

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

*О.В.Ковалева, *В.В. Ковалев, *Г.Г. Дука, **М.В. Иванов

*Научный Центр прикладной и экологической химии Молдавского госуниверситета,

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Фрумкина

Аннотация. Для электрохимического получения водорода изучена возможность использования трехмерных объемно-пористых проточных электродов на основе углеродно-волоконистых материалов и пенометаллов с модифицированной сплавом Ni-Re реакционно-активной поверхностью с низким перенапряжением выделения водорода. Разработаны и описаны конструкции компактных и портативных электрохимических реакторов для водородной энергетики и метод магнитогиродинамического разделения кислородно-водородных смесей в процессах электролиза воды.

Ключевые слова: электролиз воды, трехмерные электроды, пенометаллы, перенапряжение выделения водорода, электрохимические реакторы.

PERFEȚIONAREA PROCESELOR ELECTROCHIMICE ÎN ENERGETICĂ DE HIDROGEN

*O.V.Covaliova, *V.V.Covaliov, *Gh.G.Duca, **M.V.Ivanov

*Centrul de Cercetări Științifice în Chimie Aplicată și Ecologică al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

**Institutul de Chimie Fizică și Electrochimie „A.Frumkin”

Rezumat. A fost examinată posibilitatea utilizării electrozilor tridimensionale voluminoase-poroase scurgătoare pe baza materialelor fibroase carbonice și a metalelor spumoase cu suprafața activă modificată cu aliajul Ni-Re, ce asigură supratensiune redusă a degajării hidrogenului. Sunt elaborate și descrise design-urile reactoarelor electrochimice compacte și portabile pentru energetica de hidrogen, precum și metoda magnetohidrodinamică de separare a amestecurilor oxigen-hidrogen în procese de electroliză a apei.

Cuvinte-cheie: electroliza apei, electrozii tridimensionale, metale spumoase, supratensiune a degajării hidrogenului, reactoare electrochimice.

IMPROVEMENT OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN HYDROGEN POWER ENGINEERING

*O.V.Covaliova, *V.V.Covaliov, *Gh.G.Duca, **M.V.Ivanov

* Research Center of Applied and Ecological Chemistry of the State University of Moldova, Republic of Moldova.

**„A.Frumkin” Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

Abstract. The possibility is studied of using the three-dimensional voluminous-porous electrodes made of the carbonic-fibrous materials and foamy metals, which surface is covered with Ni-Re alloy, for hydrogen electrochemical generation. Electrode surface modification makes it possible to obtain high reactive surface with low overvoltage of hydrogen evolution. The design is given of the developed compact electrochemical reactors for hydrogen power engineering. The method is described of oxygen-hydrogen mixture separation in the water electrolysis processes.

Keywords: water electrolysis, three-dimensional electrodes, expanded metals, overvoltage of hydrogen emission, electrochemical reactors.

Введение.

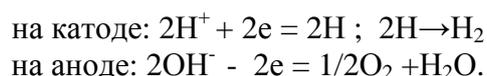
Водородная энергетика сформировалась как одно из направлений развития научно-технического прогресса в середине 70-х годов прошлого столетия [1,2]. Ее становление вызвано также энергетическими факторами (угроза истощения запасов нефти и природного газа). Она находит все большее практическое применение 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. Несмотря на то, что водород является вторичным энергоносителем, то есть стоит дороже, чем природное топливо, его применение в ряде случаев экономически целесообразно уже сейчас. Электрохимическая технология стала одной из важнейших, поскольку она позволяет получать газообразный водород с чистотой до 99-99,5 %. Поэтому работы по водородной энергетике во многих, особенно промышленно развитых странах, относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники [3,4].

При горении водорода в кислородной среде вновь образуется вода, он не токсичен, имеет наиболее высокую теплоту сгорания на единицу массы (120 МДж/кг), его можно применять на автомобилях и самолетах в качестве добавки 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). Это является свидетельством актуальности водородной технологии, несмотря на то, что водород более пожаро- и взрывоопасен, чем, например, метан. Его общее производство в мире достигло более чем 265 млн. тонн.

Известно множество методов получения водорода, включающих физические процессы его извлечения из водородосодержащих смесей низкотемпературной конденсацией и фракционированием, адсорбционным выделением при помощи молекулярных сит или жидких растворителей, фотокаталитические и электрофотокаталитические методы, термохимическое, термоэлектрохимическое и плазмохимическое разложение воды и сероводорода. Метод электролиза воды один из наиболее известных и хорошо исследованных методов получения водорода [5]. 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 наиболее 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. В производственных затратах на получение водорода стоимость электрической энергии составляет, по разным данным, от 260 до 855 кВт·ч/м³.

В процессе электролиза воды при воздействии постоянного тока на катоде выделяется водород, на аноде - кислород:



Процесс восстановления водорода на электроде связан с диссоциацией молекул воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ и разрядом на катоде ионов водорода в протонированном или адсорбированном атомарном виде: $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$. Процесс протекает через ряд конкурирующих реакций, в результате которых их атомы молизируются по реакции рекомбинации: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$, либо при электрохимической десорбции по реакции

Гейеровского: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_{\text{ads.}} + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Теоретическое напряжение разложения воды составляет 1,23 V, а с повышением температуры до 80 °С оно убывает до 1,18 V. 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 $D_k=1000 \text{ A/m}^2$ составляет 0,36 V.

Важной характеристикой процесса является величина перенапряжения выделения водорода, которая может быть снижена развитием удельной поверхности электродов, повышением каталитической активности катодной поверхности. Для этого применяют методы плазменного напыления сплавов с алюминием с последующим его выщелачиванием, созданием поверхностных скелетных катализаторов (ПСК), модифицированием поверхности адатомами, например кадмием, легированием другими металлами или неметаллами, например никеля - серой (NiS_x), кобальтом, молибденом, вольфрамом, рением [6], введением в раствор соединений, восстанавливаемых в ходе электролиза на катоде, например молибдата, применением пористых электродов [7]. Перенапряжение (поляризация) выделения водорода падает при увеличении температуры.

Задачей настоящих исследований явилось усовершенствование процесса электролиза воды, направленное на его интенсификацию и снижению энергоемкости. Это может быть достигнуто за счет следующих факторов: 1) разработкой новых принципов создания каталитически активных материалов катодов с высокой удельной поверхностью и низким перенапряжением выделения водорода и возможности проведения процесса при пониженной удельной плотности тока, а также решений по выбору анодных материалов с повышенным перенапряжением выделения кислорода, с тем, чтобы анодная реакция протекала бы при более положительном потенциале, чем реакция выделения кислорода; 2) повышением эффективности и упрощения процесса в бездиафрагменном электролизере с системой очистки водорода от кислорода в газовой смеси; 3) снижению омических потерь на базе новых конструкций электролизаторов.

Методика исследований.

Исследовали каталитическую активность, химический состав и структуру характеристики полиметаллических покрытий, получаемых методом их химико-каталитического восстановления полиметаллических борсодержащих сплавов, осуществляемого без наложения внешних источников тока. Наиболее перспективными для получения покрытий с низким перенапряжением выделения водорода явились процессы осаждения никелевых сплавов, легированных рением. Это потребовало необходимость изучения особенностей этого процесса с использованием диметиламинборана в качестве восстановителя из раствора следующего состава, в М/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 0,1$; $\text{KReO}_4 \dots 0,018$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \dots 0,3$; $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3 \dots 0,05$ [6].

Для изучения особенностей этих процессов, покрытия из сплавов осаждали на медные и никелевые пластины размером 20x10 и 25x5 мм, а также на поверхности объемно-пористых электродах из углеродно-волоконистых материалов и пенометаллов. Информацию об элементарном составе получали на основе исследований, проведенных в институте физической химии и электрохимии им. А.Фрумкина, с использованием локального спектрального анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-3 с энергоанализатором WINEDS. Химическое состояние элементов и состав поверхностных слоев покрытий исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Одновременно определялась

структура, состав и химическое состояние элементов в сплаве. Для исследования состава приповерхностных слоев покрытий использовалась методика послойного распыления (травления) ионами Ag с энергией 5 кэВ и плотностью 60-70 мкА/см². Распыление осуществляли на площади не менее 1 см², анализ проводили на ее средней части размером 0,5-0,6 см², что исключало при анализе захват не распыленных участков. Толщину удаленных слоев определяли при помощи профилометра «Talystep» и электронной микроскопии. Состав слоев, обнаженных ионным распылением, оценивали, пользуясь методикой факторов относительной чувствительности, учитывающей коэффициенты ионного распыления.

Электролитом в электролитических ячейках для получения водорода применяли водные 25-29 %-ные растворы КОН или 16-18 %-ные растворы NaOH. Для приготовления электролита использовали высоко деминерализованную воду с электропроводностью от 10⁻⁶ до 2·10⁻⁶ ом⁻¹·см⁻¹. Количество выделяющегося молекулярного водорода определяли волюмометрическим методом.

Поляризационные исследования проводили на импульсном потенциостате типа П-50-1М. Результаты исследований легли в основу разработки электродных материалов с низким перенапряжением выделением водорода и создания реактора для электрохимического получения водорода с использованием трехмерных проточных пористых электродов с повышенной энергетической эффективностью. Для этого применили углеродные волокнистые материала (УВМ) и новые типы пенометаллов, выпускаемые промышленностью.

Результаты исследований и их обсуждение

Особенности процессов химико-каталитического модифицирования поверхности электродов. Основными требованиями к материалу катода являются низкое перенапряжение водорода и коррозионная устойчивость электрода как в условиях протекания процесса, так и во время перерывов электролиза для исключения изменения состояния его поверхности и катодного процесса.

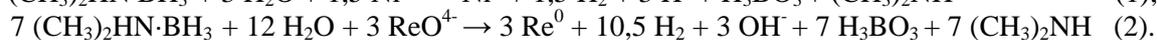
Важным показателем свойств катодного материала являются его электрохимические характеристики. Зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока определяется выражением Тафеля: $\eta = a + b \lg i$, где коэффициент a в этом выражении зависит от материала катода и состояния его поверхности, и может меняться в присутствии примесей в электролите.

Известно, что легирование электродов из группы d-металлов молибденом и вольфрамом снижает перенапряжение реакции выделения водорода. Рений, как и вольфрам и молибден, относится к металлам с низким перенапряжением реакции выделения водорода, поэтому можно ожидать, что легирование сплава никель-бор рением может повлиять на соотношение скоростей парциальных реакций восстановления ионов водорода на электродной поверхности. Кроме того, легирование никелевого покрытия рением позволяет исключить влияние пассивации поверхности покрытий на электрохимические процессы выделения водорода.

Потому разработка способа осаждения никель-рений сплавов представляет интерес как метод создания нанокристаллического материала высокой каталитической активности в процессах водородной энергетики.

В качестве основной модельной системы для изготовления катодов в водородной электрохимической технологии нами был выбран сплав никель-рений-бор, осаждаемый химико-каталитическим методом. В основе механизма реакций химико-каталитического восстановления металлов с участием диметиламин борана (ДМАБ), который в последнее время получил распространение, лежит каталитический эффект

стадий окисления (гидролиза) молекул восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, сдвигающих его потенциал до значений, достаточных для протекания реакций восстановления ионов металлов [6]. В этом случае потенциал электрода в щелочных растворах является компромиссным при протекании следующих реакций:



Было установлено, что легирование сплавов никель-бор рением резко тормозит скорость реакции каталитической деструкции ДМАБ, поэтому осаждаемые сплавы с включением этих элементов содержат лишь следовые количества бора.

Технология нанесения таких покрытий потребовала совершенствование условий повышения его скорости их осаждения и стабилизации растворов. Для этого использовали активированную воду путем энергоинформационного воздействия на нее импульсов низкочастотного переменного электромагнитного поля, сканируемых по частоте от 220 мкс до 430 мкс, и обратно, и амплитудным значением тока 2-4 мА [9]. Процесс осуществлялся в протоке воды через трубу с намотанным на ее внешней стороне 10-15 витков изолированного провода, выполняющего роль индуктора, подключенного к генератору электромагнитных импульсов, со скоростью протока воды в ней 0,5- 1 м/с.

Осаждение Ni-Re покрытия производили на пористом образце пеномеди, толщиной 1 см с объемной площадью пор $0,8 \text{ дм}^2/\text{см}^3$ с соответствующим соотношением покрываемой площади поверхности к объему раствора (S/V), равной $2,4 \text{ дм}^2/\text{л}$. Процесс проводили путем рециркуляции раствора, нагретого до температуры $77 \text{ }^\circ\text{C}$ через пористый образец, до полного истощения реагента-восстановителя в растворе. Испытания показали, что благодаря активированию воды в растворе скорость осаждения покрытия повысилась с 2,5 до 5,3 мкм/час, коэффициент использования восстановителя возрос с 40 до 58 %, а стабильность раствора, оцениваемую по времени его устойчивости до начала саморазложения при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ возросла почти в 2 раза и составила более 7,2 часов.

Для объяснения причин повышения каталитической активности поверхности электродов в отношении реакции выделения водорода было необходимо учитывать морфологию поверхности и фазовое строение сплавов. Для оценки влияния этих факторов проведены исследования строения поверхности и структуры покрытий. По результатам рентгеноструктурного анализа, покрытия Ni-Re-B имеют нанокристаллическое строение. Размер образующихся при формировании покрытия нанокристаллов, оцениваемый по уширению рентгеновских рефлексов в этом сплаве дает значение $<20 \text{ нм}$. Их минимальное значение прямо пропорциональна максимальной каталитической активности сплавов. Поверхность покрытий оформлена соматоидами размером в несколько микрон, имеющих сетку микротрещин, и сформированных из более мелких частиц (рис.1). В макромасштабе распределение элементов в объеме покрытия равномерное, но в наномаксштабе кристаллы могут иметь «луковичные» структуры с неравномерным распределением легирующих элементов по телу зерен. 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 выделения водорода (РВВ).

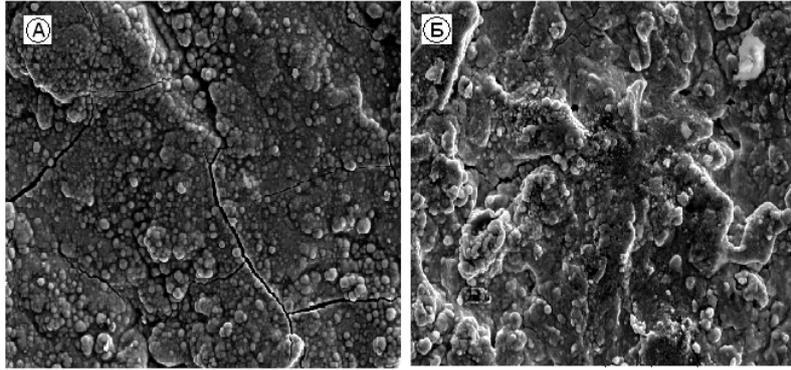


Рис. 1. Морфология каталитически активной поверхности металлических Ni-Re-B покрытий: А – исходное покрытие; В – покрытие после выщелачивания

Электрокаталитическая активность сплавов Ni-Re-B в отношении реакции РВВ в кислых и щелочных средах оценивалась по потенциодинамическим и стационарным кривым (рис.2). Совпадение результатов двух методов свидетельствует о достаточной устойчивости поверхности сплавов в процессе регистрации поляризационных кривых. Согласно проведенным исследованиям, легирование сплава Ni-B рением (11 ат.%) снижает перенапряжение реакции выделения водорода в кислых и щелочных средах в интервале токов 1,0-5,0 А/дм² на ~200 мV (рис. 2, крив.1, 3), В сравнении с электродом из чистого электроосажденного никеля снижение перенапряжения РВВ для этого сплава достигает ~350 мV.

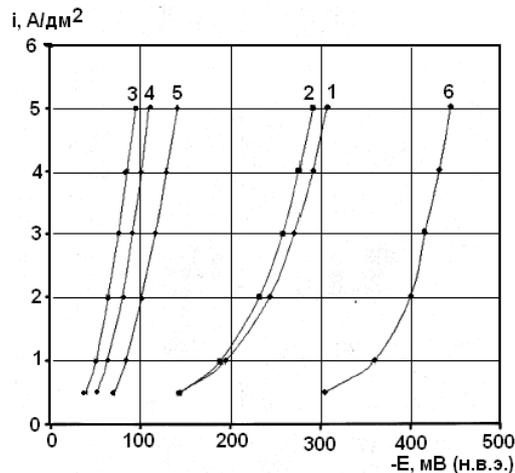


Рис.2. Стационарные поляризационные кривые, характеризующие процесс выделения водорода в 1 М растворе H₂SO₄ на поверхности покрытий никель-бор (крив.1), и в зависимости от содержания в них рения, в ат. %: 2 – 0,3; 3- 11; 4 – 46,0, а также электроосажденных покрытий: 5 – рений; 6 – никель

Для электродов из сплава Ni-B значение коэффициента Тафеля (*b*) для РВВ в кислых средах составляет 0,160 mV, а для сплавов, легированных рением – 0,08 mV для кислых сред, и 0,166 mV – для щелочных. Токи обмена для реакции восстановления водорода (РВВ) в кислых средах для электродов из электролитического никеля имеют значения ~6·10⁻⁶ А/см², сплава Ni-B ~6·10⁻⁴ А/см², а для сплавов, легированных рением (11%), ~7·10⁻³ А/см², близким к токам обмена на платине и палладии [14]. В щелочных растворах токи обмена на электродах из сплава Ni-B составляют 3·10⁻⁸ и сплавов Ni-

Re-B (11 ат.%) - 10^{-7} А/см². Таким образом, легирование сплава Ni-B рением не только снижает перенапряжение реакции выделения водорода, но изменяет ее механизм. В то же время каталитическая активность поверхности покрытий в отношении РВВ остается высокой, особенно в сплавах Ni-Re-B с содержанием рения 11 ат.%, для которых величины перенапряжений РВВ близки к наблюдаемым для металлам группы платины.

Это означает, что на поверхности сплавов Ni-B, легированных рением в процессах химико-каталитического его восстановления в составе никелевого сплава из растворов, образующиеся электроны по реакции 1, расходуются на восстановление ионов водорода преимущественно из воды в результате резкого снижения перенапряжения реакции выделения водорода (РВВ).

Материалы электродов для получения водорода. Для изготовления трехмерных объемно-пористых проточных электродов (ОППЭ) для процессов электролиза воды использовали два варианта материалов. Первый из них включал изучение процессов с использованием углеродно-волоконистых электродных материалов (УВЭМ), выпускаемых в промышленных масштабах. Они представляют собой продукт карбонизации тканых и нетканых волоконистых материалов, осуществляемой путем их нагрева в неокислительной атмосфере. Процесс их получения включает две стадии: карбонизацию, осуществляемую при температурах 900-1500 °С, и графитизацию – при 2600 – 2800 °С. 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 электропроводимостью, большими значениями удельной поверхности, пористости и обеспечивают интенсивный массоперенос в условиях протока жидкости. Для этих целей могут быть использованы нетканые УВЭМ марки ВНГ-50-2, ВИНН-250, НТМ-200, ВВП-66-95, КНМ, имеющие, согласно имеющимся справочным данным, следующие 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, их пористость находится в пределах 0,92-0,98. В качестве тканых УВЭМ 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, что почти на два порядка выше, чем плоские электроды, электропроводность – 0,13-0,4 См/см, а пористость – 0,83-0,91 Их свойства нами ранее были исследованы в [7].

Для применения их в качестве электродов и обеспечения электрического контакта с токоподводом, они использовались в сжатом состоянии в 2-3 раза. Доступная для электролиза величина поверхности УВЭМ определяется распределением поляризации по их толщине. Максимальная поляризация таких электродов достигается на фронтальной и тыльной сторонах, снижаясь к центру их объема. Оптимальная толщина слоя УВЭМ, обеспечивающая их работу на предельном диффузионном токе для получения водорода, составляет 3-6 мм, поскольку с увеличением их толщины выше этих величин приводит к смещению поляризации внутри них в электроотрицательную сторону, ухудшая их работу.

Предварительное каталитическое активирование поверхности углеродных материалов для последующего инициирования химико-каталитического осаждения покрытия производили по стандартной технологии путем первичной кратковременной обработке в кислом растворе двухвалентного олова с последующей вторичной обработкой в кислом низко концентрированном растворе хлористого палладия. В результате окислительно-восстановительного процесса происходит окисления ионов олова с двух- до четырехвалентного состояния с соответствующим восстановлением ионов палладия, равномерно откладывающегося на обрабатываемой неметаллической

поверхности в виде мельчайших частиц в коллоидной форме с хорошей адгезией к субстрату. Затем производили равномерное химическое нанесение сплавов на поверхности и в порах УВЭМ толщиной покрытия 12-15 мкм из раствора вышеописанного состава. Процесс осаждения покрытия осуществляли при температуре 50-70 °С и рН=6,5-10 [6, 8]. Селективное выщелачивание неметаллического компонента – бора из поверхностных слоев покрытия проводили путем обработки в потоке нагретого раствора персульфата аммония и серной кислоты.

Испытание условий электролиза в лабораторной ячейке с использованием таких УВЭМ с покрытием Ni-Re показало, что фактическое напряжение на электродах ячейки составило 2,1 В, производительность процесса при габаритной площади катода 1дм² - 12,54 см³Н₂/ч, удельные энергозатраты на выделение 1 м³Н₂ - 3,98 в кВт·ч.

Новым шагом в развитии является применение новых типов трехмерных электродных материалов на основе так наз. пенометаллов на основе различных металлов – никеля, меди, и др. (рис.3). Это новый класс материалов ячеистой структуры, имеющих низкую плотность в сочетании с высокой удельной прочностью и удельной активной поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением. Они производятся в металлургической промышленности путем вспрыскивания инертных газов в расплавленный металл, либо путем стимулирования местного образования газов при введении газовыделяющего реактива (например, TiH₂), благодаря чему образуется ячеистая структура со сквозными порами. Применительно 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 с протекающей сквозь материал средой и открытую высокую газопроницаемость.

Технология химико-каталитического осаждения покрытия обеспечивает высокую равномерность наносимого модифицированного слоя осадка никель-рений-бор в объеме внутренних пор пенометалла ячеистой структуры, обеспечивающие соответствующие электрокаталитические свойства их поверхности. Благодаря ячеистой структуре этого материала в качестве электродов для электрохимического получения водорода, обеспечивается возможность проведения электролиза в проточных условиях, что увеличивает эффективность этого процесса благодаря снижению концентрационной поляризации и увеличению выхода по току выделяемого водорода.

Результаты исследований легли в основу разработки электродных материалов с низким перенапряжением выделением водорода и создание реактора для электрохимического получения водорода с использованием проточных объемно-пористых электродов с повышенной энергетической эффективностью.

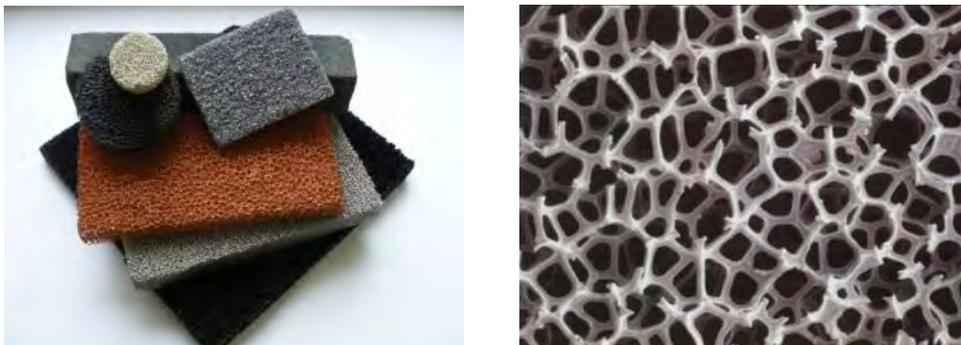


Рис.3. Внешний вид пенометаллов (А) и их ячеистая структура (Б)

Теоретическое обоснование применения трехмерных объемно-пористых проточных электродов. Объемно-пористые электроды (ОПЭ), являясь одной из разновидностей трехмерных электродов, ранее получили широкое распространение в ряде областей теоретической и прикладной электрохимии благодаря их высокой реакционной поверхности и интенсивному массообмену, создающих возможность интенсифицировать электрохимические процессы. На работу трехмерных объемно-пористых электродов одновременное влияние оказывают множество взаимозависимых факторов: кинетические параметры процесса, гидродинамические условия и др. Процессы в пористых электродах достаточно сложны. В пористом электроде осуществляется контакт электролита (ионного проводника) и электронного проводника и газа. Теоретические закономерности их работы ранее были развиты в работах Зельдовича [11] и Даниель-Бека [12], позволивших оценить распределение потенциала и тока в объеме ОПЭ в топливных элементах. В работе [13] найдена разность между потенциалами (ΔE) тыльной и фронтальной поверхностями электрода:

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

где j – сила тока, A ; L – толщина пористого электрода, см; R – степень восстановления электроактивного компонента; $\omega_{жс}$ – 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 ОПЭ зависит в большей степени от толщины электрода, допустимая толщина которого определяется уравнением:

$$L < \frac{E_M - E_H}{nF c_o m_v R \{1 - R^{-1} - [\ln(1 - R)]^{-1}\}},$$

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_T) и электролита ($\omega_{ж}$).

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 плотность тока и поляризацию, применяя пористые электроды, имеющие высокоразвитую 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 тыльной его стороне возникает анодная поляризация, что требует оптимизации выбора параметров материалов (ТМПЭ).

Выделение кислорода на аноде подчиняется общим закономерностям электрохимической кинетики [14]. Если металл электрода, находящийся в активном состоянии, имеет достаточно положительное значение, он подвергается растворению. Однако в сильно окислительной среде и повышенной плотности анодного тока металл переходит в пассивное состояние определяемое значением Фладе-потенциала (рис.4). Для повышения пассивации поверхности и устойчивости анодов, в электролит может быть дополнительно введено 2-3 г/л $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя.

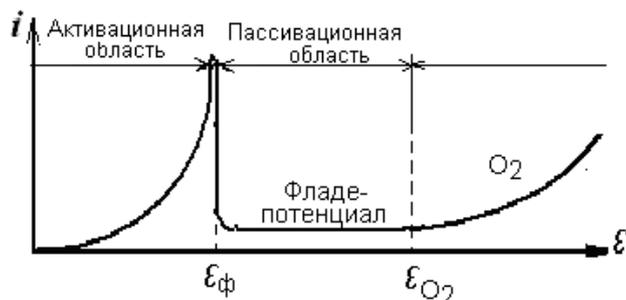


Рис.4. Характерный вид анодной поляризационной кривой «плотность тока – напряжение», соответствующей переходу металла из активного состояния в пассивное состояние и началу активного восстановления кислорода

По мере повышения плотности тока достигаются транспассивное значение потенциала, когда на аноде начинает выделяться кислород. Таким образом, в водородной технологии задача состоит в том, чтобы выбором материала электродов и оптимизацией условий электролиза можно одновременно снизить перенапряжение выделения водорода на катоде, и максимально сместить величину перенапряжения выделения кислорода на аноде, уменьшив тем самым его количественное содержание в газовой смеси. Очистку газов от щелочного тумана, содержание которого может быть до 20 мг/м^3 производят в насадочных фильтрах со стеклянной ватой. Поскольку кислород является магнитовосприимчивым газом, в отличие от водорода, очистку от его примеси можно производить в магнитном поле [19].

Электролизеры. Ранее было предложено большое число конструкций катодов электролизеров [4]. В последние годы все больше находят применение никелевые или никелированные стальные сетки различного плетения с активированием или без дополнительного активирования. Проведенные нами исследования характеристик трехмерных катодных проточных электродов и модифицирования их поверхности позволили предложить несколько вариантов их конструкций [15], один из которых представлен на рис. 5.

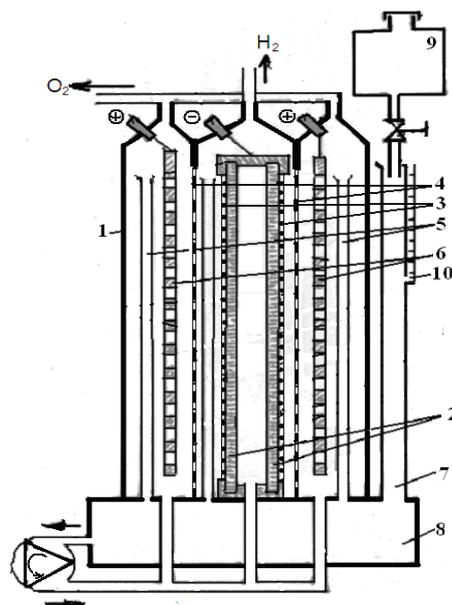


Рис.5. Электролизер для электролитического получения водорода с катодами из УВМ с Ni-Re модифицированной поверхностью: 1 – корпус; 2 – спаренные катоды; 3 – прижимные сетки; 4 – диафрагма; 5 - отводящие патрубки; 6 – перфорированные аноды; 7 - дозирующий трубопровод; 8 – рециркуляционная емкость; 9 - питательная емкость; 10 - уровнемер [15]

В качестве пористого углеродно-волокнистого материала (УВМ) проточных катодов, которые являются одной из разновидностей трехмерных электродов. Модифицирование поверхности УВМ осуществляется путем химико-каталитического нанесения активного покрытия никель-рений по вышеописанному способу.

Конструктивно проточные объемно-пористые катоды из УВМ изготавливаются в виде отдельных съемных блоков, и, сочетаясь с анодными камерами, могут комплектоваться в электролизере в их сочетании в необходимом количестве, в зависимости от заданной его производительности. Работа насоса заблокирована с источником питания электролизера. Процесс электролиза при этом протекает при низком напряжении на электродах благодаря низким омическим потерям. Так, при габаритной плотности тока $10-20 \text{ А/дм}^2$, учитывая высокую удельную реакционно-активную поверхность УВМ, объемная плотность тока составляет не более $0,3-0,5 \text{ А/дм}^2$.

В качестве нерастворимых анодов может использоваться электродный графит, либо титан, плакированный диоксидом рутения типа ОРТА, обладающие повышенными значениями перенапряжения выделения кислорода. В качестве диафрагм могут использоваться ионообменные мембраны типа МА-41Л, или инертные газонепроницаемые керамические перегородки с низким электрическим сопротивлением.

Электролизер работает следующим образом (рис.4). 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 подаче постоянного тока на электроды вследствие электролиза воды на катоде выделяется газообразный

водород, пузырьки которого выносятся в объем катодного пространства, а затем в куполообразный колпак и отводится для использования. На анодах выделение кислорода затормаживается вследствие высокого перенапряжения его разряда при электролизе.

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. При этом унос NaOH с выделяющимися газами составляет 1,3-1,8 г/м³H₂, а KOH – 2-3 г/м³H₂. Это делает необходимым непрерывное пополнение объема водного раствора для поддержания заданного уровня электролита в электролизере.

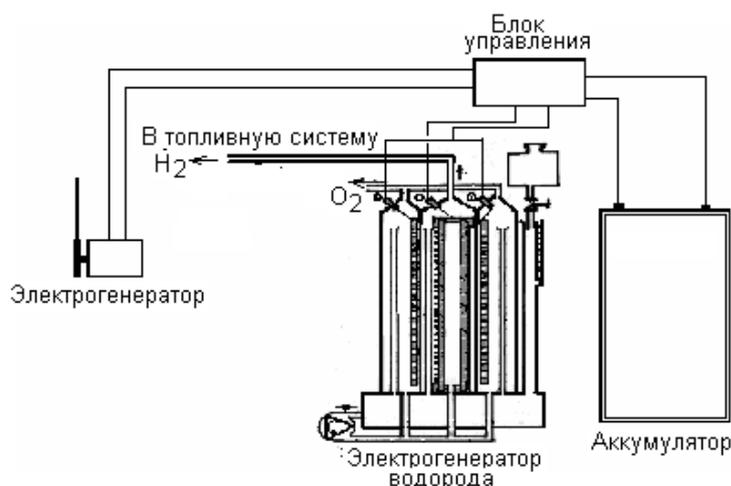


Рис. 6. Схема подключения электрогенератора водорода к системе электропитания и к топливному коллектору автомобиля

Такие портативные водородные генераторы могут использоваться в двигателях внутреннего сгорания автомобилей [4] путем несложной переделки систем питания (рис.6). Схема подключения должна быть заблокирована так, чтобы питание генератора водорода и аккумулятора были параллельно подключены к непрерывно работающему при движении автомобиля генератору тока, который непрерывно вырабатывает электроэнергию. Получаемый водород может дозироваться либо в карбюратор двигателя совместно с углеводородным топливом для подачи его в двигатель. Выделяемый при электролизе кислород может отдельно использоваться для обогащения подаваемого в двигатель воздуха.

Определенный интерес представляет возможность изготовления бездиафрагменных водородных электролизеров, которые позволяют снизить потери напряжения на них, и, соответственно, энергопотребление на электролиз. Примером одного их 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 использования в ремонтных работах, в ювелирном деле.

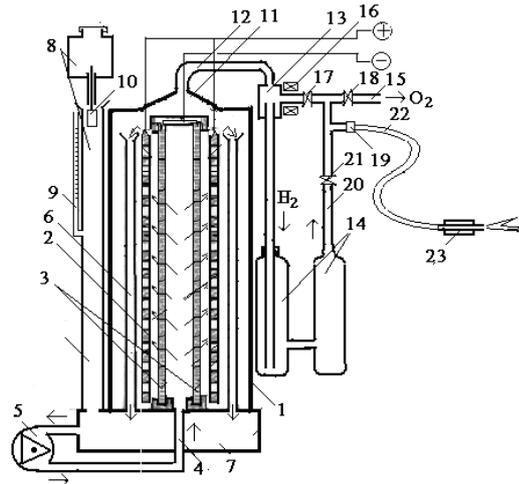


Рис. 7. Водородный реактор для газовой резки и сварки металлов [18]. Обозначения – по тексту

Реактор включает герметичный корпус 1, перфорированные аноды 2, двоянный катодный блок 3 из пеноникеля, соединенный трубопроводом 4 с рециркуляционным насосом 5, вертикальные 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, соединенный 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 осуществить в протоке электролизных газов можно производить в путем магнитногидродинамического 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 м^3 водорода по формуле: $W = V \cdot U$. Производительность процесса оценивается по скорости выделения удельного количества водорода, приведенного к нормальным условиям (20°C и 760 мм.рт.ст.). Исходная вода для электролиза предварительно подвергается ионообменному или мембранному обессоливанию, на основе которой готовили 16 %-ный раствор едкого натра. Электролиз проводили при габаритной плотности тока $10-20 \text{ А/дм}^2$

По данным исследований, производительность процесса составила $12,3 \text{ см}^3 \text{H}_2/\text{ч}$, удельные энергозатраты (W) на выделение $1 \text{ м}^3 \text{H}_2$ - $5,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$. Исходное содержание кислорода в электролизном газе было $0,75 \text{ об.}\%$, после очистки - $0,1 \text{ об.}\%$. Эффективность очистки - 87% .

Развитием этого направления предложен новый тип бездиафрагменного водородного реактора с системой автоматического регулирования процесса магнитогидрравлического отделение кислорода от водорода.

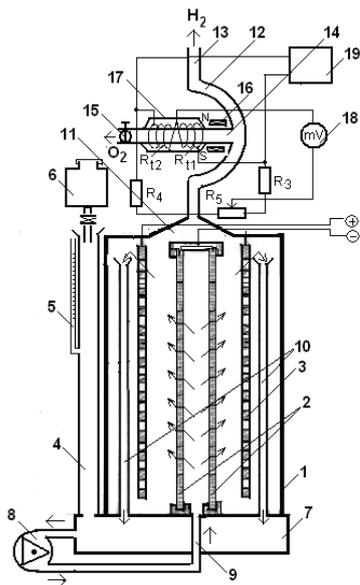


Рис. 8. Бездиафрагменный электрореактор с системой автоматического регулирования магнетодинамической очистки электролизного водорода [19]. Обозначения по тексту

Такой электрореактор (рис.8) включает корпус 1 с проточными катодами 2 из пенометалла с модифицированной поверхностью и перфорированными анодами 3, питатель 4 с уровнемером 5 дозирующим устройством 6, нижнюю питательную емкость 7 и циркуляционным насосом 8. Подача электролита в электрореактор осуществляется через входной патрубков 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_{11} и R_{12} с теплоизоляционным покрытием 17, которые соединены с постоянными сопротивлениями R_3 , R_4 и регулируемым резистором R_5 . Их сопротивления образуют два плеча неуравновешенного моста, соединенными 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, легко 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 очисткой водорода обеспечивается по стандартной схеме неуравновешенного моста. При включении подачи тока от источника питания 19 происходит нагрев обмотки сопротивлений R_{11} и R_{12} . 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 $100-200^\circ\text{C}$. 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_5 , возникает сигнал небаланса, он фиксируется автоматическим потенциометром 18, шкала которого отградуирована в процентах содержания кислорода, который затем выводится из системы через регулируемую заслонку 15.

Для повышения единичной мощности водородного электролизера предложен электрохимический модульный блок с разделением анодного и катодного пространств и, соответственно, разделением потоков выделяемого водорода и кислорода.

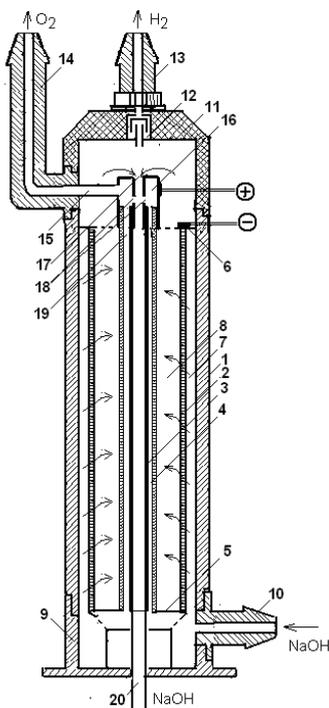


Рис. 9. Модульный блок электрохимического водородного реактора [20]. Обозначения по тексту

Электрохимический модульный блок для генерирования водорода (рис.9) включает цилиндрический корпус 1, объемно-пористый катод 2, трубчатый анод 3, диафрагму 4 с нижней перемычкой 5, верхней перемычкой 6, образуя закрытую свободную зону 7 и катодное пространство 8, нижнюю головку 9 со штуцером 10 ввода щелочного раствора, верхнюю головку 11 с гидрозатвором 12 и водородным штуцером 13 и кислородным штуцером 14 с каналом 15, соединенным с полым металлическим колпаком 16, имеющим центральное отверстие 17 и боковые отверстия 18 для вывода раствора, установленным в верхней части анода 3 и диафрагмы 4, образующими анодное пространство 19 с открытым нижним проходом щелочного раствора, и выходной патрубком 20 щелочного раствора для его рециркуляции.

Работа блока осуществляется следующим образом.

Щелочной раствор из промежуточной емкости подается чрез штуцер 10 в нижнюю часть блока, где распределяется на два потока. Первый из них заполняет свободное пространство 7, образуемое корпусом 1, пористым катодом 2, подключенным к отрицательному полюсу источника постоянного тока, и верхней перемычкой 6, а затем перетекает сквозь его поры, заполняя катодное пространство 8, образованное катодом 2, диафрагмой 4 и нижней перемычкой 5 до уровня полого колпака 16 с центральным отверстием 17, контактирующего с анодом 3 и подключенного к положительному полюсу источника постоянного тока. Второй поток щелочного раствора заполняет анодное пространство 19, образуемое внешней стороной трубчатого анода 3 и диафрагмой 4, до уровня боковых отверстий 18. По мере заполнения анодного 19 и катодного 8 пространств щелочной раствор перетекает во внутреннюю часть трубчатого анода 3, и через выходной патрубок вытекает в промежуточную емкость для рециркуляции. После этого на электроды – объемно-пористый катод 2 и анод 3 подается постоянный ток, замыкая электрическую цепь для начала электролиза.

Такие модульные блоки могут гидравлически объединяться в несколько последовательно соединенных элементов с единым источником питания.

Выводы.

1. Изучены новые химико-каталитические процессы модифицирования поверхности электродов никель содержащими сплавами для водородной энергетики. Показана перспектива использования сплавов никель-рений, позволяющего снизить величину перенапряжения выделения водорода по сравнению с никелем 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 высоко реакционно-активной поверхностью;
3. Разработаны и описаны несколько типов компактных и портативных электрохимических реакторов для водородной энергетики;
4. Предложен новый принцип магитодинамического разделения кислородно-водородных смесей в процессах электролиза воды.

Литература

1. Макрокинетика процессов в пористых средах /Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. М.: Наука, 1971.
2. Шпильрайн Э.Э., Малышенко СЛ., Кулешов ГХ. Введение в водородную энергетику /Под ред. В.А. Легасова. М.: Энергоатомиздат, 1984.
3. Якименко ЛМ. Электродные материалы в прикладной электрохимии, М.: Химия, 1976.
4. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.:Энергоиздат. 1991, -264с.
5. Берзан В.П., Анисимов В.К. О физико-энергетических процессах при электролитическом разложении воды. Ж. Проблемы региональной энергетики, 2006, №1, - с.87-97.
6. О.Ковалева, М.Иванов, В.Ковалев, Ю.Полукаров. Получение и применение полиметаллических химико-каталитических покрытий для электрохимического получения водорода. Revista Științifică „Studia Universitatis”, seria Științe ale Naturii. 2010, nr.1(31), p.188-198.
7. Ковалева О.В. Электрохимическое восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) на углеродных волоконистых электродах при регенерации электролитов железнения / Автореф. дисс. ... канд.хим.наук. Казанский химико-технологический институт, 1989, - 24с.
8. Brevet nr.3488 MD. Procedeu de obținerea electrolitică a hidrogenului / O.Covaliova, V.Covaliov, Gh.Duca. Publ. BOPI, nr.1, 2008.
9. Brevet nr. 4087 MD. Procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice. Covaliova O., Covaliov V., Ivanov V. Publ. BOPI, nr.12, 2010.
10. Brevet Nr.3753 MD Electrode pentru obținerea electrolitică al hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia / O.Covaliova, V.Covaliov. Publ. BOPI, nr.11, 2008.
11. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом и порошкообразном материале. //Журн.физ.химии, 1939, т.13, №2, с.163-168.

12. Даниель-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. //Электрохимия, 1966, т.2. с.672-677.
13. Sioda R.E. Distribution of potential in a porous electrode under conditions of flow electrolysis // Electrochim. Acta. 1971, v.16, p.1569-1576.
14. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.:Химия, 19676 – 856с.
15. Brevet Nr. 3660 MD. Electrolizor pentru obținerea electrolitică al hidrogenului. Электролизер для электролитического получения водорода / O.Covaliova, V.Covaliov. Publ. BOPI, nr.7, 2008.
16. Brevet Nr.244Y MD. Electrode pentru obținerea electrolitică a hidrogenului și procedeu de confecționare a acestuia /O.Covaliova, V.Covaliov, M.Ivanov. Publ. BOPI, nr.7, 2010.
17. Cerere nr.2010-0094 (MD) din 2010.05.24. Procedeu de epurare a hidrogenului electrolizat. Covaliova O., Covaliov V., Ivanov M.
18. Cerere nr.2010-0108 (MD) din 2010.09.28. Aparat pentru tăiere și sudare cu gaze a metalelor / V.Covaliov, O.Covaliova, V.Nenno.
19. Brevet Nr.322Y MD. Electrolizor compact pentru obținerea hidrogenului Covaliov V., Covaliova O., Duca Gh. Publ.BOPI, nr.1, 2011
20. Cerere nr.2010-0106 (MD) MD din 2010.09.28. Blocul electrochimic de modul pentru generare a hidrogenului / O.Covaliova, V.Covaliov.

Сведения об авторах.



Ольга Викторовна КОВАЛЕВА

Научный центр прикладной и экологической химии Молдавского госуниверситета, ведущий научный сотрудник, д.х.н., Кишинев. Сфера научных интересов: процессы и аппараты электрохимических производств, исследования процессов на трехмерных проточных электродах, кинетика и механизмы электрохимических и фотокаталитических процессов. Tel/fax: +(37322).57.75.56; E-mail: viktor136cov@yahoo.com



Виктор Владимирович КОВАЛЕВ

Молдавский государственный университет, Лаборатория электрохимических процессов и экологически чистых технологий, д.х.н., ведущий научный сотрудник Кишинев. Сфера научных интересов: процессы и аппараты химической технологии и промышленной экологии, разработка химических и биохимических процессов альтернативных источников энергии. Tel/fax: +(37322).57.75.56; E-mail: viktor136cov@yahoo.com



Георгий Григорьевич ДУКА,

руководитель Научного центра физической химии и нанотехнологий Института химии АНМ академик АНМ, д.х.аб.х.н., профессор. Сфера научных интересов: кинетика и механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, экологическая химия, физико-химические и биохимические процессы защиты окружающей среды, нанотехнологии, водородная энергетика.

Михаил Валерьевич ИВАНОВ,

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук, г. Москва, к.х.н., ведущий научный сотрудник. Сфера научных интересов: функциональные электролитические и химико-каталитические покрытия из металлов и сплавов, условия получения, структурные характеристики, функциональные свойства и применение.

E-mail: ivanov_ipc@mail.ru