

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ У СИСТЕМІ З РОЗЧИННИМ ЗАЛІЗНИМ АНОДОМ, ВІДКРИТІЙ ЗА МАСОПЕРЕНОСОМ

Чепинська О., Нефедов В., Матвеев В., Поліщук Ю.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Дніпро, Україна. e-mail: vvm2@i.ua

Водень - найпоширеніший елемент у Всесвіті, проте він не є первинним джерелом енергії, що існує у природі, як вугілля, нафта та природний газ. Скоріше, це енергоносії, який має вироблятися як і електрика, вторинна форма енергії з кількома унікальними властивостями.

Вибір оптимального процесу отримання водню визначається низкою критеріїв, серед яких найважливішими є: ефективність циклу, термодинамічні та кінетичні характеристики окремих реакцій, доступність та вартість реагентів, сумісність реагентів та конструкційних матеріалів, безпека процесу, екологічні міркування та, зрештою, економічні показники.

Існує декілька методів отримання водню з природних палив. Наприклад, *конверсія метану* з водяною парою при температурі 1000 °С, під тиском 20-35 атм. Іншим методом є газифікація, коли тверде паливо, таке як вугілля або біомаса, реагує з киснем і парою при високих температурах. Механізм реакції є багатовступінчастим і у процесі виділяються СО та СО₂, що є суттєвим недоліком цього методу та висуває додаткові вимоги до очищення водню. Недоліки отримання водню з природних палив, також пов'язані зі значними капітальними та експлуатаційними витратами [1].

Термохімічні цикли. У таких циклах у кілька стадій (2-3 і більше) здійснюється реакція розкладання води. Крім тепла, води та електроенергії в них витрачаються реагенти, які, з економічної доцільності, є промисловими відходами: сірководень, різні сульфідні, галоїдні та інші. Вважається за доцільне використання термохімічних циклів у поєднанні з високотемпературними реакторами атомних електростанцій.

Високотемпературний електроліз. Пар може бути розкладений у водень і кисень за допомогою впливу високої температури (аж до 1123 К). В даному випадку потреба в електроенергії не така висока, як при звичайному електролізі.

Також існують такі методи, як *електроліз*, електроліз з біокатализаторами, електроліз за високого тиску, *фотоелектрохімічне розщеплення води*.

Отримання водню методом електролізу потребують великих затрат електроенергії. Сучасні електролізери фірм Siemens та Thyssenkrupp генерують 1 м³ водню при витрачанні 4,2-4,5 кВт/год електроенергії. Це зумовлено великою термодинамічною напругою розкладання води –1,23 В [2].

Метою цієї роботи була розробка відкритої за масопереносом комбінованої термоелектрохімічної системи отримання водню, наукове обґрунтування вибору матеріалу аноду та катоду, складу електроліту та його концентрації, які б забезпечували зменшення на виділення водню.

Для зменшення енерговитрат на виробництво водню комбінованим електрохімічним способом пропонується замість анода, на якому виділяється кисень у кислому середовищі використовувати розчинний анод з рівноважним потенціалом

нижче потенціалу виділення кисню, наприклад, залізо. Система передбачає розділення анодного та катодного простору. В якості анода може використовуватись металевий брухт, що спрямовується на переробку на металургійному підприємстві, а в якості катода електрод із платинованого титану.

В ході роботи були досліджені *поляризаційні криві виділення водню* на Pt-електроді в електролітах на основі Na_2SO_4 , NaCl , HCl та їх сумішах.

Отримані характеристики наведенні на рис.1. Відмінність у ході кривих та величина перенапруги пов'язані з різним механізмом виділення водню у нейтральних за механізмом Гейровського та кислих середовищах за механізмом Фольмера.

За сукупністю отриманих даних можна зробити висновок про доцільність використання в катодній камері католіту складу $1\text{M NaCl} + 20\text{ мл HCl}$. Такий електроліт відповідає є оптимальним з точки зору швидкості протікання процесу виділення водню.

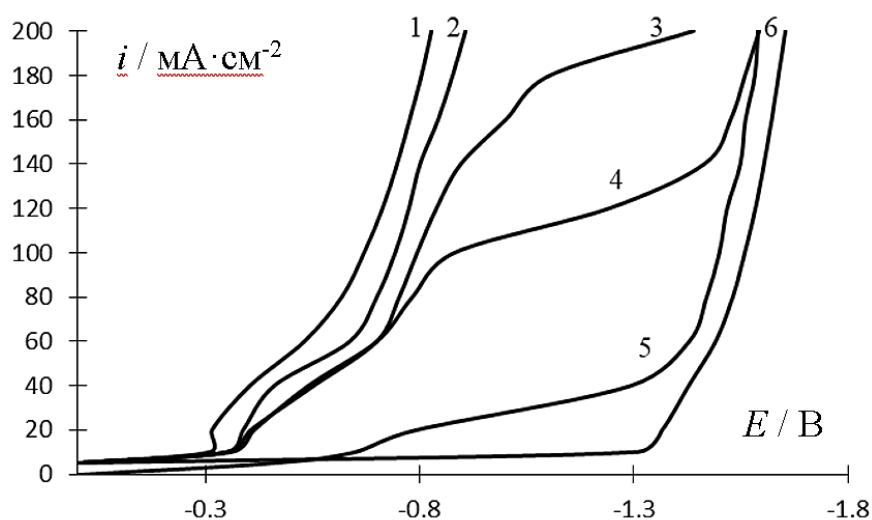


Рис.1. Залежність густини струму виділення водню на платиновому катоді від поляризації (відносно насиченого Ag/AgCl електрода порівняння) у різних розчинах.

- 1 – 1M HCl ; 2 – $1\text{M NaCl} + 20\text{ мл } 1\text{M HCl}$; 3 – $1\text{M NaCl} + 15\text{ мл } 1\text{M HCl}$;
 4 – $1\text{M NaCl} + 10\text{ мл } 1\text{M HCl}$; 5 – $1\text{M NaCl} + 5\text{ мл } 1\text{M HCl}$; 6 – 1M NaCl

При дослідженні *розчинення залізного аноду* використовували розчини на основі Na_2SO_4 з концентрацією $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ с добавками різної кількості NaCl .

Аналіз провадили в потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостата з комп'ютерним керуванням ПІОНіТ-2. Швидкість розгортки потенціалу в більшості експериментів складала $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Початкова температура T складала 18°C . Електрод порівняння – насичений хлор-срібний (Ag/AgCl), В процесі експерименту температура розчину збільшувалася приблизно на 1°C за цикл.

При відсутності хлору (рис.2 а) пік розчинення досягає максимуму (на першому циклі) при густині струму $i_{\text{max}} = 39\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($E_{\text{max}} = -0,24\text{ В}$). При подальшому циклуванні, густина струму декілька зростає, а потенціал зміщується в катодному напрямку.

При додаванні NaCl до базового електроліту з сульфату натрію (рис.2 б-д) спостерігається суттєве збільшення максимального значення густини струму. При цьому, при малих концентраціях хлору (рис.2 б), після першого циклу активації розчинення поверхня заліза знову може пасивуватися. При збільшенні кількості Cl⁻ точка початку зони пасивації (на рис. 2 показана пунктиром) зміщується в анодному напрямку. При середніх кількостях хлору спостерігаються (рис. 2 г) інтенсивні коливання струму, які пов'язанні з періодичним процесом пасивації-депасивації. При збільшенні концентрації NaCl до 5 г/100 мл базового розчину (рис.2 д) густина струму може досягати 700 мА·см⁻².

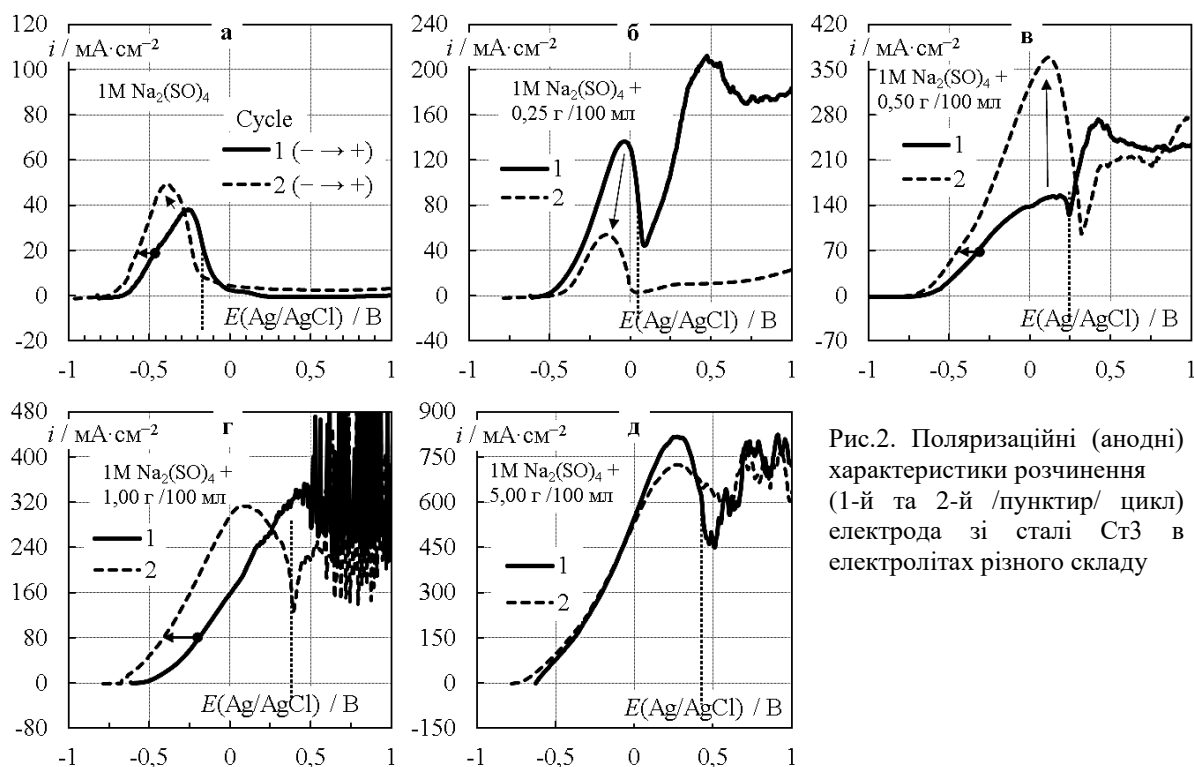


Рис.2. Поляризаційні (анодні) характеристики розчинення (1-й та 2-й /пунктир/ цикл) електрода зі сталі Ст3 в електролітах різного складу

Висновки

1. В діапазоні зміни складу електроліту від нейтрального (1M NaCl) до кислого (1M HCl) спостерігається зміна механізму розряду води. В нейтральному середовищі розряд йде по механізму Гейровського, а в кислій по механізму Фольмера.

2. В якості католіту ми обрали 1M HCl, поляризація виділення водню в якому досягає 0,5 В при густині струму 1500 А·м⁻² (150 мА·см⁻²).

3. В якості аноліту нами був обраний розчин NaCl з концентрацією моль·л⁻¹.

4. Напруга на комірці для виділення водню в системі з розчинним залізним анодом при густині струму 1500 А·м⁻² може не перевищувати 0,56 В.

Література:

1. Bartels J.R, Pate M.B, Olson N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources // International Journal of Hydrogen Energy. — 2010. — № 35(16). — С. 8371-8384.
2. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. — М.: Химия, 1981. — 280 с.