

стали можно получить качественные мелкокристаллические полублестящие покрытия с надежной адгезией к основе.

К преимуществам данного электролита в сравнении с известными электролитами золочения для коррозионностойких материалов относятся безвредность раствора при его эксплуатации, а также значительно лучшее качество получаемого золотого покрытия.

Список литературы: 1. Мишина Е.Б. Электроосаждение золота на поверхность нержавеющей стали / Е.Б. Мишина, О.Л. Смирнова, С.Г. Дерибо // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Международная научная конференция, посвященная 80-летию научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина и 100-летию со дня рождения профессора Д.Н. Грицана. Тезисы докладов. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – С.111. 2. Смирнова О.Л. Закономерности электролитического нанесения золота на поверхность нержавеющей стали / О.Л. Смирнова, О.Б. Мишина // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2009. – № 40. – С.155–161.

Поступила в редколлегию 10.07.10

УДК 621.357.12

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, магистрант,

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф.,

А.Ю. БРОВИН, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина.

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СЕРНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Найбільш перспективним напрямком зниження енергоспоживання у виробництві водню електролізом води є електроліз із деполяризацією анодного процесу SO_2 . Для цього процесу розроблені газодифузійні аноди на основі пористого графіту, активованого Pt, MoO_3 , RuO_2 , WO_3 . При електролізі 5,5...6,0 моль·дм⁻¹ H_2SO_4 , при густині струму 1500 А·м⁻² напруга на лабораторному електролізері складає 0,82 В, що відповідає питомій витраті електроенергії 2 кВт·ч на 1 м³ водню.

Наиболее перспективным направлением снижения энергопотребления при производстве водорода электролизом воды является электролиз с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Для этого про-

цесса разработаны газодиффузионные аноды на основе пористого графита, активированного Pt, MoO₃, RuO₂, WO₃. При электролизе 5,5...6,0 моль·дм⁻¹ H₂SO₄, при плотности тока 1500 А·м⁻² напряжение на лабораторном электролизере составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 нм³ водорода.

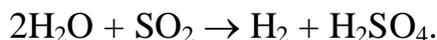
Perspective direction of decrease consumption of electric energy by hydrogen manufacture electrolysis waters is electrolysis with depolarization anode process SO₂. For this process are developed no tight for gas anodes on the basis of the porous graphite activated Pt, MoO₃, RuO₂, WO₃. At электролизе 5,5...6,0 mol·dm⁻¹ H₂SO₄, at density of a current 1500 A·m⁻² pressure on laboratory electrolyze has made 0,82 В, that corresponds to the specific expense of the electric power 2 кВт·h on 1 нм³ hydrogen.

Вступление. Мировой опыт развития энерготехнологий показывает, что на сегодняшний день нет альтернативы водороду в качестве перспективного топлива будущего. Производство водорода путем электролиза воды позволяет эффективно решать проблемы пиковых и провальных нагрузок, возникающих в связи с различной структурой потребления электроэнергии в течение суток [1, 3].

На кафедре Технической электрохимии НТУ «ХПИ» уже более 30 лет ведутся работы по усовершенствованию водно-щелочного электролиза для решения проблем атомно-водородной энергетики [2, 4]. Дальнейшее развитие производства водорода путем электролиза воды связано с решением проблем технической реализации сернокислотного цикла, который в литературе называют циклом Марк-11 или циклом фирмы «Вестингауз». Он состоит из двух ступеней, первая – высокотемпературная эндотермическая – осуществляется термохимически:



а вторая – низкотемпературная – электрохимически:



При этом теоретическая ЭДС электрохимической ячейки составляет при 300 К около 0,17 В, в то время как для процесса электролиза воды теоретически необходимо напряжение 1,23 В.

Высокотемпературный этап этого цикла – быстрый каталитический процесс, достаточно хорошо изученный и освоенный химической промышленностью. Электрохимический процесс интенсивно исследуется в последнее время.

Методика эксперимента. Исследование процесса окисления диоксида серы проводили на пористом графите ПГ-50. Образцы имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Образцы вставлялись в специальный токоподвод, состоящий из токоподводящей трубки с приваренным держателем образцов. Образцы в держателе фиксировались накидной гайкой. Материал токоподвода – титан с защитным покрытием из фторопласта.

Активация графитовых образцов проводилась путем пропитки в растворах, содержащих соединения активизирующих добавок, с последующей сушкой и термическим разложением пропиточных растворов.

Исследование каталитической активности анодов проводили методом снятия гальваностатических кривых при продувке диоксида серы через поры электродов с избыточным давлением 10...20 кПа.

В качестве катода использовали высоколегированную сталь ЭИ943, в качестве разделительной перегородки между катодным и анодным пространством МК – 40Л. Электролиз водных растворов серной кислоты с окислением SO_2 на аноде проводили при плотностях тока от 500 до $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ и концентрациях H_2SO_4 1...10 М.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Поляризационные кривые, полученные в растворе $1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-1}$ серной кислоты (рисунок), при температуре 293 К показывают, что все исследуемые в качестве активаторов вещества катализируют процесс окисления серы.

По каталитической активности их можно расположить в следующий ряд: Pt, MoO_3 , RuO_2 , WO_3 , активированный уголь.

При анодном потенциале 0,6 В скорость окисления диоксида углерода увеличивается на анодах, активированных платиной и углем в 4 раза, а оксидами молибдена и вольфрама в 3,5 раза.

Все поляризационные кривые, полученные на активированных образцов имеют тафелевский участок вплоть до плотности тока $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$.

Перенапряжение окисления SO_2 равно 65...70 мВ.

Повышение температуры электролита с 293 до 313 К несколько снижает потенциал анодного процесса, однако дальнейшее повышение температуры практически не влияет на протекание анодного процесса.

Вероятно, такая зависимость определяется спецификой растворения в электролите SO_2 или ее адсорбции на поверхности анода. Давление SO_2 оказывает одинаковое влияние на все исследуемые образцы.

Зависимость имеет максимум скорости процесса в диапазоне избыточного давления 10...20 кПа. Поэтому это давление и принято за оптимальное.

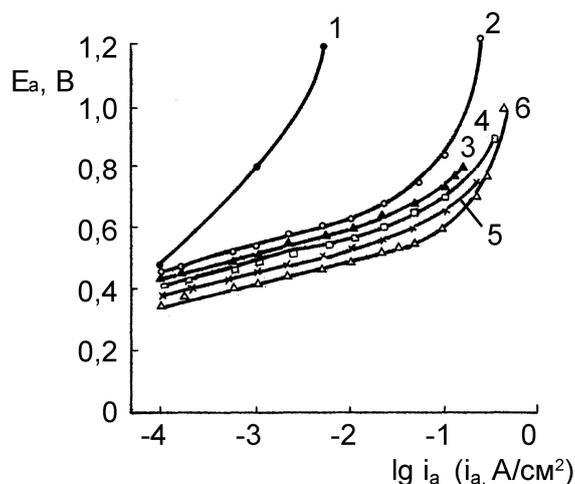


Рисунок – Поляризационные кривые окисления SO_2 на графите ПГ-50, активированном различными катализаторами:
 1 – без катализатора, 2 – активированный уголь, 3 ПГ-50 + WO_3 , 4 – ПГ-50 + MoO_3 ,
 5 – ПГ-50 + RuO_2 , 6 – ПГ-50 + Pt.

Результаты исследования указывают на значительное влияние концентрации H_2SO_4 на активность анодов, активированных платиной. Увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к росту анодного потенциала и уменьшению предельных плотностей тока при окислении SO_2 . Вероятно, таким образом сказывается увеличение адсорбции сульфат ионов на поверхности анодов и изменение растворимости SO_2 с ростом концентрации H_2SO_4 .

Установлено, что растворимость SO_2 в растворах серной кислоты слабо зависит от концентрации кислоты в области 50...80 % массового содержания H_2SO_4 . Но падает, примерно в 10 раз, при увеличении температуры от 293 до 368 К. Электрическое сопротивление кислоты при 44...96 % массовом содержании H_2SO_4 увеличивается в 4 раза при подогреве ее от комнатной температуры до 333 К.

Потенциал анодного процесса:



возрастает от 0,22 В при 333 К и массовой концентрации H_2SO_4 44 % до 0,4 В при массовой концентрации 85 %.

Падение напряжения в лабораторной электрохимической ячейке, производящей водород на катоде, с межэлектродным расстоянием 2 мм, массовой

концентрацией серной кислоты 40...50 % и плотностью тока $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 м^3 водорода. Падение напряжения в электролите, при этих условиях, составило 50 мВ.

При более высокой плотности тока падение напряжения электролиза, и соответственно расход электроэнергии значительно возрастает.

Полученные результаты позволяют оптимизировать технологические показатели промышленного производства водорода с деполяризацией анодного процесса SO_2 .

Омическое падение напряжения исключает использование концентрированной серной кислоты в электрохимических ячейках.

Выводы.

Показатели работы лабораторного электролизера подтвердили эффективность сернокислотного цикла получения водорода в сравнении с водно-щелочным электролизом.

Оптимальным признан электролиз серной кислоты с концентрацией $5,5...6,0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-1}$, в котором при плотности тока $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ напряжение на лабораторном электролизере составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 м^3 водорода.

Дальнейшие исследования будут направлены на подбор новых способов активации пористого графитового электрода и применению углеграфитовых тканей.

Список литературы: 1. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с. 2. Горбачев А.К. Интенсификация процессов электролиза и пути снижения ресурсопотребления в производствах водорода, кислорода, хлора и гидроксида натрия: дис. ... доктора техн. наук: 02.00.05 / Горбачев Анатолий Кузьмич. – Харьков, 1988. – 525 с. 3. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с. 4. Тульский Г.Г. Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА / Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, А.Ю. Бровин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 12. – С. 64 – 70.

Поступила в редколлегию 26.07.10