32	0.278	8.9	10.22
50	21	0.28	8.32	10.29
30	19	0.30	5.88	11.03
10	17.5	0.31	5.425	11.4
5	11	0.33	3.63	12.13
3	10	0.33	3.3	12.13
0.5	9	0.34	3.06	12.5
0	8	0.34	2.72	12.5

საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს
 ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), C(H₂S) –95 მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	90	0.07	6.3	2.57
800	87	0.08	6.96	2.94
500	77	0.13	10.0	4.78
300	60	0.18	10.8	6.61
100	38	0.26	9.88	9.56
50	26	0.29	7.54	10.66
30	20	0.31	6.20	11.39
10	13	0.33	4.29	12.13
5	12	0.34	4.08	12.50
3	11	0.36	3.96	13.23
0.5	10	0.36	3.60	13.23
0	9.8	0.36	3.53	13.23

საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს
ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –95 მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	90	0.09	8.1	3.31
800	87	0.11	9.57	4.01
500	77	0.15	11.55	5.51
300	60	0.20	12.00	7.5
100	38	0.31	11.78	11.4
50	26	0.35	9.10	12.8
30	20	0.37	7.4	13.6
10	13	0.39	5.07	14.3
5	12	0.40	4.8	14.7
3	11	0.40	4.4	14.7
0.5	10	0.40	4.0	14.7
0	9.8	0.40	3.92	14.7

ცხრილი 4

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს
 ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), C(H₂S) –120მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	106	0.11	11.66	4.04
800	102	0.13	13.26	4.78
500	89	0.17	15.13	6.25
300	73	0.23	16.79	8.46
100	42	0.34	14.28	12.5
50	29	0.38	11.02	13.97
30	22	0.4	8.8	14.71
10	14	0.42	5.88	15.44
5	12	0.42	5.04	15.44
3	11	0.42	4.62	15.44
0.5	11	0.42	4.62	15.44
0	10	0.42	4.2	15.44

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –120მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	97	0.1	9.7	3.68
800	91	0.11	10.01	4.04
500	80	0.16	12.8	5.88
300	65	0.2	13.0	7.35
100	37	0.3	11.1	11.03
50	25	0.33	8.25	12.13
30	18	0.35	6.3	12.87
10	12	0.36	4.32	13.24
5	11	0.37	4.07	13.60
3	10	0.37	3.7	13.60
0.5	9	0.38	3.42	13.97
0	9	0.38	3.42	13.97

საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტიანი მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) - 160$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) - 272$ სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	111	0.1	11.1	3.68
800	108	0.13	14.04	4.78
500	92	0.18	16.30	6.62
300	60	0.29	17.3	10.66
100	46	0.37	17.02	13.6
50	32	0.42	13.44	15.44
30	25	0.45	11.25	16.54
10	17	0.48	8.16	17.65
5	14	0.48	6.72	17.65
3	13	0.48	6.24	17.65
0.5	12	0.48	5.76	17.65
0	9.8	0.48	4.7	17.65

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –160მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 272 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	107	0.1	10.7	3.68
800	104	0.11	11.0	4.04
500	89	0.16	14.24	5.88
300	75	0.23	17.5	8.46
100	46	0.39	18	14.34
50	31	0.41	12.71	15.07
30	24	0.43	10.32	15.81
10	16	0.46	7.36	16.91
5	13	0.46	5.98	16.91
3	12	0.46	5.52	16.91
0.5	11	0.46	5.06	16.91
0	11	0.46	5.06	16.91

ცხრილი 6

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

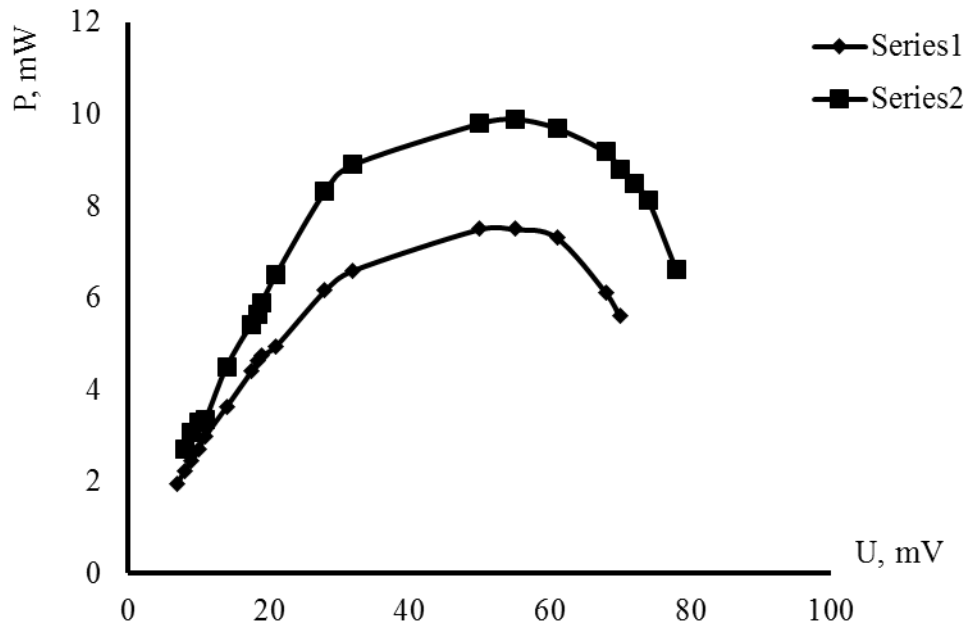
ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) - 220$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) - 272$ სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	138	0.1	13.8	3.68
800	130	0.15	19.5	5.51
500	119	0.21	24.99	7.72
300	113	0.28	31.64	10.29
100	70	0.40	28	14.71
50	38	0.50	19	18.38
30	29	0.53	15.37	19.49
10	19	0.56	10.64	20.59
5	17	0.56	9.52	20.59
3	15	0.56	8.4	20.59
0.5	14	0.56	7.84	20.59
0	13	0.56	7.28	20.59

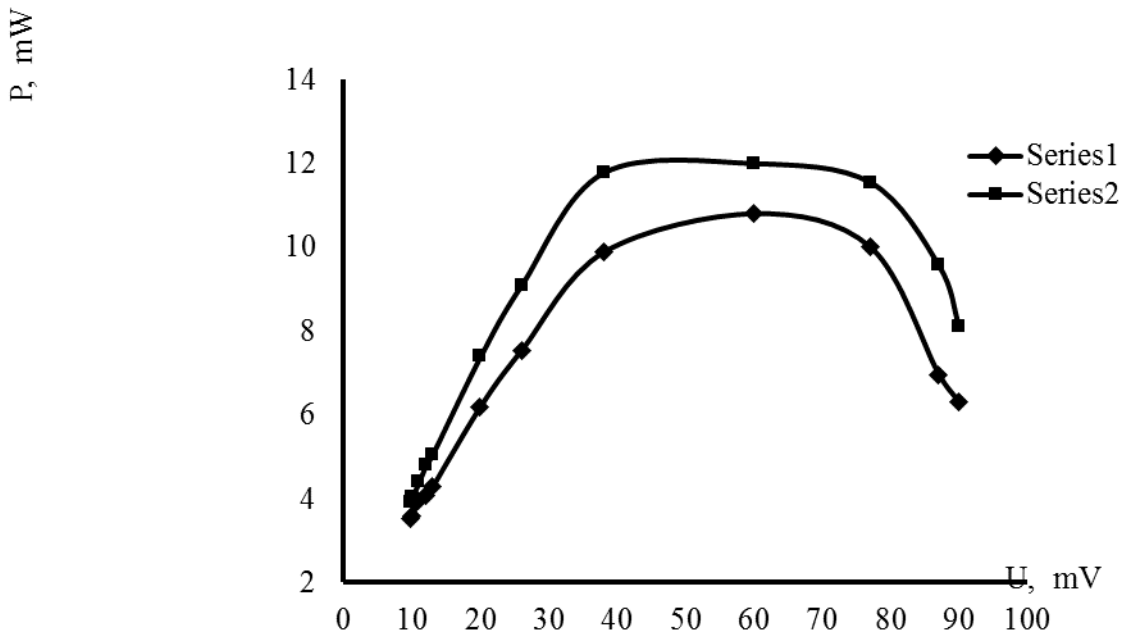
საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდ-კატალიზატორი - მრავალკომპონენტური მეტალის ბადე
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), $C(H_2S) - 220$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) - 272$ სმ²

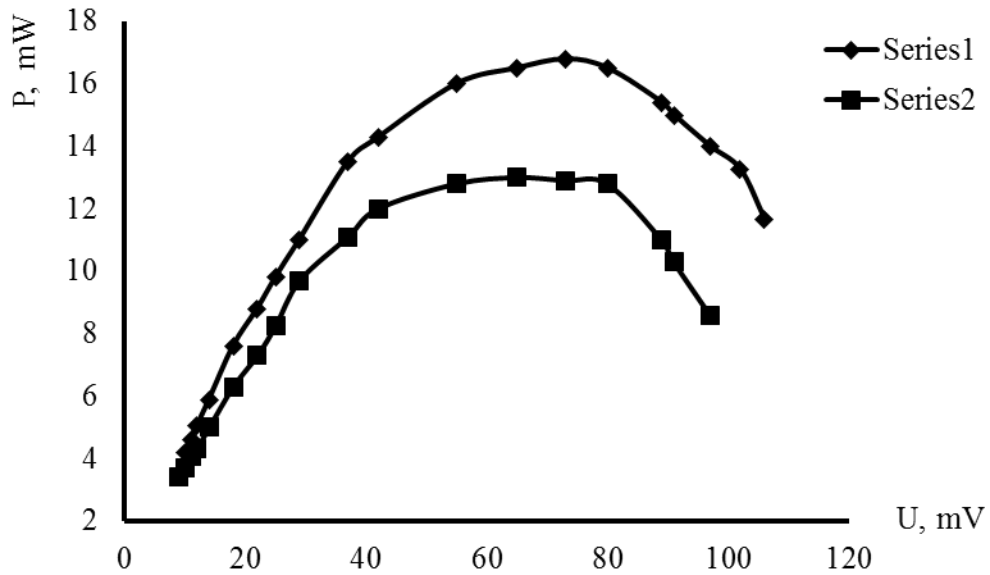
R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	120	0.12	14.4	4.41
800	118	0.14	16.52	5.15
500	117	0.20	23.4	7.35
300	90	0.27	24.3	9.93
100	52	0.42	21.84	15.44
50	35	0.46	16.1	16.91
30	27	0.49	13.23	18.01
10	18	0.52	9.36	19.12
5	15	0.52	7.8	19.12
3	14	0.52	7.56	19.12
0.5	13	0.52	6.72	19.12
0	13	0.52	6.72	19.12



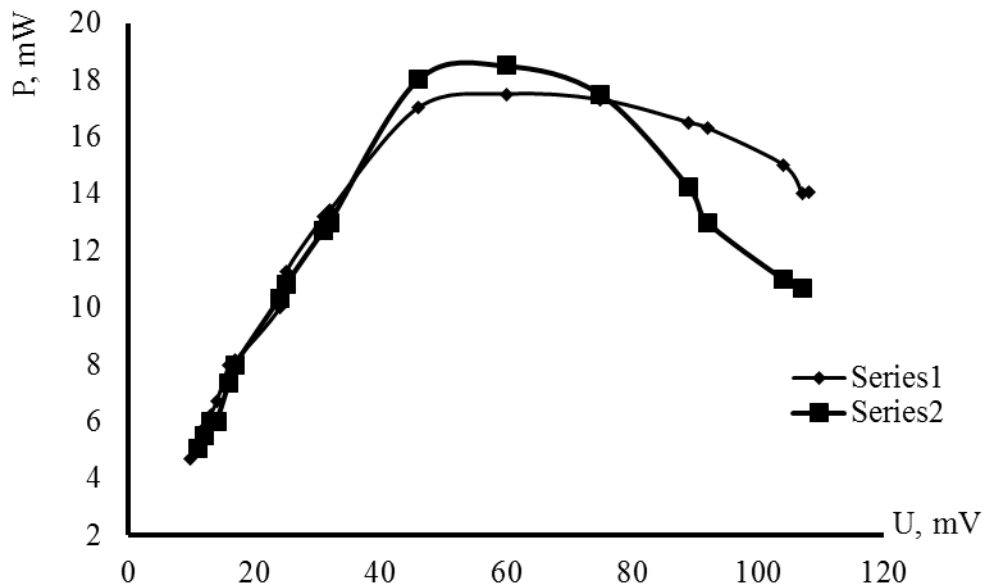
ნახაზი 6. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – ლითონის მრავლკომპონენტიანი ელექტროდ-კატალიზატორი
 $C(H_2S) - 50$ მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



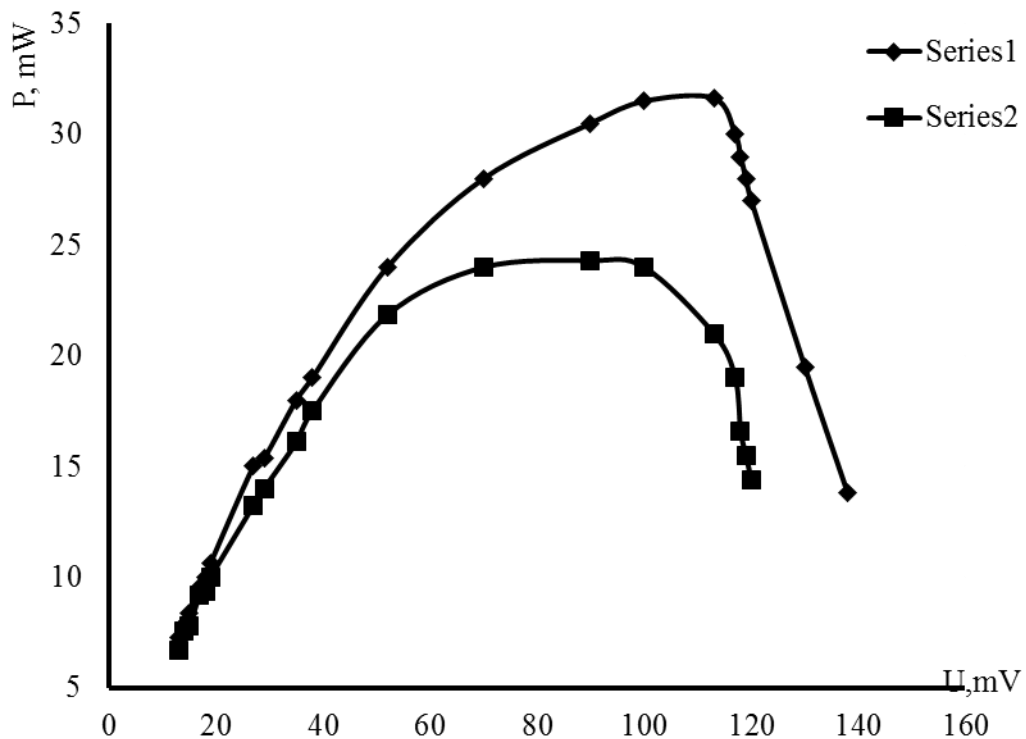
ნახაზი 7. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – ლითონის მრავლკომპონენტიანი ელექტროდ-კატალიზატორი
 $C(H_2S) - 95$ მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 8. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – ლითონის მრავალკომპონენტიანი ელექტროდ-კატალიზატორი
 $C(H_2S) - 120$ მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 9. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – ლითონის მრავალკომპონენტიანი ელექტროდ-კატალიზატორი
 $C(H_2S) - 160$ მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 10. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება

ელექტროდი – ლითონის მრავალკომპონენტური ელექტროდ-კატალიზატორი
 $C(H_2S) - 220$ მგ/ლ

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ

როგორც ნახაზებიდან ჩანს, ხსნარის ნაკადის გაზრდა (300 მლ/სთ-დან 500 მლ/სთ-მდე) დენის სიმძლავრეს 15-20 %-ით ზრდის, ხოლო H_2S -ის კონცენტრაციის გაზრდით სიმძლავრე იზრდება (მოცემული სერიის შემთხვევაში კონცენტრაციის 50-დან 220 მგ/ლ-მდე გაზრდისას - 35-38 %-ით).

მრავალკომპონენტური მეტალის ბადეების გამოყენებისას მემბრანის მუშაობის ხანგრძლივობამ შეადგინა 320 სთ, რის შემდეგ იონების გამტარიანობა შემცირდა და საჭირო გახდა მემბრანის გამოცვლა. მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორები როგორც ვიზუალურად, ისე შემადგენლობით უცვლელია.

2.11. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა მინა-გრაფიტის ელექტროდების გამოყენებით

ექსპერიმენტები ტარდებოდა ჩვენს მიერ დამზადებულ საწვავ ელემენტში (მოდელი), რომელშიც გამოყენებული იყო Ralex-AM-PP -ტიპის ანიონური მემბრანა (ზომებით 16სმx17სმ). ელექტროდ-კატალიზატორებად - მინა-გრაფიტის ელექტროდები (დისკები ფართობით 95 სმ²). ფონის ხსნარი - NaCl (27 გ/ლ) + Na₂SO₄ (4 გ/ლ), H₂S-ის ნაცვლად Na₂S - გადათვლილი გოგირდწყალბადაზე (C_{H2S} = 50. 150. 220 მგ/ლ). წინაღობა გარე წრედში იცვლებოდა 1000 ომიდან 0-მდე, ხსნარი მიწოდებოდა 300 მლ/სთ ან 500 მლ/სთ სიჩქარით, ჰაერი - 150 ლ/სთ სიჩქარით. ცდის პროცესში გაზომილ იქნა ყველა ელექტრული მახასიათებელი: დენის ძალა (I, მა) და ძაბვა (U, მვ), დენის სიმკვრივე (i, მა/სმ²) და სიმძლავრე (P, მვტ) (იხ. ცხრილები: 7-7¹, 8-8¹, 9-9¹). შესაბამისად აგებულ იქნა წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკები (იხ. ნახ. 11,12,13).

H₂S-ის დაბალი კონცენტრაციისას (50 მგ/ლ) ხსნარის მიწოდების სიჩქარის გაზრდა (300 მლ/სთ-დან 500 მლ/სთ-მდე) პრაქტიკულად არ ცვლის სიმძლავრეს (იხ. ნახ. 11), ხოლო მაღალ კონცენტრაციებზე (150 მგ/ლ და 220 მგ/ლ) - 50-80 %-ით ზრდის (იხ. ნახ. 12 და 13).

თუ შევადარებთ მრავალკომპონენტური მეტალის ბადეების გამოყენებით ჩატარებული ექსპერიმენტების მონაცემებს, ამ შემთხვევაში აგრეგატის მიერ გამომუშავებული სიმძლავრეები გაცილებით დაბალია (თითქმის 100-ჯერ). თუმცა H₂S-ის კონცენტრაციის გაზრდა მინა-გრაფიტის ელექტროდების შემთხვევაში იწვევს აგრეგატის სიმძლავრის გაზრდას (იხ. ნახ. 14 და 14¹).

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), C(H₂S) –50მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 95 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	7	0.0075	0.060	7.9
800	6.8	0.01	0.070	10.5
500	6	0.0103	0.085	10.8
300	5	0.020	0.1	21.5
100	5	0.022	0.11	23.2
50	2	0.022	0.044	23.2
30	1	0.022	0.022	23.2
10	1	0.023	0.023	24.2
5	0.9	0.023	0.0207	24.2
0.5	0.8	0.024	0.0192	25.2
0	0.6	0.024	0.0144	5.2

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –50მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 95 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	7	0.01	0.07	10.5
800	6	0.015	0.09	15.7
500	5	0.02	0.1	21.0
300	4	0.02	0.08	21.5
100	3	0.02	0.06	21.5
50	2	0.022	0.044	23.1
30	1.5	0.022	0.033	23.1
10	1	0.022	0.022	23.1
5	0.9	0.0242	0.0218	25.5
3	0.8	0.024	0.0216	25.3
0	0.8	0.027	0.0216	28.4

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), C(H₂S) –150მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 95 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	11	0.02	0.220	21.0
800	11	0.02	0.220	21.0
500	9	0.025	0.23	26.9
300	8	0.028	0.224	29.5
100	7	0.031	0.215	32.6
50	6	0.032	0.195	33.6
30	5.8	0.034	0.195	35.7
10	5.6	0.034	0.193	35.7
5	5	0.035	0.175	36.8
3	4	0.04	0.16	42.1
0	3	0.042	0.125	44.2

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –150მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 95 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	17.5	0.02	0.35	21.0
800	17	0.025	0.42	26.3
500	16	0.03	0.48	31.6
300	13	0.04	0.52	42.1
100	7	0.06	0.45	63.1
50	6	0.07	0.42	73.6
30	5	0.07	0.35	73.6
10	4	0.075	0.3	78.9
5	3	0.08	0.24	84.2
3	2	0.08	0.16	84.2
0	1.5	0.08	0.12	84.2

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) - 220\text{მგ/ლ}$, $S(\text{ელექტროდი}) - 95\text{ სმ}^2$

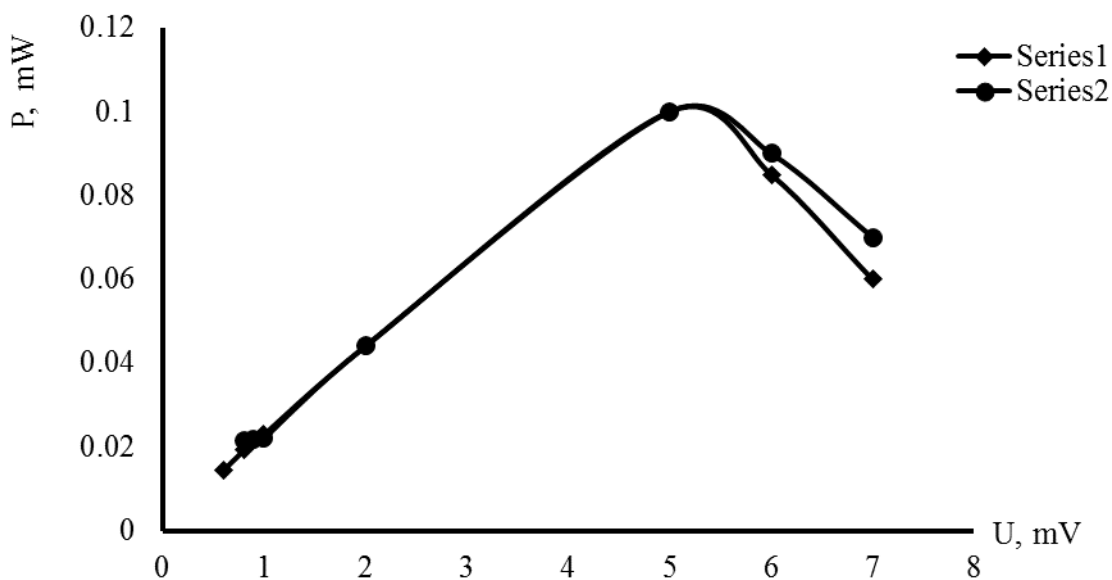
R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	23	0.02	0.46	21.05
800	22	0.02	0.44	21.05
500	18	0.03	0.54	30.61
300	13	0.04	0.52	42.10
100	7	0.05	0.35	52.63
50	4	0.055	0.22	57.89
30	3	0.056	0.168	58.95
10	2	0.058	0.116	61.05
5	1.5	0.06	0.09	63.16
3	1.5	0.06	0.09	63.16
0.5	1.5	0.065	0.1	68.42
0	1.5	0.07	0.1	73.68

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - მინა-გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –220მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 95 სმ²

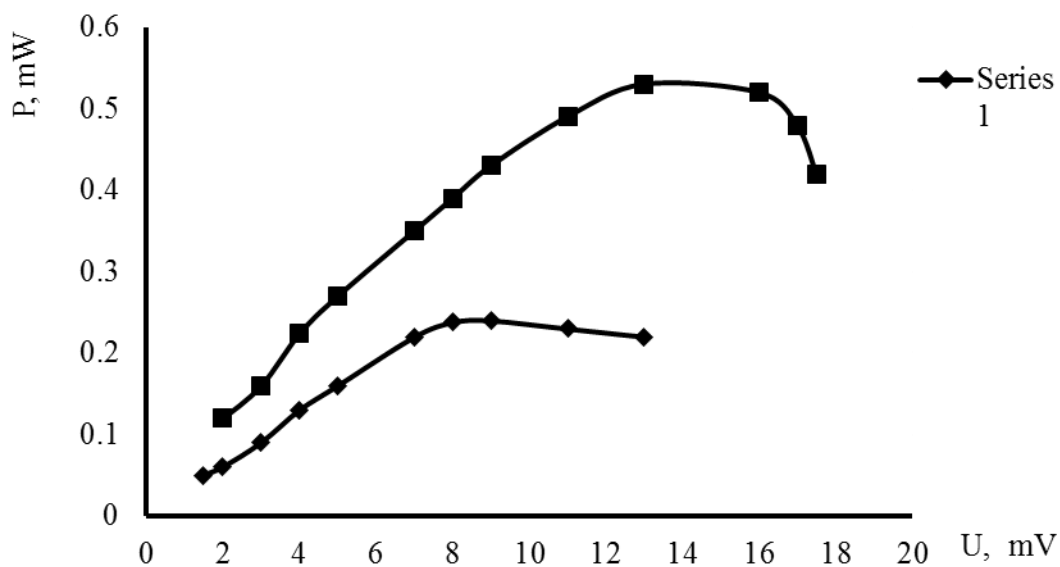
R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	34	0.03	1.02	31.58
800	32	0.035	1.12	31.84
500	28	0.04	1.12	42.10
300	20	0.05	1.03	52.63
100	10	0.067	0.70	70.52
50	6	0.08	0.48	84.21
30	5	0.085	0.425	89.47
10	4	0.085	0.34	89.47
5	3	0.09	0.27	94.74
3	2	0.09	0.18	94.74
0.5	2	0.09	0.18	94.74
0	2	0.09	0.18	94.74



ნახაზი 11. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება

ელექტროდი – მინა-გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 50 მგ/ლ

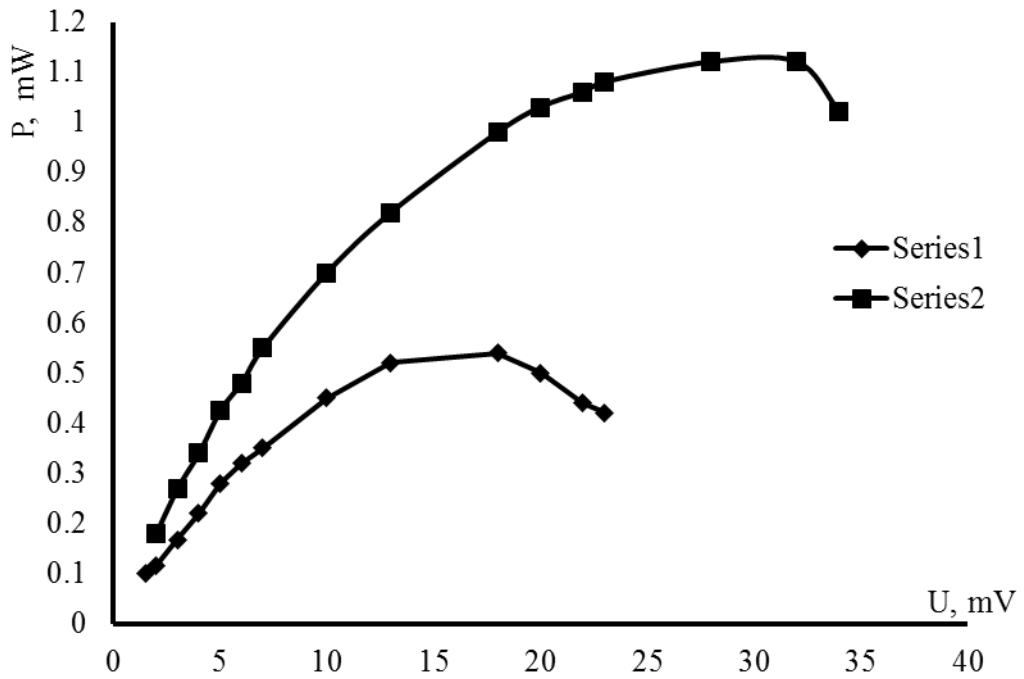
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



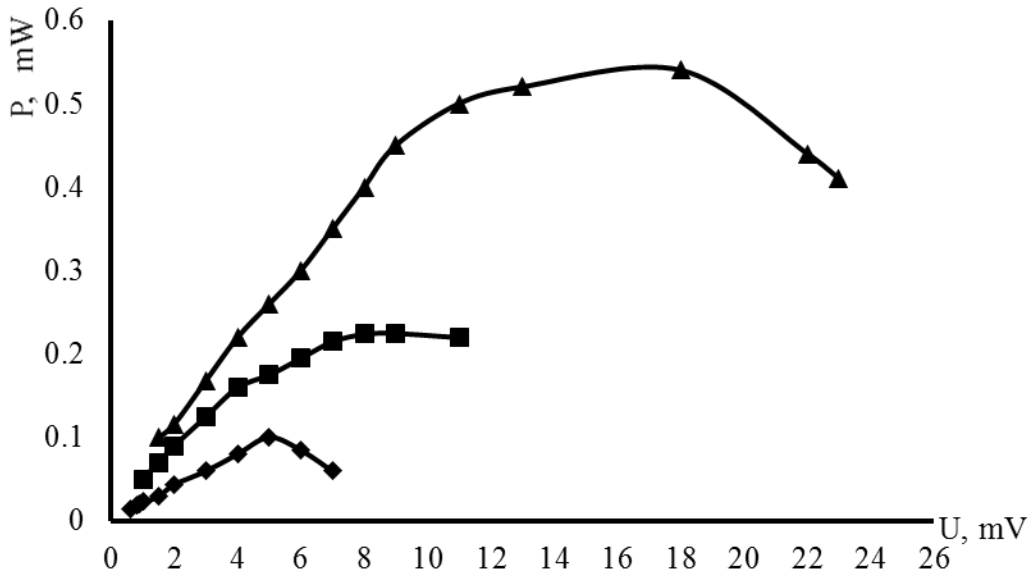
ნახაზი 12. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება

ელექტროდი – მინა-გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 150 მგ/ლ

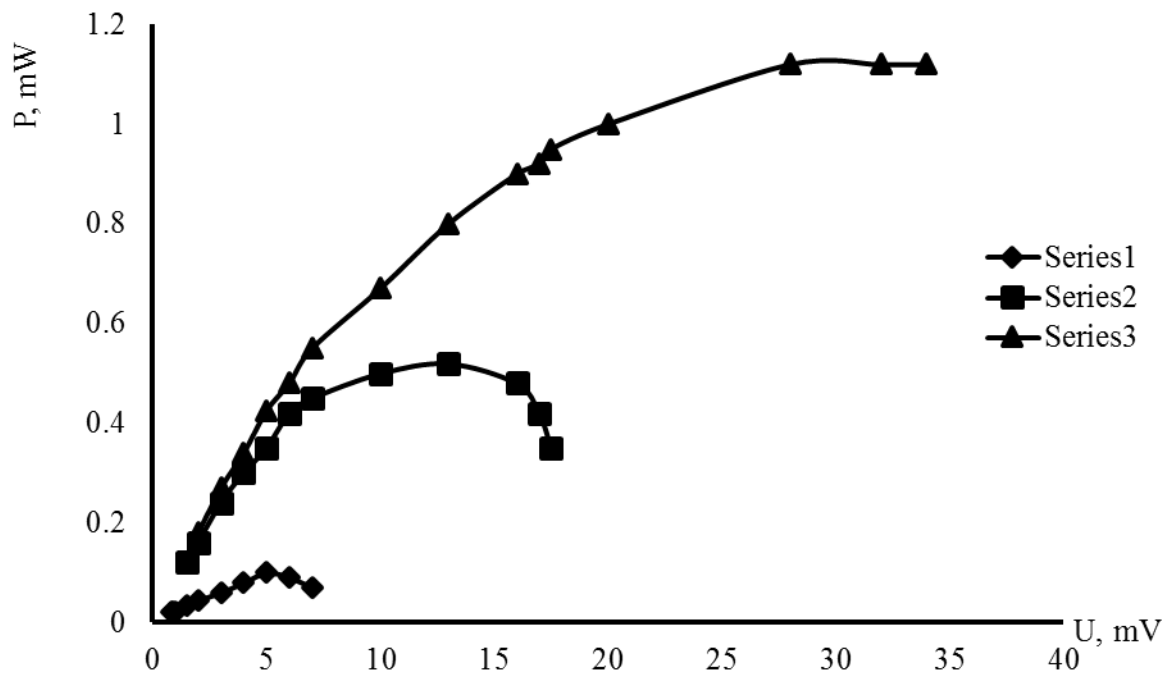
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 13. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – მინა-გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 50 მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 14. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – მინა-გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 1 - 50 მგ/ლ; 2 - 150 მგ/ლ; 3 – 220 მგ/ლ;
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 300 მლ/სთ



ნახაზი 14¹. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – მინა-გრაფიტი, C(H₂S) - 1 - 50 მგ/ლ;
 2 - 150 მგ/ლ; 3 - 220 მგ/ლ;
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 500 მლ/სთ

2.12. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილი ელექტრული მახასიათებლების განსაზღვრა გრაფიტის ელექტროდების გამოყენებით

ექსპერიმენტები ტარდებოდა ჩვენს მიერ დამზადებულ საწვავ ელემენტში (მოდელი), რომელშიც გამოყენებული იყო Ralex –AM-PP-ტიპის ანიონური მემბრანა (ზომებით 16სმx17სმ), ელექტროდ-კატალიზატორებად - გრაფიტის ელექტროდები (მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმის, ხილული ფართობით 450 სმ²), ფონის ხსნარი- NaCl (27 გ/ლ) + Na₂SO₄ (4 გ/ლ), H₂S-ის ნაცვლად Na₂S - გადათვლილი გოგირდწყალბადზე (C_{H2S} = 50. 100. 220 მგ/ლ). წინალობა გარე წრედში იცვლებოდა 1000 ომიდან 0-მდე, ხსნარი მიეწოდებოდა 300 მლ/სთ ან 500 მლ/სთ სიჩქარით, ჰაერი - 150 ლ/სთ სიჩქარით. ცდის პროცესში გაზომილ იქნა ყველა ელექტრული მახასიათებელი: დენის ძალა (I, მა) და ძაბვა (U, მვ), დენის სიმკვრივე (i, მა/სმ²) და სიმძლავრე (P, მვტ) (იხ. ცხრილები: 10-10¹, 11-11¹, 12-12¹). შესაბამისად აგებულ იქნა წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკები (იხ. ნახ. 15,16,17).

აღსანიშნავია, რომ ხსნარის ნაკადის გაზრდა (300 მლ/სთ-დან 500 მლ/სთ-მდე) პრაქტიკულად არ მოქმედებს სიმძლავრეზე H₂S-ის როგორც დაბალი, ისე მაღალი კონცენტრაციების პირობებში. აქაც, როგორც წინა შემთხვევებში, ხსნარში H₂S-ის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს აგრეგატის სიმძლავრის გაზრდას (იხ. ნახ. 18 და 18¹).

როგორც ცხრილებიდან და გრაფიკებიდან ჩანს, ყველაზე მაღალი სიმძლავრეები გამოიმუშავდა გრაფიტის ელექტროდების გამოყენებისას (დაახლოებით ერთი რიგით მეტი მრავალკომპონენტური მეტალის ბადებთან და 2 რიგით მეტი მინა-გრაფიტის ელექტროდებთან შედარებით), მაგრამ ამ შემთხვევაში მალე გამოვიდა მწყობრიდან Ralex -ტიპის ანიონური მემბრანა, ასევე ფერი შეიცვალა საკვლევა ხსნარმა.

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), C(H₂S) –50მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 252 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	65	0.05	3.25	1.98
800	64	0.07	4.43	2.78
500	62	0.1	6.2	3.97
300	60	0.2	12.0	7.94
100	56	0.5	21.0	19.84
50	41	1.0	41.0	39.68
30	36	1.1	47.0	43.65
10	25	1.7	55.5	67.46
5	28	2.1	58.8	83.53
3	12	2.3	27.6	91.27
0.5	9	2.6	23.4	103.17
0	6	2.8	16.8	111.11

საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –50მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 252 სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	67	0.05	3.35	1.98
800	65	0.08	5.2	3.17
500	65	0.1	6.1	3.97
300	60	0.22	13.2	8.73
100	58	0.34	20.0	13.49
50	43	1.2	41.0	47.62
30	37	1.3	48.1	51.59
10	28	2.0	56	79.37
5	25	2.2	55	87.30
3	14	2.6	36.4	103.17
0.5	10	2.9	29	115.08
0	7	3.0	21	119.05

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) - 100 \text{მგ/ლ}$, $S(\text{ელექტროდი}) - 252 \text{ სმ}^2$

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა), მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	128	0.1	12.8	3.97
800	128	0.15	19.2	5.95
500	126	0.25	31.5	9.92
300	124	0.4	49.6	15.87
100	112	1.15	80.0	45.63
50	82	1.6	140.0	63.49
30	72	2.2	158.4	87.3
10	46	3.7	170.2	146.83
5	34	4.3	146.2	170.63
3	26	4.6	119.6	182.52
0.5	18	5.2	93.6	206.35
0	14	5.2	72.8	206.35

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), $C(H_2S) - 100$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) - 252$ სმ²

R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	128	0.1	12.8	3.97
800	128	0.1	12.8	3.97
500	126	0.2	25.2	7.93
300	122	0.4	48.8	15.87
100	104	1.0	95	39.7
50	84	1.6	134.4	63.5
30	72	2.3	165.6	91.27
10	46	3.7	170.2	146.8
5	34	4.4	149.6	174.6
3	26	4.8	124.8	190.5
0.5	18	5.4	97.2	214.3
0	16	5.5	88	218.2

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (300 მლ/სთ), $C(H_2S) = 220$ მგ/ლ, $S(ელექტროდი) = 252$ სმ²

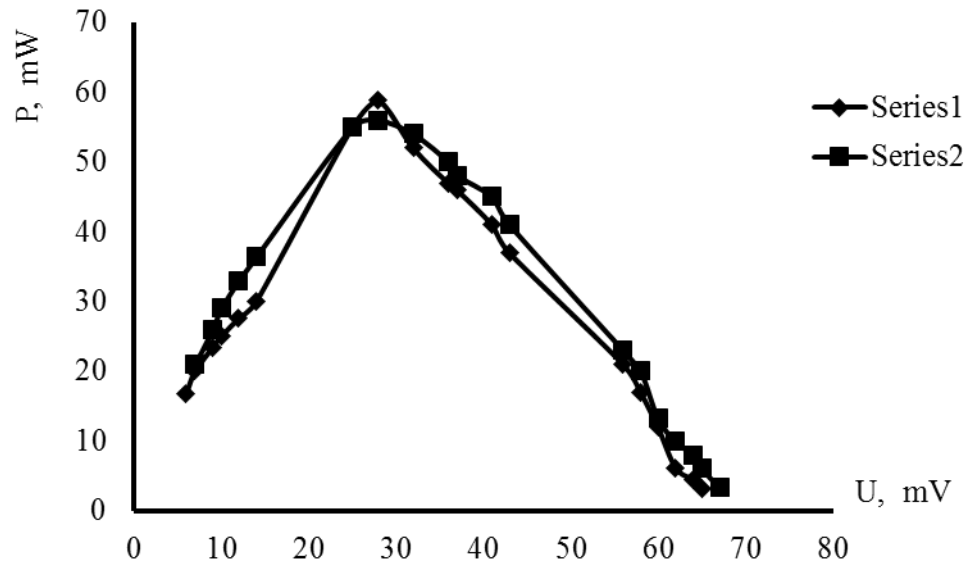
R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), $\times 10^{-4}$, მა/სმ
1000	140	0.1	14.0	3.97
800	138	0.15	20.4	5.95
500	136	0.25	34.0	9.92
300	132	0.4	52.8	15.87
100	110	1.1	121.0	43.65
50	92	1.7	185	67.46
30	80	2.5	200.0	99.21
10	52	4.1	213.2	162.7
5	40	5.0	200.0	198.41
3	32	5.5	176.0	218.25
0.5	22	6.2	136.4	246.03
0	20	6.4	128.0	253.97

საწვავი ელენის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

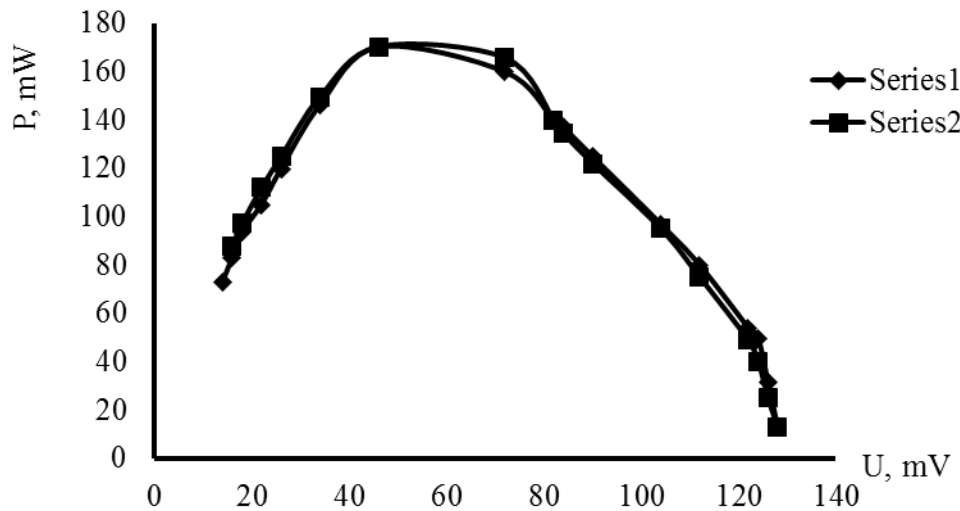
ელექტროდი -გრაფიტი

ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (500 მლ/სთ), C(H₂S) –220მგ/ლ, S(ელექტროდი) - 252 სმ²

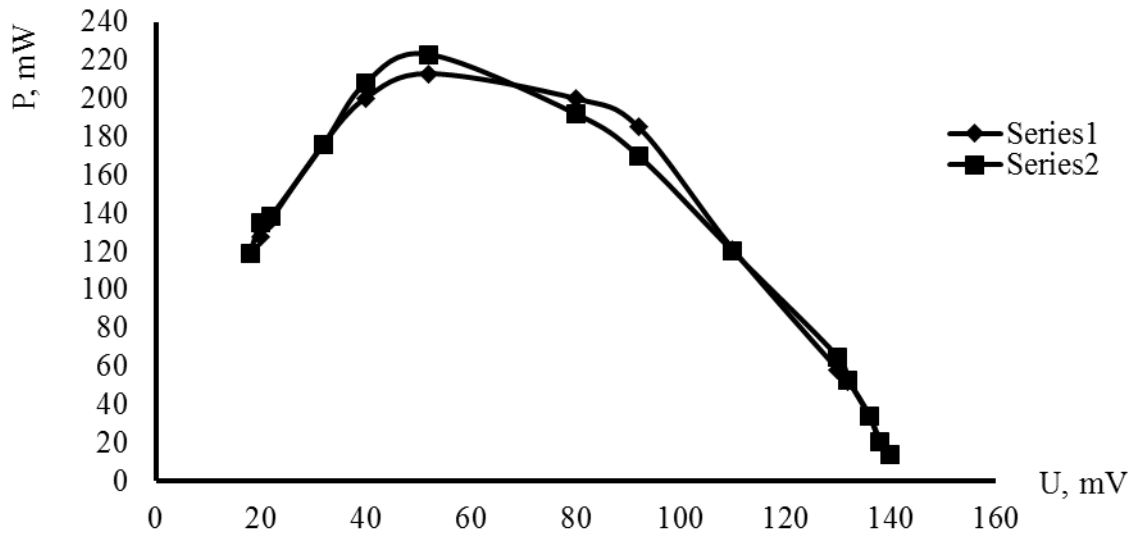
R (წინაღობა), ომი	U (ძაბვა), მვ	I (დენის ძალა),მა	P(დენის სიმძლავრე, მვტ	i (დენის სიმკვრივე), x10 ⁻⁴ , მა/სმ
1000	138	0.1	13.8	3.97
800	136	0.15	20.4	5.95
500	135	0.25	33.75	9.92
300	132	0.4	52.8	15.87
100	130	0.5	65	19.84
50	92	1.7	170	67.46
30	80	2.4	192	95.2
10	52	4.3	223	170.64
5	40	5.2	208	206.35
3	32	5.5	176	218.25
0.5	22	6.3	138.6	250.0
0	18	6.6	118.8	261.9



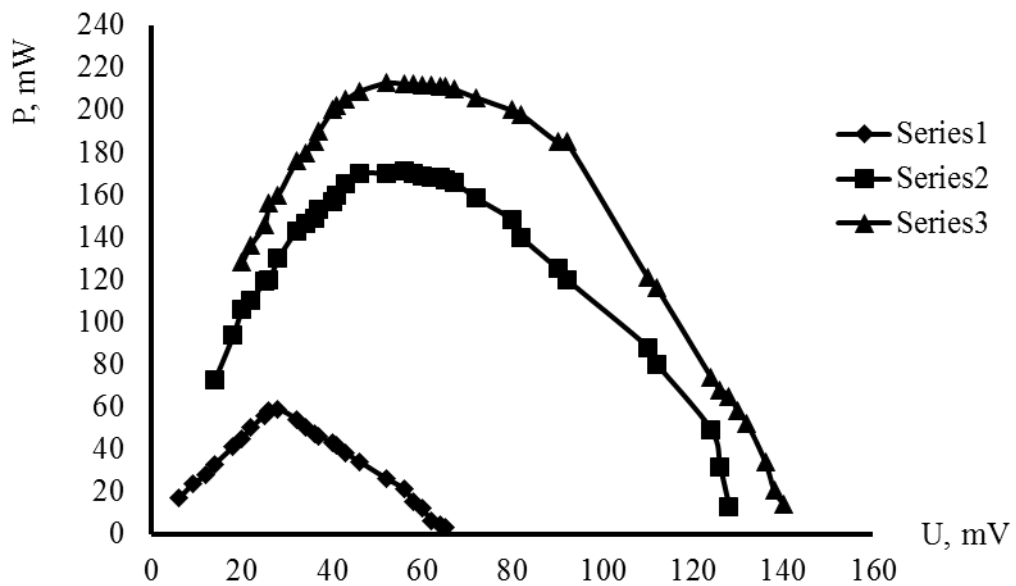
ნახაზი 15. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 50 მგ/ლ,
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



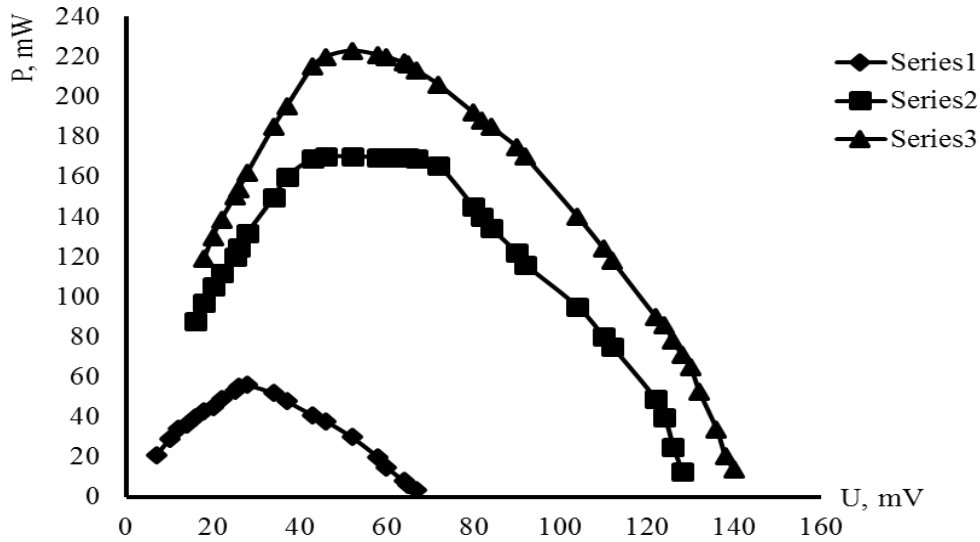
ნახაზი 16. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 100 მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 17. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 220 მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1 – 300 მლ/სთ; 2 - 500 მლ/სთ



ნახაზი 18. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ - 1 – 50 მგ/ლ; 2 - 100 მგ/ლ; 3 - 220 მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 300 მლ/სთ



ნახაზი 18¹. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, C(H₂S) - 1 – 50 მგ/ლ; 2 - 100 მგ/ლ; 3 - 220 მგ/ლ
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 500 მლ/სთ

2.13. საწვავ ელემენტში მიმდინარე პროცესების შესწავლა რეალურ პირობებში მიმდინარე გამსხვილებული კვლევების ჩატარებისას

ვარნაში სამეცნიერო-კვლევით გემზე - „АКАДЕМИК“ ჩატარდა გამსხვილებული ლაბორატორიული კვლევები კონკრეტულ დანადგარზე, ექსპედიციის მიზანი იყო (ექსპედიცია ჩატარდა სამი სახელმწიფოს მეცნიერების მონაწილეობით), რეალურ პირობებში გამსხვილებული ლაბორატორიული კვლევების ჩატარება და დანადგარის მუშაობის ხანგრძლივობის განსაზღვრა. ექსპერიმენტები ტარდებოდა საწვავ ელემენტში (მოდელი), რომელშიც გამოყენებული იყო Selgard ტიპის ანიონური მემბრანა (რომელიც ატარებს OH⁻ იონებს, ელექტროდად - გრაფიტი, ანოდზე დაფენილი იყო ცირკონიუმის დიოქსიდი, როგორც კატალიზატორი, საწვავად გამოყენებული იყო ზღვის წყალი, რომელშიც H₂S-ის კონცენტრაციის გასაზრდელად დამატებულ იქნა Na₂S (C_{H₂S} = 62.8, 39.1 მგ/ლ), წინაღობა გარე წრედში იცვლებოდა 1000 ომიდან 0-მდე, ხსნარი მიეწოდებოდა 1 ლ/სთ სიჩქარით, ხოლო ჰაერი მიეწოდებოდა - 150 ლ/სთ სიჩქარით, ხსნარის pH იყო - 9.22 და 7.91. ცდის პროცესში გაზომილ იქნა ყველა ელექტრული მახასიათებელი: დენის ძალა (I, მა) და ძაბვა (U, მვ), დენის სიმკვრივე (i, მა/სმ²) და სიმძლავრე (P, მვტ) (იხ. ცხრილები:

13,13¹ 14). შესაბამისად აგებულ იქნა წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკები (იხ.ნახ. 19, 20).

ცხრილი 13

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - გრაფიტი
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (1000 მლ/სთ), C(H₂S +Na₂S) – 62.8 მგ/ლ

I ₀ (დენის ძალა), მა	I (დენის ძალა), მა	U (ძაბვა), მვ	R (წინაღობა), ომი
0	0	901	
0.57	0.56	848	1000
1.02	0.97	802	500
1.85	1.72	728	400
3.15	2.82	632	200
4.84	4.18	520	100
8.14	6.52	360	50
10.50	7.82	244	20
11.20	9.10	145	10
13.42	9.52	103	5
16.05	10.45	69	0

საწვავი ელენტი მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის
დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

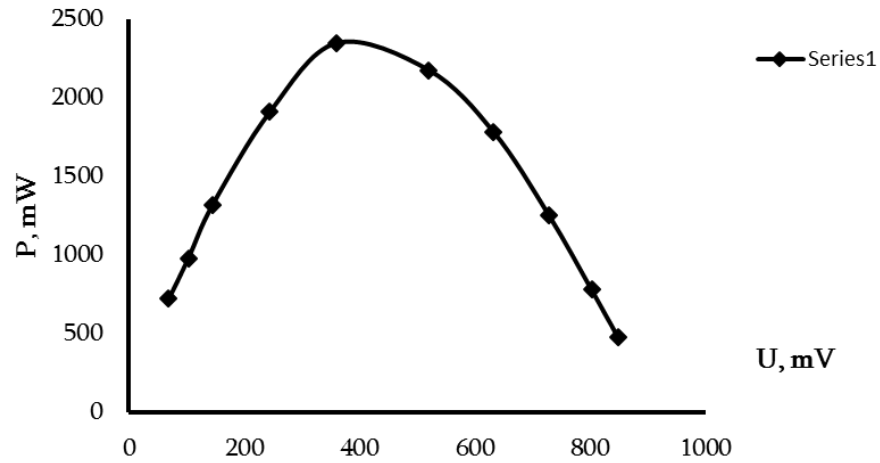
ელექტროდი - გრაფიტი
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (1000 მლ/სთ), $C(H_2S + Na_2S) - 62.8$ მგ/ლ

I_0 (დენის ძალა), მა	I (დენის ძალა), მა	U (ძაბვა), მვ	R (წინაღობა), ომი
0	0	798	
0.70	0.69	695	1000
2.54	2.30	583	250
5.25	4.23	445	100
8.54	6.42	294	40
12.11	8.04	175	16
16.20	10.12	109	5
18.30	11.40	67	0

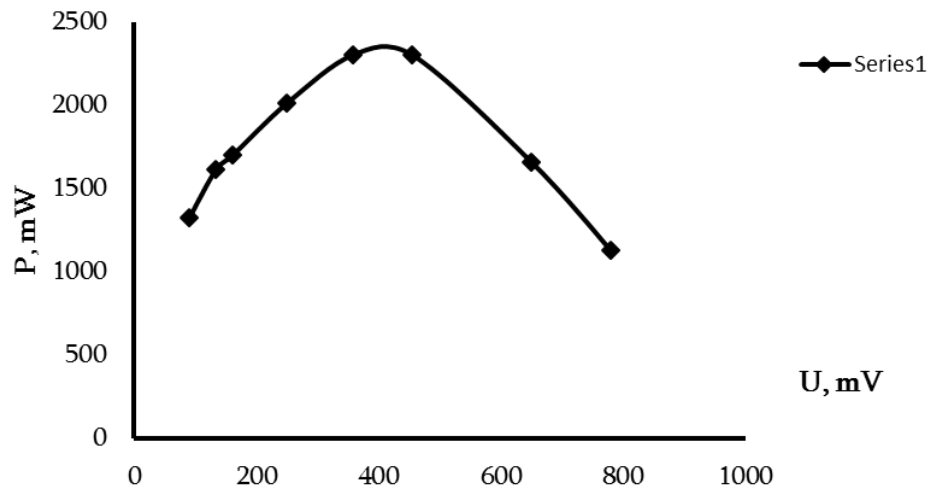
საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება ცვლადი წინაღობის დროს

ელექტროდი - გრაფიტი
ხსნარის მიწოდების სიჩქარე (1000 მლ/სთ), $C(H_2S + Na_2S) - 39.1$ მგ/ლ

I_0 (დენის ძალა), მა	I (დენის ძალა), მა	U (ძაბვა), მვ	R (წინაღობა), ომი
0	0	838	
0.80	0.78	781	1000
1.53	1.45	779	500
2.76	2.55	650	250
4.84	4.32	455	100
8.21	6.43	358	50
11.4	8.05	250	25
15.2	10.05	161	10
15.15	12.06	134	5
20.72	14.70	90	0



ნახაზი 19. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ – 62.8 მგ/ლ;
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1000 მლ/სთ



ნახაზი 20. საწვავი ელემენტის მოდელზე წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დამოკიდებულება
 ელექტროდი – გრაფიტი, $C(H_2S)$ – 39.1 მგ/ლ;
 ხსნარის მიწოდების სიჩქარე – 1000 მლ/სთ

კლასიკური თერმოდინამიკა ვერ აღწერს სრულ სურათს, რაც რეალურ სისტემებში მიმდინარეობს. თერმოდინამიკური გათვლებით დადგენილია, რომ მოცემულ პირობებში საწვავ ელემენტში წრმოქმნილი პოტენციალი შეიძლება იყოს 1.08 ვ., ხოლო რეალურ სისტემებში არის გაცილებით მაღალი, რაც ექსპერიმენტალურადაც დამტკიცდა. ზემოაღნიშნული ფაქტი კიდევ ერთხელ ადასტურებს ამ სისტემის უპირატესობას და სამეცნიერო კონცეპტუალური მიდგომის სისწორეს.

ამდენად, ექსპერიმენტის მოცულობისა და დასკვნების დონის მიხედვით, ჩატარებული სამუშაო გარკვეულ თეორიულ და დიდ პრაქტიკულ ინტერესს იწვევს.

დასკვნები

1. გოგირდწყალბადის წყალხსნარზე მომუშავე საწვავ ელემენტებში ჩატარებულია მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი. გათვლილია განზავებული სისტემებისათვის გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება.
2. თანამედროვე თეორიული ფიზიკის მიღწევების გამოყენებით გათვლილია საწვავ ელემენტებში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური პარამეტრები.
3. გათვლებისას გათვალისწინებულია გოგირდწყალბადის მოლეკულის ან სხვა ნაწილაკის ურთიერთობა გარემოს პოლარიზაციასთან და ამ პოლარიზაციის ფლუქტუაციასთან დროსა და სივრცეში. ნაჩვენებია, რომ ზოგიერთ შემთხვევაში ნაწილაკის შიდამოლეკულური რხევის სიხშირე შეიძლება საგრძნობლად შეიცვალოს, რაც ხელს უწყობს დისოციაციის პროცესს.
4. საწვავი ელემენტებისათვის შერჩეულია იონგაცვლითი მემბრანები (Ralex –AM-PP) და შესწავლილია საწვავი ელემენტის ცალკეულ ელექტროდზე მიმდინარე თითოეული პროცესი. დადგენილია გამოყენებული ანიონური მემბრანის (Ralex – AM-PP) მუშაობის ხანგრძლივობა (320 სთ).
5. შექმნილია საწვავი ელემენტის ლაბორატორული და მსხვილი ლაბორატორული მოდელები. შერჩეულია ყველაზე ეფექტურად მომუშავე საელექტროდე მასალა: Fe – 70%; Cr - 17,55%; Ni - 9,5%; Mn - 1,61%; Ti - 0.41%, მცირე რაოდენობით შეიცავს აგრეთვე V, Nb, Mo, Cu. დადგენილია, რომ აღნიშნული ელექტროდი კატალიზატორის როლსაც ასრულებს. ის არ იწამლება გოგირდწყალბადით და მისი დაჟანგვის პროდუქტებით.
6. გაზომილია ხსნარის მიწოდების სხვადასხვა სიჩქარისა და სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებში, საწვავ ელემენტებში წარმოქმნილი ყველა ელექტრული მახასიათებელი. ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებულია წარმოქმნილ ძაბვასა და დენის სიმძლავრეს შორის დაოკიდებულების გრაფიკები. დადგენილია საწვავი ელემენტის მაქსიმალური სიმძლავრით ყველაზე ეფექტური მუშაობის (გარე დატვირთვა - წინაღობა - 1000 ომი) პირობები.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Kozin L.F., Volkov S.V. Hydrohen energy and ecology. Kiev, Naukova Dumka. 2002. 335.
2. Abu-Named Tareq, Karni Jacob, Epstein Michael. Solar Energy. 81. 2007. 93-101.
3. Гамузов Г.Г., Чельная К.Н. Восточное Причерноморье. География России и стран ближнего зарубежья. http://geo.1september.ru/view_article.php?ID=200901303
4. Черное море. Сборник. Ленинград, Гидрометеиздат, 1983, ст. 405.
5. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Гидрометеиздат, Ленинград. 1975. 336.
6. Океанология. Химия океана. Химия вод океана. Москва, Издательство «Наука». 1979. Т. 1. 518.
7. Сорокин Ю.М. Черное море. Природа, ресурсы. Москва, Наука, 1982, ст. 216.
8. Практическая экология морских регионов. Черное море. Наукова думка. 1990. 250
9. UNEP GRID. Tbilisi 2002 წლის ანგარიში.
10. Persistent Organic Pollutants in poland // Stady on Human Breast Milk. Krakow. 2002.
11. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. Киев, Наукова думка. 1982. 141.
12. Полевич О.В., Сироко Г.В., Шперер А.В. Исследование гидрохимического рентгено-флуоресцентного комплекса для определения содержания хлора, калия, кальция и серы в морской воде // Океанология. 1990. Т. 30. Вып. 5. С. 858-862
13. Неклюдов И. М., Борц Б. В., Полевич О. В., Ткаченко В. И., Шилиев Б. А. Альтернативная сероводородная энергетика Черного моря. Состояние, проблемы и перспективы. Часть I // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2006. Т.12. 48-55.
14. Кравец В.Н. Многолетняя изменчивость и оценка баланса сероводорода в Черном море // Наук. Прац. УкрНДГМІ. 2002. Вып. 250. 354-363
15. Сорокин Ю. И. Чорное море: Природа, ресурсы. М.: Наука, 1982
16. ჯიბლაძე მ., ბაციკაძე თ., დგებუაძე გ., გვახარია ვ. შავი ზღვის ეკოლოგიური და ენერგეტიკული პრობლემები. თბილისი, 2013. 1-23
17. Гольцова Л.И., Юткин А.Л. Ай, Черное море, хорошее море!//Изобретатель и рационализатор. 1996. №2. 7.

18. Гуцевич Е. И., Русанов В. Д. Проблемы сероводорода и его переработки в Черном море // Материалы III Международной конференции ICHMS-2003 „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов“ г. Судак. 2003. 1077-1079
19. Бойцов Е. Н., Ковальский В. А. Способ извлечения сероводорода из водных сред. Описание изобретения к патенту. №2134237. А. С. РФ. 1999
20. Варшавский И. Л., Максименко А. И., Терещук В. С. Способ очистки природных водоемов от сероводорода. Описание изобретения к патенту. №2123476. А. С. РФ. 1998
21. მარსაგიშვილი თ. INOVDEV.GE. სემინარი - „საინოვაციო პროცესები ენერგოუსაფრთხოებასა და გარემოს მართვაში: ხედვა დასავლეთიდან და აღმოსავლეთიდან“.
22. <http://informsoc.org/ka/journal/ecology/70-2009-08-19-17-05-02>.
23. Знак З. О., Яворский В. Т., Оленыч Р.Р. Получение водорода в технологии полимерной серы // Второй международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Москва. 2005. 206-209
24. Garber R. I., Nelkyudov I. M., Borts B. V. Production of hydrogen by radiolysis // Editor: T. O. Saetre. Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions. Kluwer Academic Publishers. 1998. 197-205
25. Гарбер Р. И., Волощук А. И. Способ получения водорода. №731670001. А. С. 1978
26. Richard B., Driver and Edward, A. Fletcher. Hydrogen and sulfur from H₂S. The economics of quench process // Energy. 1985. Vol. 10. №7. 831-842.
27. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия. Л. 1983
28. Дзантиев Б. Г., Шишков А. В. Фотолиз сероводорода. Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. №8. 192-196
29. Махмадмуратов А., Груздков Ю. А., Савинов Е.Н., Парамонов В. Н. Фотокаталитическое разложение сероводорода на иммобилизованных на катионно-обменной пленке сульфидах кадмия и цинка // Кинетика и катализ. 1986. Т. XXVII. Вып. 1. 133-136
30. Савинов Е. Н., Груздиков Ю. А., Парамон В. Н. Суспензии полупроводников с микрогетеро-переходами – новый тип высокоэффективных фотокатализаторов получения водорода из водных растворов сероводорода или сульфидиона // Химическая физика. 1988. Т. 7. №8. 1070-1081

31. Нечай А. Ф., Родионов Б. Н. Электроэнергия из Черного моря // Информационный научно-технический журнал «Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века». 2000. №1(10). 20
32. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880 November 2004. 96-104.
33. Barbir, F. System design for stationary power generation. In “Handbook of Fuel Cells”, (Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., eds.), Ch.51. Wiley, Chichester. 2003. Vol. 4
34. www.fossil.energy.gov/programs. უკანასკნელად გადამოწმებულ იქნა-06.01.2011
35. Кромптон Т. Источники тока. М., 1985, 1986. (44)
36. Hoogers G., Editor, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL. 2003
37. Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, John Wiley, New York. 2003
38. Shah R.K. Introduction to Fuel Cells. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Edited by SUDDHASATWA BASU Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology Delhi. New Delhi-110 016, India 2007
39. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) By EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880 October 2000
40. Vielstich W., Lamn A. and Gasteiger H.A. Editors, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, Four Volumes, John Wiley, New York. 2003
41. Appleby A., Foulkes F. Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 23-28
42. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, Fuel Cell Handbook, 6th Edition, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. 2002. 89-95
43. Kordesch K., Simader G., Fuel Cells and Their Applications, Wiley-VCH. 1996. 125-130
44. Mench M. M., Fuel cell Engines. - Technology & Engineering, Published by John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey. 2008. 41-43
45. Kothari Et., Renewable Energy Sources And Emerging Technologies, Published by Asoka K. Ghosh, New Delhi. 2009. 48-56

46. Ravikumar, M.K. and Shukla, A.K. J. Electrochem. Soc., 1996. 143 (8). 2601–2606
47. Gibbs H., Vienna V., Grin R. US Patent 3,041,317 (E.I. DuPont de)
48. Niedrach, L. Alford, H. J. Electrochem. Soc. 1965, 112, 117-124
49. Niedrach L., Elecrode Structure and Fuel Cell Incorporating the Same, US Patent, 3,297,484. 1967
50. Ciureanu, M., Miklailenko, S., Kaliaguine, S. PEM fuel cell as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. 2003. Catalysis Today 82. 195-206
51. Starz, K., Auer, E., Lehmann, T., Zuber, R. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications. J. Power Sources. 1999. 84. 67-172
52. Sorensen, B. Quantum chemical exploration of PEM fuel cell processes. In "Proc. 15-th World Hydrogen Energy Conf., Yokohama". 2004. 28K-02, CD Rom, Hydrogen Energy Soc. Japan
53. http://wsyachina.narod.ru/technology/fuel_item_3.html
54. Grubb W., Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ. 1957. 5-6
55. Grubb W., US Patent 2,913,511. 1959
56. Grubb W., Niedrach L. J. Electrochem. Soc. 1960. 107. 131-135
57. Alcaide, F., Brillas, E., Cabot, P-L. Limiting behaviour during the hydroperoxide ion generation in a flow alkaline fuel cell. J. Ectroanalytical Chem. 2004. 566. 235-240
58. Hansan Liu, Jiujun Zhang. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009. 12-17
59. Bauer F., Willert-Porada M. Microstructural charaxterization of Zrphosphate-Nation membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) application. J. Membrane Science. 2004. 233. 141-149
60. Sundmacher K., Molten Carbonate Fuel Cells: Modeling, Analysis, Simulation, and Control, Wiley-VCH, Verlag Gnb & Co KgaA, Weinhem. 2007. 145-160.
61. Bischoff M., Huppmann G., Operating Experience with a 250 kWel Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Power Plant, Journal of Power Sources. 2002. 2 105. 216–221
62. Au S., Hemmes K., Woudstra N. Flowsheet calculation of a combined heat and power fuel cell plant with a conceptual molten carbonate fuel cell with separate CO₂ supply. J. Power Sources. 2003. 122. 19-27

63. Bischoff M., Farooque M., Satou S., Torazza A. MCFC fuel cell systems. In "Handbook of Fuel Cells. " (Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., eds.). Ch. 92. Wiley, Chichester. 2003. vol. 4
64. Tanimoto, K., Kojima, T., Yanagida, M., Nomura, K., Miyazaki, Y. Optimization of the electrolyte composition in a $(Li_{0.5}Na_{0.48})_{2-2x}AExCO_3$ (AE = Ca and Ba) molten carbonate fuel cell. J. Power Sources. 2004. 131. 256-260.
65. Batra, V., Maudgal, S., Bali, S., Tewari, P. Development of alpha lithium aluminate matrix for molten carbonate fuel cell. J. Power Sources 2002 .112. 322-325.
66. Singhal Subhash C., Kendall Kevin. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications. Elsevier. 2003. 125-136
67. Xianguo Li. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance, CRC Press. 2008. 55-61
68. Campanari S., Iora P. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. J. Power Sources. 2004. 132. 113-126
69. Costamagna P., Selimovic A., Borghi M., Agnew G. Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). Chem. Eng. J. 2004. 102. 61-69
70. Weber A., Ivers-Tiff6e E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. J. Power Sources. 2004. 127. 273-283
71. Veyo S., Fukuda S., Shockling L., Lundberg W. SOFC fuel cell systems. In "Handbook of Fuel Cells", (Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., eds.), Ch. 93. Wiley, Chichester. 2003. Vol. 4
72. http://kartina-ua.info/index.phtml?art_id=288471&action=view. 2008
73. Winnick Jack. A hydrogen sulfide solid oxide fuel cell. Project E-19-X46. 1998
74. Aguilar Luis, Zha Shaowu, Zhe Cheng, Winnick Jack, Meilin Liu. A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H₂S) and sulfur-containing fuels. Journal of Power Sources 2004. 135. 17-24
75. Capone M., in: Kroschwitz J.K., Howe-Grant M. (Eds.), Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, New York, 1997. vol. 23. 432.
76. Yentekakis I., Vayenas C., Electrochem J. Soc. 136. 1989. 996.
77. Peterson D., J. Winnick, J. Electrochem. Soc. 145. 1998. 1449.
78. Luis Aguilar, Shaowu Zha, Siwen Li, Jack Winnick, and Meilin Liu. Sulfur Tolerant Materials for Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cells. Center for Innovative Fuel Cell

- and Battery Technologies, School of Materials Science and Engineering. School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332
79. Chuang K. T., Luo J. and Sanger A. R.: Evolution of fuel cells powered by H₂S containing gases. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 14 (2) 2008. 69–76
 80. He P., Liu M., Luo J. L., Sanger A. R., and Chuang K. T.. Stabilization of Platinum Anode Catalyst in a H₂S-O₂ Solid Oxide Fuel Cell with an Intermediate TiO₂ Layer. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149 (7). A808-A814
 81. Chuang K. T., Luo J. L., Wei G., Sanger A. R. U.S. Patent 7,014,941. 2006
 82. Z.-R. Xu, J. L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16679-16685
 83. Luo J., Xu Z.-R, Sanger A. R., Chuang K. T. U.S. Provisional Patent Application 2007.
 84. Alcaide F., Brillas E., Cabot P. L., *J. Electrochem. Soc.*, 1998. 145. 10. 3444-3449.
 85. Brillas E., Alcaide F., Cabot P. L., *J. Electrochem. Acta*, 48 2002. 331-340.
 86. Otsuka K. and Yamanaka I., *Electrochem Acta*, 1990. 35. 319
 87. Webb S. P., McIntyre J. A., *Proceedings of The Power of Electrochemistry, 10th International Forum of Electrolysis in the Chemical Industry, Electrosynthesis Inc., Clearwater Beach, Florida, 1996*
 88. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc types.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc%20types.html)
 89. US patenti №4197277, 1980
 90. Wang, H.; Yu, X. J.; Sun, D. Z. *Chin. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chem. Lett.* 2005. 16. 1129
 91. Wang, H.; Wang, J. *Appl. Catal. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. B- Environ.* 2007. 77. 58
 92. Oloman, C.; Watkinson, A. P. *Can. J. Chem. Eng. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry.* 1975. 53. 268
 93. ცხაკაია ე., მარსაგიშვილი თ., ანანიაშვილი ნ., გაჩეჩილაძე მ., მეტრეველი ჯ., ხოსიტაშვილი რ. H₂S-ის ადსორბციის შესწავლა ბუნებრივი გოგირდმემცველი წყლებიდან. „მაცნე“. ტ.38, №4, გვ.291-293. 2012.

94. Marsagishvili T., Ananiashvili N., Metreveli J., Kikabidze-Gachechiladze M., Machavariani M., Tatishvili G., Tskhakaia E., Khositashvili R. Application of Georgian zeolites for the extraction of useful components from natural and waste waters Eur. Chem. Bull. 3(1), 102-103, 2014.
95. Marsagishvili T., Machavariani M., Tatishvili G., Tskhakaia E. Theoretical models for photocatalysis process. International Journal of Resaearch in Pharmacy and Chemistry. IJRPC 2015, 5(1), 215-221, Issn: 2231-2781.
96. Marsagishvili T., Machavariani M., Tatishvili G., Ckhakaia E. Thermodynamic Analysis of Processes with the Participation of Zeolites. Bulgarian Chemical Communications, V. 46, # 2, p. 423-430. 2014.