

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертацію

ТУЛЬСЬКОЇ АЛЬОНИ ГЕННАДІЇВНИ

“Деполаризація анодного процесу SO_2 в електрохімічному синтезі водню”,

що подана на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Актуальність теми роботи

Дисертаційна робота Тульської А.Г. присвячена вирішенню актуальної наукової й прикладної задачі – розробці теоретичних та прикладних основ зниження питомих витрат електроенергії в електрохімічному синтезі водню шляхом деполаризації анодного процесу SO_2 .

Одним з головних елементів водневої енергетики (поряд із зберіганням, транспортуванням і використанням водню) є виробництво водню. Економічну доцільність має організація електрохімічного виробництва водню при АЕС. Поряд з низькою собівартістю електроенергії на АЕС це дозволяє вирішити проблему пікових і провальних навантажень внаслідок нерівномірного споживання електроенергії протягом доби.

Воднолужний метод електролізу вже вичерпав свій потенціал щодо зниження питомих витрат електроенергії. Значно знизити витрати можна за рахунок зміни природи анодного процесу. Це відбувається при застосуванні деполаризації анодного процесу SO_2 в сульфатнокислотному циклі синтезу водню, відомому як цикл Вестингауза. Практичне застосування сульфатнокислотного циклу стримується через відсутність доступних каталітично активних електродних матеріалів.

Використання електролізу з деполаризацією анодного процесу SO_2 також дозволяє вирішити екологічну проблему утилізації великотоннажних викидів SO_2 виробництв хімічної та енергетичної галузей з одержанням концентрованих розчинів сульфатної кислоти.

Результати досліджень сульфатнокислотного циклу з деполаризацією анодного процесу SO_2 є основою для розробки технології та конструкції електрохімічних генераторів водню зі зниженими, у порівнянні з існуючими технологіями, питомими витратами електроенергії для вирішення енергетичних проблем України.

Загальний зміст дисертації відповідає основному напрямку науково-технічних досліджень та розробок, які виконуються на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХПІ». Дисертаційна робота Тульської А.Г. міститься на 145 сторінках, серед них: 26 рисунків та 15 таблиць за текстом; список використаних науково-технічних джерел містить 160 найменувань.

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.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їхня достовірність.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації є високою й базується на аналізі літературних даних з розглянутої проблеми, грамотній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні й критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників і формулюванні отриманих висновків за результатами експерименту. Комплексні дослідження кінетичних параметрів анодного процесу при електролізі здійснювалось методами стаціонарної та циклічної вольтамперометрії, для елімінування омичних втрат використано комутаційний метод з застосуванням

осцилографу, дослідження стійкості пористого графіту і активованих газодифузійних анодів проводили електрохімічним та гравіметричним стандартними методами, що підтверджує достовірність результатів дослідження.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертації.

В дисертаційній роботі вперше розраховано та побудовано діаграму сполуки S (IV) – pH та діаграму $E - pH$ для системи $SO_2-H_2SO_3 - H_2SO_4 - H_2O$, що дозволило теоретично обґрунтувати умови проведення деполяризації анодного процесу за участю газоподібного 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, що експериментально підтвердило діапазон pH , в якому буде відбуватися окиснення SO_2 ;

На підставі теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що окиснення SO_2 на платині, вуглеці та RuO_2 при потенціалах до 0,7 В перебігає без участі, а в області більш високих потенціалів – за участю кисеньвмісних часток, адсорбованих на поверхні анода;

Показано зниження каталітичної активності в окисненні SO_2 в наступному ряду досліджуваних матеріалів: $Pt > PtO > RuO_2 > MoO_3 > WO_3 >$ активний вуглець (AB) $>$ ПГ-50. Встановлено синергетичний ефект при використанні композицій АВ з: Pt, RuO_2 , MoO_3 , WO_3 , який дозволив знизити анодний потенціал у порівнянні з індивідуальними Pt, RuO_2 , MoO_3 , WO_3 на 120...130 мВ;

Встановлено, що каталітична активність композицій за участю оксидів W та Mo лімітується значеннями потенціалів 0,4...0,45 В, при яких склад оксидів є нестехіометричним. При зростанні потенціалу склад цих оксидів наближується до стехіометричного, що призводить до зниження їх електрохімічної активності;

Для деполяризації анодного процесу SO_2 запропоновано газодифузійний анод на основі пористого графіту марки ПГ-50 з покриттям композиціями АВ з платиною та оксидами перехідних металів (RuO_2 , MoO_3 , WO_3). Встановлено

кількість компонентів в композиційному покритті ($\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$): АВ – 35...39, Pt – 1,8...2,0, RuO_2 – 1,8...2,1, WO_3 – 3,8...4,0 та MoO_3 – 13...15.

Характеристика дисертації

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

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 SO_2 , який реалізується у двостадійному циклі синтезу водню. Викладено сучасні уявлення щодо механізму і кінетики електрохімічного окиснення SO_2 . Показано, що технічна реалізація сульфатнокислотного методу електролізу стримується через невирішеність питання щодо розробки ефективного газодифузійного аноду.

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

У третьому розділі наведено теоретичний аналіз умов реалізації деполяризації анодного процесу в сульфатнокислотному методі синтезу водню. Автором показана доцільність проведення електролізу шляхом окиснення SO_2 , а не продуктів його взаємодії з електролітом. Як основу газодифузійного аноду обрано графіт ПГ-50. Обґрунтовано доцільність активації графітової основи наступними матеріалами: активний вуглець, Pt, RuO_2 , WO_3 , MoO_3 .

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

Порівняння закономірностей перебігу процесу без додавання та з додаванням SO_2 підтвердило результати теоретичного обґрунтування умов деполяризації анодного процесу за рахунок SO_2 .

Встановлено, що при низьких потенціалах (до 0,7 В) окиснення SO_2 на платині та скловуглеці перебігає безпосередньо на поверхні аноду. При підвищенні потенціалу окиснення SO_2 перебігає за участю кисеньвмісних часток, адсорбованих на поверхні аноду. Також встановлено, що при технічній реалізації поверхня платини буде вкрита шарами оксидів, що мають значно нижчу каталітичну активність у порівнянні з платиною та скловуглецем. Тому для активації графітової основи досліджувались активний вуглець, платина та оксиди RuO_2 , MoO_3 , WO_3 .

Визначено, що каталітична активність оксидів молібдену та вольфраму спостерігалась при потенціалах аноду до 0,45...0,5 В та обумовлена їх нестехіометричним складом. Такий діапазон потенціалів з високими густинами струму може бути досягнутий при додаванні в сульфатний електроліт Г. Але для промислової реалізації можуть виникнути проблеми вибору обладнання для проведення стадії термічного розкладання такого електроліту.

Показано, що характер вольтамперних залежностей, отриманих на композиційних покриттях $\text{AB} + \text{Pt}$ та $\text{AB} + \text{RuO}_2$ є подібним в діапазоні 0,5...2,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 . При концентрації H_2SO_4 вище 5 моль·дм⁻³ швидкість анодного процесу на $\text{AB} + \text{RuO}_2$ знижується більше ніж у 2 рази у порівнянні з $\text{AB} + \text{Pt}$. Тому, для проведення електролізу в концентрованих розчинах доцільним є застосування композиції $\text{AB} + \text{Pt}$.

Для технічної реалізації сульфатнокислотного методу одержання водню автором рекомендовано застосування газодифузійного електроду на основі ПГ – 50, активованого композицією $\text{AB} + \text{RuO}_2$, в діапазоні до 5000 А·м⁻², 0,5...2,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 і 293 К. Для утилізації викидів SO_2 рекомендовано застосування газодифузійного електроду на основі ПГ-50, активованого композицією $\text{AB} + \text{Pt}$, в діапазоні до 2000 А·м⁻², 5...10 моль·дм⁻³ H_2SO_4 і 293 К.

П'ятий розділ присвячено випробуванням дослідно-промислового електролізера, встановленню технологічних показників його роботи та дослідженню зносостійкості пористого графіту ПГ – 50, неактивованого та активированого композиціями АВ + Pt, АВ + RuO₂, АВ + WO₃, АВ + MoO₃.

Результати гравіметричних випробувань дозволили 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 + RuO₂. Розроблено технологічний регламент виготовлення композиційних газодифузійних анодів.

Наведені результати роботи дослідного електролізера показали високу ефективність реалізації електролізу сульфатної кислоти з деполаризацією анодного процесу SO₂. Питомі витрати електроенергії склали 3,1 кВт·год на 1 м³ водню, що на 45 % нижче у порівнянні із водно-лужним методом електролізу.

Повнота викладу результатів дисертації в друкованих працях.

Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 18 наукових працях, серед них: 8 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у закордонному періодичному фаховому виданні (база Scopus), 8 – у матеріалах конференцій. Доповіді й публікації повністю висвітлюють результати й положення дисертації. Роботи не є тотожними за змістом.

Значимість отриманих результатів для науки й практичного використання.

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 деполаризації SO₂ анодного процесу в сульфатнокислотному циклі, який забезпечить широкий діапазон робочих густин струму (до 5000 А·м⁻²). Розроблено технологічний регламент одержання композиційного покриття газодифузійного

аноду з високими каталітичними властивостями в реакції електрохімічного окиснення SO_2 . Встановлено, що газодифузійний режим подачі SO_2 є на 8...14 % більш енергозаощаджувальним у порівнянні з фронтальним режимом.

Розроблено лабораторний електролізер для реалізації сульфатнокислотного методу одержання водню зі струмовим навантаженням на комірці 15 А. Встановлено, що при електролізі $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ з газодифузійним режимом роботи аноду, при густині струму $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ і температурі $293 \pm 2 \text{ К}$ напруга на комірці лабораторного електролізера склала 1,30 В, що відповідає витратам електроенергії 3,1 кВт·год на 1 м^3 водню.

Значимість отриманих результатів для промислового використання не викликає сумніву. Ефективність розробленої технології електрохімічного одержання водню з деполяризацією анодного процесу 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".

Разом з тим по дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

Для проведення коректного економічного порівняння лужного електролізу з сульфатним необхідно:

– привести витрати енергії не тільки на стадії електролізу, але й на стадії піролізу сульфатної кислоти ($W=3,5 \text{ кВт год/м}^3 \text{ водню}$)

– порівняти витрати електроенергії лабораторного електролізера не тільки з показниками електролізера типу СЭУ, а і з більш прогресивними – Зданського–Лонца ($W=4,3-4,4 \text{ кВт год/м}^3 \text{ водню}$)

– в дисертації показана лише теоретична можливість використання сульфатнокислотного методу для утилізації SO_2 з відходів інших виробництв. Але реалізація цього методу потребує попереднього дослідження впливу інших газів

та пару, що є супутніми будь-яким відходам, на перебіг електродних процесів і процесів в електроліті. Тому не варто виносити цей пункт у висновки по роботі, як готову для впровадження розробку.

– в дисертації не досліджено вплив пористості та габаритних розмірів на показники роботи газодифузійного електроду.

Інші зауваження мають технічний характер:

Нумерація літератури дана не в порядку цитування; правила оформлення літератури часто не відповідають вимогам, приведеним в Бюлетені ВАКа.

На стор. 23, 24 рівняння (1.15), (1.19) и (1.20) записані з похибками, немає розшифровки символів;

Стор. 31. Не зрозуміло, про яку мембрану іде мова, мембрана МФ-4СК або Nafion мають товщину не 5 мкм, а в 20-30 разів більше;

стор. 46. Рисунок 3.5, на який посилається автор, в дисертації не існує.

Стор. 51. З опису дослідження стійкості ПГ-50 гравіметричним методом не зрозуміло, мова іде тільки про хімічне руйнування, або електрод додатково поляризували анодно.

Стор. 57. Ймовірно, в формулах (3.10) и (3.11) повинні бути коефіцієнти не K_1 и K_2 , а K_3 и K_4 .

Стор. 96. На рис.4.13 платина, ймовірно, відповідає не лінії 5, а лінії 3.

Зроблені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи. Текст дисертації характеризується логічністю викладу, обґрунтованістю зроблених висновків і однозначністю трактування результатів дослідження. Висновки дисертації відповідають меті і задачам дослідження. Автореферат повністю відбиває текст дисертації.

Висновки. Дисертація є завершеною працею, яка містить науково обґрунтовані результати щодо вирішення важливої науково-прикладної задачі – розробці теоретичних та прикладних основ зниження питомих витрат електроенергії в електрохімічному синтезі водню шляхом деполіаризації анодного процесу SO_2 .

Беручи до уваги актуальність обраної теми, новизну і практичне значення

отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в роботі, слід вважати, що дисертація Тульської Альони Геннадіївни “Деполаризація анодного процесу SO_2 в електрохімічному синтезі водню” повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11 і 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, відповідає паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Завідувач кафедри електрохімічних та
природоохоронних технологій
Державного вищого навчального закладу
“Український державний хіміко-технологічний
університет”
доктор технічних наук, професор



В.Г. Нефедов

Піпис В.Г.Нефедова з А С В І Д Ч У Ю

Вчений секретар,
канд. хім. наук, доцент




О.В.Охтіна