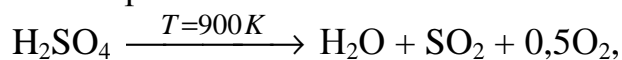


УДК 621.35

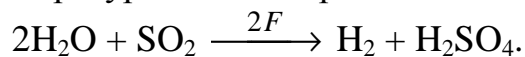
А.Г. Тульская<sup>1</sup>, ст. преп., канд. техн. наук;  
В.Б. Байрачный<sup>1</sup>, проф., канд. техн. наук;  
И.В. Сенкевич<sup>1</sup>, доц., канд. техн. наук;  
С.А. Самойленко<sup>2</sup>, доц., канд. техн. наук;  
(<sup>1</sup>НТУ «ХПИ», <sup>2</sup>ХГУПТ, г. Харьков)

### ИСПЫТАНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ АНОДНОГО ПРОЦЕССА SO<sub>2</sub>

**Вступление.** Наиболее перспективным путем развития электрохимического способа получения водорода является решение вопросов технической реализации сульфатнокислотного цикла (фирмы "Вестингауз"). Он состоит из двух ступеней, первая – высокотемпературная – осуществляется термохимически:



а вторая – низкотемпературная – электрохимически :



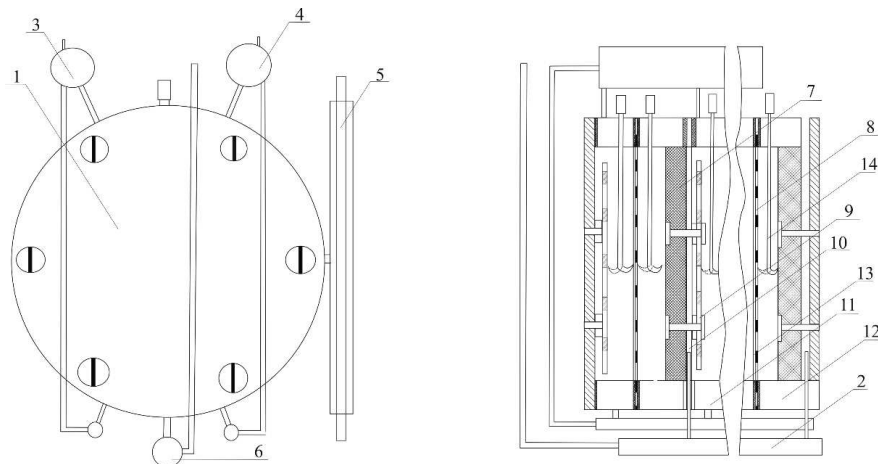
При этом ЭДС электрохимической ячейки с деполяризацией анодного процесса SO<sub>2</sub> при 300 К составляет 0,17 В, в то время как для процесса электролиза воды теоретически необходимая разность потенциалов составляет 1,23 В. Таким образом, практическая реализация цикла электролиза с деполяризацией анодного процесса SO<sub>2</sub> требует 30...60 % электроэнергии, необходимой для процесса прямого электролиза воды.

Крупномасштабное внедрение данного метода требует применения более доступных анодных материалов. Исследования, проведенные на кафедре технической электрохимии НТУ «ХПИ», показали перспективность использования газодиффузионных анодов, выполненных из пористого графита ПГ – 50, активированного композициями активированный углерод – платина (АУ + Pt) и активированный углерод – оксид металла (АУ + RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>).

Композиционное покрытие на основе активированного углерода и платины, нанесенное на газодиффузионную графитовую основу, является наиболее эффективным из исследованных покрытий, при электрохимическом окислении SO<sub>2</sub> в сульфатнокислотном цикле получения водорода. Наиболее перспективной заменой платине по величине анодного потенциала является композиция АУ + RuO<sub>2</sub>.

**Методика испытаний.** Лабораторный электролизер биполярно-го типа с токовой нагрузкой до 4 А позволял проводить укрупненные испытания и состоял из 3 ячеек специальной конструкции (рис.1).

Электролизные ячейки состоят из анодного и катодного блоков, разделенных катионпроводящей мембраной. В качестве мембраны использовались МК – 40, МФ – 4СК, Nafion. Анод выполнен из пористого графита ПГ – 50, активированного композициями на основе АУ + RuO<sub>2</sub> и АУ + MoO<sub>3</sub>. В пористом графите с тыльной стороны выполнена проточка глубиной 6 мм для равномерного распределения SO<sub>2</sub> по высоте графитового электрода. Толщина газодиффузионной части анода 5 – 6 мм. Газодиффузионный электрод клеивали в пластиковый корпус. В качестве катода использовали плоские перфорированные пластины из стали AISI 904L.



- 1 – корпус, 2 – коллектор подачи SO<sub>2</sub>, 3 – брызгоотделитель SO<sub>2</sub>,  
 4 – брызгоотделитель водорода, 5 – регулятор уровня электролита,  
 6 – коллектор подачи SO<sub>2</sub> в анолит, 7 – анод, 8 – мембрана, 9 –катод,  
 10 –биполярный электрод, 11 – корпус катодного пространства,  
 12 – корпус анодного пространства, 13 – сепаратор, 14 – геберы

**Рисунок 1 – Лабораторный электролизер**

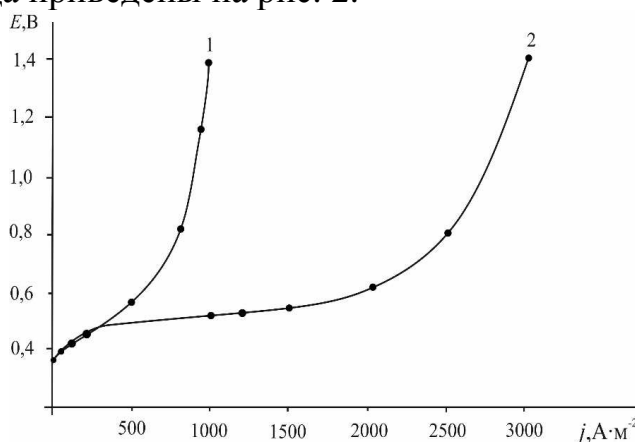
Газообразный  $\text{SO}_2$  из баллона подводился к коллектору 2, расположенному в нижней части электролизера. Из коллектора через штуцеры осуществлялась подача  $\text{SO}_2$  в каждый газодиффузионный анод электролизера. В конструкции электролизера была предусмотрена возможность подачи  $\text{SO}_2$  в пространство между мембраной и фронтальной стороной газодиффузионного электрода.

Электролизер состоит из трех ячеек мембранного типа. Электрод 7 – биполярный, 9 – монополярный катод. Анодное и катодное пространство разделено мембраной 8. В электродные пространства вмонтированы капилляры 14 с ртутно сульфатными электродами сравнения. Расположение геберов, каждый из которых осуществлял подвод к своему электроду сравнения, позволяло замерять падение напряжения в аноде, катоде, мембране, анолите и католите.

Во время лабораторных испытаний в катодное пространство электролизера подавали раствор сульфатной кислоты с концентрацией  $490\text{...}500 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ , в анодное пространство – раствор сульфатной кислоты с концентрацией  $100\text{...}250 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ . В анодные блоки ячеек подводился  $\text{SO}_2$ .

**Результаты эксперимента.** Исследовались два режима подачи  $\text{SO}_2$  в зону анодного процесса.

В качестве альтернативы газодиффузионному режиму работы электродов рассматривалась возможность подачи  $\text{SO}_2$  в нижнюю часть анодной камеры с фронтальной стороны графитового анода (проточный режим). Такой режим работы установки значительно облегчал стабилизацию гидродинамического режима работы электродной ячейки, однако, приводил к росту напряжения электролиза на  $8\text{...}9 \%$  при плотности тока  $500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  и  $12\text{...}14 \%$  при плотности тока  $1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  за счет роста падения напряжения в анолите и потенциала анода. Результаты исследования влияния способа подачи  $\text{SO}_2$  к поверхности анода приведены на рис. 2.



1 – проточный режим; 2 – газодиффузионный режим

**Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на потенциал анода**

При работе электролизера в газодиффузионном режиме предельная плотность тока составляла 2500...3000 А·м<sup>-2</sup>, а при работе в проточном режиме – 600...700 А·м<sup>-2</sup>, что может быть объяснено ростом сопротивления электролита

Изучалось два конструктивных решения расположения катода:

1. Перфорированный катод, прилегающий к поверхности мембраны.

2. Перфорированный катод, расположенный на удалении от поверхности мембраны.

По первому варианту было минимизировано падение напряжения в катодите. Однако через 2,5...3 часа работы электролизера был замечен рост потенциала катода. После разборки электролизера оказалось, что фронтальная сторона катода покрыта элементарной серой. Сера восстановилась на поверхности катода из гидратированных соединений S(IV). При работе электролизера с удаленным расположением катода также наблюдалось восстановление серы на поверхности катода, однако она отделялась от поверхности катода выделяющимся водородом. При замене католита коллоидная сера оседала, благодаря чему было возможно ее отделение путем декантации или фильтрации. По результатам испытаний вариант расположения катода в непосредственной близости от мембраны был признан нецелесообразным. Для дальнейших испытаний расстояние между катодом и мембраной составляло 5 мм.

**Выводы.** Испытания лабораторного электролизера подтвердили эффективность сульфатнокислотного цикла получения водорода по сравнению с водно-щелочным электролизом. При проведении электролиза с целью получения водорода целесообразно использовать в качестве анолита 1,0...2,5 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В 1,0 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при плотности тока 1000 А·м<sup>-2</sup> и 303±5 К напряжение на ячейке лабораторного электролизера составило 1,30 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 3,1 кВт·ч на 1 нм<sup>3</sup> водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Gorensek, M.B., Summers, W.A.* Hybrid sulfur flowsheets using PEM electrolysis and a bayonet decomposition reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, pp. 4097-4114.

2. *Anu Lokkiluoto* Fundamentals of SO<sub>2</sub> depolarized water electrolysis and challenges of materials used, Doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science. – Helsinki, 2013. – 144 p.

3. *Colon-Mercado, H. R., D. T. Hobbs, D. B. Coleman and A.A. Ekechukwu*, “Initial Component Test Results for an SO<sub>2</sub> Depolarized Electrolyzer Cell Design, WSRC-STI-2006-00064, August 2006.