

Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, Д.С. Сидоренко

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ

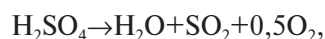
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Досліджено кінетику окислення SO_2 на поверхні платинового анода в розчинах сульфатної кислоти. Розвинуті уявлення про адсорбційний механізм деполяризації анодного процесу SO_2 в газодифузійному аноді. Встановлено, що активація графітових анодів WO_3 , MoO_3 , RuO_2 збільшує каталітичну активність пористих газодифузійних анодів. Падіння напруги в лабораторній електрохімічній комірці при густині струму $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ склало $0,82 \text{ В}$, що відповідає питомій витраті електроенергії $2 \text{ кВт}\cdot\text{год}$ на 1 нм^3 водню.

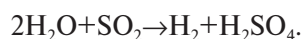
Вступ

Розвиток енергетики, як в Україні, так і в усьому світі свідчить про те, що немає альтернативи водню, як перспективному паливу майбутнього. Виробництво водню шляхом електролізу води з використанням дешевої електроенергії атомних станцій дозволяє підвищити конкурентоспроможність цього методу і ефективно вирішити проблеми пікових і провальних навантажень, що виникають у зв'язку з різною структурою споживання електроенергії протягом доби [1,2].

На кафедрі Технічної електрохімії НТУ «ХПІ» вже більше 40 років ведуться роботи з удосконалення водно-лужного електролізу для вирішення проблем атомно-водневої енергетики. Подальший розвиток виробництва водню шляхом електролізу води пов'язаний з вирішенням проблем технічної реалізації сульфатнокислотного циклу або циклу фірми «Вестінгауз» [3]. Він складається з двох ступенів, перший – високотемпературний ендотермічний – здійснюється термохімічно:



а другий – низькотемпературний – електрохімічно:



При цьому теоретична ЕРС електрохімічної комірки при 300 К становить $0,17 \text{ В}$, у той час як для процесу електролізу води теоретично необхідна напруга становить $1,23 \text{ В}$.

Високотемпературний етап цього циклу – швидкий каталітичний процес, досить добре вивчений і освоєний хімічною промисловістю. Електрохімічний процес ще далекий від технічної реалізації та інтенсивно досліджується в останній час.

Методика експерименту

Дослідження процесу окиснення діоксиду сульфуру виконували на пористому графіті ПГ-50. На пористий графіт наносили активоване вугілля, Pt, MoO_3 , RuO_2 , WO_3 . Активація графітових зразків виконувалось просоченням в розчинах, що містять сполуки активуючих добавок, з подальшим сушінням і термічним розкладанням просочувальних розчинів.

Зразки мали форму циліндра діаметром 20 мм і товщиною 5 мм . Зразки вставлялися в спеціальний струмопідвід, що складається з струмопідвідної трубки з привареним тримачем зразків. Через струмопідвідну трубку здійснювали підведення діоксиду сульфуру до тильної сторони зразка. Зразки в тримачі фіксувалися накидною гайкою. Матеріал струмопідводу – титан з захисним покриттям з фторопласту. Вольтамперні вимірювання виконували в пластиковій комірці з розділенням анодного і катодного простору катіонообмінною мембраною.

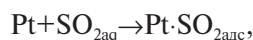
Дослідження каталітичної активності анодів виконували методом зняття гальваностатичного залежностей при продуванні діоксиду сульфуру через пори електродів з надлишковим тиском $10\text{--}20 \text{ кПа}$. У якості електрода порівняння використовували ртутно-оксидний електрод. Електродні потенціали перераховані у відповідності з водневою шкалою.

У якості матеріалу катода використовували ХН28МДТ, у якості розділової перегородки між катодним і анодним простором – мембрану МК-40 Л. Електроліз водних розчинів сульфатної кислоти з окисленням SO_2 на аноді виконували при густині струму від 500 до $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ і концентраціях H_2SO_4 $1\text{--}10 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$.

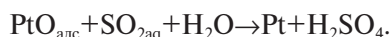
Результати експерименту та їх обговорення

У літературі наводиться два механізми анодного окислення SO_2 на платині в сульфатному

розчині [2,3]. За першим механізмом SO_2 адсорбується на поверхні платинового електрода з подальшим окисленням за участю води електроліту з утворення сульфатної кислоти:



За другим – в окисленні SO_2 беруть участь кисневмісні частинки, адсорбовані на поверхні платинового електрода:



Для аналізу адсорбційних процесів, що протікають в такій системі, були проведені дослідження впливу рН на вольтамперні характеристики платинового електрода в розчині $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатів в області потенціалів, що не перевищують стандартний потенціал виділення кисню. Отримані вольтамперні залежності показали істотний вплив рН розчину на кінетику анодного процесу.

На рис. 1 наведені залежності густини струму від рН електроліту без додавання SO_2 . Загальновідомо, що при потенціалах $0,7-0,8 \text{ В}$ в розчині сульфатів на платині формується моношар кисню, який бере участь в анодних процесах. Нижня крива знята при потенціалі $0,6 \text{ В}$, коли платина не вкрита моношаром кисню. Подальше підвищення потенціалу анода призводить до утворення максимуму густини струму в області рН $4,7-5,0$ для анодного потенціалу $0,8 \text{ В}$ і в області рН $3,3-3,6$ для потенціалу $0,9 \text{ В}$. Збільшення густини струму говорить про збільшенні ступеня адсорбції кисню на платині в сульфатних розчинах, що узгоджується з результатами інших дослідників. Таке зростання швидкості анодного процесу корелюється з умовами утворення моношару кисню і відповідає першій стадії механізму 2.

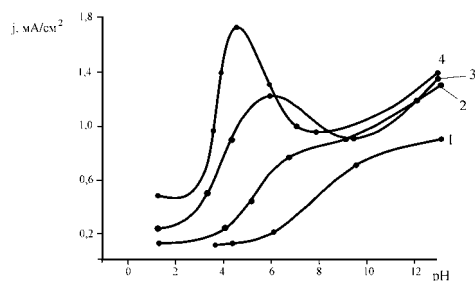


Рис. 1. Вплив рН на кінетику анодного окислення оксиду сульфуру (IV) в сульфатному електроліті (без додавання SO_2) в залежності від потенціалу анода (В): 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9

При продувці поверхні платинового елект-

рода SO_2 хід вольтамперних залежностей змінюється (рис. 2). Максимум струму спостерігається у всьому діапазоні досліджуваних потенціалів від $0,5$ до $0,9 \text{ В}$ і припадає на рН $3,0-3,3$. Появу максимуму можна однозначно пояснити адсорбцією SO_2 на поверхні платинового електрода, тому що піки з'являються вже при потенціалах, коли формування моношару кисню ще не відбувається, а в області потенціалів $0,7-0,9$ анодна густина струму не змінюється зі збільшенням потенціалу. Такому ходу залежності відповідає перший механізм окислення SO_2 на платині в сульфатному електроліті.

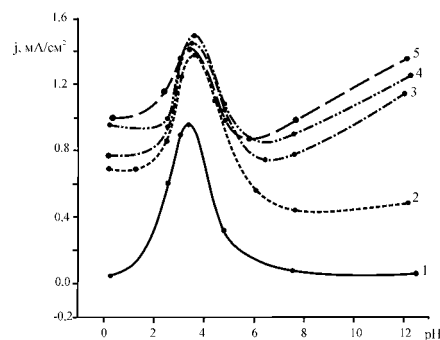


Рис. 2. Вплив рН на кінетику анодного окислення оксиду сульфуру(IV) в сульфатному електроліті (з додаванням SO_2) в залежності від потенціалу анода (В): 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9

Для того, щоб підтвердити вплив SO_2 на зміну характеру вольтамперних залежностей, було розраховано та побудовано діаграму залежності природи сульфуровмісних часток від рН (рис. 3). Згідно з якою, оксид сульфуру (IV) існує у розчині у діапазоні рН $0-3,8$. Утворення максимумів на вольтамперній залежності припадає на область рН $3,0-3,3$. Отже, можна зробити висновок, що утворення максимуму пояснюється саме процесом окислення SO_2 на поверхні платинового анода.

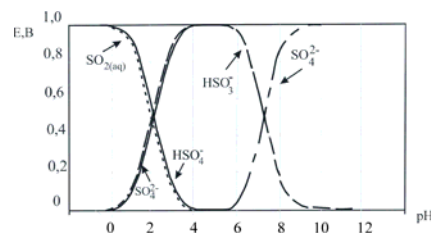


Рис. 3. Діаграма залежності природи сульфуровмісних часток від рН

Залежність рівноважного потенціалу платинового електрода від рН досліджуваних розчинів підтверджує висновки про механізм адсорбційних процесів. Додавання SO_2 призводить до східчастого зниження рівноважного потенціалу платини в діапазоні рН $3,0-3,3$ і стабілізує його в нейтральному і лужному областях рН (рис. 4). Що можна пояснити витісненням кисневмісних час-

ток з поверхні платинового електрода сульфуровмісними частинками.

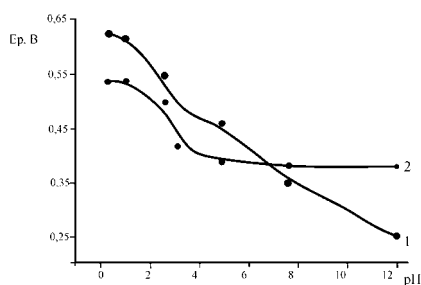


Рис. 4. Вплив рН на рівноважний потенціал платинового електрода без додавання (1) та з додаванням (2) SO_2

Здійснені дослідження дозволили вибрати область рН сульфатного електроліту для здійснення подальших досліджень.

Поляризаційні залежності, отримані в розчині $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти, при температурі 293 К показують, що всі, використані в якості активаторів, речовини каталізують процес окислення SO_2 . За каталітичної активності їх можна розташувати в наступний ряд $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 >$ активоване вугілля (рис. 5).

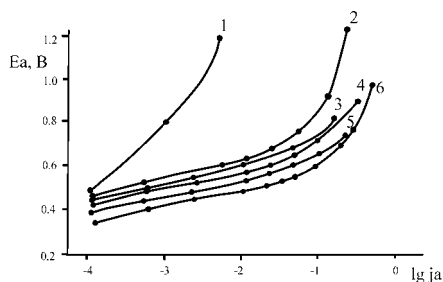


Рис. 5. Поляризаційні залежності окислення оксиду сульфуру (IV) в $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ сульфатної кислоти на графітовому аноді без активації (1) та активованому: активованим вугіллям – 2; WO_3 – 3; MoO_3 – 4; RuO_2 – 5; Pt – 6

Активация графітових анодів платиною збільшує швидкість окислення діоксиду сульфуру при анодному потенціалі $0,6 \text{ В}$ в 4 рази, а оксидами рутенію, молібдену і вольфраму в 3,5 рази. Всі поляризаційні криві, отримані на активованих зразках мають тафелівську ділянку до густини струму $1500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Коефіцієнт b тафелівської ділянки склав $65\text{--}70 \text{ мВ}$.

Експериментально встановлено оптимальні кількості активуючих добавок графітових електродів, які склали ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$): активоване вугілля – 35, WO_3 – 3,8; Pt – 2, MoO_3 – 13, RuO_2 – 3. Оптимальною така кількість добавок прийнята тому, що подальше збільшення їх кількості не приводило до збільшення каталітичної активності. Виходячи з каталітичної активності добавок, оптимальної їх кількості на графітовому електроді і вартості найбільш перспективною є – RuO_2 .

Результати дослідження вказують на значний вплив концентрації сульфатної кислоти на активність анодів, активованих платиною. Збільшення концентрації H_2SO_4 призводить до зростання анодного потенціалу та зменшенню граничних густин струму при окисленні SO_2 з $3000\text{--}4000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ в сульфатному електроліті з концентрацією $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ до $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ в електроліті з концентрацією $10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Ймовірно, таким чином, позначається збільшення адсорбції сульфат іонів на поверхні анодів і зменшення розчинності SO_2 в електроліті зі зростанням концентрації H_2SO_4 .

Для діапазону концентрацій H_2SO_4 $1,0\text{--}2,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ значення тафелівського коефіцієнта b становить 75 мВ , а для $5,0\text{--}10,00 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ становить 120 мВ . Що дозволяє говорити про зміну механізму анодного процесу внаслідок зміни природи адсорбованих на аноді частинок.

Активність води в досліджених розчинах H_2SO_4 змінюється від $0,9618$ до $0,3612 \text{ В}$. Розрахований порядок реакції по воді, в області з електрохімічним контролем вольтамперної залежності, дорівнює $2,4$, що узгоджується з порядком реакції для гладкої платини. В області граничних струмів порядок реакції знижується до 2.

Встановлено, що розчинність SO_2 в розчинах сульфатної кислоти слабо залежить від концентрації кислоти в області $50\text{--}80\%$ масового вмісту H_2SO_4 . Але падає, приблизно в 10 разів, при збільшенні температури від 293 до 368 К . Електричний опір кислоти при $44\text{--}96 \text{ мас.} \% \text{ H}_2\text{SO}_4$ збільшується в 4 рази при підігріві її від 293 до 333 К .

Потенціал анодного процесу окислення SO_2 до H_2SO_4 зростає від $0,22 \text{ В}$ при 333 К і масовій концентрації H_2SO_4 44% до $0,4 \text{ В}$ при масовій концентрації 85% . Падіння напруги в лабораторній електрохімічній ячійці, що виробляє водень на катоді, з міжелектродною відстанню 2 мм , масовою концентрацією сульфатної кислоти $40\text{--}50\%$ і густиною струму $1500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ склало $0,82 \text{ В}$, що відповідає питомій витраті електроенергії $2 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ на 1 м^3 водню. Падіння напруги в електроліті, при цих умовах, склало 50 мВ . При більш високій густині струму падіння напруги електролізу, і відповідно витрата електроенергії значно зростає. Отримані результати дозволяють оптимізувати технологічні показники промислового виробництва водню з деполяризацією анодного процесу SO_2 . Значне омичне падіння напруги виключає використання концентрованої сульфатної кислоти в електрохімічних комірках.

Висновки

рН розчину і анодний потенціал істотно впливає на кінетику анодного окислення SO_2 . Здійснені дослідження показали, що при $\text{pH}=3,0\text{--}3,3$ ступінь адсорбції SO_2 на поверхні платинового електрода дозволяє проводити електроліз з максимальною

густиною струму. Для активації графітового електрода найбільш перспективною є каталітична добавка RuO_2 в кількості $2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$.

Показники, отримані при випробуваннях лабораторного електролізера підтвердили ефективність сульфатно-кислотного циклу отримання водню в порівнянні з водно-лужним електролізом. Оптимальним визнаний електроліз сірчаної кислоти з масовою концентрацією 40–50%, в якому при густині струму $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ і 293 К напруга на лабораторному електролізері склало 0,82 В, що відповідає питомій витраті електроенергії $2 \text{ кВт}\cdot\text{год}$ на 1 м^3 водню.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія: підручник у 5-ти ч. / Ред. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор», 2002. – Ч.1: Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. – 2002. – 258 с.
2. Maximilian B. Gorenssek, John A. Staser, Thomas G. Stanford. A thermodynamic analysis of the $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ system in SO_2 -depolarized electrolysis // International journal of hydrogen energy. – 2009. – Vol.9. – P.6089-6095.
3. Colon-Mercado HR, Hobbs DT. Catalyst evaluation for a sulfur dioxide-depolarized electrolyzer // Electrochem Commun. – 2007. – Vol.9. – P.2649-2653.
4. Electrochemical hydrogen production from thermochemical cycles using a proton exchange membrane electrolyzer / Sivasubramanian P, Ramasamy RP, Freire FJ, Holland CE, Weidner JW. // International journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol.32(4). – P.463-468.

Надійшла до редакції 4.07.2013