

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ"

МЕХАНИЗМ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СУЛЬФАТНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

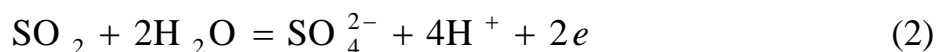
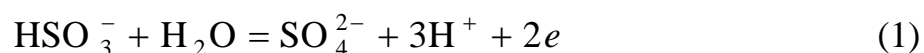
Теоретически обоснован механизм деполяризации анодного процесса в сульфатнокислотном цикле получения водорода. Рассчитана и построена диаграмма зависимости состояния серосодержащих частиц от pH раствора электролита. Практические исследования согласовываются с расчетными данными и подтверждают природу анодного процесса, связанного с окислением SO₂ на платиновом аноде.

Ключевые слова: деполяризация, диоксид серы, платиновый анод.

Введение. Использование термоэлектрохимических циклов разложения воды для производства водорода является одним из наиболее обсуждаемых путей развития водородной энергетики в настоящее время. Наиболее перспективными являются циклы, основанные на электролизе растворов сульфатов с деполяризацией анодного процесса, в результате которого образуется сульфатная кислота. Наибольший интерес представляет цикл Марк-11 или цикл фирмы Westinghouse. Он состоит из двух стадий – низкотемпературной электрохимической и высокотемпературной термохимической.

В соответствии с идеологией этих циклов предполагается высокотемпературное разложение сульфатной кислоты для возврата соединений серы назад в электрохимическую стадию для деполяризации анодного процесса.

Приведенные в справочной литературе данные по-разному трактуют возможные механизмы деполяризации анодного процесса и их электродвижущую силу [1 – 3]. Реализация электрохимической стадии предлагается по следующим анодным механизмам (катодная реакция – выделение водорода, одинакова для всех рассматриваемых механизмов):



Для расчета стандартных электродных потенциалов был проведен термодинамический расчет энергии Гиббса для приведенных механизмов.

© А.Г. Тульская, 2013

В случае механизма, описываемого уравнением (1)

$$\Delta G = (G_{\text{SO}_4^{2-}} + 3G_{\text{H}^+}) - (G_{\text{HSO}_3^-} + G_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$\Delta G = -741,28 - (-526,68 - 236,96) = -741,28 + 763,64 = 22,36 \text{ кДж}$$

$$E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{22,36 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,117 \text{ В}$$

В случае механизма, описываемого уравнением (2)

$$\Delta G = (G_{\text{SO}_4^{2-}} + 4G_{\text{H}^+}) - (G_{\text{SO}_2} + 2G_{\text{H}_2\text{O}})$$

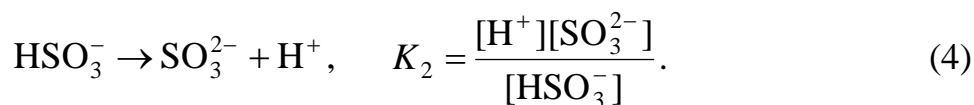
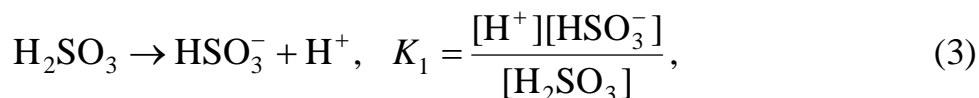
$$\Delta G = -741,28 - (-300,08 - 2 \cdot 236,96) = -741,28 + 774 = 32,72 \text{ кДж}$$

$$E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{32,72 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,167 \text{ В}$$

Полученные значения указывают на высокую эффективность замены анодного процесса выделения кислорода на процесс деполяризации. Замена механизма анодного процесса приводит к снижению анодного потенциала от $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 \text{ В}$ до $E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 0,117 \text{ В}$ или $E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = 0,167 \text{ В}$.

Для обоснования технологических параметров реализации предложенных механизмов рассчитана и построена диаграмма зависимости формы серосодержащих частиц от pH. Исходными данными для построения такой диаграммы являлись константы диссоциации соединений, принимающих участие в анодном процессе.

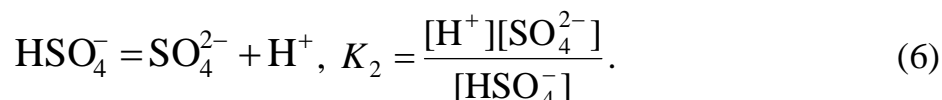
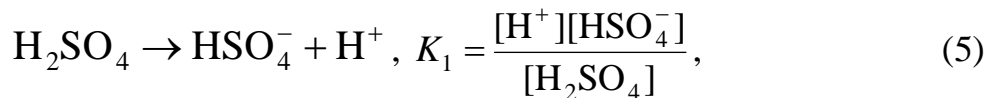
Для механизма (1):



Выражая значения активности ионов через зависимости (3) и (4), получим:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]}, K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}]}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]}, [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

Для механизма (2):



Выражая значения активности ионов через зависимости (5) и (6), получим

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_2[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]^2}$$

Диаграмма, приведенная на рис. 1 построена для следующих условий: $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $T = 298 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$.

Из построенной диаграммы видно, что смещение равновесия в сторону

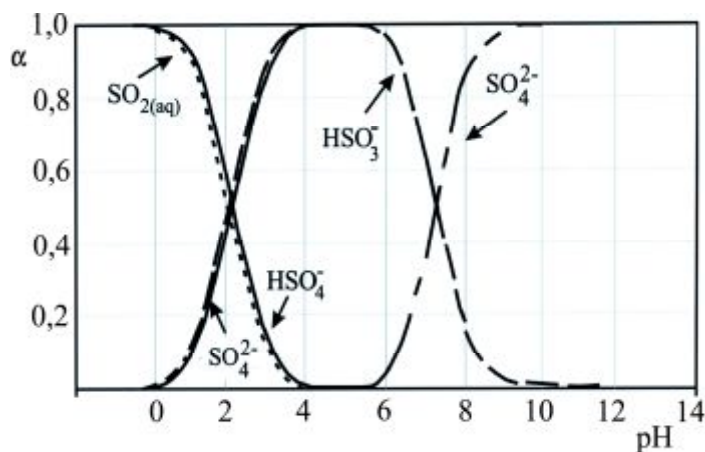


Рис. 1 – Диаграмма зависимости формы серо-содержащих частиц от pH раствора электролита

продуктов реакции для механизма (1) реализуется в диапазоне pH 6...9, а для механизма (2) – в диапазоне pH 0...4. Для технической реализации перспективным является использование анолита с низким pH. Это предотвратит появление градиента концентрации, вызванного значительной разницей концентрации H^+ в католи-

те и анолите, что в свою очередь позволит снизить напряжение на электролизной ячейке, и, соответственно, удельный расход электроэнергии по сравнению с вариантом использования кислого анолита и щелочного католита.

Теоретическое обоснование выбора механизма процесса деполяризации было сопоставлено с результатами исследований влияния SO_2 на адсорбционные процессы на платине и кинетику анодного процесса. В качестве электролита использовался раствор сульфат ионов. Кислая область pH создавалась за счёт смешения H_2SO_4 и Na_2SO_4 в следующей пропорции: x моль·дм⁻³ H_2SO_4 + $(2,5 - x)$ моль·дм⁻³ Na_2SO_4 . Щелочная область pH создавалась путем добавления NaOH к раствору $2,5$ моль·дм⁻³ Na_2SO_4 . Поляризация платинового электрода не достигала равновесных потенциалов выделения кислорода из исследуемых растворов. На рис. 2 приведены зависимости плотности тока для процессов, протекающих на платиновом аноде от pH в сульфатном электролите без подачи SO_2 . При низких потенциалах ($0,6 \dots 0,7$ В) подъем плотности тока наблюдается при pH выше 6. Это говорит об участии в адсорбционных процессах на платиновом электроде гидроксид ионов. при потенциалах $0,7 \dots 0,8$ В в растворе сульфатов на платине образуется монослой кислорода, принимающий участие в анодных процессах. Дальнейшее повышение потенциала анода приводит к появлению максимума плотности тока в области pH $4,7 \dots 5$ для анодного потенциала $0,8$ В и в области pH $3,3 \dots 3,6$ для потенциала $0,9$ В. Повышение плотности тока говорит об увеличении степени адсорбции кислорода на платине в сульфатных растворах, что согласовывается с результатами других исследователей [3]. Такой ход зависимостей говорит об участии в анодных процессах ионов OH^- в щелочной области и молекул воды в кислой области pH.

При подводе к поверхности платинового электрода SO_2 ход вольтамперных зависимостей меняется (рис. 2а). Максимум тока во всем диапазоне исследуемых потенциалов от $0,5$ до $0,9$ В и соответствует pH $3,0 \dots 3,3$. Образование максимума можно однозначно объяснить адсорбцией SO_2 на поверхности платинового электрода, потому что пики появляются уже при потенциалах, когда формирование монослоя кислорода еще не происходит, а в области потенциалов $0,7 \dots 0,9$ анодная плотность тока не меняется с увеличением потенциала.

Значение pH максимума на рис. 2б соответствует равенству концентраций SO_2 , растворенного в электролите и сульфат ионов из рис. 1. Это также подтверждает природу анодного процесса, связанного с окислением SO_2 на платиновом аноде.

Приведенные результаты исследований указывают на участие непосредственно материала электрода, а не поверхностных адсорбированных частиц радикального характера в окислении SO_2 .

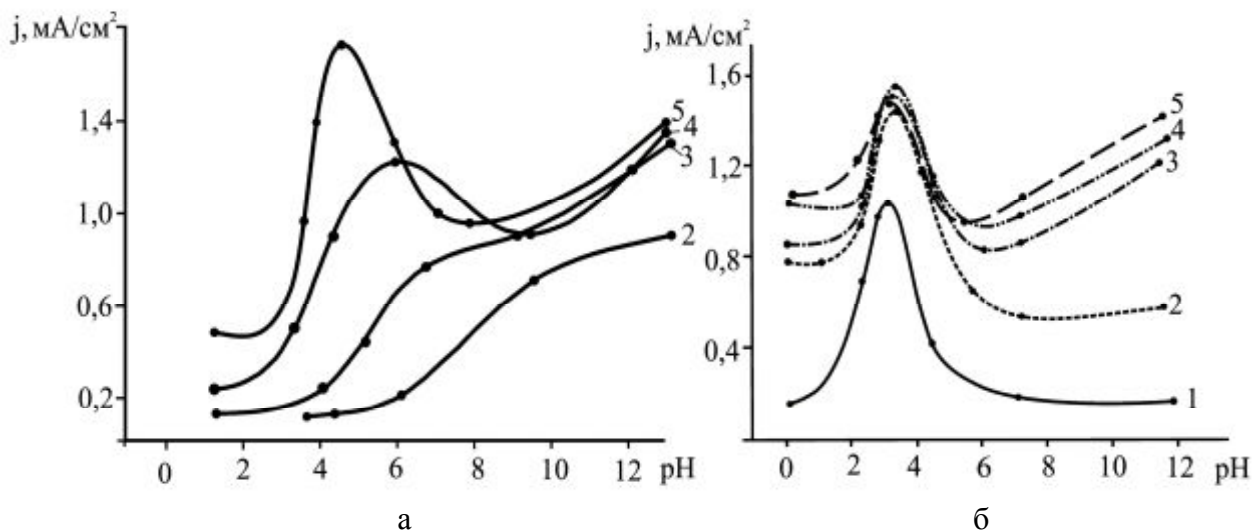


Рис. 2 – Влияние pH на кинетику анодного окисления SO_2 в сульфатном электролите: а – без подачи SO_2 , б – с подачей SO_2 в зависимости от потенциала анода (В): 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9.

Подтверждает предположение об участии частиц SO_2 вольтамперная зависимость, полученная при продувке поверхности анода SO_2 . Образование максимумов на вольтамперные зависимости приходится на область pH 3,0...3,3. Следовательно, можно сделать вывод, что образование максимума объясняется именно процессом окисления SO_2 на поверхности платинового анода.

Выводы.

Наиболее низкое значение стандартного электродного потенциала характерно для деполяризации анодного процесса раствором H_2SO_3 ($E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 0,117$ В). Однако для технической реализации перспективнее является использование SO_2 ($E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = 0,167$ В).

Результаты исследования кинетики анодного процесса и природы адсорбированных на поверхности анода частиц подтвердили участие SO_2 в деполяризации анодного процесса в диапазоне pH 0...4.

Деполяризация анодного процесса в сульфатнокислотном цикле получения водорода осуществляется при непосредственном участии частиц SO_2 ,

адсорбированных на поверхности платинового анода. Использование анолита с низким рН позволяет снизить концентрационный градиент, вызванный значительной разницей концентрации H^+ в католите и анолите, а также напряжение на электролизной ячейке, и, соответственно, удельный расход электроэнергии

Список литературы: 1. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / [Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова]; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989 – С. 292 – 308. 2. Шильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов; под ред. В.А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 113 – 131. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university. – 1983. – Vol. 30(3). – P. 127 – 135

Поступила в редколлегию 11.11.13

УДК 621.357.12

Обоснование механизма анодной деполяризации в сульфатнокислотном цикле производства водовода / А.Г. ТУЛЬСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 162 – 167. – Бібліогр.: 3 назв.

Теоретично обґрунтовано механізм деполяризації анодного процесу в сульфатнокислотному циклі отримання водню. Розрахована і побудована діаграма залежності стану сульфуровмісних часток від рН розчину електроліту. Практичні дослідження узгоджуються з розрахунковими даними і підтверджують природу анодного процесу, пов'язаного з окисненням SO_2 на платиновому аноді.

Ключові слова: деполяризація, діоксид сульфуру, платиновий анод.

Theoretical mechanism of anodic depolarization process in Hybrid sulfur cycle for producing hydrogen was substantiated. Diagram of the dependence of sulfur-containing particles on the pH of the electrolyte solution was and designed built. Practical research agreed with the calculated data and confirm the nature of the anodic process associated with the oxidation of SO_2 on platinum anode.

Keywords: depolarization, sulfur dioxide, platinum anode.