

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**ТУЛЬСЬКА АЛЬОНА ГЕННАДІВНА**



УДК 621.35

**ДЕПОЛЯРИЗАЦІЯ АНОДНОГО ПРОЦЕСА SO<sub>2</sub>  
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ВОДНЮ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
Байрачний Борис Іванович,  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут", м. Харків,  
професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
Нефедов Володимир Георгійович,  
ДВНЗ "Український державний  
хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ,  
завідуючий кафедрою технічної електрохімії

кандидат технічних наук, доцент  
Букет Олександр Іванович,  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут",  
доцент кафедри технології електрохімічних виробництв

Захист відбудеться "15" жовтня 2015 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий "11" вересня 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор технічних наук, професор



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток енергетики України безпосередньо пов'язаний з переходом на відновлювальні джерела енергії, найбільш перспективним з яких є водень. Виходячи зі структури енергогенеруючої потужності України, обґрунтовано поєднання в єдиному комплексі генерування електричної енергії на атомних електростанціях та використання одержаної електроенергії для електрохімічного виробництва водню. Створення при АЕС електрохімічних виробництв водню вирішує проблеми пікових та провальних навантажень в енергосистемі.

Водно-лужний метод електролізу вже вичерпав свій потенціал зниження питомих витрат електроенергії. Значно знизити питомі витрати можна за рахунок зміни природи анодного процесу, що й відбувається при використанні сульфатнокислотного методу виробництва водню з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ . Практичне застосування сульфатнокислотного методу стримується через відсутність доступних каталітично активних електродних матеріалів та стійких протонпровідних мембран для розділення катодного та анодного просторів.

Використання сульфатнокислотного методу з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$  дозволяє вирішити екологічну проблему – утилізацію великотоннажних викидів  $\text{SO}_2$  виробництв хімічної та енергетичної галузей. У цьому випадку при електролізі поряд із воднем виробляється концентрований розчин сульфатної кислоти.

Стадія електролізу є складовою двостадійного циклу. Одна з цих стадій – термічне розкладання сульфатної кислоти – швидкий каталітичний процес, є добре дослідженим. Інша стадія – електрохімічна, потребує наявності ефективного анодного матеріалу. Для окиснення  $\text{SO}_2$  застосовується газодифузійний анод. Але пориста основа його не є активною, що ставить задачу обґрунтування складу та методу нанесення каталітично активного покриття. Таким чином, дослідження, спрямовані на обґрунтування вибору анодного матеріалу та встановлення кінетичних параметрів деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$ , для розробки технологічних показників та конструкції електрохімічних генераторів водню зі зниженими, у порівнянні з існуючими технологіями, питомими витратами електроенергії, є актуальною науково-прикладною задачею, яка визначила напрямок дисертаційних досліджень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота була виконана в межах науково – дослідницької тематики кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ" у відповідності до держбюджетних НДР Міністерства освіти та науки України "Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергій в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів"(№ ДР 0113U000440), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження є визначення технологічних показників електрохімічного синтезу водню на основі

теоретичного і експериментального дослідження закономірностей окислення  $\text{SO}_2$  при електролізі розчинів сульфатної кислоти.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

– обґрунтувати умови деполяризації анодного процесу в сульфатнокислотному методі одержання водню на підставі термодинамічного аналізу;

– експериментально встановити параметри реалізації газодифузійного режиму роботи аноду при деполяризації  $\text{SO}_2$  та обґрунтувати склад аноду й методику нанесення каталітично активних покриттів;

– дослідити кінетичні показники деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  в залежності від матеріалу електроду, складу та температури електроліту;

– визначити технологічні параметри одержання водню мембранним електролізом водного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ ;

– провести дослідно-промислові випробування електролізної установки синтезу водню.

*Об'єкт досліджень* – анодні процеси при електролізі водних розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ .

*Предмет досліджень* – кінетичні закономірності електрохімічного окиснення  $\text{SO}_2$  в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в залежності від матеріалу аноду та концентрації і температури електроліту.

**Методи досліджень.** Дослідження кінетичних параметрів анодного процесу при електролізі здійснювалось методами стаціонарної та циклічної вольтамперометрії з використанням потенціостату ПІ–50.1.1. Для елімінування омичних втрат використано комутаційний метод з застосуванням осцилографу ОЗ–38 та джерела постійного струму “BVP 15V 15A timer/ampere RS-485”. Дослідження стійкості пористого графіту та активованих газодифузійних анодів проводили електрохімічним та гравіметричними методами.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що на основі проведених експериментальних досліджень та теоретичного обґрунтування вперше:

– розраховано та побудовано діаграму сполуки S (IV) –  $pH$  та діаграму  $E - pH$  для системи  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , що дозволило обґрунтувати умови деполяризації анодного процесу за участю газоподібного  $\text{SO}_2$ , а не продуктів його взаємодії з анолітом;

– показано, що зміна безструмового потенціалу платиного аноду від  $pH$  електроліту визначається природою сполук S (IV) у складі подвійного електричного шару;

– визначено, що анодний процес на платині, вуглецю та  $\text{RuO}_2$  при потенціалах до 0,7 В перебігає безпосередньо за участю  $\text{SO}_2$ , адсорбованого на поверхні аноду, а в області більш високих потенціалів – за участю кисеньвмісних часток, адсорбованих на поверхні анода;

– встановлено, що каталітична активність композицій за участю оксидів W та Mo лімітується значенням потенціалів 0,4...0,45 В. При більш високих потенціалах склад цих оксидів наближується до стехіометричного, що призводить до зниження їх електрохімічної активності;

- встановлено, що при потенціалах вище 0,7 В на платині анодне окиснення  $\text{SO}_2$  суміщене з утворенням оксидів платини;
- показано зниження каталітичної активності в окисненні  $\text{SO}_2$  в наступному ряду досліджуваних матеріалів:  $\text{Pt} > \text{PtO} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 >$  активний вуглець (АВ)  $>$  ПГ-50;
- встановлено синергетичний ефект при використанні композицій АВ з:  $\text{Pt}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , який дозволив знизити анодний потенціал у порівнянні з індивідуальними  $\text{Pt}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  на 120...130 мВ;
- запропоновано використовувати газодифузійний анод на основі пористого графіту марки ПГ-50 з покриттям композиціями АВ з платиною та оксидами перехідних металів ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), що дозволяє реалізувати деполяризацію анодного процесу  $\text{SO}_2$ ;
- встановлено, що найбільшу каталітичну активність в деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  в діапазоні концентрацій 0,5...5 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проявляє композиція АВ (35...39 мг·см<sup>-2</sup>) та  $\text{RuO}_2$  (1,8...2,1 мг·см<sup>-2</sup>), нанесена на основу з пористого графіту марки ПГ-50; в діапазоні 5...10 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – композиція АВ (35...39 мг·см<sup>-2</sup>) та  $\text{Pt}$  (1,8...2,0 мг·см<sup>-2</sup>).

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено технологічні параметри електрохімічної стадії комбінованого сульфатнокислотного циклу одержання водню, що дозволило знизити питомі витрати електроенергії на 38...45 % у порівнянні із традиційним водно-лужним методом. Обґрунтовано склад газодифузійного аноду для технічної реалізації деполяризації  $\text{SO}_2$  анодного процесу в сульфатнокислотному циклі, який забезпечить широкий діапазон робочих густин струму (до 5000 А·м<sup>-2</sup>). Розроблено технологічний регламент одержання композиційного покриття газодифузійного аноду з високими каталітичними властивостями в реакції електрохімічного окиснення  $\text{SO}_2$ . Встановлено, що газодифузійний режим подачі  $\text{SO}_2$  є на 8...14 % більш енергозощаджувальним у порівнянні з фронтальним режимом.

Створено лабораторний електролізер для реалізації сульфатнокислотного методу одержання водню зі струмовим навантаженням 45 А. Встановлено, що при електролізі 1,0 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з газодифузійним режимом роботи аноду, при густині струму 1000 А·м<sup>-2</sup> і температурі 293±2 К напруга на комірці лабораторного електролізера склала 1,30 В, що відповідає витратам електроенергії 3,1 кВт·год на 1 нм<sup>3</sup> водню.

Ефективність розробленої технології електрохімічного одержання водню з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$  підтверджена позитивними результатами дослідно-промислових випробувань в ТОВ "НТЦ ПНИТ" (м. Харків) та ТОВ "Екополімер" (м. Харків).

Результати досліджень впроваджені в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ" при викладанні дисциплін за спеціальністю 051301 – "Технічна електрохімія".

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково технічної та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні

теоретичних та практичних дослідженнях, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення термодинамічного аналізу системи  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , встановлення кінетичних закономірностей анодного процесу на газодифузійному електроді з каталітично активним покриттям з композиції АВ та платини або оксиду металу ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) при мембранному електролізі водних розчинів сульфатної кислоти з метою одержання водню або утилізації  $\text{SO}_2$ , проведення досліджень по впливу складу каталітично активного покриття аноду, температури та концентрації електроліту на кінетичні показники електролізу.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на: Університетській науково-практичній студентській конференції магістрантів НТУ "ХП" (м. Харків, 2010 – 2011р.); XVIII Українській конференції по неорганічній хімії, (м. Харків 2011 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції, "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", (м. Харків, 2011 – 2014 р.); X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2012 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції "Современные ресурсо-сберегающие технологии. Проблемы и перспективы" (м. Одеса, 2012р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 2013р.); XIV Науковій конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 2013); II Международной конференции "Прикладная физико-неорганическая химия" (м. Севастополь, 2013 р.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії (м. Одеса, 2014 г.).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 18 наукових працях, серед них: 9 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у закордонному періодичному фаховому виданні (база Scopus), 8 – у матеріалах конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації складає 145 сторінок, серед них: 26 рисунків та 15 таблиць за текстом; список використаних науково-технічних джерел 150 найменування на 16 сторінках; 3 додатки на 4 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання наукового дослідження, показано зв'язок проведених досліджень з державними науковими програмами, висвітлено наукову та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, а також надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячено системному аналізу напрямків зниження питомих витрат електроенергії при одержанні водню електролізом води. Показана перспективність використання сульфатнокислотного методу

електролізу з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ , який реалізується у двостадійному циклі. Викладено сучасні уявлення щодо механізму і кінетики електрохімічного окиснення  $\text{SO}_2$ . Систематизовано дані джерел інформації щодо особливостей реалізації сульфатнокислотного методу із застосуванням анодів на основі платини, золота (A.Lokkiluoto, E. Morallon, В.Е. Казаринов), паладію (H.R. Colon-Mercado, D.T.Hobbs), родію (A.J. Appleby, В. Pinchon) та газодифузійних анодів на основі пористого графіту та титану з каталітично активним шаром (A.Kumar, M.Ricketts, Е.В. Герасимова, С.И. Нефедкин, М.Р. Тарасевич).

Відзначено, що застосування сульфатнокислотного методу електролізу є перспективним для удосконалення двох процесів – електрохімічного синтезу водню та утилізації промислових викидів  $\text{SO}_2$ .

Результатом узагальнення літературних даних стала постановка задачі дисертації, яка включає експериментальну розробку каталітично активного анодного матеріалу, проведення кінетичних досліджень, розробку та випробування електролізної установки.

У **другому розділі** наведено опис матеріалів, вимірювальної апаратури, електролізної установки, мембранного електролізера, методик виготовлення електродів та досліджень їх кінетичних показників та експлуатаційних характеристик.

Експериментальні дослідження кінетичних параметрів анодних процесів проводили із залученням методів стаціонарної та циклічної вольтамперометрії. Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 із застосуванням комірки ЯСЭ-2 з варіюванням швидкості сканування потенціалу в діапазоні 5-10 мВ·с<sup>-1</sup>. В якості аноду використовували платину, скловуглець, пористий графіт ПГ – 50, активований композиціями з АВ та платини (або  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ). В якості допоміжного електрода (катода) використовували 08ХН28МДТ. Електрод порівняння – ртутносльфатний. Потенціали надані у перерахунку за шкалою нормального водневого електрода.

Елімінування омичних втрат при одержанні поляризаційних залежностей здійснювали комутаційним методом за допомогою осцилографу СЗ-38 та джерела постійного струму “BVP 15V 15A timer/ampere RS 485”.

Випробування електролізера проводили із використанням джерела постійного струму “BVP 15V 15A timer/ampere RS 485”. Термостатування здійснювалося за допомогою термостата УТ-15, (регулювання температури відбувалось у межах заданої  $\pm 0,1$  °С).

Електроліти та розчини для аналізу готували із використанням реактивів марки "х.ч." та "ч.д.а":  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaOH}$ .

Для приготування розчинів для активації пористої графітової основи АВ та платиною,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  використано реактиви:  $n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , ізопропанол.

Як мембрану використовували МФ-4СК, Nafion-125.

Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ", дослідно-промислові випробування – в ТОВ "НТЦ ПНИТ" та ТОВ "Екополімер".

У третьому розділі наведено теоретичний аналіз умов реалізації деполаризації анодного процесу в сульфатнокислотному методі синтезу водню. Суттєве зниження анодного потенціалу можливе за рахунок окиснення  $\text{SO}_2$  або продукту його взаємодії з водним розчином –  $\text{HSO}_3^-$ .

За результатами термодинамічних розрахунків у якості деполаризатора перевага надається  $\text{HSO}_3^-$  ( $E_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 0,117 \text{ В}$ ) перед  $\text{SO}_2$  ( $E_{\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-}^0 = 0,158 \text{ В}$ ). Для більш детального аналізу умов деполаризації анодного процесу розроблена діаграма сполуки S (IV) –  $pH$  електроліту та діаграма  $E - pH$  для системи  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (рис.1,2).

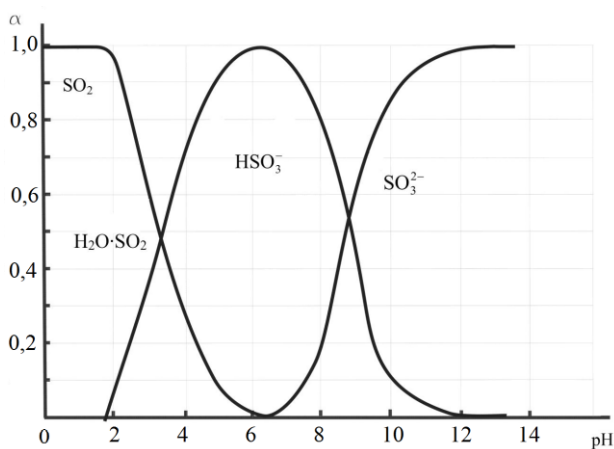


Рисунок 1 – Діаграма сполуки S (IV) –  $pH$  електроліту

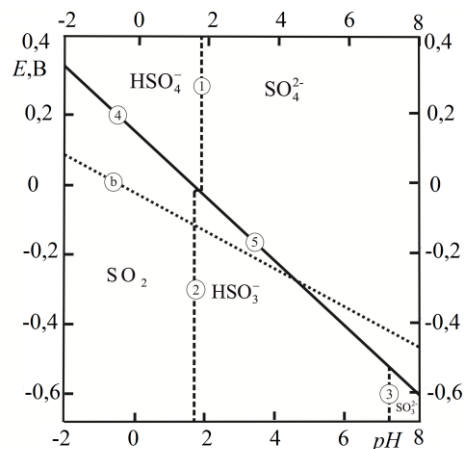


Рисунок 2 – Діаграма  $E-pH$  для системи  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

З аналізу діаграми сполуки S (IV) –  $pH$  (рис. 1) визначено, що існування  $\text{HSO}_3^-$  термодинамічно можливе при  $pH > 1,82$ , що відповідає  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Тому продуктом анодної реакції за участю сполук S (IV) при  $pH > 1,82$  переважно є розчин сульфатів (рис. 2), який не може бути застосований для проведення термічної стадії з поверненням  $\text{SO}_2$  на електроліз. Одержання концентрованих розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можливо при застосуванні для деполаризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  у відповідності до рівняння  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e$ .

Для технічної реалізації деполаризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  доцільною є розробка газодифузійного електроду. На теперішній час відсутній матеріал, який може бути водночас використаний як пористий струмопідвод и як матеріал з високими каталітичними властивостями в реакції окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{HSO}_4^-$ . Для експериментальних досліджень обґрунтовано вибір наступних матеріалів: пористий графіт, скловуглець, Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ .

**Четвертий розділ** присвячено експериментальним дослідженням кінетики анодного процесу в залежності від природи матеріалу аноду, складу та температури електроліту.



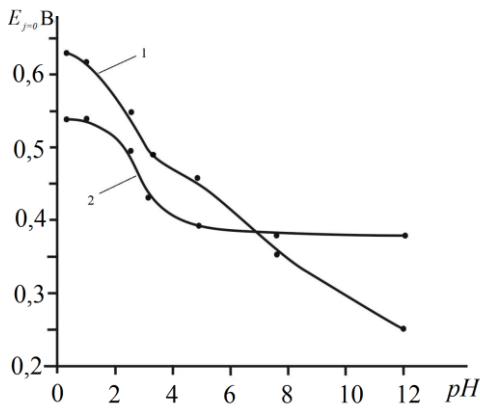


Рисунок 3 – Вплив pH на безструмовий потенціал на платині в сульфатному розчині без додавання (1) та з додаванням (2) SO<sub>2</sub>.

Вплив  $pH$  та додавання SO<sub>2</sub> до електроліту на значення безструмового потенціалу платинового аноду (рис. 3) узгоджується з залежністю природи сполук S(IV) від  $pH$  (рис. 1) та областями існування компонентів системи SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (рис. 2).

Хід залежностей безструмового потенціалу платинового електроду від  $pH$  з додаванням та без додавання SO<sub>2</sub> вказує на значну роль сполук S(IV) в формуванні подвійного електричного шару. В діапазоні термодинамічного існування газоподібного SO<sub>2</sub> ( $pH < 1,82$ ) безструмовий потенціал практично не залежить від  $pH$  (рис. 3, лінія 2). При зниженні частки SO<sub>2</sub> та зростанні частки

HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, зі зростанням  $pH$  від 1,82 до 6...6,5, відбувається зниження безструмового потенціалу платинового електроду за рахунок перебудови подвійного електричного шару. Наведена залежність обумовлює вибір  $pH$  ( $< 1,82$ ), при якому анодний процес перебігає за участю SO<sub>2</sub>.

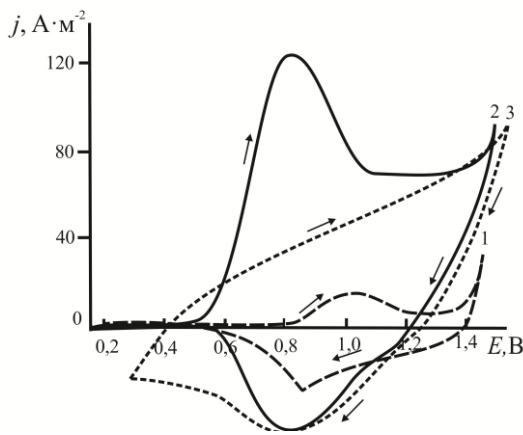


Рисунок 4 – Потенціодинамічні залежності на платиновому електроді без (1) та з підводом SO<sub>2</sub> (2, 3).

Матеріал аноду та стан його поверхні має суттєвий вплив на механізм та кінетику електрохімічних процесів, що перебігають при деполяризації анодного процесу SO<sub>2</sub> у розчині сульфатної кислоти.

Вольтамперні циклічні залежності на платиновому аноді в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без підводу та з підводом SO<sub>2</sub> до поверхні аноду (рис. 4) суттєво відрізняються. Анодний процес на платині без підводу SO<sub>2</sub> перебігає через адсорбцію кисеньвмісних часток при потенціалах 0,7...0,8 В з утворенням моношарів оксидів платини (рис. 4, лінія 1). у відповідності до реакції:



$$E_{\text{Pt} / \text{PtO}}^0 = 0,980 - 0,0591 pH .$$

Кількість PtO збільшується зі зростанням анодного потенціалу. Максимум струму припадає на 1,05 В та відповідає окисненню PtO до PtO<sub>2</sub>:



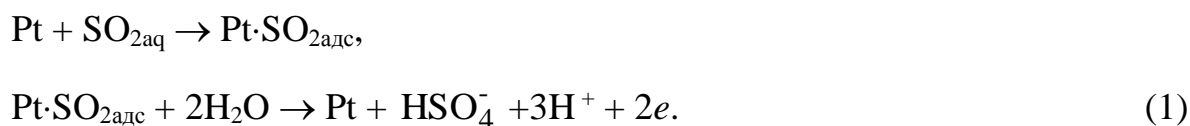
$$E_{\text{PtO} / \text{PtO}_2}^0 = 1,045 - 0,0591 pH .$$

При подальшому зростанні потенціалу поверхня платинового електроду пасивується до потенціалу виділення кисню. Пік на зворотному ході циклічної

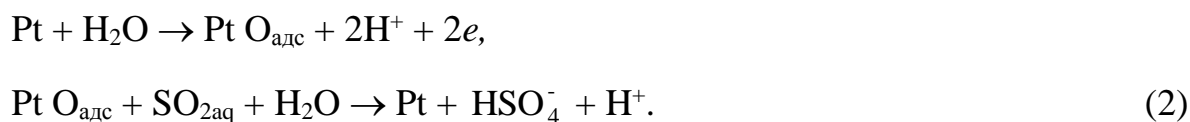
залежності при 0,9 В викликаний відновленням оксидів на поверхні платинового аноду.

При підводі SO<sub>2</sub> до поверхні Pt анода хід вольтамперної залежності різко змінюється (рис. 4, лінія 2) за рахунок деполяризації. Значення потенціалу, за яким відбувається підйом струму, знижується приблизно на 300 мВ. На циклічній залежності в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з підводом SO<sub>2</sub> виявлено два підйоми струму при  $E_a > 0,54$  В та при  $E_a > 1,3$  В. Перший підйом струму припадає на область потенціалів, при яких на платині без підводу SO<sub>2</sub> ще не відбуваються жодні електрохімічні процеси. Тому природу цього максимуму можна однозначно пояснити участю SO<sub>2</sub> в перебігу анодного процесу.

Поверхня платини при потенціалах до 0,7 В заповнена адсорбованими сполуками сульфуру у відновленій (SO<sub>2</sub>) або окисненій формі (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Наведені дані вказують, що в області потенціалів до 0,7 В процес перебігає при безпосередньому окисненні SO<sub>2(адс)</sub>:



При більш високих анодних потенціалах поверхня платини вкривається плівкою PtO, що призводить до зниження анодної густини струму. Окиснення SO<sub>2</sub> перебігає за участю адсорбованого кисню:



Визначено, що хід вольтамперних залежностей на другому та наступних циклах (рис. 4, лінія 3) відрізняється від ходу при першому циклі через формування оксидної плівки на поверхні платини. Каталітична активність оксидів платини в окисненні SO<sub>2</sub> значно нижча, ніж на неокисненій платиновій поверхні.

Залежності швидкості анодного процесу від *pH* електроліту (рис. 5, 6) для анодних потенціалів в діапазоні 0,5...0,9 В в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без додавання та з додаванням SO<sub>2</sub> до електроліту підтвердили висновки про участь газоподібного SO<sub>2</sub> в анодному процесі.

Для потенціалів 0,6...0,7 В в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без додавання SO<sub>2</sub> підйом густини струму спостерігається при *pH* вище 3 (рис. 5), що відповідає процесам, пов'язаним з перебудовою подвійного електричного шару. Підвищення потенціалу аноду призводить до появи максимуму густини струму в області *pH* = 4,7...5 при потенціалі 0,8 В і в області *pH* = 3,3...3,6 при потенціалі 0,9 В. Такий хід залежностей свідчить про участь кисеньвмісних часток радикального характеру в формуванні оксидних шарів на поверхні платини при  $E_a > 0,8$  В.

При підведенні до поверхні платиного електрода  $\text{SO}_2$  характер вольтамперних залежностей змінюється (рис. 6). Максимум струму у всьому діапазоні досліджуваних потенціалів припадає на  $pH = 1,4 \dots 1,8$ . Поява максимуму однозначно пояснюється участю  $\text{SO}_2$  в протіканні електродного процесу, тому що максимум з'являється при потенціалах, коли формування моношару кисню ще не відбувається, а для залежностей 2, 3, 4, 5 (рис.6) збільшення потенціалу від 0,7 до 0,9 В не впливає на значення анодної густини струму. Значне зростання анодної густини струму відбувається при збільшенні потенціалу від 0,5 до 0,6 В. При цих потенціалах і  $pH = 1,4 \dots 1,8$  на платиновому аноді можливий перебіг тільки одного процесу – окиснення адсорбованого газоподібного  $\text{SO}_2$ .

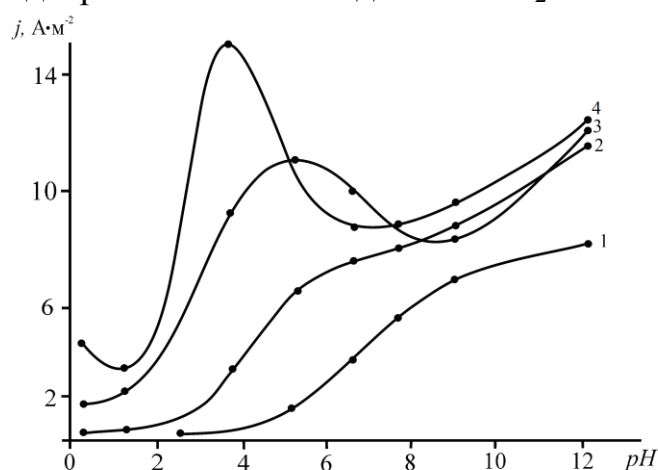


Рисунок 5 – Вплив  $pH$  на густину струму на платиновому електроді в сульфатному розчині без додавання  $\text{SO}_2$  в залежності від анодного потенціалу (В): 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9

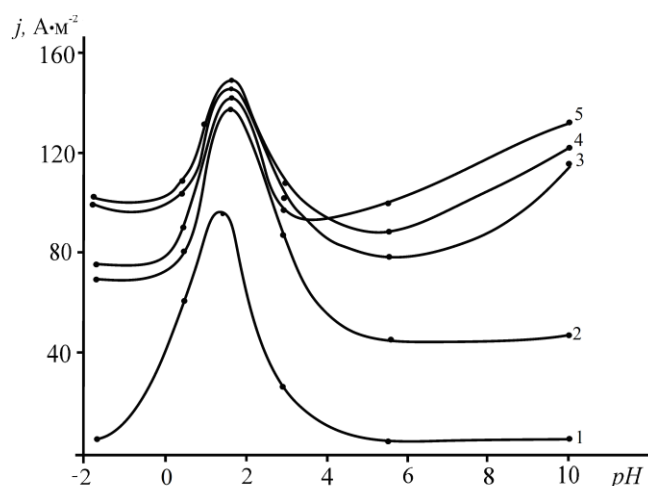


Рисунок 6 Вплив  $pH$  на густину струму на платиновому електроді в сульфатному розчині з додаванням  $\text{SO}_2$  в залежності від анодного потенціалу (В): 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8, 5 – 0,9.

Результати експериментальних досліджень узгоджуються з результатами термодинамічних розрахунків і свідчать про участь газоподібного розчиненого  $\text{SO}_2$  в перебігу анодного процесу при  $pH < 1,82$ , що дозволяє реалізувати двостадійний замкнений цикл виробництва водню.

Циклічні вольтамперні дослідження показали, що каталітична активність Pt в окисненні  $\text{SO}_2$  значно вища, ніж у PtO. В умовах реального електролізу неможливо буде підтримувати поверхню платиного аноду в неокисненому стані. Тому вибір каталітично активних матеріалів для реалізації анодного процесу з деполяризацією  $\text{SO}_2$  доцільно проводити серед вуглецевих матеріалів та оксидів металів, що мають високу стійкість в розчинах сульфатної кислоти з концентрацією до  $10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  і високу питому електропровідність.

На відміну від графіту, що не виявляє активності в окисненні  $\text{SO}_2$ , на скловуглеці (як представнику активних форм вуглецю) процес деполяризації  $\text{SO}_2$  перебігає при густинах струму, що є подібними до густин струму, отриманих на платині, не вкритій оксидними шарами та значно перевищують густину струму на окисненій платиновій поверхні. Максимальні значення густин струму окиснення  $\text{SO}_2$  на скловуглецевому електроді припадають на

діапазон потенціалів, в якому на поверхні скловуглецю є слабозв'язаний кисень. Є підстави стверджувати, що він приймає участь в анодному процесі на скловуглецевому аноді. Тому, активний вуглець (AB) є перспективним матеріалом для розробки активного шару композиційного газодифузійного аноду.

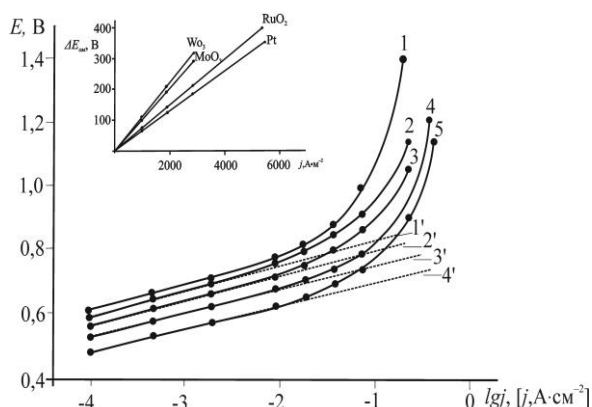


Рисунок 7 – Анодні поляризаційні залежності в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 293 К: 2',3',4',5' – з урахуванням омічних складових; 1,2,3,4 – без урахування омічних складових; 1 – активний вуглець (AB), 2 – WO<sub>3</sub>, 3 – MoO<sub>3</sub>, 4 – RuO<sub>2</sub>, 5 – Pt. Вставка – омічні складові анодного потенціалу.

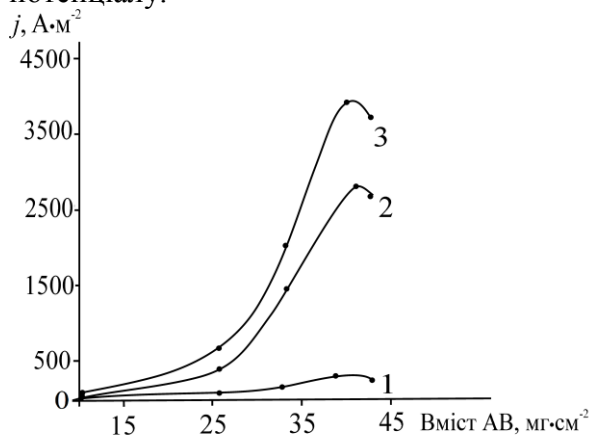


Рисунок 8 – Вплив вмісту AB на густину струму в залежності від потенціалу аноду (В): 1 – 0,6; 2 – 1,0; 3 – 1,2 зростанням гідрофобності покриття.

Нанесення активних покриттів у вигляді композицій AB з Pt та RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> дало синергетичний ефект, що дозволило знизити анодний потенціал у порівнянні з покриттям індивідуальними Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> на 120...130 мВ.

Встановлено, що каталітична активність оксидів молібдену та вольфраму спостерігалась при потенціалах аноду до 0,45...0,5 В та обумовлена їх нестехіометричним складом. При більш високих потенціалах структура оксидів наближалась до стехіометричної, що призводило до зниження їх каталітичної

Для оцінки кінетичних показників AB та оксиди RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> наносили на поліровану платину. Показано, що всі досліджувані сполуки сприяють зниженню анодного потенціалу окиснення SO<sub>2</sub> у порівнянні з графітом. За каталітичною активністю їх можна розташувати у наступний ряд Pt > RuO<sub>2</sub> > MoO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > AB (рис. 7).

Всі поляризаційні залежності мають тафелівську ділянку до 1500 А·м<sup>-2</sup>. Коефіцієнт *b* склав 65...70 мВ. Аналіз поляризаційних залежностей, скорегованих на омічну складову анодного потенціалу, показав, що електрохімічна стадія є лімітуючою до 5000 А·м<sup>-2</sup>.

Для реалізації газодифузійного режиму роботи у якості основи аноду використовували пористий графіт марки ПГ-50. Нанесення AB на пористий графіт проводилось шляхом просочування графітової основи у розчині полісахаридів з наступною сушкою, термічним розкладанням та активацією концентрованою нітратною кислотою.

Вплив кількості AB на швидкість анодного процесу проходить через максимум, який відповідає значенню 35...39 мг·см<sup>-2</sup> (рис. 8). Зниження густини струму після максимуму пояснюється забиванням дрібних пор та

активності та зростанню електричного опору. Вміст  $\text{WO}_3$  та  $\text{MoO}_3$  у складі композиційного покриття з АВ, що відповідає максимальному значенню каталітичної активності, становить ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ): АВ – 35...39,  $\text{WO}_3$  – 3,8...4,0 та АВ – 35...39,  $\text{MoO}_3$  – 13...15.

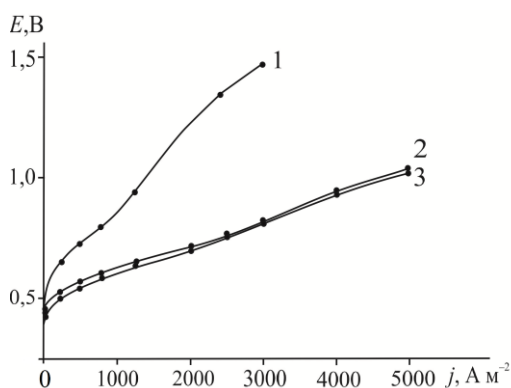


Рисунок 9 – Вплив природи композиційного покриття газодифузійного електроду на вольтамперні залежності: 1 – АВ, 2 – АВ+ Pt, 3 – АВ + RuO<sub>2</sub>.

Для проведення електролізу в широкому діапазоні потенціалів обрані композиційні покриття АВ + Pt та АВ + RuO<sub>2</sub>. (рис. 9).

Встановлено, що при потенціалах до 0,6...0,7 В, при яких реалізується механізм (1), вміст Pt та RuO<sub>2</sub> в покритті не впливає на хід поляризаційних залежностей (рис. 10, 11). При більш високих потенціалах реалізується механізм (2). Зі збільшенням вмісту Pt та RuO<sub>2</sub> в покритті утворення шару адсорбованого кисню потребує більш високих потенціалів при одних і тих самих густинах струму. Визначено вміст Pt та RuO<sub>2</sub> у складі композиційного покриття з АВ, що

відповідає максимальному значенню каталітичної активності ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ): АВ – 35...39, Pt – 1,8...2,0 та АВ – 35...39, RuO<sub>2</sub> – 1,8...2,1.

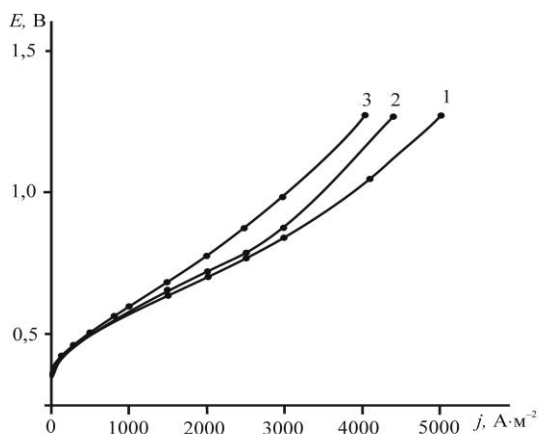


Рисунок 10 – Вплив кількості Pt ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) на вольтамперні залежності: 1– 1,8...2,0; 2–3,0...3,2; 3– 5,6...5,9

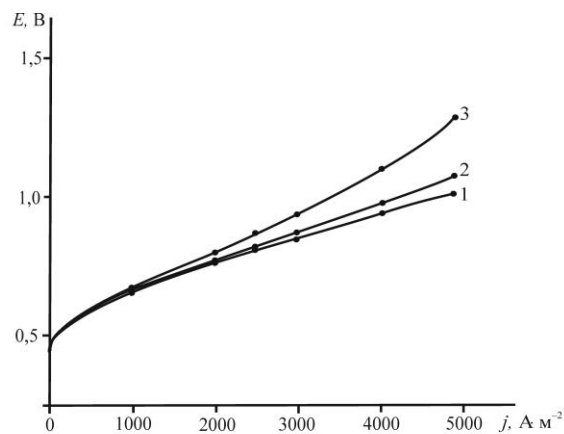


Рисунок 11 – Вплив кількості RuO<sub>2</sub> ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) на вольтамперні залежності: 1–1,8...2,1; 2–3,0...3,3; 3–5,6...5,8

Дослідження впливу концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на кінетику анодного процесу проводили на газодифузійних графітових анодах, активованих композиціями АВ + Pt та АВ + RuO<sub>2</sub>.

Спостерігається різний характер вольтамперних залежностей в діапазоні концентрацій сульфатної кислоти 0,5...2,5 та 5...10 моль·дм<sup>-3</sup>. При 0,5...2,5 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  анодний процес перебігає з невеликими значеннями

$\frac{\partial \lg j}{\partial \lg C_{[\text{H}_2\text{SO}_4]}}$  ( $\approx 0,23$ ). При 5...10 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  значення  $\frac{\partial \lg j}{\partial \lg C_{[\text{H}_2\text{SO}_4]}}$  різко підвищується ( $\approx 1,9$ ) та спостерігається вихід на граничну густину струму при

1000 А·м<sup>-2</sup>. Це можна пояснити зниженням розчинності SO<sub>2</sub> при підвищенні концентрації сульфатної кислоти.

Характер залежностей, отриманих на композиційних покриттях АВ + Pt та АВ + RuO<sub>2</sub> практично не відрізняється в діапазоні 0,5...2,5 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 12). При більш високих концентраціях швидкість анодного процесу на АВ + RuO<sub>2</sub> знижується в 2 та більше разів.

Платина, вкрита оксидами, є стійкою в висококонцентрованих розчинах сульфатної кислоти, до того ж швидкість процесу на анодах, активованих АВ+Pt в таких розчинах в 1,5...2,6 рази вища у порівнянні з АВ + RuO<sub>2</sub>.

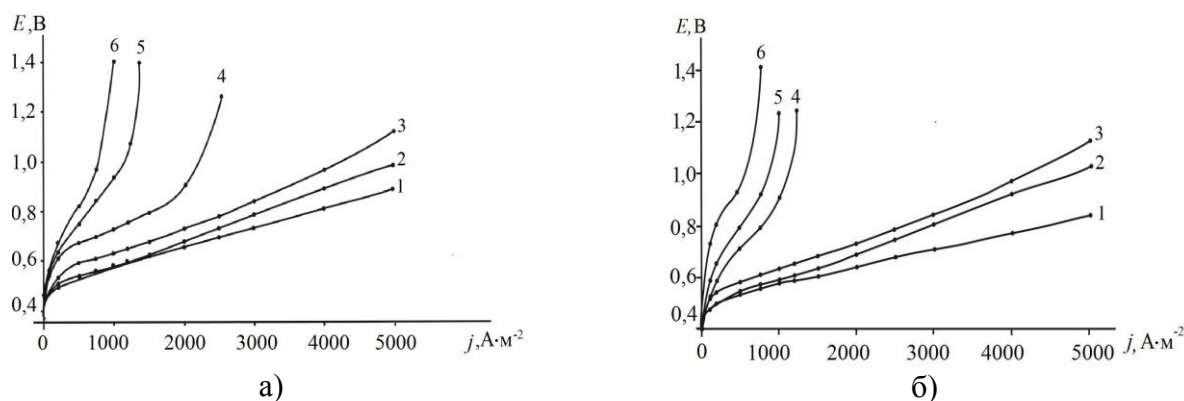


Рисунок 12 – Вплив на кінетику окиснення SO<sub>2</sub> концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (моль·дм<sup>-3</sup>): 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10

а) на аноді, активованому АВ + Pt

б) на аноді, активованому АВ + RuO<sub>2</sub>

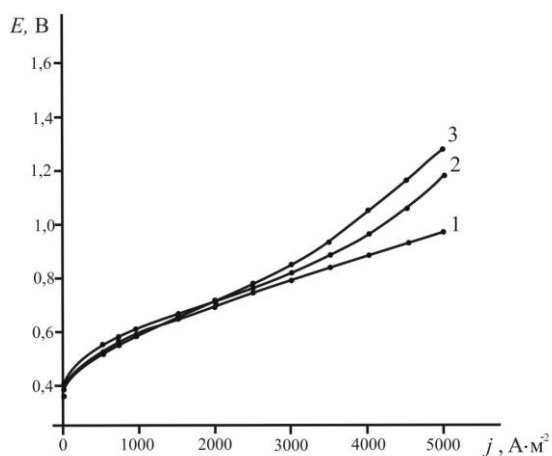


Рисунок 13 – Вплив температури на ход анодних залежностей окиснення SO<sub>2</sub> в 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Температура, К: 1 – 293; 2 – 313; 3 – 333

Дослідження впливу температури на кінетичні показники анодного процесу вказують на те, що температура практично не впливає на хід вольтамперних залежностей до значення анодного потенціалу 0,7...0,8 В. Як встановлено раніше, при більш високих потенціалах окиснення SO<sub>2</sub> протікає за участю кисневмісних часток, адсорбованих на анодній поверхні. Тому підвищення температури при потенціалах більш 0,8 В гальмує окиснення SO<sub>2</sub>, ймовірно, внаслідок руйнування кисневмісних часток на поверхні аноду.

Для технічної реалізації сульфатнокислотного методу одержання водню рекомендується застосування газодифузійного електроду на основі ПГ – 50, активованого композицією АВ + RuO<sub>2</sub>, при  $j_a \leq 5000$  А·м<sup>-2</sup>, 0,5...2,5 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 293 К.

Для утилізації викидів SO<sub>2</sub> рекомендується застосування газодифузійного електроду на основі ПГ-50, активованого композицією АВ + Pt, при  $j_a \leq 2000$  А·м<sup>-2</sup>, 5...10 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 293 К.

**П'ятий розділ** присвячений випробуванням дослідно-промислового електролізера та встановленню технологічних показників його роботи.



Дослідження зносостійкості пористого графіту ПГ – 50, неактивованого та активованого композиціями АВ + Pt, АВ + RuO<sub>2</sub>, АВ + WO<sub>3</sub>, АВ + MoO<sub>3</sub> проводили гравіметричним та електрохімічним методами. Показники швидкості зносу представлені в табл.1 (Т = 298 К):

Таблиця 1 – Результати випробування зносостійкості анодних матеріалів

Вид аноду	Показник швидкості зносу, г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup>
ПГ– 50	0,0500
ПГ–50, АВ+ Pt	0,0096
ПГ–50, АВ+ RuO <sub>2</sub>	0,0106
ПГ–50, АВ+ MoO <sub>3</sub>	0,034
ПГ–50, АВ+ WO <sub>3</sub>	0,0127

Отримані результати дозволяють віднести досліджувані анодні матеріали к стійким та прогнозувати тривалий термін експлуатації цих матеріалів при електролізі в розчинах сульфатної кислоти. Найбільшу стійкість мають аноди, активовані АВ + Pt та АВ + RuO<sub>2</sub>.

Електролізер (рис.14) складається з трьох комірок, кожна з яких містить у собі перфорований катод, пористий газодифузійний анод та мембрану для розділення катодного та анодного просторів. Анод мав форму циліндра діаметром 150 мм та товщиною 10 мм.

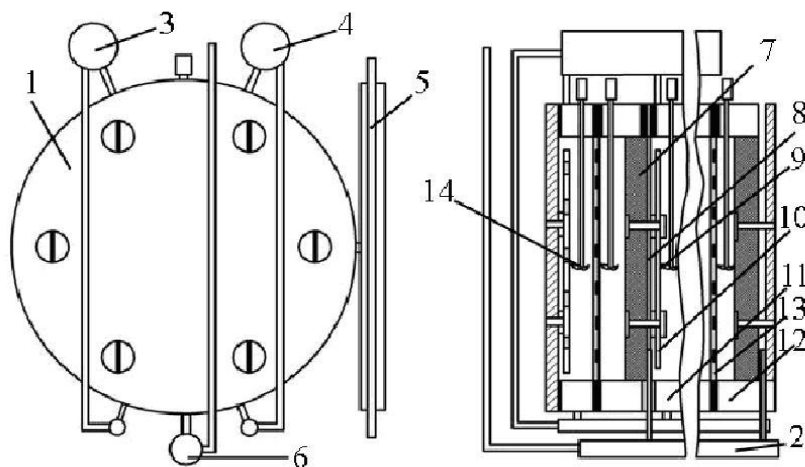


Рисунок 14. Схема лабораторного електролізера: 1 – корпус біполярного електролізера, 2, 6 – колектор підводу SO<sub>2</sub>, 3 – брызковідокремлювач SO<sub>2</sub>, 4 – брызковідокремлювач H<sub>2</sub>, 5 – регулятор рівня електроліту, 7 – газодифузійний анод біполярного електроду, 8 – кришка газодифузійного аноду, 9 – перфорований катод, 10 – монополярний газодифузійний анод, 11 –катодна комірка, 12 –анодна комірка, 13 – мембрана , 14 – гебри електродів порівняння.

Робота електролізера організована наступним чином. Газоподібний SO<sub>2</sub> з балона через редуктор і витратомір подавався до поверхні аноду з тильної сторони, або у простір між анодом та мембраною. Кількість SO<sub>2</sub> було визначено з досвіду роботи лабораторної комірки. Водень, що виділився на катоді,

потрапляв у бризковідокремлювач для відділення від електроліту. Далі водень надходив до газометру для визначення продуктивності електролізера за воднем і виходу за струмом катодного процесу. Електроліт з бризковідокремлювача повертався на стадію електролізу. Кожні 2 години роботи електролізера католіт аналізувався на вміст  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з наступним корегуванням.

Тривалі випробування дослідно-промислового електролізера показали ефективність розроблених газодифузійних анодів на основі ПГ-50 з композиційними покриттями АВ + Pt та АВ +  $\text{RuO}_2$  для реалізації сульфатнокислотного методу одержання водню з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ . Встановлено, що питомі витрати електроенергії при струмовому навантаженні 7,5...15 А склали 2,63...3,1 кВт·ч·нм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2$ , що на 38...45 % нижче у порівнянні з водно-лужним методом.

У **додатках** наведено акти дослідно-промислових випробувань установки для електрохімічного синтезу водню з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$  в ТОВ "НТЦ ПНИТ" та ТОВ "Екополімер", а також впровадження в навчальний процес на кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПІ".

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена науково-прикладна задача – розробка теоретичних та прикладних основ зниження питомих витрат електроенергії шляхом деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  в електрохімічному синтезі водню.

Основні висновки по роботі:

1. Обґрунтовано умови деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  при електрохімічному синтезі водню на підставі термодинамічного аналізу. Перебіг анодної реакції за рахунок окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можливий при  $pH < 1,82$ . При  $pH > 1,82$  в анодній реакції бере участь  $\text{HSO}_3^-$ , що не дозволяє отримати концентровані розчини сульфатної кислоти і унеможливорює протікання наступної стадії сульфатнокислотного циклу – термічного розкладання.

2. Визначено, що для гетерофазного окиснення  $\text{SO}_2$  доцільне застосування газодифузійного аноду наступного складу: основа з ПГ-50, активована композиціями АВ з Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Розроблено технологічну схему активації основи ПГ-50 шляхом нанесення композиційних покриттів, що дозволило здійснити деполяризацію анодного процесу  $\text{SO}_2$ .

3. Експериментально встановлено, що в діапазоні потенціалів 0,4...0,8 В процес окиснення  $\text{SO}_2$  на Pt,  $\text{RuO}_2$  і скловуглеці перебігає за рахунок прямого окиснення  $\text{SO}_2$  (адс). В області більш високих анодних потенціалів процес перебігає за участю кисеньвмісних часток, адсорбованих на поверхні анода. Це дозволило обрати робочі густини струму та температуру електролізу для досліджуваних анодних матеріалів.

4. Експериментально досліджено кінетичні показники деполяризації анодного процесу  $\text{SO}_2$  – значення густини струму обміну і коефіцієнтів рівняння Тафеля, які дозволили визначити, що каталітична активність анодних



матеріалів в окисленні  $\text{SO}_2$  зменшується в ряду:  $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{AB} > \text{ПГ-50}$ . Встановлено синергетичний ефект при використанні композицій АВ з Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , що дозволив знизити анодний потенціал у порівнянні з індивідуальними Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  на 120...130 мВ.

5. Визначено технологічні параметри проведення електролізу з метою отримання водню. Для зниження питомих витрат електроенергії рекомендовано використання активації графітової основи композицією АВ ( $35...39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) +  $\text{RuO}_2$  ( $1,8...2,1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в електроліті підтримується в діапазоні  $0,5...2,5 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ . При густині струму  $1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  питомі витрати електроенергії склали  $3,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{нм}^3 \text{ H}_2$ , що на 42 % нижче за показники існуючого на теперішній час водно-лужного електролізу.

6. Для проведення електролізу з метою утилізації  $\text{SO}_2$  з отриманням концентрованих розчинів сульфатної кислоти рекомендовано використання активації графітової основи композицією АВ ( $35...39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) + Pt ( $1,8...2,0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в електроліті підтримується в межах  $5...10 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ . Ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  склала 99,8 %. Питомі витрати електроенергії склали  $3,8...4,0 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{нм}^3 \text{ H}_2$ .

7. Проведено дослідно-промислові випробування на ТОВ "НТЦ ПНИТ" та ООО "Екополімер", які підтвердили ефективність розробленої технології електрохімічного одержання водню з деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ . Результати роботи були впроваджені в навчальний процес при викладанні дисциплін за спеціальністю 05.17.03 – "Технічна електрохімія".

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Тульская А.Г. Поисковые исследования деполяризации анодного процесса в сернокислотном цикле получения водорода. / Б.И. Байрачный, А.Ю. Бровин, А.Г. Тульская // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – № 30. – С. 169 – 173.

*Здобувачем експериментально встановлена можливість використання газодифузійних анодів на основі пористого графіту марки ПГ-50.*

2. Тульская А.Г. Электродные процессы на каталитических сплавах железа с никелем, кобальтом, ванадием и титана с никелем. / Б.И. Байрачный, Е.Б. Мишина, Ю.И. Коваленко, В.Б. Байрачный, А.Г. Тульская // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ДВНЗ "УДХТУ" – 2011. – № 4 (1). – С. 44 – 46.

*Здобувачем досліджено вплив концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і температури електроліту на кінетичні показники виділення водню на досліджуваних каталітичних сплавах.*

3. Тульская А.Г. Влияние состава ОСТП на кинетику совмещенных анодных процессов / Е.Н. Муратова, В.С. Рыжкова, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2011. – № 27. – С. 38 – 42.

*Здобувачем досліджено вплив складу композиційних анодів на кінетику анодних процесів при електролізі сульфатних розчинів.*

4. Тульская А.Г. Перенапряжение выделения водорода из раствора КОН при высоких плотностях тока / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, А.А. Михно // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2012. – № 63. – С. 153 – 159.

*Здобувачем проведені дослідження, оброблені результати та сформульовані висновки про вплив густин струму на перенапругу виділення водню на легованій та низьковуглецевій сталі.*

5. Тульская А.Г. Перенапряга виділення кисню з лужних розчинів при високих густинах струму / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, А.А. Михно // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2013. – №47. – С. 153 – 159

*Здобувачем проведені дослідження, оброблені результати та сформульовані висновки про вплив густин струму на перенапругу виділення кисню на анодах з нікелю та легованої сталі.*

6. Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2013. – Т. 86. – Вып. 11. – С. 1780-1785

*Здобувачем розроблено композиційні покриття  $RuO_2$  + активний вуглець,  $MoO_3$  + активний вуглець та  $WO_3$  + активний вуглець. Проведені дослідження кінетики електрохімічного окислення  $SO_2$  на композиційних газодифузійних анодах. Визначені технологічні показники процесу за результатами експлуатації лабораторної установки.*

7. Тульская А.Г. Усовершенствование электрохимического метода получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, Д.С. Сидоренко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ДВНЗ "УДХТУ"– 2013. – №4. – С. 124 – 147.

*Здобувачем обґрунтовано склад та кількість активуючих добавок графітових електродів, що відповідає максимальному значенню каталітичної активності при електрохімічному окисленні  $SO_2$ .*

8. Тульская А.Г. Механизм деполяризации анодного процесса в сульфатнокислотном цикле производства водорода / А.Г. Тульская // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2013. – № 64. – С. 162 – 167.

*Здобувачем розраховано та побудовано діаграму залежності стану сполук  $S(IV)$  від рН сульфатнокислотного електроліту та досліджено вплив адсорбційних процесів на рівноважні потенціали при електрохімічному окисленні  $SO_2$ .*

9. Тульская А.Г. Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполяризацией  $SO_2$  / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич, С.Г. Желавский // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2014. – № 27. – С. 102 – 107

*Здобувачем встановлено діапазон робочих густин струму та питомі витрати електроенергії в залежності від складу каталітично активного покриття пористого газодифузійного аноду.*

10. Тульская А.Г. Влияние адсорбции на процесс анодного окисления  $SO_2$  на платине / А.Г. Тульская // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнародна науково-практична конференція, 15 – 17 травня 2012 р.: тези доповідей. – Харків, 2012. – С. 271

*Здобувачем досліджено вплив температури електроліту на адсорбцію  $SO_2$  на платиновому аноді.*

11. Тульская А.Г. Использование  $SO_2$  для деполяризации анодного процесса электрохимического получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.П. Гомозов, С.Г. Дерибо // Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: II Международная научно – практическая конференция, 1 – 5 октября 2012 г.: тезисы докладов. – Одесса, 2012. – С. 77 – 81.

*Здобувачем встановлені питомі витрати електроенергії в залежності від режиму роботи лабораторної установки.*

12. Тульская А.Г. Влияние адсорбции на процесс анодного окисления  $SO_2$  на платине / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская // Химия и современные технологии: VI Международная научно – техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 24 – 26 апреля 2013 г.: материалы конференции. – Днепропетровск, 2013. – С. 182 – 183.

*Здобувачем встановлено вплив концентрації сульфатнокислотного електроліту на адсорбційні процеси на платиновому аноді при реалізації деполяризації  $SO_2$  в сульфатнокислотному циклі одержання водню.*

13. Тульська А.Г. Удосконалення електрохімічного методу одержання водню / А.Г. Тульська, В.Б. Байрачний, С.Г. Дерибо // Львівські хімічні читання: XIV наукова конференція, 26—29 травня 2013 р.: матеріали конференції. – Львів, 2013. – С. У 46

*Здобувачем встановлено вплив концентрації та температури електроліту, а також тиску  $SO_2$  на кінетичні показники при реалізації деполяризації  $SO_2$  в сульфатнокислотному циклі одержання водню.*

14. Тульська А.Г. Каталітична активність платини при деполяризації  $SO_2$  анодного процесу при електролізі сульфатної кислоти / А.Г. Тульська, Б.І. Байрачний // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнародна науково-практична конференція, 29 – 31 травня 2013 р.: тези доповідей, ч. II. – Харків, 2013. – С. 275

*Здобувачем досліджено формування оксидних шарів на поверхні платинового аноду та вплив стану поверхні на каталітичну активність платини.*

15. Тульская А.Г. Анализ механизма окисления  $SO_2$  в сульфатнокислотном цикле получения водорода / А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный, В.П. Гомозов, С.Г. Дерибо // Прикладная физико – неорганическая химия: II Международная конференция, 23 – 26 сентября 2013 г.: материалы конференции. – Севастополь, 2013. – С. 256 – 257.

*Здобувачем проведено аналіз умов, за яких реалізується деполяризація  $SO_2$  в сульфатнокислотному циклі одержання водню.*

16. Тульська А.Г. Корозійна поведінка феросплавних та оксидних матеріалів на основі титану / В. В. Штефан, Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, О.Ю. Смирнова // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів / Спецвипуск журналу "Фізико-хімічна механіка матеріалів". – 2014. – № 10, – Т.1. – С. 84 – 88.

*Здобувачем досліджена корозійна поведінка електродів з покриттям з оксидів неблагородних металів у розчинах кислот.*

17 Тульская А.Г. Обоснование технологических параметров электрохимического получения водорода электролизом сульфатных растворов / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.П. Гомозов, С.Г. Дерибо // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7 – 11 вересня 2014 р.: матеріали конференції. – Одеса, 2014. – С. 250

*Здобувачем наведені технологічні параметри електролізу сульфатних розчинів з утилізацією  $SO_2$  при реалізації сульфатнокислотного циклу одержання водню.*

18. Тульская А.Г. Влияние природы материала анода на протекание электрохимического окисления  $SO_2$  / А.Г. Тульская, Б.И. Байрачный // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнародна науково-практична конференція, 15 – 17 жовтня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014 р. – С. 84-88

*Здобувачем показано висока ефективність композицій  $RuO_2+AB$ ,  $MoO_3+AB$  та  $WO_3 + AB$  в розчинах сульфатної кислоти та композиції  $MoO_3+AB$  в розчинах сульфатної кислоти з додаванням йоду*

## АНОТАЦІЇ

**Тульська А.Г. Деполяризація анодного процесу  $SO_2$  в електрохімічному синтезі водню.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої прикладної задачі – зниженню питомих витрат електроенергії при виробництві водню електролізом за рахунок деполяризації анодного процесу  $SO_2$ . На підставі термодинамічного аналізу встановлено умови реалізації деполяризації анодного процесу за участю газоподібного  $SO_2$ , а не продуктів його взаємодії з анолітом. Доведена участь кисеньвмісних часток радикального характеру в окисненні  $SO_2$  на поверхні платинового аноду. Досліджений вплив матеріалу аноду, концентрації та температури електроліту на кінетичні показники окиснення  $SO_2$ . Запропонований склад активного покриття газодифузійного аноду, що виявляє високі кінетичні показники в широкому діапазоні густин струму, а також спосіб його нанесення. Проведені випробування зносостійкості анодних матеріалів. Результати кінетичних досліджень підтверджені в роботі лабораторного електролізеру. Показана можливість використання сульфатнокислотного методу одержання водню для утилізації  $SO_2$ . Встановлено, що питомі витрати

електроенергії склали 2,6...3,1 кВт·год·нм<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> при густині струму 500...1000 А·м<sup>-2</sup>. Проведено дослідно-промислові випробування, які довели перспективність реалізації деполяризації анодного процесу SO<sub>2</sub> в сульфатнокислотному методі одержання водню.

*Ключові слова:* електродні матеріали, електрохімічний синтез, газодифузійний анод, сульфур оксид (IV), деполяризація, витрати електроенергії, сульфатна кислота.

**Тулская А.Г. Деполяризация анодного процесса SO<sub>2</sub> в электрохимическом синтезе водорода.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2015

Диссертация посвящена решению важной прикладной задачи – снижению удельного расхода электроэнергии при производстве водорода электролизом водных растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с деполяризацией анодного процесса SO<sub>2</sub>. Водно-щелочной метод электролиза уже исчерпал свой потенциал по снижению удельного расхода электроэнергии. Значительно снизить удельный расход можно лишь за счет изменения природы анодного процесса, что и происходит при реализации сульфатнокислотного цикла. Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживалось из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов и стойких протонпроводящих мембран для разделения катодного и анодного пространств.

Реализация сульфатнокислотного метода предусматривает организацию ресурсосберегающего замкнутого цикла, в котором не происходит образования вторичных продуктов. Кроме того, метод помогает решить экологическую проблему – утилизацию выбросов SO<sub>2</sub> производств химической и энергетической отраслей.

Для решения поставленной задачи, на основании термодинамического анализа, установлены условия реализации деполяризации анодного процесса с участием газообразного SO<sub>2</sub>, а не продуктов его взаимодействия с анолитом. Доказано участие кислородсодержащих частиц радикального характера в окислении SO<sub>2</sub> на поверхности платинового анода. Исследовано влияние материала анода, концентрации и температуры электролита на кинетические показатели окисления SO<sub>2</sub>. В качестве активного покрытия пористой графитовой основы предложено использовать композицию активированного углерода (АУ) с платиной и оксидами переходных металлов (RuO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>), которая позволяет снизить анодный потенциал на 0,3 – 0,4 В по сравнению с неактивированным графитом. Нанесение активных покрытий композициями АУ с Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> оказало синергетический эффект снижения анодного потенциала по сравнению с покрытием индивидуальными Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> на 0,12 – 0,13 В. По каталитической активности добавки расположены в следующий ряд Pt > PtO > RuO<sub>2</sub> > MoO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > АУ. Показана возможность повышения каталитической активности композиций на основе

АУ + МоО<sub>3</sub> и АУ + WО<sub>3</sub> путем введения в электролит соединений, содержащих Г.

Обоснован количественный состав активного покрытия газодиффузионного анода, а также способ нанесения активного покрытия. Показано, что максимальная каталитическая активность и синергетический эффект соответствует содержанию добавок (мг·см<sup>-2</sup>): Pt – 1,8...2,0; RuO<sub>2</sub> – 1,8...2,1; WО<sub>3</sub> – 3,8...4,0; МоО<sub>3</sub> – 13...15.

По результатам испытаний износостойкости гравиметрическим и электрохимическим способами все материалы, используемые в качестве активного покрытия, отнесены к стойким. Результаты работы лабораторного электролизера подтвердили выводы, сделанные на основании кинетических исследований. Определены технологические параметры проведения электролиза с целью получения водорода, а также с целью утилизации SO<sub>2</sub>. Определено, что удельный расход электроэнергии составил 2,6 ... 3,1 кВт·ч на 1 нм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> при плотности тока 500 ... 1000 А·м<sup>-2</sup>. Проведены опытно-промышленные испытания, которые показали перспективность реализации деполяризации анодного процесса SO<sub>2</sub> в сульфатнокислотном методе получения водорода.

*Ключевые слова:* электродные материалы, электрохимический синтез, газодиффузионный анод, сульфур оксид (IV), деполяризация, расход электроэнергии, сульфатная кислота.

**Tulskaya A.G. The depolarization of the anodic process by SO<sub>2</sub> in the electrochemical synthesis of hydrogen.** As manuscript.

Thesis for the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkov 2015.

The thesis deals with the anodic depolarization of SO<sub>2</sub> in hydrogen by electrolysis of solutions of sulphate acid. Based on thermodynamic analysis set conditions for the implementation of anodic depolarization process with SO<sub>2</sub>. Proved part oxygenated radical nature of the particles in the oxidation of SO<sub>2</sub> on the surface of the platinum anode. The effect of the anode material, electrolyte concentration and temperature on the kinetic parameters of oxidation of SO<sub>2</sub>. The composition of the active coating of the gas diffusion anode, exhibits high kinetic parameters in a wide range of current densities, and a method of its application were proposed. The durability of anode materials have been tested. The results of kinetic studies confirmed the laboratory cell. The possibility of using sulphur-acid method of producing hydrogen for utilization of SO<sub>2</sub>. It was determined that the specific energy consumption was 2.6 ... 3.1 kW · h · nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> at a current density of 500 ... 1000 A·m<sup>-2</sup>. Conducted pilot tests, which proved the feasibility of the depolarization of the anodic process of SO<sub>2</sub> in sulphur-acid method of producing hydrogen.

*Tags:* electrode materials, electrochemical synthesis, gas diffusion anode, Sulphur oxide (IV), depolarization, power consumption, acid sulphate.

