

ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ



д-р Ольга КОВАЛЕВА,



д-р Виктор КОВАЛЕВ,

Научно-исследовательский центр «Прикладная и экологическая химия»,
Государственный университет Молдовы

Введение

Водородная энергетика сформировалась как одно из направлений развития научно-технического прогресса в середине 70-х годов прошлого столетия. Ее становление вызвано также энергетическими факторами (угроза истощения запасов нефти и природного газа). Она находит все большее практическое применение как альтернатива углеводородному топливу. По мере того, как расширялась область исследований, связанных с получением, хранением, транспортом и использованием водорода, становились все более очевидными экологические преимущества водородных технологий в различных областях народного хозяйства. Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде и многие другие) продемонстрировали, что использование водорода приводит к качественно новым показателям в работе систем или агрегатов. Водород – один из наиболее распространенных элементов на Зем-

ле, он может быть получен из воды, запасы которой неограниченны. При его сгорании вновь образуется вода, он не токсичен, имеет наиболее высокую теплоту сгорания на единицу массы (120 МДж/кг), его можно применять на автомобилях и самолетах как добавку к традиционному топливу, транспортировать по трубопроводам и хранить в подземных емкостях. С помощью водорода можно аккумулировать энергию, вырабатываемую электростанциями в ночные часы и в выходные дни, а также энергию возобновляемых источников (солнца, ветра). В пищевой промышленности он применяется для гидрогенизации жиров, в фармацевтике – для получения лекарств, в металлургии и металлообработке – для создания восстановительной атмосферы. Это является свидетельством актуальности водородной технологии, несмотря на то, что водород более пожаро- и взрывоопасен, чем, например, метан. Его общее годовое производство в мире достигло более чем 265 млн. тонн.

Известно множество методов получения водорода, включающих физические процессы его извлечения из водородосодержащих смесей путем низкотемпературной конденсации и фракционирования, адсорбционным выделением при помощи молекулярных сит или жидких растворителей, фотокаталитические и электрофотокаталитические методы, термохимическое, термоэлектрохимическое и плазмохимическое разложение воды, сероводорода, метана и др. Нами также начато развитие биохимических методов получения водорода, которые считаются самыми дешевыми и перспективными. Вместе с тем, в последние годы в литературе и в Интернете появляются множество других сведений о других нетрадиционных методах, которые, с одной стороны, свидетельствуют об актуальности проблем, а с другой стороны, недостаточно воспроизводимы.

Выполненные нами теоретические исследования в области работы трехмерных электродов [1] и модифицирования их поверхности [2] позволили предложить ряд новых решений по совершенствованию традиционной электрохимической водородной технологии и внести ряд новых подходов для снижения энергопотребления и расширения областей применения [3-15].

Новые решения электрохимического генерирования водорода. Метод электролиза воды – один из наиболее известных методов получения водорода. Электролиз воды обладает следующими положительными качествами: 1) высокая чистота получаемого водорода – до 99,99% и выше; 2) простота технологического процесса, осуществляемого в одну технологическую ступень, его непрерывность, возможность полной автоматизации, отсутствие движущихся частей в электролитической ячейке; 3) возможность получения ценнейших побочных продуктов – тяжелой воды и кислорода; 4) общедоступное и неисчерпаемое сырье – вода; 5) гибкость процесса и возможность получения водорода непосредственно под давлением; 6) физическое разделение водорода и кислорода в самом процессе электролиза.

Процесс восстановления водорода на электроде связан с диссоциацией молекул воды $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$ и разрядом ионов водорода,

протекающим через ряд конкурирующих реакций: $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Hads.}$, которые в дальнейшем молизируются по реакции рекомбинации: $\text{Hads.} + \text{Hads.} \rightleftharpoons \text{H}_2$, либо при электрохимической десорбции по реакции Гейровского: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hads.} + e \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Теоретически на образование 1 м³ водорода должно расходоваться 805 г воды, но вследствие уноса водяных паров ее расход может увеличиваться на 5-10%. В этих условиях расход электроэнергии практически обусловлено только потерями на электрическое сопротивление в системе и величиной перенапряжения разряда водорода из воды в зависимости от характеристик поверхности и катодных материалов, а также конструкцией электролизеров.

В качестве электролита в электролитических ячейках обычно применяют водные 25-29% растворы KOH или 16-18% растворы NaOH, либо растворы серной кислоты. Для приготовления электролита необходима высокодеминерализованная вода с электропроводностью от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для предотвращения осаждения на электродах и разделительных мембран солей жесткости. Теоретическое напряжение разложения воды составляет 1,23 В, а с повышением температуры до 80 °С оно снижается до 1,18 В. Вместе с тем, в практических условиях оно возрастает в 1,5-2 раза на преодоление вредных сопротивлений – перенапряжения выделяющихся газов на электродах, сопротивления электролитов, контактов и т.д. Так, перенапряжение водорода на никелевом электроде при $D_k=1000 \text{ А/м}^2$ составляет 0,36 В. Выделяющиеся на электродах газы повышают газосодержание электролита, вследствие чего увеличивается омическое сопротивление. С увеличением плотности тока растут и омические потери. Проблема заключается в том, как устранить эти недостатки. В основе этих решений лежит использование новых подходов электрохимической технологии, которые расширяют возможности достижения поставленных целей.

Новые электродные материалы. Одним из эффективных путей совершенствования водородной технологии является применение трехмерных проточных объемно-пористых 3D-электродов (ОПЭ) взамен обычно применяемых плоских, которые позволяют увели-

чить их активную площадь почти на два порядка и выше. Это дает возможность не только снизить габариты водородных электролизеров, но и энергозатраты за счет уменьшения плотности тока. Это, в свою очередь, способствует снижению перенапряжения выделения водорода из воды, и обеспечивает экономическую эффективность процесса электролиза.

В качестве 3D-электродов для процессов электролиза воды использовали два варианта материалов. Первый из них включает углеродно-волоконистые материалы (УВМ), выпускаемые в промышленных масштабах. Они представляют собой продукт карбонизации тканых и нетканых волоконистых материалов, осуществляемой путем их нагрева в неокислительной атмосфере. В результате этого получается углеродный скелет с содержанием более 99% углерода, повторяющий форму исходного материала – нити и волокна ткани. В связи с этим они обладают высокой электропроводностью, большими значениями удельной поверхности, пористости и обеспечивают интенсивный массоперенос в условиях протока жидкости. Для этих целей могут быть использованы нетканые УВМ марки ВНГ-50-2, ВИНН-250, НТМ-200, ВВП-66-95, КНМ, обладающие согласно имеющимся справочным данным сле-

дующие характеристики: радиус моноволокна – 4,5-6 мкм, удельная реакционная поверхность – 1900-3000 см²/г, электропроводность в свободном состоянии – 0,1-1,3 См/см, а в сжатом в 2 раза – от 0,4 до 2,6 См/см, пористость – в пределах 0,92-0,98. В качестве тканых УВМ могут применяться марки ТВШ, ТГН с величиной моноволокна 4,3-4,6 мкм, собранные в жгуты диаметром 0,04-0,06 мм. Их удельная реакционная поверхность составляет 2900-3100 см²/г, электропроводность – 0,13-0,4 См/см, а пористость – 0,83-0,91. Однако углеродные материалы, как известно, обладают большим перенапряжением выделения водорода, поэтому проблема состоит в необходимости электрохимического либо химико-каталитического модифицирования их поверхности металлами или сплавами с низким перенапряжением разряда водорода из воды.

Новым шагом в развитии является применение новых типов трехмерных электродных материалов, содержащих так называемые пенометаллы на основе различных металлов – никеля, меди и др. (рис. 1). Это новый класс материалов ячеистой структуры, имеющих низкую плотность в сочетании с высокой прочностью, активной поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением.

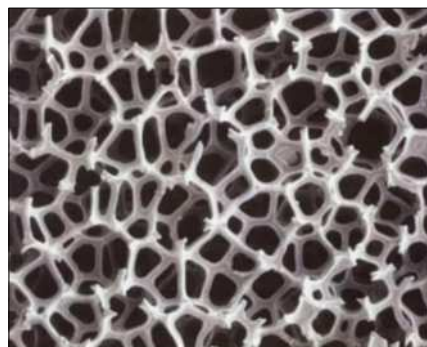


Рис. 1. Внешний вид пенометаллов (А) и их ячеистая структура (Б)

Вспененные металлы, в частности, медь, никель и другие металлы, являются новым перспективным материалом, производятся в металлургической промышленности. Технология их изготовления включает впрыскивание инерт-

ных газов в расплавленный металл либо основана на стимулировании местного образования газов при введении газовыделяющего реактива (например, TiH₂), благодаря чему образуется ячеистая структура со сквозными порами. При-

менительно к свойствам электродных объемно-пористых проточных материалов они имеют плотность 0,35-0,7 г/см³, высокое значение сообщающейся канальной пористости – 80-97%, отличающиеся отсутствием оптически сквозных каналов, обеспечивающих интенсивный массообмен и массоперенос в протоке протекающих сквозь материал водных растворов электролитов, и, соответственно, высокую открытую газопроницаемость.

Следует отметить, что применение проточных 3D-электродов ранее получили широкое распространение в ряде областей теоретической и прикладной электрохимии благодаря их высокой реакционной поверхности, интенсивному массообмену и возможностям интенсифицировать электрохимические процессы. На их работу одновременно влияют множество взаимосвязанных факторов: кинетические параметры процесса, гидродинамические условия и др. Процессы в пористых электродах достаточно сложны. В пористом электроде осуществляется контакт газа (реагента), электролита (ионного проводника) и электронного проводника. Теоретические закономерности их работы ранее были развиты в работах Зельдовича и Даниель-Бека, позволивших оценить распределение потенциала и тока в объеме ОПЭ в топливных элементах. В их работах найдена разность потенциалов (ΔE) между тыльной и фронтальной поверхностями электрода:

$$\Delta E = E_o - E_L = jL\{2-R^{-1} - [\ln(1-R)]^{-1}\} / \omega_{*} A,$$

где j – сила тока, А; L – толщина пористого электрода, см; R – степень восстановления электроактивного компонента; ω_{*} – электропроводность жидкой фазы; A – габаритная площадь электрода, соответствующая его поперечному сечению, см².

Эти параметры позволяют оценивать ряд условий при проведении электролиза на предельном диффузионном токе. Повышение производительности электрохимического процесса на трехмерных электродах зависит в большей степени от их толщины, допустимое значение которой определяется уравнением:

$$L < \frac{E_M - E_H}{nFc_o m_y R \{1 - R^{-1} - [\ln(1 - R)]^{-1}\}},$$

где E_M и E_H – потенциалы начала выделения водорода и металла соответственно. Эффективность работы таких электродов определяется распределением поляризации по их толщине, причем внутри электрода имеется зона с минимумом поляризации, в то время как участками с максимальной поляризацией могут быть тыльная или фронтальная стороны ОПЭ. На этот процесс оказывает существенное влияние соотношение электропроводностей материала электрода (ω_r) и электролита (ω_{*}).

Поляризация электродов возрастает с увеличением плотности тока i , то есть тока, отнесенного к единице площади поверхности электрода S . При одном и том же токе можно снизить его плотность и поляризацию, применяя пористые электроды, имеющие высоко развитую поверхность (до 100 м²/г). При небольших плотностях тока для электрода малой толщины имеется равномерный спад ее от тыльной стороны к фронтальной. Увеличение общей поверхности таких электродов можно достигнуть двумя путями: повышением либо их габаритных размеров, либо их толщины. Второй путь является более рациональным, поскольку позволяет создать малогабаритное оборудование. Однако увеличение толщины ОПЭ имеет ограничения, связанные, прежде всего, с омическими потерями внутри электрода. Максимальная величина производительности электрохимических процессов определяется величиной поверхности электрода, работающего в условиях предельного диффузионного тока по ионам основного электроактивного компонента. По мере повышения толщины таких электродов на их тыльной стороне может возникать анодная поляризация, что требует оптимизации выбора параметров материалов.

Модифицирование поверхности электродных материалов. Потенциал разложения молекул воды для электролитического получения водорода зависит от состояния поверхности электродов. При изучении методов модифицирования их поверхности удалось найти новые решения, которые позволили снизить величину пе-

ренапряжения благодаря возможности уменьшения плотности тока на единицу площади катода и одновременно увеличить силу тока на электроде. Сочетание условий применения высокопористых проточных 3D-электродов благодаря их высокой удельной рабочей поверхности не только не приводит к повышению производительности процесса электролиза воды, но и обеспечивает снижение перенапряжения выделения водорода, что существенно увеличивает эффективность этого процесса благодаря снижению концентрационной поляризации и увеличению выхода по току выделяемого водорода. Эти факторы в совокупности позволяют снизить удельные энергетические затраты на этот процесс электролиза в водородной технологии.

Основными требованиями к материалу для катода являются низкое перенапряжение водорода и коррозионная устойчивость электрода в условиях протекания процесса и во время перерывов электролиза, приводящие к изменению состояния его поверхности, а также к изменению катодного процесса. В качестве основной модельной системы для изготовления катодов в водородной электрохимической технологии нами был выбран сплав никель-рений-бор, осаждаемый химико-каталитическим методом (патент MD № 4087). Учитывая новизну технического решения нами было изучено влияние концентрации легирующего элемента в сплаве на кинетику парциальных реакций гетерогенного гидролиза диметиламин-борана (ДМАБ), восстановления ионов водорода, никеля и рения.

Предварительное каталитическое активирование поверхности углеродных материалов для последующего инициирования химико-каталитического осаждения покрытия производили по стандартной технологии путем первичной кратковременной обработки в кислом растворе двухвалентного олова с последующей вторичной обработкой в кислом низкоконцентрированном растворе хлористого палладия.

В результате окислительно-восстановительного процесса происходит окисление ионов олова с двух- до четырехвалентного состояния с соответствующим восстановлением ионов палладия, равномерно откладывающегося на об-

рабатываемой неметаллической поверхности в виде мельчайших частиц в коллоидной форме с хорошей адгезией к субстрату. Что касается пенометаллов, то процесс модифицирования их поверхности не требует химико-каталитической активации, и включает только депассивационную кислотную обработку и электрохимическое нанесение Ni-Re-сплава. Наиболее перспективными для получения покрытий с низким перенапряжением выделения водорода явились процессы осаждения никелевых сплавов, легированных рением. Для осаждения химико-каталитических покрытий никель-рений использовали ДМАБ ((CH₃)₂NH-BH₃) в качестве восстановителя, и процесс проводили из раствора, содержащего, в Моль/л: NiSO₄·7H₂O - 0,1; KReO₄ - 0,18; K₄P₂O₇ - 0,3; (CH₃)₂NH-BH₃ - 0,05. Для стабилизации раствора использовали меркаптобензотиазол. Режим осаждения покрытия: температура 50-75 оС, pH = 6,5÷10,0 (NH₄OH). Этот процесс осаждения металлических покрытий имеет автокаталитическую природу и осуществляется без наложения внешних источников тока.

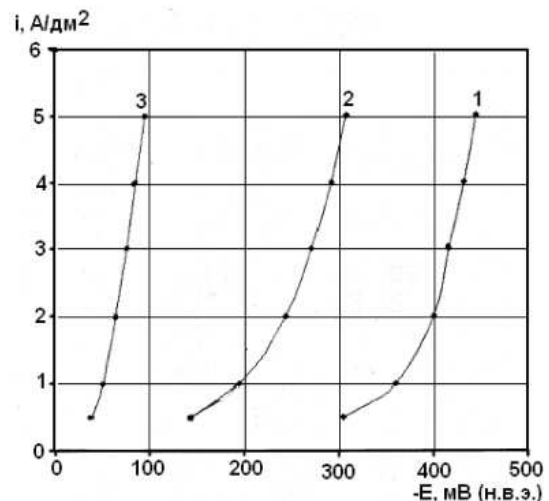


Рис. 2. Сравнительные стационарные поляризационные кривые, характеризующие процесс выделения водорода в 1 М растворе H₂SO₄ на поверхности электроосажденного Ni-покрытия (крив. 1) и химико-каталитического покрытия Ni-Re в зависимости от содержания в них рения, в ат. %: крив. 2 - 0,3; крив. 3 - 11,0.

Как видно из рис. 2, химико-каталитическое легирование поверхности электрода сплавом никель-рений снижает перенапряжение реакции выделения водорода в интервале токов 1,0-5,0 А/дм² до 40-90 мВ (крив. 3), в то время как для чистого электроосажденного никеля (крив. 1) оно достигает ~350-450 мВ. Таким образом, величины перенапряжений сплава Ni-Re становятся близкими к наблюдаемым для металлов группы платины [14].

По результатам рентгеноструктурного анализа химико-каталитические покрытия Ni-Re имеют нанокристаллическое строение. Оценка нанокристаллов по уширению рентгеновских рефлексов в этом сплаве дает значение <20 нм, при этом их минимальное значение прямо пропорционально максимальной каталитической активности сплавов.

Как видно из рис. 3, поверхность покрытий оформлена соматоидами размером в несколько микрон, имеющими сетку микротрещин и сформированными из более мелких частиц (рис. 3). Малый размер нанокристаллов в получаемых осадках, высокая развитость поверхности и неоднородность по составу сплавов играют важную роль в их каталитической активности, рекомбинации атомарного водорода и кинетики реакции электрохимического выделения водорода.

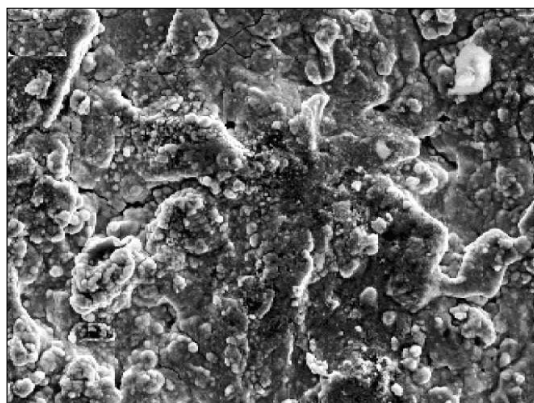


Рис. 3. Морфология поверхности Ni-Re-покрытия, нанесенного химико-каталитическим методом.

Таким образом, пористые электроды с модифицированной поверхностью сплавом никель-рений представляют собой структуру, в которой протекают электрохимические реакции,

подводятся и отводятся ионы и электроны, подводятся реагенты, отводятся продукты реакции и тепло. Эти процессы рассматриваются в теории пористых электродов (макрокинетике электродных процессов), которая позволяет оптимизировать их структуру и толщину. В связи с этим, конструктивные и технологические параметры электрореакторов для получения водорода должны рассматриваться с учетом совокупности условий, характеризующих протекание процессов электролиза в ячейках с использованием проточных 3D-электродов.

Электрореакторы. Ранее нами было предложено большое число конструкций электролизеров и катодов [патенты MD № 3753, 244 4087, 4207]. Проведенные нами исследования характеристик и способов модифицирования поверхности новых типов трехмерных катодных проточных электродов позволили предложить несколько новых вариантов их конструкций. Один из них представлен на рис. 4 и 5.

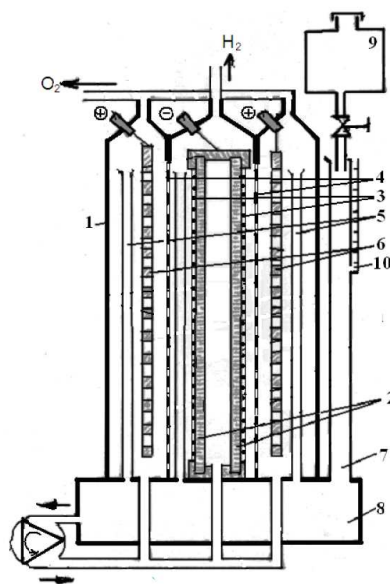


Рис. 4. Электролизер для электролитического получения водорода с катодами из УВМ с Ni-Re модифицированной поверхностью: 1 - корпус; 2 - спаренные катоды; 3 - прижимные сетки; 4 - диафрагма; 5 - отводящие патрубки; 6 - перфорированные аноды; 7 - дозирующий трубопровод; 8 - рециркуляционная емкость; 9 - питательная емкость; 10 - уровень (патент MD № 3669).

Модифицирование их поверхности осуществляется по вышеописанному способу металлизации неметаллических поверхностей с последующим химико-каталитическим нанесением активного покрытия никель-рений. Электролизер работает следующим образом. Электролит из питательной емкости 9 вводится через дозирующий трубопровод 7 в нижнюю циркуляционную емкость 8, и насосом подается в пространство электролизера 1 до заданного уровня, определяемого высотой отводящих вертикальных патрубков 5. При включении постоянного тока на электроды вследствие электролиза воды на катоде выделяется газообразный водород, пузырьки которого потоком электролита выносятся в объем катодного пространства, а затем в куполообразный колпак и отводится для использования. На анодах, вследствие высокого перенапряжения разряда кислорода при электролизе на них, его образование затормаживается, однако его небольшое выделяющееся количество отводится через соответствующий патрубок.



Рис. 5. Внешний вид пилотного водородного электролизера на базе 3D-электродов.

При электролизе на образование 1 м³ водорода при нормальных условиях теоретически расходуется 805 мл воды, а практически оно может составлять до 1 л вследствие уноса ее паров с выделяющимся газом, из-за чего требуется ее непрерывное автоматическое пополнение для поддержания заданного уровня электролита в электролизере.

В качестве электролита для электролиза используется дистиллированная или обессоленная вода с электропроводностью до 10⁻⁴ См/м,

для повышения электропроводности которой готовятся растворы KOH в виде 25-30% раствора или NaOH в виде 16-20% раствора с добавлением хромата натрия или калия в количестве 2,5-3 г/л. Роль последних – улучшение работы катодов за счет пассивации их поверхности и недопустимости разряда на них примесных соединений в электролите.

В качестве нерастворимых анодов может использоваться электродный графит либо титан, плакированный диоксидом рутения типа ОРТА или диоксидом иридия марки ОИТА, обладающими высокими значениями перенапряжения выделения кислорода, в качестве диафрагм могут использоваться ионообменные мембраны типа МА-41Л или инертные ионопроницаемые перегородки с низким электрическим сопротивлением.

Наличие перфорирующих отверстий в конструкции анодов позволяет обеспечить массообмен в анодном пространстве электролизера и повысить рассеивающую способность тока при электролизе, что благоприятно сказывается на общей работе электролизера. При этом роль диафрагменных перегородок связана, прежде всего, с предотвращением смешивания водорода и кислорода и, следовательно, образования «гремучей смеси». Вместе с тем, выбор материала ионопроницаемых диафрагм 12 должен быть направлен не только на их газонепроницаемость, но и на обеспечение условий низкого электрического сопротивления, которое обуславливает омические потери и влияет на энергетические затраты при электролизе.

Такие компактные водородные генераторы могут комплектоваться в двигателях внутреннего сгорания автомобилей или тракторов путем несложной переделки систем питания. Схема подключения должна быть сблокирована так, чтобы питание генератора водорода и аккумулятора были параллельно подключены к непрерывно работающему при движении автомобиля и при этом вырабатывающему энергию генератору тока. По мере окончания подзарядки аккумулятора, регистрируемое блоком насыщения, срабатывает автоматическая система переключения подачи тока на генератор водорода. При этом циркуляционный насос блокируется

с центробежной системой бензонасоса, обеспечивая непрерывную циркуляцию электролита в генераторе водорода. В свою очередь, получаемый водород может дозироваться либо в карбюратор двигателя совместно с углеводородным топливом, либо в воздушный фильтр для перемешивания с очищенным воздухом для подачи этой смеси в двигатель.

Определенный интерес представляет возможность изготовления бездиафрагменных водородных электролизеров, которые позволяют снизить потери напряжения на них и соответственно энергопотребление на электролиз. Примером одного из предложенных нами решений является водородный реактор, который, ввиду компактности, может использоваться для газовой резки и сварки металлов (рис. 6). В нем используются пластинчатые пористые проточные катоды из пеноникеля, внутренняя поверхность пор которых также плакирована химически осажденным сплавом никель-рений. В процессе горения газовой смеси в горелке развивается температура до 2400 °С, что делает возможным ее использование в ремонтных работах, в ювелирном деле.

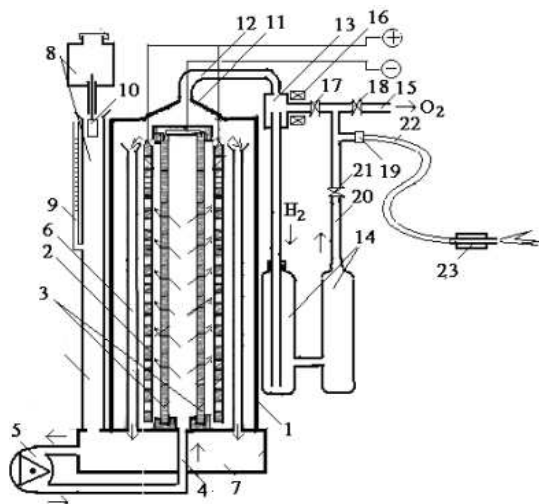


Рис. 6. Водородный реактор для газовой резки и сварки металлов. Обозначения – по тексту.

Реактор включает герметичный корпус 1, перфорированные аноды 2, сдвоенный катодный блок 3 из пеноникеля, соединенный трубопроводом 4 с рециркуляционным насосом 5, верти-

кальные переточные патрубки 6, соединенные с нижней емкостью 7 со змеевиком и установленным на нем питателем 8 деионизированной воды с уровнемером 9 и поплавковым устройством 10, колпак 11 с патрубком 12 вывода газовой смеси и распределительной коробкой 13, соединенной с входом жидкостного двухбаллонного газового затвора 14 и имеющей горизонтальный открытый отвод 15 с кольцевым магнитом 16 у его основания, вентилями 17 и 18 и тройным отводом 19 между ними, соединенным трубопроводом 20 с вентилем 21 с выходом газового затвора 14 и гибким шлангом 22 с газовой горелкой 23.

Принятая технология химико-каталитического осаждения сплава никель-рений обеспечивает высокую равномерность наносимого модифицированного слоя покрытия в объеме пор пенометалла, обеспечивает высокие электрокаталитические свойства их поверхности. В результате, особый характер состава и микроструктуры покрытия на объемно-пористой поверхности пенометалла способствует снижению перенапряжения выделения водорода в процессе электролиза водных растворов со значения $-0,55 \div 0,6$ В, характерного для никелевого покрытия, до $-0,3 \div 0,12$ В (н.в.э.) для сплава никель-рений.

Подбором вольт-амперных характеристик процесса можно достигнуть минимизации содержания кислорода в электролизном газе. Регулирование остаточных количеств кислорода можно производить в протоке электролизных газов путем магнитогиродинамического отделения магнитовосприимчивого кислорода от водорода в постоянном магнитном поле напряженностью 2500-3500 Эрстед.

Расход электрической энергии W на процесс получения водорода оценивали по напряжению V на электродах и количеству электричества U , необходимого для выделения 1 м³ водорода по формуле: $W = V \cdot U$. Производительность процесса оценивается по скорости выделения удельного количества водорода, приведенного к нормальным условиям (20 °С и 760 мм рт.ст.). Исходная вода для электролиза предварительно подвергается ионообменному или мембранному обессоливанию, а на ее основе готовили 16% раствор

едкого натрия. Электролиз проводили при габаритной плотности тока 10-20 А/дм².

По данным исследований, удельные энергозатраты (W) на выделение 1 м³ H₂ - 5,6 кВт·ч. Исходное содержание кислорода в электролизном газе было 0,75 об.%, после очистки - 0,1 об.%. Эффективность очистки - 87%.

Для развития этого направления предложен новый тип бездиафрагменного водородного электролизера с системой автоматического регулирования процесса магнитогидравлической очистки выделяемого водорода от кислорода.

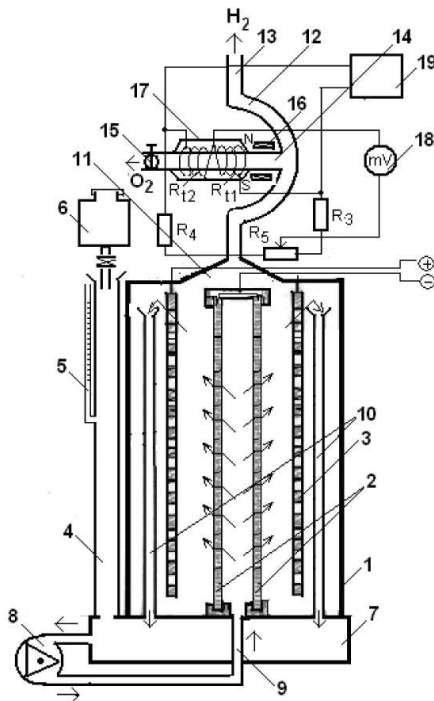


Рис. 7. Бездиафрагменный электролизер с системой автоматического регулирования магнитодинамической очистки электролизного водорода [18]. Обозначения - по тексту.

Электролизер (рис. 7) включает корпус 1 с проточными катодами 2 из пенометалла с модифицированной поверхностью и перфорированными анодами 3, питатель 4 с уровнемером 5, дозирующим устройством 6, нижней питательной емкостью 7 и циркуляционным насосом 8. Подача электролита в электролизер осуществляется

через входной патрубок 9, а его рециркуляция – через выходные патрубки 10. Газовый колпак 11 соединен с полукольцевой камерой 12 с выходным патрубком 13. На поперечном канале 14 выхода кислорода, снабженном заслонкой 15, закреплены постоянный магнит 16 и двухсекционная платиновая обмотка R_{t1} и R_{t2} с теплоизоляционным покрытием 17, которые соединены с постоянными сопротивлениями R_3 , R_4 и регулируемым резистором R_5 . Их сопротивления образуют два плеча неравновешенного моста, соединенных с автоматическим регистрирующим потенциометром 18 и источником питания 19. Газовая полость колпака 11 такого электролизера и полукольцевая камера с поперечным каналом выполнены из диамагнитного материала.

Применение материалов электродов с низким перенапряжением водорода и высоким перенапряжением выделения кислорода способствует преимущественному выделению электролизного водорода с минимально возможным количеством выделяемого кислорода, который, однако, благодаря его магнитной восприимчивости, с легкостью селективно отделяется и удаляется в магнитном поле от водорода в его протоке, снижая вероятность образования водородно-кислородной смеси (гремучего газа). В случае нарушения режимов электролиза, при котором возможно выделение небольших количеств кислорода, одновременно обеспечивается возможность его количественного определения в электролизных газах и регулирование его отвода с помощью заслонки.

Автоматическое регулирование очистки водорода обеспечивается по стандартной схеме неравновешенного моста. При включении подачи тока от источника питания 19 происходит нагрев обмотки сопротивлений R_{t1} и R_{t2} . Если в исходной смеси O_2 отсутствует, то нет и движения в поперечном канале. При наличии в смеси O_2 его молекулы ориентируются в магнитном поле и втягиваются в канал, нагреваясь до 100-200 °С. С ростом температуры магнитная восприимчивость O_2 уменьшается, поэтому новые порции холодного газа втягиваются в зону магнитного поля, вытесняя нагретый O_2 в кольцевую камеру. Образующийся конвекционный поток газа

воспринимает тепло в основном от обмотки R_{11} , вследствие чего температура секций становится различной.

По результатам измерения сопротивления R_{11} и R_{12} , пропорционального концентрации анализируемого газа в исходной смеси, в измерительной диагонали моста, включающего постоянные резисторы R_3, R_5 и регулируемый резистор R_7 , возникает сигнал небаланса, он фиксируется автоматическим потенциометром 18, шкала которого отградуирована в процентах содержания кислорода, который затем выводится из системы через регулируемую заслонку 15.

Оригинальным решением является новый тип электролизатора (рис. 8), основанного на биполярном расположении комбинированных 3D-электродов в электролизере. При этом постоянный ток от внешнего источника подается на два крайних электрода – катод и анод, в то время как внутренние электроды не подключаются к внешнему источнику тока, а поверхность их поляризуется противоположным знаком по отношению к противоэлектроду.

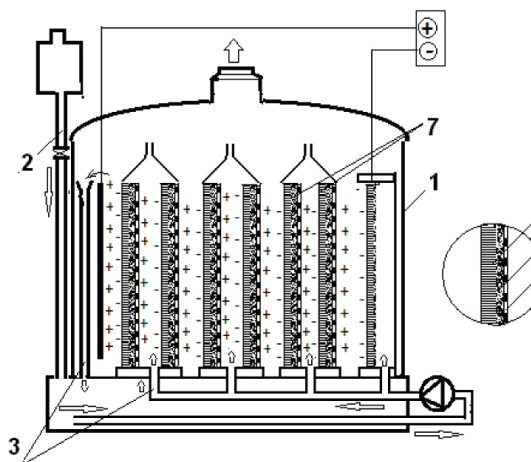
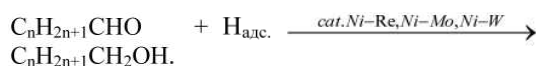


Рис. 8. Водородный электролизатор с биполярными электродами (патенты MD № 4207 и 4206): 1 - корпус; 2 - система поддержания уровня электролита; 3 - система рециркуляции электролита; 4 - пеноникель с модифицированной поверхностью; 5 - углеродно-волоконный материал; 6 - сепарировающая прижимная сетка; 7 - блоки проточных биполярных электродов.

В этих условиях катодные и анодные электрохимические процессы развиваются в области предельного диффузионного тока по отдельным механизмам на них. При этом пеноникелевая пористая часть комбинированного электрода поляризуется катодно, на ней происходит выделение водорода, ограниченного толщиной такого электрода. Наряду с этим от его внешней стороны вглубь по значению отрицательного потенциала постепенно снижается и, по мере достижения предельного значения диффузионного тока, переходит в положительную область потенциалов, где начинается работа в анодной области углеродно-волоконистого электрода. Определенную роль в процессе распределения потенциала на границе между пеноникелевым и углеродно-волоконистым материалом играет развитие процесса внутреннего электролиза благодаря достаточно большой разности потенциалов между ними, находящимися в контакте между собой материалов, составляющее более 1 В.

Вследствие этого обеспечивается равномерная катодная поляризация по всей глубине объемно-пористого электрода из пеноникеля, а значит и работа всей объемной поверхности такого электрода, на котором выделяется водород. Это, в свою очередь, обуславливает лучшие условия работы пористой части такого комбинированного электрода и улучшенные условия выделения водорода.

Предложен также новый способ электрокаталитического восстановления электролизным водородом альдегидов в продуктах спиртоперегонки и виноматериалов с помощью электроактивного водорода (патент № 4283). При действии водорода в процессе электролиза в момент его выделения на каталитически активной поверхности пористых проточных электродов с модифицированным никелевым покрытием с рением, молибденом или вольфрамом происходит образование первичных спиртов по следующей реакции общего вида:



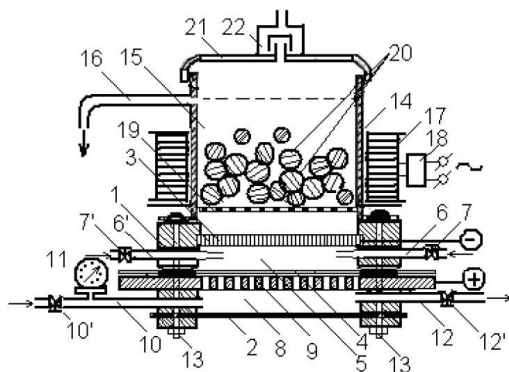


Рис. 9. Схема аппарата для обезвреживания побочных альдегидных соединений в продуктах брожения спиртоперегонки.

Этот процесс может проводиться в аппарате (рис. 9), в котором жидкие продукты спиртоперегонки или виноматериалов тангенциально под избыточным давлением вводятся через патрубки 6 и 6' при открытых вентилях 7 и 7' в катодную камеру 5 до верхнего уровня патрубка 16, с одновременным вводом электролита через патрубок 10 при открытом вентиле 10' и выводом его через патрубков 12 при открытом вентиле 12' для его рециркуляции с помощью насоса через промежуточную емкость (на рисунке не показаны). При этом опытным путем в процессе пуско-наладки с помощью вентиля 10' и 12' производится уравновешивание давлений, воздействующих на мембрану 4 в анодной камере 8, фиксируемое манометром 11 по отношению к катодной камере 5, после чего включается подача постоянного тока на электроды и переменного тока на генератор 17 вращающегося переменного тока, величина которого регулируется с помощью блока 18 регулирования.

Вследствие подачи постоянного тока на электроды в электродном блоке 1 и благодаря оптимальной электропроводности как продуктов спиртоперегонки и виноматериалов в катодном пространстве 4, так и инертного раствора в анодном пространстве 8 начинается электролиз, в результате чего на проточном объемно-пористом катоде, благодаря нанесенному на поверхность пор покрытие сплавом никеля с рением, вольфрамом или молибденом, обладающими высокой каталитической активностью, начинает обильно выделяться водород, который вступает во взаимодействие с альдегидами, прежде всего с уксусным альдегидом, содержащимися в наи-

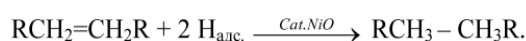
больших количествах в составе обрабатываемой жидкости, трансформируя альдегиды в первичные спирты, в частности, в этиловый спирт. Существенное снижение перенапряжения выделения водорода на модифицированной пористой поверхности катода по сравнению с другими металлами электродов не только снижает энергетические затраты на процесс электролиза, но и благоприятствует повышению выхода водорода и его активности в момент выделения, способствуя более высокой эффективности проявления его восстановительных свойств.

Поступающая далее спиртовая масса, насыщенная избытком микропузырьков водорода, поступает в зону кавитационного магнитооживления сферических намагниченных частиц 20, где благодаря комплексному воздействию полиградиентного магнитного поля, формируемого наложением переменного электромагнитного поля, создаваемого генератором (соленоидом) 17 на намагниченные ферромагнитные частицы, возникает процесс магнитооживления и кавитации, создаются условия интенсивного массообмена и массопереноса и завершаются окислительно-восстановительные процессы, приводящие к восстановлению альдегидов до первичных спиртов с одновременной бактерицидной обработкой жидкости и ее дегазацией.

Следствием этих процессов является повышение эффективности технологии обезвреживания альдегидов в продуктах винодельческой и спиртоперегонной промышленности, что приводит к улучшению их органолептических характеристик, устранению их токсикологических свойств и повышению качества алкогольной продукции. При этом одновременно обеспечивается снижение энергетических затрат в процессах электрохимического генерирования водорода как активного восстановителя альдегидов и упрощается технология обработки.

Другим возможным применением технологии использования электролитически полученного водорода является производство таких пищевых продуктов, как маргарин или майонез. Стандартная технология их изготовления включает каталитические процессы высокотемпературной гидрогенизации растительных масел с применением чистого молекулярного водорода, который обычно поступает в баллонах в молизированном виде (H_2), который, однако, является недостаточно активным. При этом в качестве катализатора в этих процессах выступают высокодисперсные

частицы оксида никеля (NiO) и/или оксида меди (CuO). В этих условиях адсорбированный водород на поверхности таких катализаторов активируется с разрывом молекулярной связи H – H вплоть до образования протонов $H_{адс}$. Процесс гидрогенизации в их присутствии протекает с восстановлением двойных ненасыщенных связей в молекулах растительных масел без участия катализаторов по следующей схеме:



Недостатками этой технологии являются остаточные количества оксидов металлов в продуктах питания. Кроме того, применение металлоксидных катализаторов гидрогенизации вызывают побочные эффекты изомеризации натуральных цис-жирных кислот. Это приводит к образованию трансизомеров молекул жиров, образующих густую массу, обладающую специфическим запахом и серым цветом. Вместе с этим, такие катализаторы очень чувствительны к отравлению примесями серосодержащих соединений, являющимися каталитическими ядам. В связи с этим, для предотвращения отравления катализаторов производится тщательная очистка от примесей веществ, подвергаемых гидрогенизации, что усложняет этот процесс. Результатом этого, для устранения этих недостатков, является необходимость проведения дополнительных операций ввода в процессах производства маргарина эмульгаторов, крахмала, нагрев и обработка паром для устранения неприятного запаха и других, с целью придания внешнего сходства продукта со сливочным маслом, с последующим вводом ряда красителей и ароматизаторов.

Все эти недостатки могут быть устранены при применении активированного электролитического водорода в протонированной форме, образующегося в момент его разряда из воды. При этом активная протонированная форма атомарного $H_{адс}$ имеет «инкубационный» период и протекает с некоторой задержкой во времени. Осуществление этой операции может проводиться с применением описанного выше электролизатора (рис. 8) путем его соответствующей модернизации применительно к условиям процесса гидрогенизации. Важным в этом процессе является возможность получения водорода по месту его применения в едином технологическом цикле продуктов гидрогенизации растительных масел в производстве маргарина, май-

онеза и других пищевых продуктов. При этом упрощается производственный технологический процесс. Тем самым повысится экологическая чистота, качество и ценность хорошо известных нам пищевых продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и изучены новые химико-каталитические процессы модифицирования поверхности электродов никельсодержащими сплавами для водородной энергетики. Показана перспектива использования сплава никель-напряжения выделения водорода по сравнению с никель-основой с $-300 \div 450$ мВ до $-40 \div 90$ мВ (н.в.э.), что способствует снижению энергетических затрат на процесс.

2. Изучена возможность использования трехмерных объемно-пористых проточных электродов на основе углеродно-волоконистых материалов и пенометаллов с модифицированной поверхностью высокорекреационно-активной поверхностью.

3. Предложен новый принцип магнитодинамического разделения электролизного водорода от кислорода в процессах электролиза воды, предотвращающий образование взрывоопасных гремучих смесей.

4. Разработаны и описаны ряд конструкций компактных и портативных электрохимических реакторов для водородной энергетики, позволяющих расширить пути использования электрохимической водородной технологии для решения практических задач.

БИБЛИОГРАФИЯ:

1. KOSHEV, A., COVALIOVA, O., VARENTSOV, V. *Application of Flow-Through Three-Dimensional Electrodes for Regeneration of Plating Iron Electrolytes: Mathematical Model* / Chem.J. of Moldova. 2014, 9(2), p.4732-40.
2. COVALIOV, V., COVALIOVA, O., IVANOV, M., DROVOSECOV, F. *Autocatalytic reduction and characteristics of Boron-containing coatings* / Chem.J. of Moldova. 2013, 8(1), p. 47-57.
3. Brevet de invenție MD №. 4206. Instalație pentru obținerea electrochimică a hidrogenului / Установка для электрохимического получения водорода.
4. Brevet de invenție MD №. 4087. Procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice / Способ химико-каталитического осаждения металлических покрытий.

5. Brevet de invenție MD № 4207. Procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil și procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului / Способ изготовления комбинированного объемно-пористого проточного электрода и способ электролитического получения водорода.

6. Brevet de invenție MD № 244. Electrode pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia / Электрод для электролитического получения водорода и способ его изготовления.

7. Brevet de invenție MD № 4109. Bloc modular electrochimic pentru generarea hidrogenului / Электрохимический модульный блок для генерирования водорода.

8. Brevet de invenție MD № 375. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului / Способ электролизного получения водорода.

9. Brevet de invenție de scurtă durată MD № 322. Electroliizor compact pentru obținerea hidrogenului / Компактный электролизер для получения водорода.

10. Brevet de invenție MD № 3488. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului / Способ электролитического получения водорода.

11. Brevet de invenție MD № 4153. Instalație pentru tăierea și sudarea cu gaz a metalelor / Аппарат для газовой резки и сварки металлов.

12. Brevet de invenție MD № 3753. Electrode pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia / Электрод для электролитического получения водорода и способ его изготовления.

14. Brevet de invenție MD № 3660. Electroliizor pentru obținerea electrolitică a hidrogenului / Электролизер для электролитического получения водорода.

15. Brevet de invenție MD № 4283. Procedeu de tratare a distilatului alcoolic și dispozitiv de realizare a acestuia / Способ обработки спиртового дистиллята и устройство для его осуществления.

РЕФРЕАТ

Проблемы и решения водородной энергетики: электрохимические технологии. Представлен информационно-патентный обзор новых разработок авторов по совершенствованию электрохимических процессов получе-

ния водорода повышенной чистоты и некоторым путям его использования. Рассмотрены теоретические основы процессов применения объемно-пористых проточных катодов и новые способы модифицирования их сложно профилированной поверхности на основе нанесения химико-каталитических покрытий, обладающих низким перенапряжением электролитического выделения водорода, способствующих снижению энергетических затрат на его получение. Описан ряд конструктивных решений моно- и биполярных электролизеров.

REZUMAT

Probleme și soluții în energetica hidrogenului: tehnologii electrochimice. Este prezentată o sinteză informațional-documentară a noilor soluții elaborate de autori în vederea îmbunătățirii proceselor electrochimice de obținere a hidrogenului de puritate avansată și privind unele modalități de utilizare a acestuia. Sunt analizate bazele teoretice ale proceselor de aplicare a catodilor volumici poroși penetrabili și noi procedee de modificare a suprafeței acestora complex profilate pe baza aplicării învelișurilor chimico-catalitice, având o suprațensiune scăzută a degajării electrolitice de hidrogen, contribuind la reducerea costurilor energetice pentru obținerea acestuia. Sunt descrise mai multe soluții constructive ale reactoarelor electrice mono- și bipolare.

ABSTRACT

Problems and Solutions to Hydrogen Energetics: Electrochemical Technologies. The article presents an informational and documentary synthesis of new solutions elaborated by authors for the improvement of the electrochemical processes for obtaining high-purity hydrogen and about some methods of using it. It analyses the theoretical basis of the application processes of penetrable pore volume cathodes and new methods of surface modification thereof, complexly profiled on the basis of the application of catalytic chemical coatings, with a lower overvoltage for hydrogen electrolytic release, helping to reduce energy costs for its production. It describes more constructive solutions of monopolar and bipolar electric reactors.